

PACS numbers: 61.72.Qq, 81.20.Ev, 81.65.Kn, 82.45.Bb

Вплив мікроструктури на корозійну тривкість у кислотних середовищах титанових стопів, одержаних за порошковою технологією

Д. Г. Саввакін, О. О. Стасюк, І. М. Погрелюк*, Х. С. Шляхетка*,
О. В. Овчинников**, С. М. Ткаченко**, О. О. Осипенко***

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

**Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5,
79060 Львів, Україна*

***Національний університет «Запорізька політехніка»,
вул. Жуковського, 64,
69063 Запоріжжя, Україна*

****ТОВ «Запорізький титано-магнієвий комбінат»,
вул. Теплична, 18,
69600 Запоріжжя, Україна*

Корозійну поведінку технічно чистого титану та стопу Ti–6Al–4V, одержаних пресуванням порошків за кімнатної температури та наступним вакуумним спіканням, досліджено у середовищах хлоридної HCl та сульф-

Corresponding author: Dmytro Georhiyovych Savvakín
E-mail: savva@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine
*G. V. Karpenko Physico-Mechanical Institute, N.A.S. of Ukraine,
5 Naukova Str., UA-79060 Lviv, Ukraine
**Zaporizhzhia Politechnik National University,
64 Zhukovsky Str., UA-69063 Zaporizhzhya, Ukraine
***LLC 'Zaporizhzhya Titanium&Magnesium Combine',
18 Teplychna Str., UA-69600 Zaporizhzhya, Ukraine*

Citation: D. G. Savvakín, O. O. Stasiuk, I. M. Pohrelyuk, K. S. Shlyakhetka, O. V. Ovchinnikov, S. M. Tkachenko, and O. V. Osypenko, Influence of Microstructure of Titanium Alloys Produced with Powder Technology on Their Corrosion Resistance in Acid Environments, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 10: 1347–1362 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.10.1347](https://doi.org/10.15407/mfint.42.10.1347).

фатної кислот H_2SO_4 широкого концентраційного діапазону (до 80%). Зміною технологічних параметрів порошкового процесу (розміри порошків, умови їх компактування та спікання) одержано низку структурних станів спечених матеріалів, що відрізняються залишковою поруватістю в межах 1–5% та розмірами зерна. Показано, що залишкова поруватість спечених титанових матеріалів є ключовим мікроструктурним фактором, який визначає їх корозійну тривкість. Збільшення об'ємної частки пор та їхніх розмірів веде до збільшення швидкості корозії, тоді як зниження об'ємної частки пор до 1–2% з мінімізацією їхніх розмірів значно підвищує корозійну тривкість, що забезпечує досягнення характеристик, достатніх для практичного використання таких матеріалів в агресивних умовах хімічного виробництва.

Ключові слова: титанові стопи, порошки, пори, мікроструктура, кислотне середовище, корозійна тривкість.

Corrosion characteristics of commercially pure Ti and Ti–6Al–4V alloy manufactured with press-and-sinter powder metallurgy are studied in HCl and H_2SO_4 water solutions with acid concentrations up to 80%. Changing of powder metallurgy processing parameters (powder size, compaction and vacuum sintering regimes) results in a number of structural conditions of produced materials with different residual porosity (1 to 5%) and grain sizes. As shown, the residual porosity of sintered titanium alloys is a key microstructure factor affecting corrosion resistance. Increase in total porosity and pore sizes leads to higher corrosion rate, while decreased porosity (1–2%) and minimized pore size is useful for improvement of corrosion characteristics. Optimization of material microstructure provides corrosion resistance of produced titanium-based materials sufficient for practice application in aggressive environments at chemical industries.

Key words: titanium alloys, powders, pores, microstructure, acid environment, corrosion resistance.

(Одержано 22 червня 2020 р.)

1. ВСТУП

Експлуатація виробів в агресивних умовах хімічного виробництва, в активних біологічних та природних середовищах вимагає використання матеріалів, які демонструють достатню корозійну стійкість, зберігаючи свої фізико-механічні характеристики протягом тривалого часу. Титанові стопи повністю відповідають цим критеріям та характеризуються не лише високою питомою міцністю і пластичністю, але і доброю стійкістю у кислотних та лужних середовищах [1–3], залишаючись досить інертними для експлуатації в умовах, що сприяють розвитку корозійних процесів. Завдяки цьому титанові стопи, одержані за традиційними технологіями литва та гарячого деформування, знайшли широке використання у різ-

них галузях, включаючи хімічну і нафтогазову промисловості, медицину, суднобудування тощо. Водночас, практичне використання титанових стопів і виробів обмежено з причини їх достатньо високої вартості, яка перевищує вартість конкурентних конструкційних матеріалів, зокрема, неіржавкі сталі.

Добре відомо, що суттєве зниження вартості титанових стопів і виробів забезпечує їх виготовлення методами порошкової металургії [4–6]. Технологічно найпростішим є одержання титанових стопів шляхом твердофазного спікання багатокомпонентних сумішей порошків титанової основи та легувальних порошків. Даний підхід, завдяки усуненню технологічної операції перестопу, є найдешевшим, особливо, якщо необхідної мікроструктури та характеристик стопів вдається досягти лише спіканням без застосування складних технологій гарячого деформування. Але специфічний вміст домішок та наявність залишкових пор у титанових стопах, одержаних за порошковими технологіями, зазвичай, знижують характеристики матеріалів [4–6]. Тому одночасно з використанням економічних порошкових технологій важливо зберегти привабливі фізико-механічні та хімічні характеристики виготовлених титанових стопів на рівні, який досягають завдяки використанню традиційних значно більш вартісних технологій литва і гарячого деформування. Проте, досі не проведено систематичних досліджень корозійної стійкості титанових стопів, одержаних за порошковими технологіями, зокрема, спіканням порошків без використання деформаційних процесів.

Метою даної роботи є визначення потенціалу корозійної стійкості у кислотних середовищах технічно чистого титану (BT1-0) та титанового стопу BT6, одержаних методом холодного пресування та вакуумного спікання порошків, та встановлення загальних закономірностей впливу мікроструктури на корозійну стійкість матеріалів для визначення структурних станів з необхідними антикорозійними характеристиками та механічними властивостями, достатніми для практичного використання у хімічному виробництві.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

У представлений роботі для досліджень обрано технічно чистий титан BT1-0, одержаний спіканням порошка гідриду титану TiH_2 , та стоп BT6 ($Ti-6Al-4V$, % мас.), спечений з порошкових сумішей на основі TiH_2 з додаванням лігатури 60% Al–40% V. На прикладі технічно чистого титану, одержаного спіканням простої однокомпонентної порошкової системи, можна визначити основні закономірності впливу мікроструктури, сформованої спіканням, на характеристики корозійної стійкості. Формування однорідного стопу BT6 з гетерогенної порошкової суміші додатково ускладнено процесами

дифузійного перерозподілу легувальних елементів і є типовим прикладом для визначення корозійної стійкості стопів, одержаних з багатокомпонентних сумішей.

Порошок гідриду титану обрано як стартовий матеріал завдяки водню, який є тимчасовим легувальним елементом до металу, що дає значні переваги у процесі формування стопів [5, 7–8]. Атомарний Гідроген видаляється з кристалічної ґратниці титану за вакуумного нагрівання, очищаючи метал від домішок (Оксиген, Карбон, Хлор) і одночасно спричиняючи послідовність фазових перетворень, які активують дифузійні процеси, та, відповідно, спікання порошків. Це забезпечує зниження поруватості спечених матеріалів до 1–2% (інакше кажучи, досягнення відносної густини 98–99%) без прикладання тисків у процесі спікання. До того ж, вміст Гідрогену знижується до безпечної концентрації як для спеченого титану, так і титанових стопів, сформованих із порошкових сумішей на основі гідриду, що унеможливорює прояв «водневої крихкості». Використання порошка гідриду титану створює унікальні можливості для регулювання залишкової поруватості, розмірів зерна та вмісту домішок у спечених матеріалах, забезпечуючи створення оптимізованих структурних станів з суттєво вищими механічними характеристиками, ніж у разі використання традиційних ненаводнених титанових порошків.

У роботі використано порошок гідриду титану двох розмірних фракцій: відносно дрібний <100 мкм та, для порівняння, відносно крупний 100–200 мкм. Порошкову лігатуру 60% Al–40% V розміром <63 мкм у необхідних пропорціях змішували з гідридом титану для виготовлення стопу ВТ6. Порошок гідриду (у випадку одержання технічно чистого титану) або порошкові суміші (стоп ВТ6) пресували у прес-формах за кімнатної температури та тиску у діапазоні 150–960 МПа, пресовані порошкові заготовки спікали у вакуумній печі за температур від 1000°C до 1350°C протягом 4 годин. Під час високотемпературних витримок одночасно відбувалися процеси десорбції Гідрогену та спікання порошкових частинок. У випадку синтезу стопу ВТ6, водночас, дифузія легувальних елементів із частинок лігатури у титанову матрицю вела до поступового формування хімічно однорідного матеріалу. Зміною розмірів порошкових частинок, тиску їх пресування та температури спікання у різних експериментах забезпечували одержання структурних станів, що відрізнялися залишковою поруватістю, розмірами зерна і різним ступенем хімічної і мікроструктурної однорідності матриці Ti–Al–V.

Мікроструктуру спечених матеріалів досліджували методами оптичної і сканувальної електронної мікроскопії із аналізом локального хімічного складу, густину визначали гідростатичним способом. Для оцінки механічних характеристик проводили досліджен-

ня матеріалів на розтяг та визначали їхню твердість за Віккерсом.

Корозійну поведінку спечених матеріалів із різними структурними станами досліджували у середовищах хлоридної та сульфатної кислот широкого концентраційного діапазону.

Перед дослідженнями поверхню зразків шліфували і полірували. Якість поверхні зразків перед корозійними випробуваннями відповідала 10 квалітету чистоти, яку оцінювали за середньою арифметичною шорсткістю поверхні R_a (мкм), використовуючи профілометр моделі 176021. Швидкість корозії спечених матеріалів визначали гравіметричним методом за зміною маси зразків після експозиції в агресивному середовищі (без перемішування, за вільного доступу повітря та за кімнатної температури) [9].

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Мікроструктурні особливості технічно чистого титану

На рисунку 1 наведено типову грубопластинчасту однофазну α -структуру технічно чистого титану, одержаного спіканням порошка гідриду титану. Усі задіяні температури спікання відповідають однофазній β -області титану, водночас як $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення, що відбувається за наступного пічного охолодження, формує α -пластини у межах β -зерен. Одночасно, залежно від задіяних технологічних параметрів (розміри порошка, тиск пресування, температура спікання), мікроструктура матеріалу характеризується різними розмірами кристалітів α -фази та різним рівнем залишкової поруватості (табл. 1).

Температура спікання порошкових заготовок є визначальним фактором, що регулює об'ємну частку залишкових пор у матеріалі та розміри структурних складових. Підвищення температури ізотермічних витримок від 1000 до 1350°C інтенсифікує спікання за інших рівних параметрів, сприяючи зниженню поруватості від 5,1% до 1% (табл. 1). Зазвичай, для литих титанових стопів, відпалених в однофазній β -області за схожими режимами, відбувається стрімкий ріст зерна до декількох міліметрів, проте наявність пор у порошкових матеріалах ефективно гальмує рух меж зерен, стримуючи ріст зерна протягом спікання. Підвищення температури активує дифузію, що сприяє укрупненню структурних складових, зокрема, завдяки зниженню поруватості, оскільки менша об'ємна частка пор демонструє слабкішу стримувальну дію на ріст зерна. Більший розмір β -зерен веде, відповідно, до виділення у них під час охолодження крупніших колоній α -пластин і більших за товщиною α -пластин. Оскільки в одному β -зерні може виділитися як одна, так і декілька α -колоній, визначити розміри зерен оптичними дослідженнями неможливо, проте навіть за 1350°C збереження близько

1% пор обмежує розміри колоній не більше 160–200 мкм.

У процесі спікання порошка відбувається еволюція вихідних пустот між спресованими частинками, одночасно відкриті порові канали, які сполучають пустоти в пресовках з поверхнею зразків, перетворюються на ізольовані окремі пори, що, безумовно, є необхідним для досягнення не тільки достатніх механічних характеристик, але і для підвищення корозійної стійкості. Підвищення температури та зменшення розмірів частинок сприяють активації процесів спікання, ведучи не тільки до меншої загальної поруватості, але і до зміни морфології залишкових пор, які приймають сферичнішу форму, стаючи меншими за розмірами, внаслідок тенденції до зменшення поверхневої енергії реологічної системи. За достатнього розвитку процесу спікання пори повинні набувати ідеальної сферич-

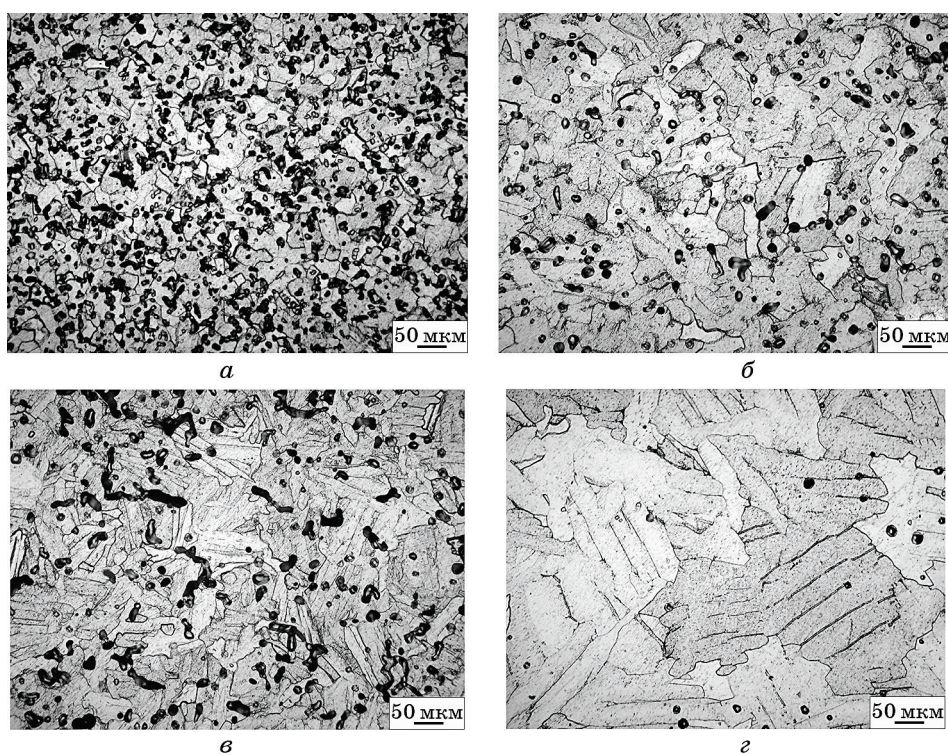


Рис. 1. Характерні мікроструктури технічно чистого титану, одержаного спіканням дисперсного (<100 мкм, *а, б, в*) та крупного (100–200 мкм, *г*) порошка гідриду титану за температур 1000°C (*а*), 1200°C (*б, в*) та 1350°C (*г*). Тиск пресування 650 МПа.

Fig. 1. Microstructures of CP-Ti produced using fine (<100 μm, *a, б, в*) and coarse (100–200 μm, *г*) titanium hydride powder sintered at 1000°C (*a*), 1200°C (*б, в*) and 1350°C (*г*). Compaction pressure is 650 MPa.

ної форми, поступово зменшуючись за розмірами аж до повного зникнення. Наявність великої кількості залишкових пор неправильної форми, далекої від сферичної, свідчить про незавершеність спікання системи частинок.

Зменшення тиску пресування від 650 МПа до 470 МПа, і особливо, до 150 МПа, ведуть до збільшення загальної поруватості так само, як і використання крупніших порошкових частинок (табл. 1), проте цей вплив не є таким помітним, як вплив зміни температури спікання. Важливо відмітити, що у разі збільшення розмірів порошка пори набувають витягнутої форми (рис. 1, в), досягаючи 100–200 мкм в довжину. Така морфологія пор, як і їх більша об'ємна кількість, є негативними факторами для досягнення високих механічних характеристик матеріалу.

Загалом, змінюючи технологічні параметри процесу виготовлення, було одержано спектр структурних станів технічно чистого титану, що відрізнялися поруватістю в межах 1,1–5,1% та розмірами структурних складових, і оцінено механічні характеристики і корозійну стійкість цих матеріалів.

Спечений за 1350°C технічно чистий титан, який має мінімальну поруватість (1,1%), демонструє рівень міцності на розтяг 560–649 МПа за видовження 17,3–23,0%. Руйнування такого матеріалу має в'язкий характер. Збільшення об'ємної частки пор до 5,1% слабо впливає на погіршення міцності, знижуючи її приблизно до 550 МПа, але суттєво знижує пластичність (до 10–15%). Це свідчить, що негативний вплив підвищення поруватості є значно більшим, ніж позитивний вплив одночасного зменшення розмірів структурних складових, що повинно підвищувати міцність і пластичність матеріалу. Твердість спечених матеріалів за Віккерсом знаходиться у межах 270–290 HV. Досить високий рівень міцності (не нижче

ТАБЛИЦЯ 1. Вплив технологічних параметрів на характеристики технічно чистого титану, одержаного шляхом спікання порошка TiH₂.

TABLE 1. The influence of processing parameters on characteristics of CP-Ti sintered using TiH₂ powder.

№	Розміри порошка, мкм	Тиск пресування, МПа	Температура спікання, °C	Поруватість (густина, г/см ³)	Розміри α колоній (або кристалітів α-фази), мкм
1	<100	650	1000	5,1% (4,28)	до 50
2	<100	650	1200	2,2% (4,41)	50–70
3	<100	470	1200	3,4% (4,37)	50–70
4	100–200	650	1200	4,2% (4,32)	50–120
5	<100	650	1350	1,1% (4,46)	150–200
6	<100	960	1350	1,1% (4,46)	150–200
7	<100	150	1350	3,0% (4,37)	120–160

550 МПа) і твердості спеченого титану, одержаного у поточних експериментах, можна пояснити дещо підвищеним вмістом у ньому атмосферних домішок, хоча очисна дія Гідрогену, у принципі, дозволяє знижувати кінцевий вміст домішок у порошкових стопах до рівня менше 0,2% [8], регламентованого стандартами.

3.2. Мікроструктурні особливості стопу BT6 (Ti–6Al–4V)

Синтез за даною технологією стопів, що містять певний комплекс легувальних елементів, відрізняється від вищеописаного випадку спікання технічно чистого титану наявністю процесів хімічної гомогенізації системи. Це створює критерій досягнення хімічної і мікроструктурної однорідності, якому повинен відповідати сформований стоп.

Вплив технологічних параметрів виготовлення на мікроструктурні особливості стопу BT6 наведено у табл. 2. Типові мікроструктури цих матеріалів показано на рис. 2. З представлених даних випливає, що використання температури 1050°C для синтезу стопу не забезпечує досягнення однорідного розподілу легувальних елементів у титановій матриці, і, відповідно, не досягається формування однорідної мікроструктури стопу. Це, вочевидь, робить такий матеріал непридатним для досягнення високих як механічних характеристик, так і достатньої корозійної стійкості. За температур від 1200°C і вище одержані матеріали відповідають критерію однорідності мікроструктури, до того ж залишкова поруватість та розміри зерен, крім температури, визначаються тиском пресування порошкових сумішей та розмірами порошка.

ТАБЛИЦЯ 2. Вплив параметрів виготовлення стопу BT6 на вміст залишкових пор і відповідність критерію формування однорідної структури.

TABLE 2. The influence of manufacturing parameters on residual porosity and microstructure uniformity of Ti–6Al–4V alloy.

№	Розміри порошка TiH ₂ , мкм	Розміри порошку лігатури Al–V, мкм	Тиск пресування, МПа	Температура спікання (4 год), °C	Поруватість (густина, г/см ³)	Однорідність мікроструктури
1	<100	<63	650	1200	1,1% (4,38)	Однорідна
2	<100	<63	150	1200	3% (4,30)	пластинчаста
3	100–200	<63	650	1200	2.5% (4,32)	α + β-
4	<100	<63	650	1350	1% (4,39)	структура
5	<100	<63	650	1050	4,1% (4,25)	Структура неоднорідна

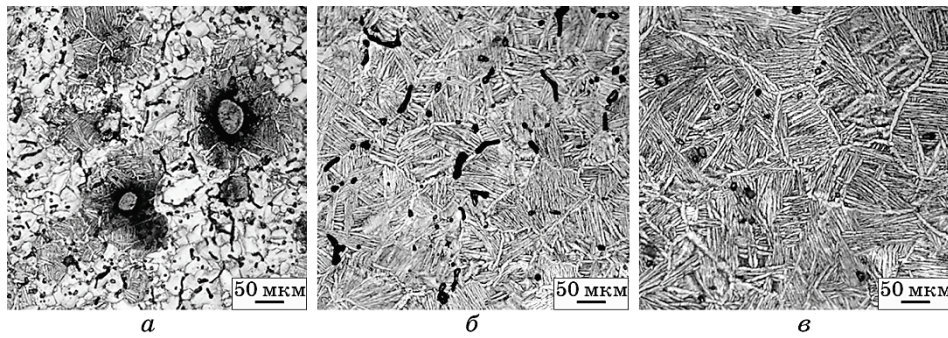


Рис. 2. Характерні мікроструктури стопу ВТ6, синтезованого згідно різних технологічних параметрів: високопоруватий неоднорідний матеріал, одержаний спіканням за 1050°C (а), значна поруватість однорідного стопу (використано крупний порошок гідриду 100–200 мкм, спікання за 1200°C) (б) та малопоруватий структурний стан (розміри порошка гідриду <100 мкм, температура спікання 1200°C) (в).

Fig. 2. Microstructures of Ti-6Al-4V alloy produced following different processing parameters: high-porous non uniform material sintered at 1050°C (a), significant porosity of uniform alloy (coarse TiH_2 powder 100–200 μm , sintering at 1200°C) (b) and nearly dense structure (TiH_2 powder <100 μm , sintering at 1200°C) (c).

Загалом, основні закономірності формування мікроструктури стопу є подібними до тих, що вищеописані для випадку технічно чистого титану. Вища температура, менші розміри частинок та більший тиск пресування ведуть до зниження поруватості і переходу від крупних пор розмірами 60–150 мкм неправильної витягнутої форми до переважно сферичних пор відносно малого розміру (не більше 25 мкм) (рис. 2, 3). Одночасно, розміри зерна суттєво збільшуються, складаючи від 60–80 мкм за температури спікання 1200°C до 150–170 мкм за 1350°C. Твердість матеріалів за Віккерсом є на рівні 320–340 HV без очевидного впливу частки залишкових пор на твердість.

Випробування на розтяг цих матеріалів показали, що за умови досягнення мікроструктурної однорідності, у разі зміни поруватості у межах 1–3%, їхня міцність змінюється незначно, складаючи 990–1005 МПа. Видовження до того ж суттєвіше знижується зі збільшенням поруватості, від 11,5% для мінімізованої поруватості до 8% (для 3% пор). Вказаний рівень міцності є дещо вищим за регламентований для литого гарячедеформованого стопу ВТ6 (не нижче 890 МПа), водночас як видовження — меншим, що пояснюється дещо підвищеним вмістом домішок (на рівні 0,25%) у поточних зразках, одержаних за порошковою технологією. Попередні результати свідчать про те, що за даним гідридним підходом можна

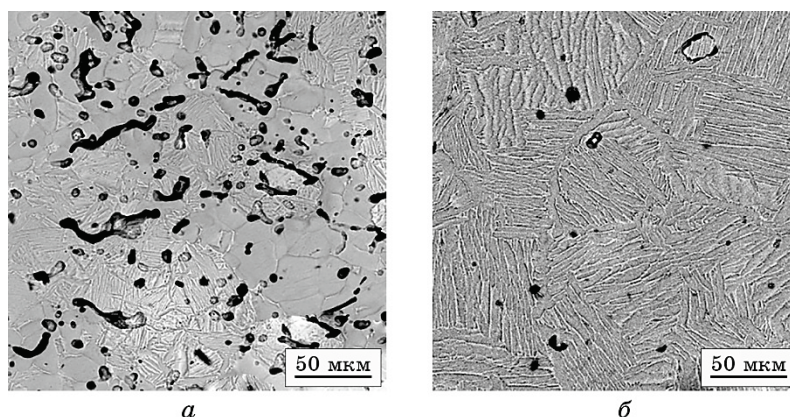


Рис. 3. Типова різниця в морфології і розмірах пор, сформованих у стопі ВТ6 за температур 1050°C (а) та 1350°C (б) як приклад впливу технологічних параметрів виготовлення матеріалу.

Fig. 3. The different morphology and size of pores in Ti-6Al-4V alloy sintered at 1050°C (a) and 1350°C (b).

одержати стоп ВТ6 із вмістом Оксигену 0,13–0,20%, у цьому випадку видовження гарантовано перевищує 10% [10].

3.3. Корозійна тривкість титану ВТ1-0 та стопу ВТ6 (Ti-6Al-4V) у кислотних середовищах широкого концентраційного діапазону

Корозійну тривкість титану ВТ1-0 та стопу ВТ6, одержаних за порошковими технологіями, досліджували гравіметричним методом. У таблиці 3 представлено вагові показники швидкості корозії спечених зразків різної поруватості у 10, 20 і 30% водних розчинах хлоридної кислоти, розраховані на базі 240 год експозиції в агресив-

ТАБЛИЦЯ 3. Швидкість корозії K (г/(м²·год)) спеченого титану ВТ1-0 та стопу ВТ6 різної поруватості у водних розчинах хлоридної кислоти.

TABLE 3. The rate of corrosion K (g/(m²·h)) in HCl water solution for sintered CP-Ti and Ti-6Al-4V alloy possessing different porosity.

Поруватість, %	ВТ1-0			ВТ6		
	Концентрація кислоти, %					
	10	20	30	10	20	30
1	0,120	0,474	2,188	0,139	0,413	1,097
3	0,124	0,676	4,033	0,198	1,143	3,331
4	0,444	4,758	11,503	0,297	2,947	3,669

вному середовищі.

Загалом, у водних розчинах хлоридної кислоти, швидкість корозії зразків спеченого титану ВТ1-0 та стопу ВТ6 корелює з їх поруватістю: у разі збільшення поруватості, рівень якої пов'язаний з температурою спікання, тиском пресування та дисперсністю порошкової сировини під час синтезу матеріалу (див. табл. 1 та 2), швидкість корозії збільшується. Причому за концентрації середовища 20 і 30% у зразків титану ВТ1-0 з поруватістю $\geq 4\%$ вона на порядок більша, ніж з поруватістю $\leq 3\%$ (табл. 3). Що стосується стопу ВТ6, то збільшення швидкості корозії не таке стрімке. Корозійна тривкість зразків з найменшою поруватістю (близько 1%), одержаною синтезом дрібних порошкових фракцій гідриду титану за найвищих із досліджуваних тиску пресування та температури спікання (див. табл. 1), найнижча (табл. 3).

Аналогічний вплив на швидкість корозії має і підвищення концентрації хлоридної кислоти (рис. 4). З її підвищенням до 30% швидкість корозії спеченого титану ВТ1-0 (рис. 4, а) та стопу ВТ6 (рис. 4, б) досліджуваної поруватості зростає на порядок. Швидкість корозії зразків титану ВТ1-0 з поруватістю 4% у висококонцентрованому розчині хлоридної кислоти (30%) збільшується на два порядки.

Слід відзначити, що незалежно від концентрації кислоти за поруватості 1 і 3% титан лише дещо поступається стопу ВТ6 за корозійною тривкістю, тоді як за поруватості 4% перевага стопу істотна

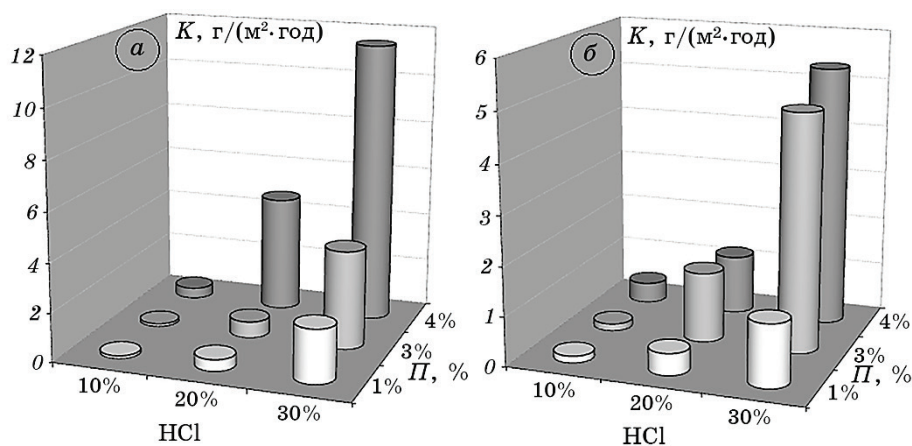


Рис. 4. Залежність швидкості корозії спеченого титану ВТ1-0 (а) та стопу ВТ6 (б) від його поруватості у водних розчинах хлоридної кислоти різної концентрації.

Fig. 4. The rate of corrosion for CP-Ti (a) and Ti-6Al-4V (b) depending on residual porosity and HCl concentration.

і зі збільшенням концентрації посилюється (у 1,5; 1,6 і 3,1 рази відповідно) (табл. 3).

Морфологія кородованої поверхні зразків титану ВТ1-0 та стопу ВТ6 свідчить про те, що до інтенсифікації корозійного розчинення спеченого матеріялу спонукає мікроструктура із залишковими порами, особливо відкритими, що сприяє збільшенню площі контакту агресивного середовища з матеріялом. Розчинення насамперед активується на дефектах структури (пори, міжкристалітні межі та інше) (рис. 5). З підвищенням агресивності середовища корозійне розчинення у таких місцях інтенсифікується, агресивне середовище потрапляє вглиб матриці, сприяючи корозійному руйнуванню матеріялу.

Вплив концентрації сульфатної кислоти на швидкість корозії титану, одержаного за традиційною технологією литва, має складний характер [11]. Два максимуми розчинення припадають на ~40% і ~78%. У діапазоні концентрацій кислоти 50–70% швидкість корозії мінімальна. Спечений титан ВТ1-0 та стоп ВТ6 тестували на корозійну тривкість за концентрацій першого та другого максимумів розчинення (40 та 80%) та концентрації, коли розчинення мінімальне (60%). У таблиці 4 представлено вагові показники швидкості корозії за цих концентрацій, розраховані на базі 168 год експозиції

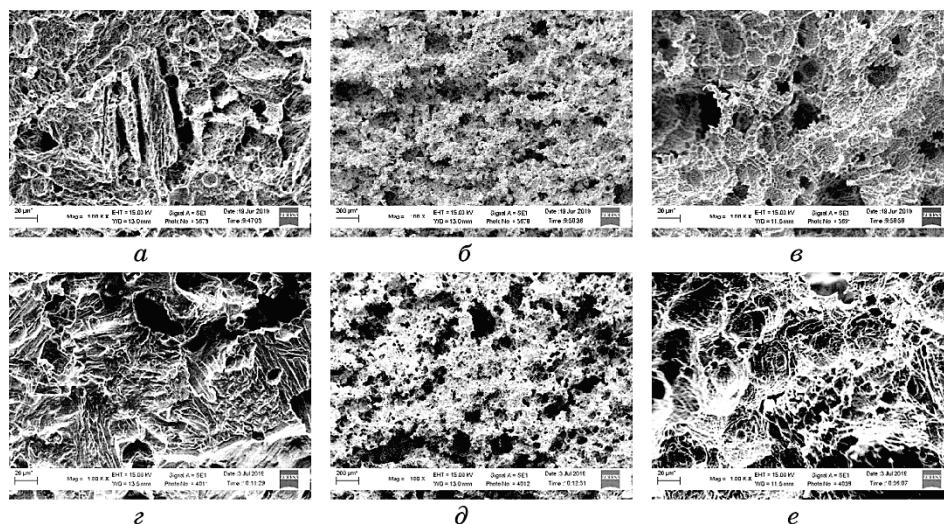


Рис. 5. Поверхня технічно чистого спеченого титану ВТ1-0 (а, б, в) та стопу ВТ6 (г, д, е) поруватістю 3 % після 504 годин експозиції у 10% (а, г), 20% (б, д) та 30% (в, е) водних розчинах хлоридної кислоти.

Fig. 5. Surfaces of CP-Ti (a, b, c) and Ti-6Al-4V alloy (g, d, e) with 3% residual porosity after 504 h exposition in 10% (a, g), 20% (b, d) and 30% (c, e) HCl water solution.

ТАБЛИЦЯ 4. Швидкість корозії K (г/(м²·год)) спеченого титану ВТ1-0 та стопу ВТ6 різної поруватості у водних розчинах сульфатної кислоти (на базі 168 год).

TABLE 4. Corrosion rate K (g/(m²·h)) of sintered CP-Ti and Ti-6Al-4V alloy having different residual porosity in H₂SO₄ water solutions of different concentrations (at 168 h total exposition).

Поруватість, %	ВТ1-0			ВТ6		
	Концентрація кислоти, %					
	40	60	80	40	60	80
1	1,515	0,305	5,512	0,471	0,407	4,197
3	2,635	0,304	6,669	0,995	0,357	5,640
4	3,194	0,268	6,922	1,139	0,305	6,014

в агресивному середовищі.

Загалом, за концентрації сульфатної кислоти першого та другого максимумів розчинення швидкість корозії спечених титану ВТ1-0 та стопу ВТ6 збільшується з ростом поруватості спеченого матеріалу (рис. 6). Для титану ВТ1-0 ця залежність відчутніша порівняно зі стопом ВТ6. З ростом концентрації кислоти з 40 до 80% швидкість корозії спечених титану ВТ1-0 та стопу ВТ6 зростає, причому залежність послаблюється, що більша поруватість матеріалу. Як-

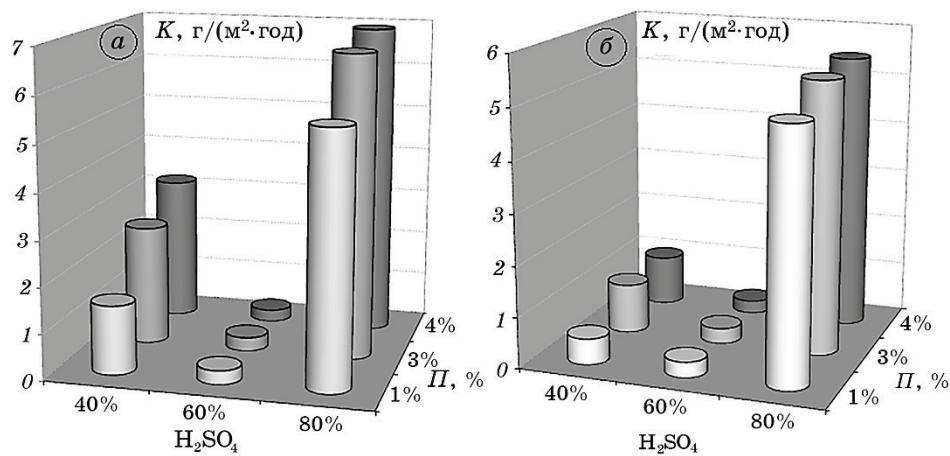


Рис. 6. Залежність швидкості корозії спеченого титану ВТ1-0 (а) та стопу ВТ6 (б) від його поруватості у водних розчинах сульфатної кислоти різної концентрації.

Fig. 6. Corrosion rate of sintered CP-Ti (a) and Ti-6Al-4V alloy (b) depending on residual porosity and H₂SO₄ concentration.

равіше це виражено у стопі ВТ6: у 8,9; 5,7 і 3,5 рази за поруватості 1, 3 і 4% порівняно з ВТ1-0 (3,6; 2,5 та 2,2 рази відповідно). Окрім цього, вагові показники швидкості корозії титану ВТ1-0 порівняно зі стопом ВТ6 вищі за аналогічних значень поруватості матеріалу та концентрації агресивного середовища.

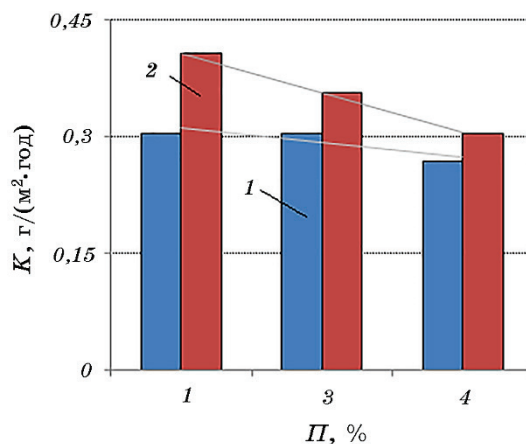


Рис. 7. Залежність швидкості корозії спеченого титану ВТ1-0 (1) та стопу ВТ6 (2) від його поруватості у водному розчині сульфатної кислоти 60% концентрації.

Fig. 7. Dependence of corrosion rate versus porosity for CP-Ti (1) and Ti-6Al-4V alloy (2) in 60% H_2SO_4 solution.

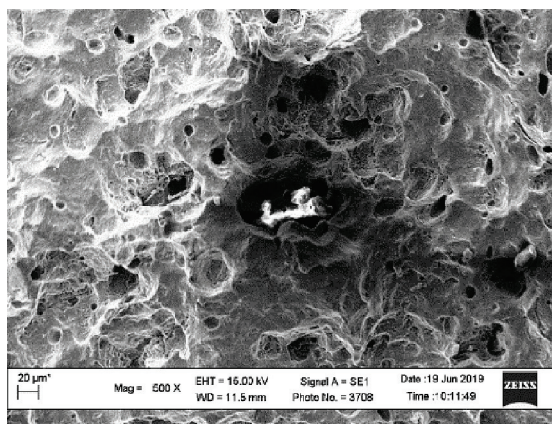


Рис. 8. Продукти корозії у порах спеченого титану після витримки у водних розчинах сульфатної кислоти.

Fig. 8. Corrosion products inside CP-Ti pores after exposition in H_2SO_4 water solution.

За концентрації корозивного середовища 60% вагові показники швидкості корозії спечених матеріалів мінімальні. До того ж різниця між титаном BT1-0 і стопом BT6 незначна з деякою перевагою титану BT1-0 у корозійній тривкості за означених умов (рис. 7). Що стосується залежності швидкості корозії від поруватості спеченого матеріалу, то спостерігаємо тенденцію до її зниження з ростом поруватості. Це можна пояснити утворенням малорозчинних солей (наприклад, $Ti_2(SO_4)_3$ [11]), які в умовах помірної корозії закривають відкриті пори від потрапляння агресивного середовища (рис. 8).

4. ВИСНОВКИ

1. Зміною технологічних параметрів порошкового процесу одержано структурні стани технічно чистого титану BT1-0 та стопу BT6 (Ti-6Al-4V), які відрізняються поруватістю у межах 1–5%.
2. Показано, що для одержаних цим методом титанових матеріалів, залишкова поруватість є ключовим структурним фактором, який визначає їхню корозійну тривкість.
3. Зі збільшенням поруватості спеченого матеріалу швидкість корозії у водних розчинах хлоридної кислоти широкого концентраційного діапазону (10–30%) зростає. Корозійні показники спечених титану BT1-0 та стопу BT6 практично сумірні, лише за максимальної поруватості у висококонцентрованому розчині кислоти (30%) корозійна тривкість титану BT1-0 поступається стопу BT6.
4. У сульфатній кислоті 40 та 80% концентрації швидкість корозії спечених титану BT1-0 та стопу BT6 корелює з поруватістю матеріалу, зростаючи з її збільшенням. За збільшеної поруватості підвищення концентрації кислоти менше впливає на ступінь погіршення антикорозійних характеристик. Для стопу ця закономірність суттєвіша, ніж для технічно чистого титану.
5. За концентрації сульфатної кислоти 60% помічено тенденцію до зниження швидкості корозії з ростом поруватості матеріалу, яку пов'язуємо з осіданням у відкритих порах малорозчинних продуктів корозії.
6. Показано, що зниження об'ємної частки пор до 1–2% та мінімізація їхніх розмірів значно підвищують корозійну тривкість, що забезпечує досягнення корозійних характеристик, достатніх для практичного використання таких матеріалів в агресивних умовах хімічного виробництва.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. G. Lütjering and J. C. Williams, *Titanium* (2 edition) (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag: 2007).

2. D. Prando, A. Brenna, M. V. Diamanti, S. Beretta, F. Bolzoni, M. Ormellese, and M. P. Pedferri, *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.*, **15**, Iss. 4: e291 (2018).
3. M. Niinomi, M. Nakai, and J. Hieda, *Acta Biomater.*, **8**: 3888 (2012).
4. Z. Z. Fang, J. D. Paramore, P. Sun, K. S. Ravi Chandran, Ying Zhang, Yang Xia, Fei Cao, Mark Koopman, and Michael Free, *International Material Rev.*, **63**, Iss. 7: 407 (2018).
5. *Titanium Powder Metallurgy. Science, Technology and Applications* (Eds. Ma Qian and Francis H. Froes) (Elsevier: 2015).
6. F. H. Froes and D. Eylon, *Inter. Mater. Rev.*, **35**, No. 3: 162 (1990).
7. О. М. Івасишин, Д. Г. Саввакин, Н. М. Гуменьяк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 7: 899 (2011).
8. О. М. Ivasishin, D. G. Savvakina, M. M. Gumenyak, and A. B. Bondarchuk, *Key Engineering Materials*, **520**: 121 (2012).
9. І. М. Pohrelyuk, O. V. Ovchynnykov, A. A. Skrebtsov, Kh. S. Shvachko, R. V. Proskurnyak, and S. M. Lavrys', *Mater. Sci.*, **52**, Iss. 2: 246 (2016).
10. О. М. Ivasishin, D. Eylon, V. I. Bondarchuk, and D. G. Savvakina, *Defect Diffusion Forum*, **277**: 177 (2008).
11. *Структура и коррозия металлов и сплавов. Атлас* (Ред. Е. А. Ульянина) (Москва: Металлургия: 1989).

REFERENCES

1. G. Lütjering and J. C. Williams, *Titanium* (2 edition) (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag: 2007).
2. D. Prando, A. Brenna, M. V. Diamanti, S. Beretta, F. Bolzoni, M. Ormellese, and M. P. Pedferri, *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.*, **15**, Iss. 4: e291 (2018).
3. M. Niinomi, M. Nakai, and J. Hieda, *Acta Biomater.*, **8**: 3888 (2012).
4. Z. Z. Fang, J. D. Paramore, P. Sun, K. S. Ravi Chandran, Ying Zhang, Yang Xia, Fei Cao, Mark Koopman, and Michael Free, *International Material Rev.*, **63**, Iss. 7: 407 (2018).
5. *Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications* (Eds. Ma Qian and Francis H. Froes) (Elsevier: 2015).
6. F. H. Froes and D. Eylon, *Inter. Mater. Rev.*, **35**, No. 3: 162 (1990).
7. О. М. Ivasishin, D. H. Savvakina, and M. M. Humenyak. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No 7: 899 (2011) (in Russian).
8. О. М. Ivasishin, D. G. Savvakina, M. M. Gumenyak, and A. B. Bondarchuk, *Key Engineering Materials*, **520**: 121 (2012).
9. І. М. Pohrelyuk, O. V. Ovchynnykov, A. A. Skrebtsov, Kh. S. Shvachko, R. V. Proskurnyak, and S. M. Lavrys', *Mater. Sci.*, **52**, Iss. 2: 246 (2016).
10. О. М. Ivasishin, D. Eylon, V. I. Bondarchuk, and D. G. Savvakina, *Defect Diffusion Forum*, **277**: 177 (2008).
11. *Struktura i Korroziya Metallov i Splavov. Atlas* [Structure and Corrosion of Metals and Alloys. Atlas] (Ed. Ye. A. Ulyanin) (Moscow: Metallurgiya: 1989) (in Russian).