

Ірина ПОГРЕЛЮК, Олександр ЛУК'ЯНЕНКО, Христина ШЛЯХЕТКА

ЕФЕКТИВНІСТЬ ЗАХИСТУ ВІД КОРОЗІЇ СПЕЧЕНОГО ТИТАНУ ХІМІКО-ТЕРМІЧНОЮ ОБРОБКОЮ

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5, 79060, м. Львів. E-mail: pohrelyuk@ipm.lviv.ua*

Iryna POHRELYUK, Olexander LUK'YANENKO, Hrustyna SHLIAKHETKA

EFFICIENCY OF CORROSION PROTECTION OF SINTERED TITANIUM BY THERMOCHEMICAL TREATMENT

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: pohrelyuk@ipm.lviv.ua*

ABSTRACT

The corrosion resistance in concentrated aqueous solutions of chloride and sulfate acids after oxidation and nitriding of VT1-0 titanium obtained by the method of cold pressing and sintering in a vacuum of titanium powder is estimated. The results are compared with the titanium VT1-0 obtained by traditional technology. The dependence of corrosion resistance on the structure-phase state of oxidized titanium is shown. Thus, oxidation with the formation of the surface oxide film on order reduces the rate of corrosion of titanium samples, obtained by traditional technology, and the three orders of value - obtained by powder metallurgy. For the samples obtained by the powder metallurgy, the absence of an oxide film on the surface significantly affects their anticorrosion characteristics: the rate of corrosion of untreated titanium decreases by 1-2 orders of value. It has been established that nitriding reduces the rate of corrosion in highly concentrated aqueous solutions of chloride and sulfate acids by 3-4 orders. After nitriding, the corrosion resistance of commercially pure VT1-0 titanium, obtained by traditional technology, and titanium, obtained by powdered technology, of one order.

KEY WORDS: *titanium, powder metallurgy, oxidation, nitriding, corrosion rate, hydrochloric acid, sulfuric acid.*

ВСТУП

Одержання виробів із титану спіканням порошкових матеріалів є однією із перспективних та економічних технологій титанової металургії, оскільки забезпечує виготовлення виробів складної форми з мінімальними відходами. Деталі, отримані за технологією порошкової металургії, окрім інших варіантів застосування, мають перспективу використання у хімічній промисловості, а це передбачає їхню високу корозійну тривкість. Проте присутність пор у спеченому матеріалі, що є технологічним недоліком компактування порошкових сумішей, спричинює погіршення корозійних властивостей [1–5]. Одним зі шляхів підвищення корозійної тривкості титанових сплавів в особливо агресивних середовищах є інженерія поверхні, у тому числі термодифузійним насиченням з контрольованих газових середовищ, що забезпечує формування захисних модифікованих шарів заданого складу та морфології, рівня зміцнення та фізико-хімічних характеристик відповідно до функціонального призначення [6–8]. Проте пряме перенесення розроблених підходів антикорозійного захисту титанових сплавів, отриманих за традиційними технологіями лиття та деформаційної обробки, на сплави, синтезовані методом порошкової металургії, не зовсім правомірне через підвищену поруватість останніх.

Мета роботи – оцінити ефективність хіміко-термічної обробки (оксидування, азотування) для захисту спеченого титану від корозії у середовищах неорганічних кислот.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Для досліджень використовували зразки технічно чистого титану VT1-0, отриманого традиційно та методом порошкової металургії. Зразки, отримані методом порошкової металургії із порошку титану марки ПТ5-1 (фракція – 0,50±0,16) ТУ У 14-10-026-98) у Запорізькому національному технічному університеті. Тиск пресування складав 700 МПа, температура спікання 1250±20°C, витримка 3 h, охолодження з піччю, вакуум – 13,3 Па. Густина синтезованих зразків дорівнювала 4,18...4,20 g/cm³. Залишкова поруватість становила 6,9...7,3 %. Хімічний склад усіх зразків відповідав титану VT1-0 (ГОСТ 19807-91). Заготовки отримували у вигляді паралелепіпедів, які електроерозійною різкою доводили до розмірів 10 mm × 15 mm × 2 mm. Поверхню зразків шліфували та полірували. Порівнювали зі зразками деформованого титану VT1-0, отриманого за традиційною технологією. Швидкість корозії визначали гравіметричним методом за зміною маси зразків після експозиції в агресивному середовищі (без перемішування, за вільного доступу повітря, за кімнатної температури). Дослідження виконували на базі 850 h у 20%-му водному розчині хлоридної та 40%-му водному розчині сульфатної кислот. Використовували хімічно чисті кислоти та дистильовану воду.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження корозійних характеристик титану показали, що у висококонцентрованих водних розчинах хлоридної та сульфатної кислот швидкість корозії титану, отриманого методом порошкової металургії, на один–три порядки вища, ніж деформованого титану [9, 10]. Причому корозійна тривкість порошкового титану збільшується зі зменшенням поруватості компактованого матеріалу, що забезпечується як технологічними параметрами компактування, так і збільшенням частки порошку гідриду титану в суміші.

Для захисту титану від корозії застосували методи інженерії поверхні за дифузійного насичення із контрольованого газового середовища з формуванням захисних покриттів, сформованих на базі елементів втілення (кисню та азоту). Оксидували зразки за режимами, наведеними в табл. 1. Режими підбрані так, щоб утворити щільну захисну оксидну плівку на поверхні матеріалу (режим O1); сформувати, в основному, поверхневий газонасичений шар твердого розчину кисню в титані (режим O2) та утворити захисний покрив з оксидної плівки та газонасиченого (твердорозчинного) шару (режим O3).

Таблиця 1. Режими оксидування (O) та азотування (A) титану VT1-0

Table 1. The modes of oxidation (O) and nitriding (A) of VT1-0 titanium

Обробка	Параметри обробки
O1	700°C, 1 h на повітрі.
O2	800°C, 3 h, розріджений аргано-кисневий газовий потік ($P_{Ar+O_2} = 9 \times 10^{-4}$ Pa); нагрів до 800°C та охолодження з піччю у вакуумі $P = 26,6$ mPa.
O3	Перший етап: 800°C, 3 h, розріджений аргано-кисневий газовий потік ($P_{Ar+O_2} = 9 \times 10^{-4}$ Pa); нагрів до 800°C та охолодження з піччю у вакуумі $P = 26,6$ mPa. Другий етап: окиснення 700°C, 1 h на повітрі.
A1	800°C; 5 h, 1 atm N ₂ ; нагрів до 800°C та охолодження з піччю у вакуумі.
A2	850°C; 5 h, 1 atm N ₂ ; нагрів до 800°C та охолодження з піччю у вакуумі.
A3	750°C, 5 h, 1 atm N ₂ ; 800°C; нагрів та охолодження з піччю у вакуумі.
A4	750°C, 5 h, 1 atm N ₂ ; 850°C; нагрів та охолодження з піччю у вакуумі.

Присутність оксидної плівки TiO₂ на поверхні зразків та дифузійного твердорозчинного перехідного шару на оксидованих зразках підтверджують результати рентгенівського фазового аналізу (рис. 1). Зміщення рефлексів матричної фази (α-титану) у бік ближніх кутів відбиття на дифрактограмах (рис. 2) вказує на формування твердого розчину кисню в титані. Найбільше рефлекси α-титану зміщуються на дифрактограмах, знятих із поверхні зразків, оксидованих за режимом O2, який і передбачав формування твердорозчинно зміцненого шару, і засвідчив його формування з не ущільненою поверхневою оксидною плівкою. Причому на зразках, отриманих

методом порошкової металургії, очевидно, внаслідок їхньої поруватості, цей ефект суттєвіший, ніж на зразках, отриманих традиційно. На дифрактограмах зразків, окисдованих за режимом O3, що передбачав формування шару твердого розчину кисню в титані з окисдною плівкою на поверхні, а дослідження підтвердили присутність такої морфології зміцненого шару, зміщення рефлексів α -титану залежить від технології отримання зразків. Для зразків, отриманих традиційно, це зміщення більше, ніж для зразків, окисдованих за режимами O1 та O2. Для зразків, отриманих методом порошкової металургії, зміщення рефлексів α -титану більше, ніж після окисдування за режимом O1, проте менше, ніж після окисдування за режимом O2.

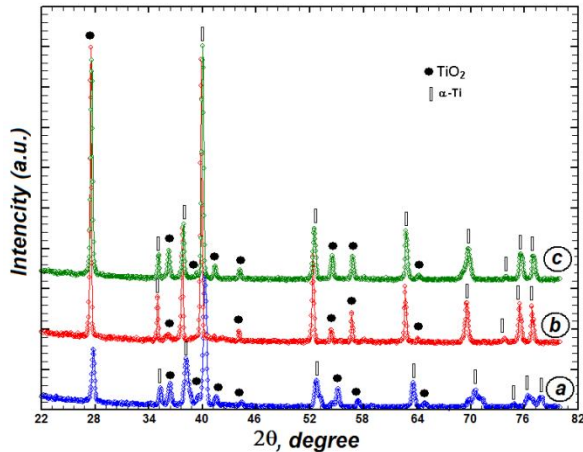


Рис. 1. Дифрактограми, зняті з поверхні титану VT1-0, отриманого методом порошкової металургії, після окисдування за режимами: *a* – O1, *b* – O2, *c* – O3.

Fig. 1. The X-ray diffraction patterns received from the surface of sintered VT1-0 titanium after oxidation by regimes: *a* – O1; *b* – O2; *c* – O3.

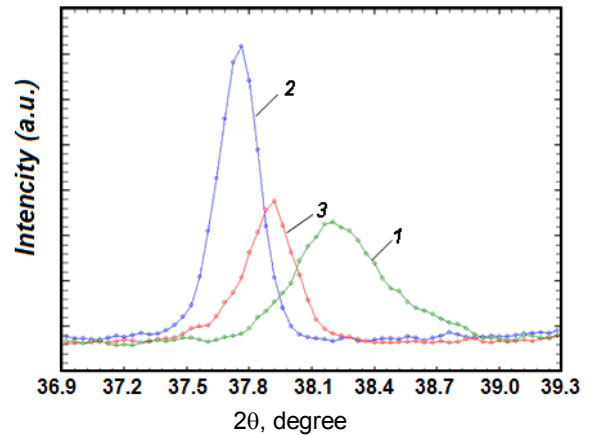


Рис. 2. Фрагменти дифрактограм зразків титану VT1-0, отриманому методом порошкової металургії, після окисдування за режимами: *1* – O1, *2* – O2, *3* – O3.

Fig. 2. The fragments of X-ray diffraction patterns of sintered VT1-0 titanium samples after oxidation by regimes: *1* – O1, *2* – O2, *3* – O3.

Поверхня спеченого титану VT1-0 після окисдування за режимами O1-O3 представлена на рис. 3.

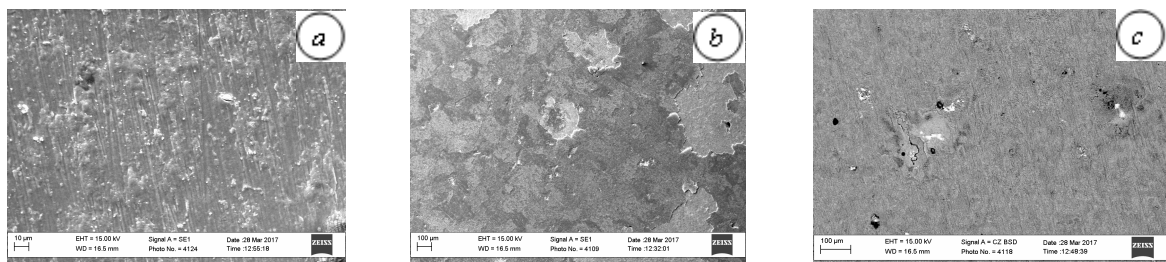


Рис. 3. – Поверхня спеченого титану VT1-0 після окисдування за режимами O1 (*a*), O2 (*b*) та O3 (*c*).

Fig. 3. – There is surface of sintered VT1-0 titanium after oxidation by O1 (*a*), O2 (*b*) and O3 (*c*) regimes.

Окисдування підвищує корозійну тривкість титану VT1-0 у 20%-му водному розчині хлоридної кислоти. Вплив окисдування на швидкість корозії титану VT1-0, отриманого за різними технологіями, наведено в табл. 2.

Так, швидкість корозії зразків титану, отриманих методом порошкової металургії, без поверхневого модифікування на два порядки перевищує швидкість корозії зразків, отриманих за традиційною технологією. Після окисдування за режимами O1 і O3 корозійна тривкість зразків не залежить від технології їх отримання й складає 0,001...0,002 g/(m²×h). При цьому, відповідно до результатів металографічного та мікрорентгеноспектрального аналізів, відбувається заліковування оксидом поверхневих пор на зразках, отриманих методом порошкової металургії (рис. 4 *a, b*), що на три порядки підвищує корозійну тривкість.

Окисдування з формуванням поверхневої оксидної плівки для зразків титану, отриманих за традиційною технологією, на порядок знижує швидкість корозії.

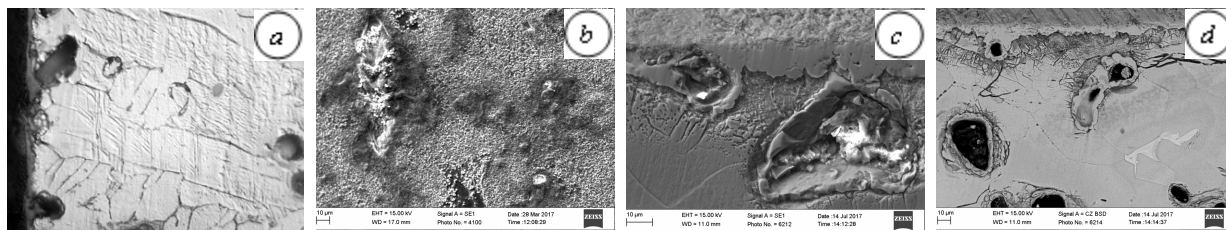


Рис. 4. Поверхня титану, отриманого методом порошкової металургії, після окисдування (a, b) за режимами O1 (a) і O3 (b) та після азотування (c, d) за режимами A1 (c) та A2 (d) (див. табл. 1).

Fig. 4. The surface of the titanium, obtained by the powder metallurgy, after oxidation (a, b) by O1 (a) and O3 (b) regimes and after nitriding (c, d) by A1 (c) and A2 (d) regimes (see Table. 1).

Таблиця 2. Вплив режимів окисдування на швидкість корозії K ($\text{г}/(\text{м}^2 \times \text{год})$) титану VT1-0, отриманого за різними технологіями

Table 2. Influence of oxidation regimes on the corrosion rate K ($\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{h})$) of VT1-0 titanium obtained by different technologies

Режими окисдування	Технологія отримання	
	Традиційна	Порошкова металургія
Без оброблення	0,03	3,87
O1	0,001	0,002
O2	0,003	0,080
O3	0,001	0,001

За відсутності щільної оксидної плівки (режим O2) швидкість корозії зразків, отриманих за традиційною технологією знижується, проте одного порядку, як і у зразків зі щільною оксидною плівкою на поверхні (режими O1 та O3) (табл. 2). У зразків, отриманих методом порошкової металургії, відсутність на поверхні щільної оксидної плівки істотно впливає на їхні протикорозійні характеристики. Так, швидкість корозії зразків, окисдованих за режимом O2, відносно необробленого титану знижується лише на 1–2 порядки (табл. 2).

Згідно з результатами металографічних досліджень, корозійні пошкодження зразків із порошкового титану після окисдування за режимом O2 мають вибірковий характер, спричинений макро- і мікроструктурною неоднорідністю матеріалу. Суцільність оксидної плівки ще у вихідному стані була порушена, тому значення швидкості корозії для цих зразків є більшими на порядки порівняно зі зразками, окисдованими за режимами O1 та O3 (табл. 2). Дефектна відшарована оксидна плівка не захищає матрицю матеріалу і, у свою чергу, активно розчиняється під дією агресивного середовища. З подовженням часу витримки в агресивному середовищі спостерігали тоншення оксидної плівки на зразках та підвищене розтравлювання матриці спеченого матеріалу. У зонах структурної неоднорідності матеріал уразливіший до впливу агресивного середовища. У результаті цього впливу спостерігаємо такі види місцевої корозії як точкова, можливо, пітинги, що важко підтвердити, оскільки їх можна сплутати з розтравленими порами.

Зразки, окисдовані за режимами O1 та O3, розчинялись рівномірно. Явних ознак корозійних пошкоджень не спостерігали. Щільна оксидна плівка надійно захищала титан. За досліджуваної експозиції зразків у водному розчині хлоридної кислоти (35 days) переваг сформованого перехідного твердорозчинного шару під оксидною плівкою (режим окисдування O3 проти режиму O1) у протикорозійному захисті не спостерігали.

Оскільки ефект захисту нітридом вищий, ніж оксидом, оцінювали ефективність азотування для титану, отриманого методом порошкової металургії.

Азотували зразки за режимами, наведеними в табл. 1, після яких на поверхні титану формується нітридний шар, до складу якого входять δ -нітрид TiN_x та ϵ -нітрид Ti_2N , а також шар твердого розчину азоту в титані ($\text{Ti}(\text{N})$). Параметри ґратки означених фаз, сформованих на спеченому титані, мають нижчі значення, ніж на деформованому титані. Поверхнева

мікротвердість зразків, отриманих методом порошкової металургії, нижча, ніж зразків, отриманих за традиційною технологією (7,2 GPa проти 8,3 GPa режимом A1 та 8,1 GPa проти 9,4 GPa за режимом A2). Характерної для азотування деформованого титану топографії азотованої поверхні – рельєфної сітки, що повторює рисунок меж зерен титанової матриці – на зразках, отриманих методом порошкової металургії не спостерігали (рис. 5). При цьому, металографічні дослідження азотованих зразків порошкового титану показали, що пори облямовуються нітридом, захищаючи метал від впливу агресивного середовища (рис. 4, *c, d*).

Корозійні випробування азотованих зразків у 20%-му водному розчині хлоридної кислоти та 40%-му водному розчині сульфатної кислоти засвідчили ефективність азотування, як захисту від корозії порошкового титану.

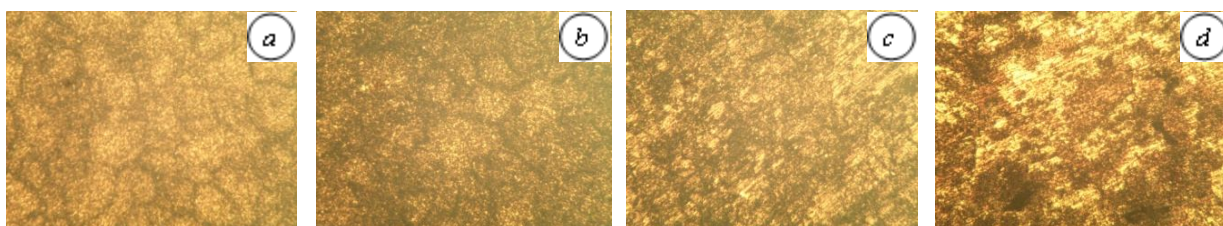


Рис. 5. Поверхня титану, отриманого за традиційною технологією (*a, b*) та методом порошкової металургії (*c, d*) після азотування за режимами: A1 (*a, c*) та A2 (*b, d*) (див. табл. 1); 12,5×20.

Fig. 5. The surface of titanium obtained by the traditional technology (*a, b*) and the powder metallurgy (*c, d*) after nitriding by the regimes: A1 (*a, c*) and A2 (*b, d*) (see Table 1); 12,5×20.

У 20%-му водному розчині хлоридної кислоти швидкість корозії порошкового титану без поверхневого захисного шару на два порядки вища, ніж деформованого титану (табл. 3). Ізотермічне азотування за режимами A1 та A2 знижує швидкість корозії порошкового титану на два порядки порівняно з титаном без обробки. Ефективність захисту від корозії в даному агресивному середовищі порошкового титану неізотермічним азотуванням (режими A3 і A4) на один-два порядки вища (табл. 3). Зі збільшенням різниці температур за неізотермічного азотування, очевидно, внаслідок формування товстішої захисної плівки нітриду титану, швидкість корозії зменшується.

Таблиця 3. Швидкість корозії K (г/(м²×год)) у 20%-му водному розчині хлоридної кислоти титану, отриманого за різною технологією, після азотування

Table 3. The corrosion rate K (g/(m²×h)) of titanium, obtained by different technologies, in 20% aqueous hydrochloric acid solution after nitriding

Режими азотування	Технологія отримання титану	
	Традиційно	Порошкова металургія
Без оброблення	0,049	3,871
A2	0,002	0,049
A3	0,001	0,004
A4	0,0001	0,0004

У 40%-му водному розчині сульфатної кислоти швидкість корозії порошкового титану без поверхневого захисного шару на два–три порядки вища, ніж деформованого титану (табл. 4). Ізотермічне азотування зменшує швидкість корозії на один–три порядки. Як і у випадку хлоридної кислоти, ефективність протикорозійного захисту неізотермічним азотуванням істотніша, і азотуванням за режимом A4 відносно режиму A3 посилюється.

Слід зазначити, що в обох досліджуваних агресивних середовищах опір корозійному розчиненню титану, отриманого за традиційною технологією і методом порошкової металургії, після неізотермічного азотування за запропонованими режимами одного порядку.

Таблиця 4. Швидкість корозії K ($\text{г}/(\text{м}^2 \times \text{год})$) у 40%-му водному розчині сульфатної кислоти титану, отриманого за різною технологією, після азотування

Table 4. The corrosion rate K ($\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{h})$) of titanium, obtained by different technologies, in 40% aqueous sulfuric acid solution after nitriding

Режими азотування	Технологія отримання титану	
	Традиційно	Порошкова металургія
Без оброблення	0,001	0,950
A1	-	0,159
A2	0,0001	0,005
A3	0,0001	0,006
A4	0,0001	0,0003

ВИСНОВКИ

Оксидування із формуванням поверхневої оксидної плівки на порядок знижує швидкість корозії зразків титану, отриманих за традиційною технологією, і на три порядки – отриманих методом порошкової металургії. Оксидування без утворення на поверхні оксидної плівки зменшує на 1–2 порядки швидкість корозії щодо необробленого титану.

Азотування сприяє заліковуванню нітридом поверхневих пор і знижує швидкість корозії у висококонцентрованих розчинах хлоридної та сульфатної кислот на 3–4 порядки. Після азотування корозійна тривкість технічно чистого титану BT1-0, отриманого за традиційною технологією, і титану, отриманого методом порошкової металургії, одного порядку.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ivasishin O. M., Demidik A. N., Savvakina D. G. Phase Transformations on Synthesis of Titanium Aluminides from TiH_2 and Al Powders // *Titanium'95: Science and Technology*, P.A. Blenkinsop, W. J. Evans, H. M. Flower, eds. – The University Press, UK, 1996. – P. 440–447.
2. Moxson V.S., Senkov O.N., Froes F.H. Innovations in Titanium Powder Processing // *JOM*. – 2000. – Vol. 52. – Iss. 5. – P. 24–26.
3. The Technologies of Titanium Powder Metallurgy / Froes F.H., Mashl S.J., Moxson V.S., Hebeisen J.C., and Duz V.A. // *JOM*. – 2004. – Vol. 56, Iss. 11. – P. 46–48.
4. Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения / Ивасишин О.М., Саввакин Д.Г., Бондарева В.С., Моксон В.С., Дузь В.А. // *Наука та інновації*. – 2005. – № 2. – С. 44–57.
5. Analysis of bending strings of porous titanium processed by space holder method / V. Amogo, L. Reig, D.J. Busquest [and others] // *Powder Metallurgy*. – 2011. – Vol. 54. – P. 67–70.
6. Corrosion Resistance of Titanium Alloys with Oxynitride Coatings in Concentrated Inorganic Acids I. M. Pohrelyuk, V. M. Fedirko, O. V. Tkachuk, R. V. Proskurnyak // *Materials Science*. – 2014. – Vol. 50. – Iss. 2. – P. 269–276.
7. Huryn S.V., Pohrelyuk I.N., Fedirko V.N. Carboxidation of Titanium by a Gas-Phase Method from Powders // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2014. – Vol. 56. – Iss. 1. – P. 24–32.
8. Федірко В.М., Погрелюк І.М. Інженерія поверхні титанових сплавів в контрольованих газових середовищах. В кн.: *Физико-технические проблемы современного материаловедения*. В 2-х т. Т. 2. / Ред. кол.: И.К. Походня (предс.) и др.; НАН Украины. — К.: Академперіодика, 2013. – С. 576–598.
9. Electrochemical Behavior of Titanium Synthesized by the Method of Powder Metallurgy in Hydrochloric Acid I. M. Pohrelyuk, O. V. Ovchynnykov, A. A. Skrebtsov, B. P. Bakhmatyuk, Kh. S. Shvachko // *Materials Science*. – 2016. – Vol. 52. – Iss. 2. – P. 246–252.
10. Effect of the Starting Powder Mixture on the Porosity and Corrosion Properties of Sintered Titanium in Corrosive Media I. M. Pogrelyuk, O. V. Ovchynnykov, A. A. Skrebtsov, Kh. S. Shvachko // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2016. – Vol. 55. – Iss. 7. – P. 445–453.