

Д-р техн. наук О. В. Овчинников<sup>1</sup>, д-р техн. наук І. М. Погрелюк<sup>2</sup>, А. А. Скребцов<sup>1</sup>,  
Р. В. Проскурняк<sup>2</sup>, Х. С. Швачко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Запорізький національний технічний університет, м. Запоріжжя

<sup>2</sup>Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, м. Львів

<sup>3</sup>Національний університет «Львівська Політехніка», м. Львів

## КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ ТИТАНУ VT1-0 ТА ШЛЯХИ ЇЇ ПІДВИЩЕННЯ

*Досліджено корозійну тривкість спеченого та отриманого за традиційною технологією титану VT1-0 в агресивних середовищах мінеральних кислот високих концентрацій. Встановлено при термодифузійному насиченні поверхневих шарів елементами втілення (кисень, азот, вуглець) швидкість корозії титану знижується на 1–3 порядки залежно від середовища і способу отримання титану. Найбільшу ефективність захисту титану, синтезованому методом порошкової металургії, у досліджуваних середовищах забезпечують окиснення та азотування.*

**Ключові слова:** корозійна тривкість, титан, окиснення, азотування, порошкова металургія, швидкість корозії, поверхневий шар.

### Вступ

Використання титану в хімічній промисловості обумовлено його високою корозійною тривкістю в багатьох середовищах [1, 2]. При використанні деталей з титану, отриманого методом порошкової металургії [3], пори у його структурі збільшують площу контакту агресивного середовища з металом, що призводить до зниження корозійних властивостей.

Суттєво підвищити антикорозійні властивості титану дозволяє хіміко-термічна обробка, зокрема термодифузійне насичення поверхневих шарів елементами втілення (киснем, азотом, вуглецем) [4, 5]. Для спеченого титану такий метод захисту практично не апробований, тому вимагає досліджень з урахуванням особливостей структури цього матеріалу.

Мета роботи – дослідити корозійну тривкість спеченого та отриманого за традиційною технологією титану VT1-0 в агресивних середовищах мінеральних кислот високих концентрацій та оцінити ефективність хіміко-термічної обробки у її підвищенні.

### Матеріали та методика досліджень

Досліджували зразки технічно чистого титану VT1-0, отриманого як за традиційною технологією, так і синтезованого методом порошкової металургії. Спечений сплав отримували шляхом твердофазного спікання сформованого порошку титану ПТ5-1 ТУ У 14-10-026-98 у вакуумі за наступними режимами: нагрівання зі швидкістю 10 °С/хв до температури 1250 °С, ізотермічна витримка при 1250 °С і охолодження з пічню у вакуумі. Спікали сформовані при зусиллі пресування 70 МПа зразки розмірами 10×10×55 мм, які згодом обробляли до розміру 10×10×2 мм. Розмір зразків титану VT1-0, отриманого за традиційною технологією, становив 10×15×1 мм.

Фазовий склад поверхневих шарів титану після хіміко-термічної обробки визначали методом рентгенівського фазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3.0 (монохроматичне  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, фокусування за схемою Брегга-Брентано). Напруга на аноді рентгенівської трубки 30 кВ за струму 20 мА. Сканували з кроком 0,05 °. Використовували пакети програмного забезпечення Sietronix, Powder Cell 2.4 і FullProf, за допомогою яких виконували Фур'є-обробку дифрактограм, визначали місця дифракційних максимумів відбиття і періоди ґраток ідентифікованих за даними картотеки JCPDS - ASTM фаз.

Поверхнєве зміцнення оцінювали мікротвердістю, вимірюючи на приладі ПІМТ-3М під навантаженням 0,49 Н.

Дослідження мікроструктури проводили на «косих» шліфах з використанням металографічного мікроскопа «НЕОРНОТ-2», оснащеного відеокамерою для фіксації зображення в цифровому вигляді.

Випробування на опір корозії здійснювали ваговим методом за стандартною методикою. Результати дослідів були середніми даними не менше ніж трьох досліджень.

### Результати та їх обговорення

*Корозійна тривкість титану без поверхневої обробки*

Корозійну тривкість зразків технічно чистого титану VT1-0, отриманого як за традиційною технологією, так і синтезованого методом порошкової металургії, досліджували у 40 % - му та 75 % - му водних розчинах сульфатної кислоти та 20 % - му водному розчині хлоридної кислоти за вільного доступу кисню на базі 100 діб. Швидкість корозії визначали за втратами маси зразків шляхом їх зважування до і після витримки в корозійному середовищі. Зважування зразків виконували з точністю  $\pm 0,0001$  г.

Необроблений титан є нестійким у сильноагресивних умовах. Природна тонка оксидна плівка, яка неминує наявна на його поверхні, не захищає матрицю від дії корозивного середовища сульфатної кислоти високої концентрації. Вона розчиняється з утворенням малорозчинних солей (наприклад  $Ti_2(SO_4)_3$ ), які седиментують на дно посудини [6]. Титан у результаті корозії переходить у розчин у вигляді іонів  $Ti^{3+}$ , і цей процес тим швидший, чим агресивнішим є середовище. Так, у 40%-му водному розчині швидкість корозії титану VT1-0, отриманого за традиційною технологією становить  $0,01 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{год})$ , а в 75%-му – на чотири порядки більша ( $13,34 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{год})$ ). Для титану, отриманого методом порошкової металургії, у 40%-му водному розчині сульфатної кислоти швидкість корозії на два порядки вища ( $0,801 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{год})$ ), тоді як у 75%-му водному розчині – співмірна ( $11,27 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{год})$ ).

#### Хіміко-термічна обробка титану

Для підвищення корозійної тривкості титану реалізували хіміко-термічну обробку за режимами (табл. 1) Встановлено, що фазовий склад поверхневих шарів після хіміко-термічної обробки не залежить від способу отримання титану: чи за традиційною технологією, чи методом порошкової металургії.

У результаті оксидування на поверхні титану формується поверхнева оксидна плівка в модифікації рутилу близько 5 мкм завтовшки (рис. 1, а, б). Параметри ґратки  $TiO_2$  фази на спеченому титані вищі, особливо параметр  $a$  ( $0,460 \text{ нм}$  проти  $0,458 \text{ нм}$ ),  $c = 0,296 \text{ нм}$ . Поверхнева мікротвердість спечених зразків титану після оксидування зростає втричі й становить  $661 \pm 106 \text{ кг}/\text{мм}^2$  проти  $222 \pm 15 \text{ кг}/\text{мм}^2$  у вихідному стані. Поверхнева мікротвердість титану, отриманого за традиційною технологією після оксидування, зростає в 4 рази і становить  $761 \pm 77 \text{ кг}/\text{мм}^2$  проти  $196 \pm 9 \text{ кг}/\text{мм}^2$  у вихідному стані.

Таблиця 1 – Режими хіміко-термічної обробки

Оксидування	800 °С, 3 год, $P_{Ar+O_2} = 0,12 \text{ Па}$ + 700 °С, 1 год на повітрі
Азотування	850 °С, 5 год, $10^5 \text{ Па N}_2$
Карбооксидування	880 °С, 5 год, вакуум 1 Па, графіт
Карбонітування	880 °С, 5 год, подача азоту висхідним розрідженим (1 Па) потоком через графіт

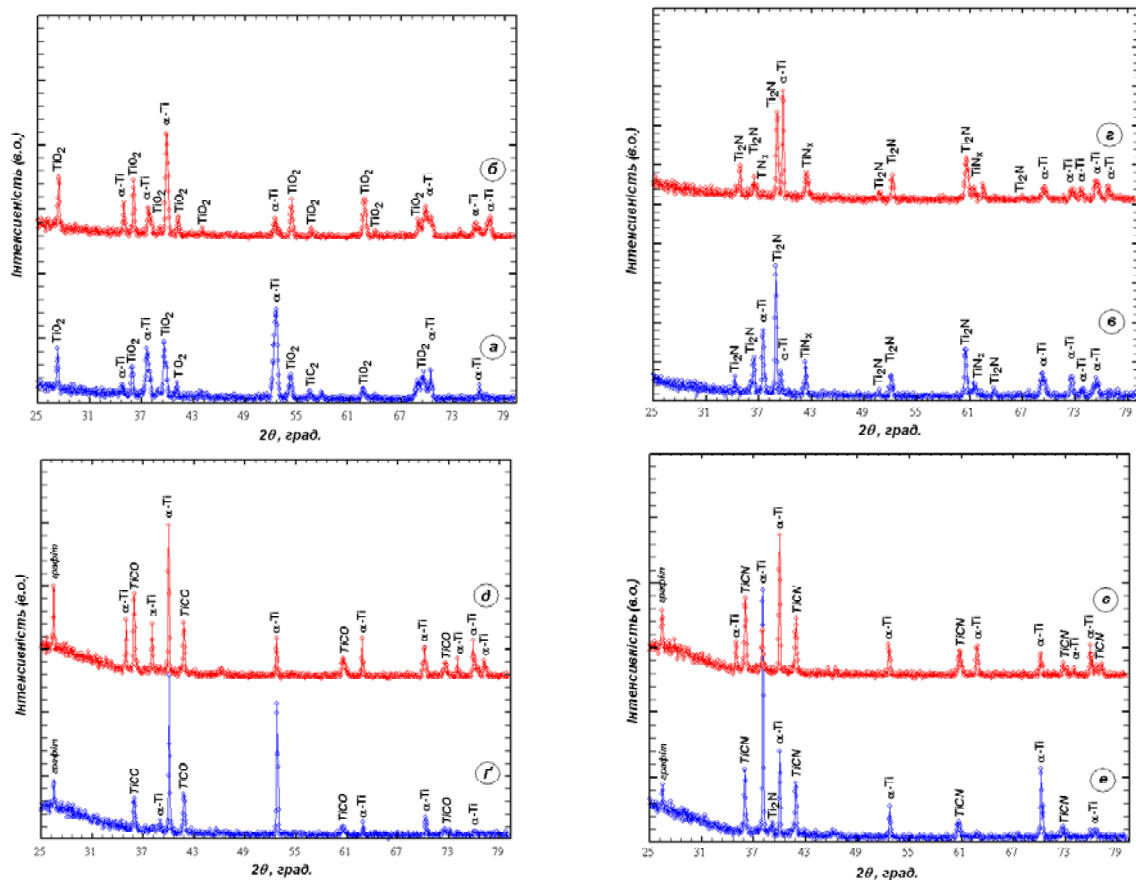


Рис. 1. Дифрактограми, зняті з поверхні зразків титану VT1-0 після хіміко-термічної обробки: а, б – оксидування, в, г – азотування, і, д – карбооксидування, е, є – карбонітування; а, в, і, е – титан, отриманий за традиційною технологією, б, г, д, є – спечений титан

Після азотування на поверхні титану формується нітридний шар, до складу якого входять  $\delta$ -нітрид  $TiN_x$  та  $\epsilon$ -нітрид  $Ti_2N$  (рис. 1, в, з). Параметри ґратки означених фаз, сформованих на спеченому титані, мають нижчі значення, ніж на титані, отриманому за традиційною технологією (табл. 2). В результаті азотування поверхнева мікротвердість титану становить  $756 \pm 167$  кг/мм<sup>2</sup> і  $851 \pm 57$  кг/мм<sup>2</sup> відповідно для спеченого і отриманого за традиційною технологією титану.

Карбооксидування та карбонітрування при насиченні з графіту в кисневмісному та азоткисневмісному газових середовищах [7] забезпечують формування на поверхні титану відповідно карбооксидного та карбонітридного шарів (рис. 1, г-є). У дифракційному спектрі, знятому з поверхні титану, поряд з означеними фазами фіксували рефлекси графіту як наслідок припечення його кристаликів до поверхні в процесі насичення. Поверхнева мікротвердість титану після карбооксидування та карбонітрування збільшується суттєвіше, ніж після оксидування та азотування і становить  $1053 \pm 178$  кг/мм<sup>2</sup> і  $816 \pm 113$  кг/мм<sup>2</sup> після карбооксидування та  $1641 \pm 224$  кг/мм<sup>2</sup> і  $1721 \pm 174$  кг/мм<sup>2</sup> після карбонітрування для спеченого і отриманого за традиційною технологією титану відповідно.

Під поверхневою фазовою плівкою (оксид, нітрид, карбооксид, карбонітрид) формується дифузійний підшар твердого розчину елементів втілення (кисню, азоту, вуглецю – відповідно до оброблення) в  $\alpha$ -титані внаслідок їх розчинення і дифузії в титанову матрицю. Рівень зміцнення після цієї чи іншої хіміко-термічної обробки практично не залежить від способу отримання титану (рис. 2). На титані, отриманому за традиційною технологією, шар з градієнтним твердорозчинним зміцненням структурно виявляється збільшеними  $\alpha$ -зернами зі зниженим ступенем травлення, (рис. 3, а-г), в той же час на спеченому титані цей шар є структурно слабо помітним (рис. 3, г-є).

#### Корозійна тривкість титану після хіміко-термічної обробки

Результати корозійних досліджень засвідчили, що швидкість корозії титану VT1-0, отриманого методом порошкової металургії на 2 порядки вища, ніж титану, отриманого за традиційною технологією як у 20%-му водному розчині хлоридної кислоти ( $5,275$  г/(м<sup>2</sup>×год) проти  $0,049$  г/(м<sup>2</sup>×год)), так і в 40%-му водному розчині сульфатної кислоти ( $0,801$  г/(м<sup>2</sup>×год) проти  $0,001$  г/(м<sup>2</sup>×год)). У 75%-му водному розчині сульфатної кислоти швидкість корозії титану VT1-0, отриманого за різними технологіями, співмірна.

Таблиця 2 – Параметри ґратки нітридних фаз, нм

Параметри ґратки	$TiN_x$ , кубічна ґратка		$Ti_2N$ , тетрагональна ґратка	
	Спечений титан	Отриманий за традиційною технологією	Спечений титан	Отриманий за традиційною технологією
<i>a</i>	0,425	0,426	0,494	0,497
<i>c</i>	–	–	0,305	0,306

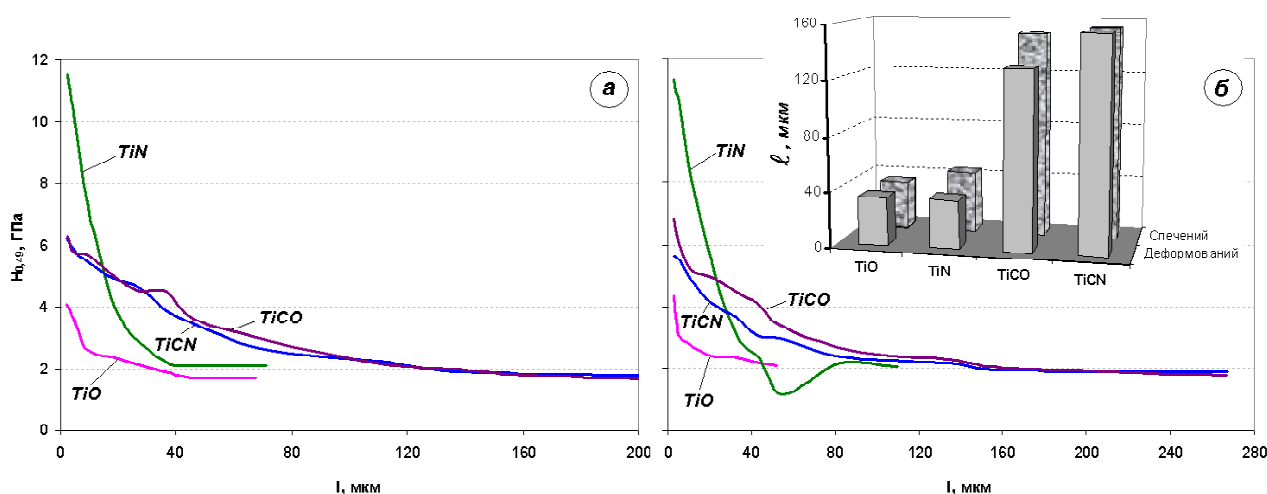
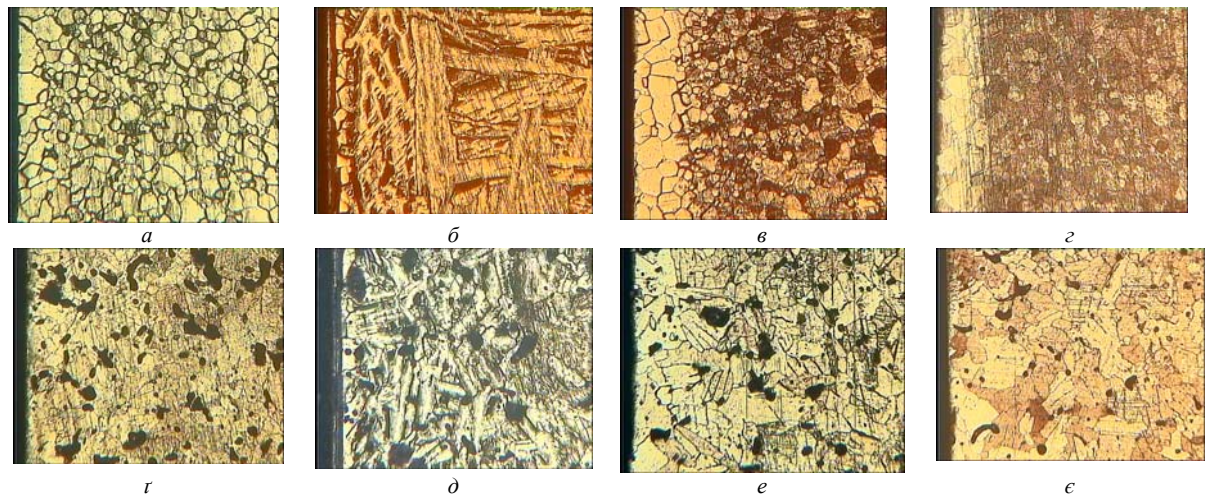


Рис. 2. Розподіл мікротвердості по перетину приповерхневих модифікованих шарів титану VT1-0, отриманого за традиційною технологією (а) та спеченого (б) після хіміко-термічної обробки; l – глибина зміцненого приповерхневого шару



**Рис. 3.** Мікроструктура приповерхневого шару зразків титану VT1-0 після хіміко-термічної обробки: а, г – оксидування, б, д – азотування, в, е – карбооксидування, г, е – карбонітрування; а, б, в, г – титан, отриманий за традиційною технологією, г, д, е, е – спечений титан

Згідно з отриманими результатами, хіміко-термічна обробка на 1–3 порядки підвищує опір корозії титану (табл. 3). При цьому встановлено, що аналогічні способи оброблення для спеченого та отриманого за традиційною технологією титану мають різний ефект захисту, що, можливо, обумовлено пористістю спеченого матеріалу та особливістю термодифузійного насичення з багатокомпонентного середовища, що містить газову та порошкову складові (карбооксидування, карбонітрування). Зокрема в той час, як процеси карбооксидування та карбонітрування отриманого за традиційною технологією титану забезпечують кращі антикорозійні властивості порівняно з оксидуванням та азотуванням, для спеченого титану такі обробки є або неефективними (20 %- й водний розчин хлоридної кислоти), або за-

безпечують суттєво нижчий ефект захисту (водні розчини сульфатної кислоти) (табл. 3).

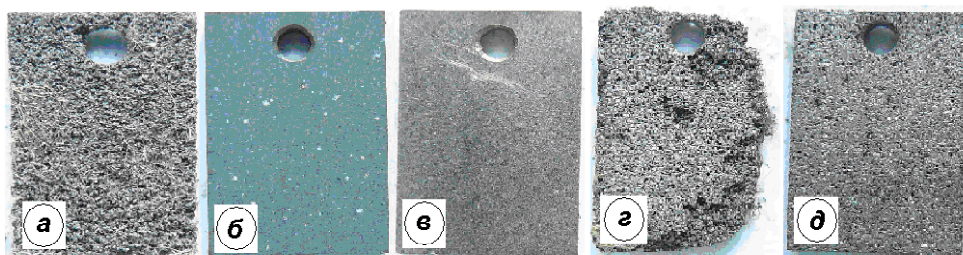
Корозійні пошкодження зразків спеченого титану, згідно з результатами металографічних досліджень, мають вибірковий характер, спричинений макро- і мікροструктурною неоднорідністю матеріалу (рис. 4, 5). Швидшому корозійному розчиненню піддаються менш структурно оформлені елементи.

За корозії у 20 %- му водному розчині хлоридної кислоти та у 40 %- му водному розчині сульфатної кислоти корозійні процеси мають виражений глибинний характер для необробленого титану та після карбооксидування і карбонітрування. (рис. 4, 5, а, г, д). Площа корозійних уражень корелює з показниками швидкості корозії (табл. 3).

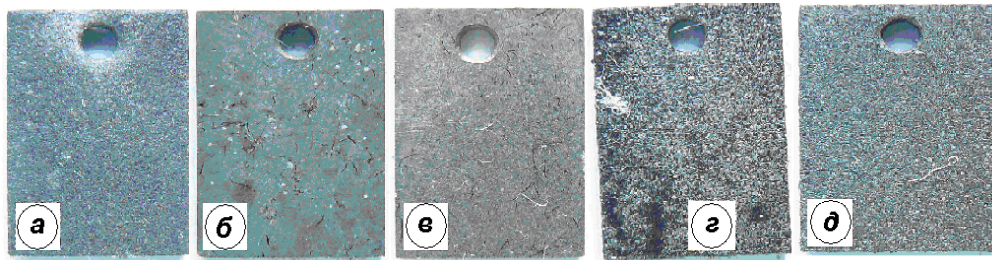
**Таблиця 3** – Швидкість корозії титану К, г/(м<sup>2</sup>тгод), отриманого за різними технологіями, без поверхневої обробки і після різних способів хіміко-термічної обробки

Поверхня	20 %- й HCl *		40 %- й H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *		75 % й H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> **	
	спечений	отриманий за традиційною технологією	спечений	отриманий за традиційною технологією	спечений	отриманий за традиційною технологією
Без обробки	5,275	0,049	0,864	0,001	11,270	13,340
TiO	0,001	0,003	0,0007	0,0009	0	0
TiN	0,002	0,002	0,159	0,0006	3,810	0,981
TiCO	5,332	0,0006	0,469	0,0004	6,055	4,489
TiCN	5,274	0,001	0,410	0	8,706	6,199

Примечание: \* на базі 552 год; \*\*\* на базі 144 год.



**Рис. 4.** Поверхня спеченого титану без обробки (а), оксидованого (б), азотованого (в), карбооксидованого (г) та карбонітрованого (д) після витримки 432 год у 20 %- му водному розчині хлоридної кислоти



**Рис. 5.** Поверхня спеченого титану без обробки (а), оксидованого (б), азотованого (в), карбооксидованого (г) та карбонітрованого (д) після витримки 432 год у 40 %- му водному розчині сульфатної кислоти

У процесі витримки оксидованих та азотованих зразків у обох означених агресивних середовищах спостерігається більш-менш рівномірне розчинення поверхневих модифікованих шарів (рис. 4, 5, б, в). Проте в зонах структурної неоднорідності оксидна та нітридна плівки уразливіші до впливу агресивного середовища, особливо у 40 %- му водному розчині сульфатної кислоти. Результатом цього впливу є такі види місцевої корозії, як плями, точки, нитки (рис. 5, б, в).

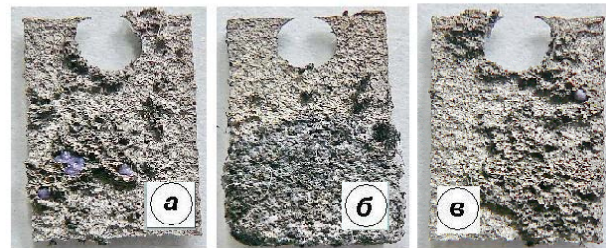
Аналіз результатів гравіметричних досліджень та візуальних спостережень корозивних уражень поверхні дозволяє зробити висновок, що оптимальними для підвищення корозійних властивостей спеченого титану є оксидування та азотування. Швидкість корозії титану ВТ1-0, отриманого методом порошкової металургії, у 20 %- му водному розчині хлоридної кислоти становить 0,001 г/(м<sup>2</sup>×год) і 0,002 г/(м<sup>2</sup>×год) після оксидування та азотування, а у 40 %- му водному розчині сульфатної кислоти 0,0007 г/(м<sup>2</sup>×год) і 0,159 г/(м<sup>2</sup>×год) відповідно. Зі збільшенням концентрації сульфатної кислоти (75 %- й водний розчин) швидкість корозії спеченого титану після азотування збільшується на порядок (3,81 г/(м<sup>2</sup>×год)), у той час як ефективність захисту оксидуванням зберігається на тому самому рівні (табл. 3).

Найвища швидкість корозії як спеченого, так і отриманого за традиційною технологією титану спостерігається у 75 %- му водному розчині сульфатної кислоти (табл. 3). Слід зазначити, що залежності зміни швидкості корозії після відповідної хіміко-термічної обробки не залежать від способу отримання зразків титану, лише для спеченого металу ці показники дещо вищі.

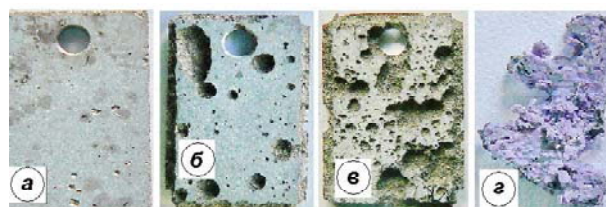
Поверхня зразків азотованого, карбооксидованого та карбонітрованого спеченого титану у 75 %- му водному розчині сульфатної кислоти зазнає активного розчинення. Після витримки 240 год у агресивному середовищі спостерігаємо обростання поверхні продуктами корозії (можливо,  $Ti_2(SO_4)_3$  чи  $TiOSO_4$ ) за максимального утонення титанової матриці.

Найвищий опір корозивному руйнуванню спечений титан ВТ1-0 у цьому середовищі продемонстрував після оксидування. У той час, як після 240-годинної витримки зразки спеченого титану після інших тестованих способів хіміко-термічної обробки зазнали катастрофічного руйнування (рис. 6), на поверхні оксидованого титану за рівномірного розчинення поверхневого шару

фіксували плями та неглибокі виразки (рис. 7, а). Зі збільшенням тривалості витримки в середовищі до 720 та 1440 годин виразки збільшуються, поглиблюються (рис. 7, б) та, змикаючись, охоплюють корозивним руйнуванням все більший об'єм зразка (рис. 7, в). Після 1920 годин витримки в кислоті оксидований зразок спеченого титану зазнає максимального руйнування, огортаючись «шубою» малорозчинної солі  $Ti_2(SO_4)_3$  фіолетового кольору.



**Рис. 6.** Поверхня азотованого (а), карбооксидованого (б) та карбонітрованого (в) спеченого титану після витримки 240 год у 75 %- му водному розчині сульфатної кислоти



**Рис. 7.** Поверхня спеченого оксидованого титану після витримки 240 (а), 720 (б), 1440 (в) та 1920 (г) год у 75%-му водному розчині сульфатної кислоти

## Висновки

Термодифузійне оксидування, азотування, карбооксидування та карбонітрування у 40 %- му та 75 %- му водних розчинах сульфатної кислоти на 1-3 порядки підвищує опір корозії спеченого титану. Порівняно з титаном, отриманим за традиційною технологією, ефект захисту спеченого титану істотно нижчий, проте зі збільшенням концентрації розчину ця різниця зменшується.

Для зразків спеченого титану у 20 %- му водному розчині хлоридної кислоти захист карбооксидуванням та карбонітруванням є неефективним.

Ефективний захист спеченого титану в агресивних середовищах мінеральних кислот високих концентрацій (40 % -й та 75 % -й водні розчини сульфатної кислоти, 20 % -й водний розчин хлоридної кислоти) забезпечує термодифузійне поверхнєве модифікування поверхневих шарів киснем та азотом (оксидування та азотування відповідно).

#### Список літератури

1. Mitsuo Ishii Titanium and Its Alloys As Key Materials for Corrosion Protection Engineering / Mitsuo Ishii, Michio Kaneko, Takashi Oda // Nippon steel technical report. – N 87. – January. – 2003.
2. [https://atimetals.com/Documents/at\\_corrosion\\_resistant\\_titanium%20\\_alloys\\_tds\\_en5.pdf](https://atimetals.com/Documents/at_corrosion_resistant_titanium%20_alloys_tds_en5.pdf).
3. The Technologies of Titanium Powder Metallurgy / [F. H. Froes, S. J. Mashl, V. S. Moxson etc.] // JOM. – 2004. – November. – P. 46–48.
4. Pohrelyuk I. Chapter 7. Chemico-thermal treatment of titanium alloys – Nitriding / Iryna Pohrelyuk, Viktor Fedirko / Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications; Book edited by Prof. Dr. Akm Nurul Amin. – InTech, 2012. – P. 141–174.
5. Федирко В. Н. Инженерия поверхности титановых сплавов при термодиффузионном насыщении из контролируемых газовых сред / Федирко В. Н., Погрелюк И. Н. // Титан. – 2011. – № 3. – С. 31–38.
6. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. Пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р. А. Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
7. Федірко В. М. Термодифузійне багатоконпонентне насичення титанових сплавів / Федірко В. М., Погрелюк І. М., Яськів О. І. – К.: Наукова думка, 2009. – 165 с.

Одержано 03.09.2014

#### **Овчинников О.В., Погрелюк И.Н., Скребцов А.А., Проскурняк Р.В., Швачко Х.С. Коррозионная стойкость титана VT1-0 и пути ее повышения**

*Исследована коррозионная стойкость спеченного и полученного по традиционной технологии титана VT1-0 в агрессивных средах минеральных кислот высоких концентраций. Установлено, что при термодиффузионном насыщении поверхностных слоев элементами внедрения (кислород, азот, углерод) скорость коррозии титана снижается на 1–3 порядка в зависимости от среды и способа получения титана. Наибольшую эффективность защиты титану, синтезированному методом порошковой металлургии, в исследуемых средах обеспечивают оксидирование и азотирование.*

**Ключевые слова:** коррозионная стойкость, титан, оксидирование, азотирование, порошковая металлургия, скорость коррозии, поверхностный слой.

#### **Ovchinnikov O., Pogreluk I., Skrebcev A., Proskurnyak R., Shvachko H. Corrosion resistance of titanium alloy VT1-0 and methods of it increasing**

*The corrosion resistance of VT1-0 titanium sintered and produced the traditional technology titanium in the aggressive environments of high concentrations mineral acids was investigated. It was determined that at the thermodiffusion saturation of surface layers by the interstitial elements (oxygen, nitrogen, carbon) the corrosion rate of titanium decreases by 1–3 orders depending on an environment and method of titanium production. Oxidation and nitriding provide the most efficiency of protection to sintered titanium in the investigated environments.*

**Key words:** corrosion resistance, titanium, oxidation, nitriding, powder metallurgy, corrosion rate, surface layer.