

УДК 621.78:669.295

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ТИТАНУ, СИНТЕЗОВАНОГО МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ, У ХЛОРИДНІЙ КИСЛОТІ

*І. М. ПОГРЕЛЮК¹, О. В. ОВЧИННИКОВ², А. А. СКРЕБЦОВ²,
Б. П. БАХМАТЮК³, Х. С. ШВАЧКО¹*

¹ *Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;*

² *Національний технічний університет, Запоріжжя;*

³ *Національний університет "Львівська політехніка"*

Досліджено електрохімічну поведінку титану, синтезованого методом порошкової металургії, у 20%-му розчині хлоридної кислоти. Встановлено, що з підвищенням вмісту гідриду титану у вихідній порошковій суміші, тобто зі збільшенням щільності компактованого матеріалу внаслідок зменшення кількості пор у структурі зразків, густина струмів корозії знижується. При цьому потенціали корозії зсуваються в бік додатніших значень. Результати імпедансних випроб корелюють з отриманими потенціодинамічним методом. Опір пасивних плівок, що утворюються на поверхні, до дії агресивного середовища зростає з додаванням у вихідну суміш гідриду титану.

Ключові слова: *спечений порошковий титан, порошок гідриду титану, корозійна тривкість, густина струмів корозії, імпедансна спектроскопія, хлоридна кислота.*

Титан та його сплави тривкі у багатьох агресивних середовищах, що сприяє широкому їх використанню у різних галузях промисловості, зокрема у хімічній. Одержати вироби з титану спіканням порошкових матеріалів – одна з перспективних та економічних технологій титанової промисловості, оскільки можна виготовляти конструкції складної форми з мінімальними відходами [1–3]. Окрім порошку титану, тут використовують порошок його гідриду, який поліпшує хімічну гомогенність і однорідність мікроструктури, а також підвищує відносну щільність матеріалу, зберігаючи при цьому високі механічні характеристики [1, 4]. Матеріали, одержані цим методом, як правило, кородують інтенсивніше, ніж отримані за традиційною технологією. Цьому сприяє їх підвищена об'ємна поруватість, а також відкриті пори на поверхні [5, 6].

Нижче оцінено втрати корозійної тривкості титану у 20%-му водному розчині хлоридної кислоти, синтезованого методом порошкової металургії, порівняно з титаном, отриманим традиційно.

Матеріали та методика. Досліджували зразки (10×15×2 mm) технічно чистого титану ВТ1-0, одержані методом порошкової металургії. Вихідним матеріалом були порошки титану марки ПТ5-1 (фракція 0,50/+0,16; ТУ У 14-10-026-98) та його гідриду TiH₂, а також їх суміші різної пропорції (30/70; 50/50; 70/30). Сформований порошок чи їх суміш пресували на гідравлічному пресі за навантаження 600 МПа. Спікали заготовки у вакуумній електропечі СНВЭ-1.3.1/16Из при 1200...1300°C, витримували 3 h та охолоджували разом з піччю. Вакуум 13,3 Па. Поверхню зразків після електроерозійного різання шліфували і полірували.

Мікроструктуру досліджували на металографічному мікроскопі "НЕОРНОТ-2" та сканувальному електронному EVO 40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy. Об'ємну кількість пор визначали лінійним методом [7] як відношення

суми довжин ліній, що перетинають пори, до загальної їх довжини. Корозійні випробування у 20%-му розчині хлоридної кислоти виконували електрохімічними методами. Потенціодинамічні – на потенціостаті IPC-Pro у діапазоні потенціалів $-1,0...2,5$ V зі швидкістю розгортки потенціалу $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Вимірювали за триелектродною схемою: робочий електрод – титан, електрод порівняння – хлоридсрібний, допоміжний – платиновий. Імпедансні випробування здійснювали за потенціалу корозії в діапазоні частот $10^3...10^{-2}$ Hz, використовуючи комп'ютеризований вимірювальний комплекс (імпедансний спектрометр) фірми Autolab та триелектродну комірку.

Результати та їх обговорення. Під час спікання титанового порошку, а також його суміші з порошком гідриду титану, незалежно від кількості останнього, формується структура у вигляді зерен α -фази, що притаманно однофазним титановим сплавам [8], зі замкнутими неправильної форми та відкритими порами. Замкнуті пори розташовані як межами зерен (рис. 1a), так і в тілі зерна (рис. 1b). Відкриті мають різні конфігурацію та концентрацію на поверхні залежно від складу вихідної порошкової суміші (рис. 1c, d).

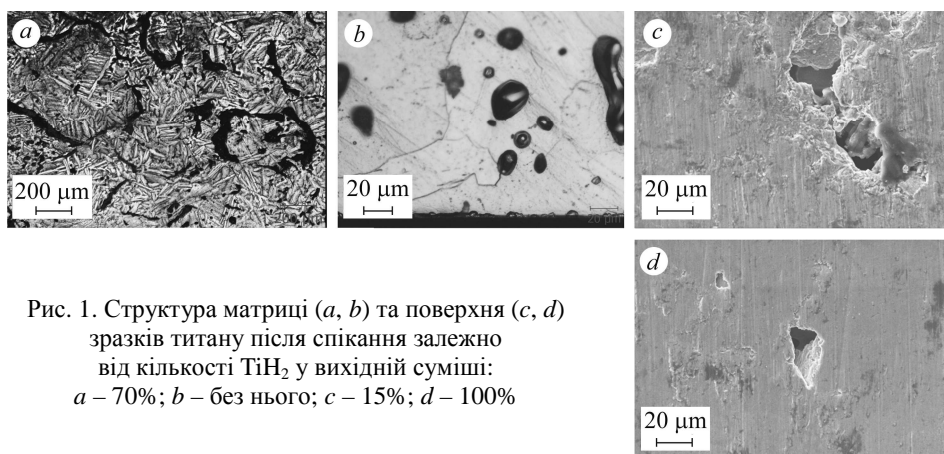


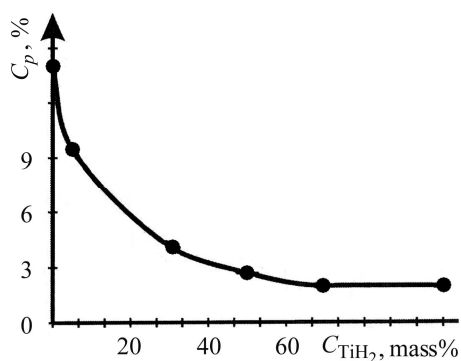
Рис. 1. Структура матриці (a, b) та поверхня (c, d) зразків титану після спікання залежно від кількості TiH_2 у вихідній суміші: a – 70%; b – без нього; c – 15%; d – 100%

Fig. 1. Structure of the matrix (a, b) and surface (c, d) of titanium samples after sintering depending on the amount of TiH_2 powder in the initial mixture: a – 70%; b – without it; c – 15%; d – 100%.

Рис. 2. Щільність структури спеченого титану залежно від вмісту TiH_2 у вихідній порошковій суміші.

Fig. 2. Density of sintered titanium structure depending on the content of TiH_2 powder in the initial mixture.

Розміри замкнутих пор у спеченому матеріалі зі збільшенням вмісту порошку гідриду титану у вихідній суміші зменшуються від 20 до $5 \mu\text{m}$ [9]. За експоненціальною залежністю знижується і об'ємна їх кількість (рис. 2). Зразки з порошку титану після спікання мають близько 14% пор. Якщо ж до вихідного порошку додати 50% TiH_2 , то їх кількість зменшується майже у 5 разів та становить близько 3%. За подальшого росту частки гідриду титану у суміші кількість пор зменшується не так відчутно, а після пресування та спікання його порошку (100%) – до $\sim 2\%$. Отже, зі збільшенням



вмісту гідриду титану у вихідній порошковій суміші структура стала одноріднішою та суттєво підвищилась щільність компактованого матеріалу. Для оцінки корозійної тривкості спеченого титану використовували потенціодинамічний метод зняття поляризаційних кривих і метод імпедансної спектроскопії.

Отримані у 20%-му розчині хлоридної кислоти поляризаційні криві подано на рис. 3. Оскільки хімічний склад усіх тестованих зразків відповідає титану ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91), то характер поляризаційних кривих і електрохімічних процесів, спричинених взаємодією титану з агресивним середовищем, подібний. Зразки і спеченого порошкового титану, і отриманого за традиційною технологією кородують в умовах пасивації (рис. 3). Стаціонарний потенціал корозії титану, одержаного традиційно, у 20%-му розчині хлоридної кислоти становить $-0,83$ В, а титану, отриманого методом порошкової металургії, зсувається в позитивний бік, причому поверхня зразків, спечених з порошкової суміші за співвідношення 50/50 та 70/30, забезпечує більше зміщення електродного потенціалу, ніж компактування титанового порошку (рис. 3).

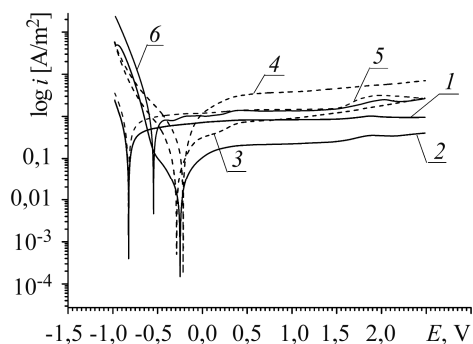


Рис. 3. Поляризаційні криві титану ВТ1-0, отриманого за традиційною технологією (крива 1) та методом порошкової металургії, зняті у 20%-му розчині хлоридної кислоти: 2 – 100% TiH_2 ; 3 – 70; 4 – 50; 5 – 30; 6 – без нього.

Fig. 3. Polarization curves of BT1-0 titanium obtained by traditional technology (curve 1) and powder metallurgy, in 20% hydrochloric acid solution: 2 – 100% TiH_2 ; 3 – 70; 4 – 50; 5 – 30; 6 – without it.

Корозійно-електрохімічні характеристики титану ВТ1-0 у 20% розчині хлоридної кислоти

Вміст TiH_2 у вихідній порошковій суміші	$i_{\text{кор}}$, $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	E , V	$V_{\text{кор}}$, $\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$
ВТ1-0, отриманий методом порошкової металургії			
0%	0,9	$-0,57$	0,536
30%	0,8	$-0,84$	0,476
50%	0,6	$-0,22$	0,357
70%	0,4	$-0,30$	0,238
100%	0,2	$-0,35$	0,119
За традиційною технологією			
–	0,4	$-0,83$	0,238

Густина струмів корозії зразків, спечених з титанового порошку, майже у 2,3 рази вища, ніж отриманих за традиційною технологією (див. таблицю). З підвищенням вмісту гідриду титану у вихідній порошковій суміші, тобто зі збільшенням щільності компактованого матеріалу внаслідок зменшення кількості пор у структурі зразків, густина струмів корозії знижується. Якщо у вихідній порошковій суміші більше 50% TiH_2 , то струми корозії близькі до таких для зразків, одержаних традиційно. Зі зростанням у ній кількості гідриду титану до 100 % густина струмів корозії зменшується у 4,5 рази проти такої для зразків, компактованих з титанового порошку.

Припустивши, що під час поляризації відбувається анодне розчинення титану за реакцією $Ti \leftrightarrow Ti^{3+} + 3e^-$ [10], за струмом корозії розраховували її швидкість ($g \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$), використовуючи масові показники (див. таблицю):

$$V_{\text{корр}} = i_{\text{корр}} \cdot \varepsilon = i_{\text{корр}} \cdot \frac{M}{n \cdot F},$$

де $i_{\text{корр}}$ – струм корозії, $A \cdot m^{-2}$; M – молярна маса матеріалу, g/mol ; n – валентність; F – число Фарадея, C/mol .

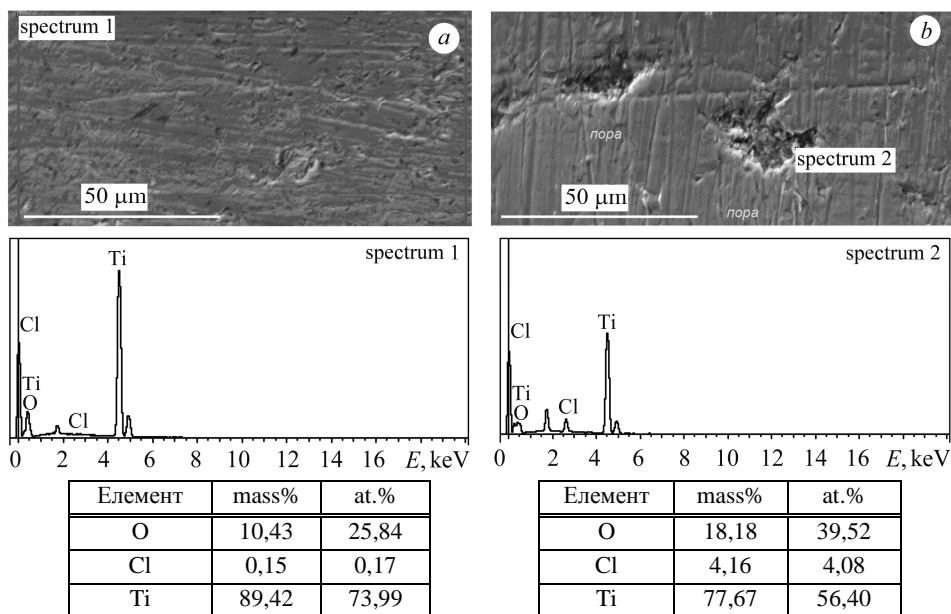
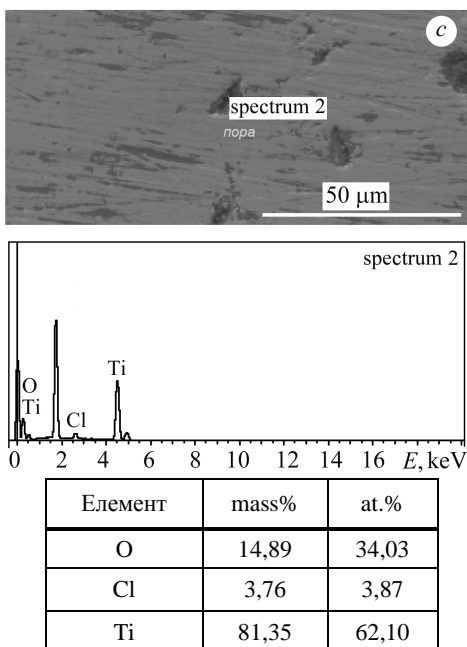


Рис. 4. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні титану BT1-0, отриманого методом порошкової металургії, після потенціодинамічних випробувань. Титан спікали з вихідних порошкових сумішей з 30% TiH_2 (a); 50 (b) і 70% (c).

Fig. 4. Results of micro X-ray spectral analysis of the surface of BT1-0 titanium obtained by powder metallurgy, after potentiodynamic testing of compact initial powder mixtures with 30% TiH_2 (a); 50 (b) and 70% (c).

Отже, додаючи від 30 до 70% гідриду титану у вихідну порошкову суміш, можна вдвічі уповільнити корозію титану, отриманого методом порошкової металургії. Якщо його вихідний порошок замінити на порошок гідриду титану, то швидкість корозії компактованого матеріалу знижується майже у 5 разів. При цьому швидкість корозії компактованого порошку титану марки ПТ5-1 у $\approx 2,3$ рази вища, а порошку його гідриду – вдвічі менша, ніж титану, одержаного традиційно. Що стосується струмів корозії, то вони падають зі



збільшенням вмісту гідриду титану у вихідній суміші (рис. 3). Струми анодного розчинення компактованого порошку гідриду титану на $0,2 \text{ A/m}^2$ нижчі, ніж традиційно отриманого титану, а компактованого його порошку – на $0,5 \text{ A/m}^2$ вищі.

Рентгенівський мікроспектральний аналіз поверхні зразків після потенціодинамічних досліджень засвідчив невелику кількість кисню та хлору у відкритих порах (рис. 4). Тому можна припустити, що під час поляризації на поверхні утворюється не лише захисна оксидна плівка. Активні іони хлору у розчині можуть провокувати витіснення кисню із бар'єрної оксидної плівки [11]. В результаті на окремих ділянках її замінює розчинна сполука металу з активним аніоном.

Порівнюючи поверхні, що взаємодіяли з агресивним середовищем (рис. 4), виявили, що суттєве пошкодження характерне для зразків, в яких вміст TiH_2 у вихідній порошкній суміші не перевищував 30%. Поверхні із більшим його вмістом пошкоджені менше, однак, помітно – поблизу та по краях пор. Можливо, йони хлору витісняли кисень у таких зразках лише у порах (рис. 4b, c), що пояснює присутність у них хлору та нижчу швидкість корозії.

Таким чином, на корозійну тривкість порошкового спеченого титану відчутно негативно впливають відкриті пори, що виходять на поверхню матеріалу. Саме вони збільшують площу контактування матеріалу з агресивним середовищем і активізують корозію.

Результати імпедансних досліджень корелюють з отриманими потенціодинамічним методом. Встановили (рис. 5), що зі зменшення частоти прикладеного струму модуль імпедансу зразків зростає, причому найменше в спеченому титановому порошку марки ПТ5-1. Далі йдуть зразки, що містили у вихідній порошкній суміші близько 30% TiH_2 , а також виготовлені за традиційною технологією. Найвищий модуль імпедансу має титан, отриманий спіканням порошку його гідриду.

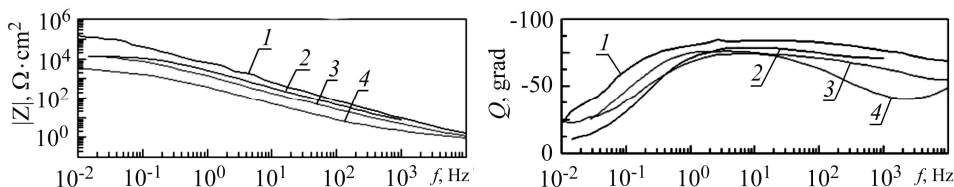


Рис. 5. Спектральні імпедансні діаграми Бодє для титану BT1-0, отриманого за різними технологіями: 1, 3, 4 – методом порошкової металургії; 2 – за традиційною технологією; 1 – 100% TiH_2 ; 3 – 30; 4 – без нього.

Fig. 5. Spectral impedance Bode diagrams for BT1-0 titanium obtained by different technologies: 1, 3, 4 – powder metallurgy method; 2 – traditional technology; 1 – 100% TiH_2 ; 3 – 30; 4 – without it.

Максимум фазового кута Q свідчить про незначне відхилення оксиду від безпористого оксиду ($Q = -90^\circ$) і високу гомогенність захисної оксидної плівки [12]. Для компактованого порошку гідриду титану $Q = -85^\circ$, а для титанових зразків, виготовлених традиційно, дорівнює -78° (рис. 5), що може вказувати на формування якісного захисного оксидного шару. Менші його значення ($Q = -74^\circ \dots -75^\circ$ для зразків, компактованих з порошку титану марки ПТ5-1 та з додаванням 30% гідриду титану відповідно) характеризують розвинену морфологію поверхневої оксидної плівки з гіршими захисними властивостями.

ВИСНОВКИ

Компактування порошку титану сприяє формуванню поруватішого матеріалу, ніж суміші його порошоків і гідриду. Збільшення вмісту гідриду титану у вихідній порошкній суміші забезпечує одноріднішу структуру та суттєве підви-

щення щільності компактованого матеріалу. Корозійні характеристики у 20%-му водному розчині хлоридної кислоти корелюють зі структурними компактованого матеріалу. Потенціодинамічними корозійними дослідженнями та імпедансними випробуваннями встановлено, що опір корозії спеченого порошкового титану збільшується з додаванням гідриду титану у вихідну порошкову суміш, причому більше 50% цього складника забезпечує таку саму тривкість компактованої суміші, як і титану, отриманого традиційно.

РЕЗЮМЕ. Исследовано электрохимическое поведение титана, синтезированного методом порошковой металлургии, в 20%-ом водном растворе соляной кислоты. Установлено, что с повышением содержания гидрида титана в исходной порошковой смеси, т.е. с ростом плотности компактированного материала вследствие уменьшения количества пор в структуре образцов, плотность токов коррозии уменьшается. При этом потенциалы коррозии сдвигаются в сторону более положительных значений. Результаты импедансных исследований соответствуют полученным потенциодинамическим методом. Сопротивление пассивных пленок, образующихся на поверхности, возрастает с добавлением в исходную смесь гидрида титана.

SUMMARY. Electrochemical behaviour of titanium, synthesized by powder metallurgy in 20% aqueous hydrochloric acid is studied. It is found that with increase of the content of titanium hydride powder in the initial mixture, i.e with increasing density of the compacted material due to reducing the number of pores in the samples structure, the corrosion current density decreases. Thus, the corrosion potentials shifts to more positive values. Research results of impedance correspond to the results, obtained by the potentiodynamic method. Resistance of passive films formed on the surface increases with the addition of titanium hydride to the initial mixture.

1. *Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения* / О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, В. С. Бондарева, В. С. Моксон, В. А. Дузь // Наука та інновації. – 2005. – № 2. – С. 44–57.
2. *Moxson V. S., Senkov O. N., and Froes F. H. Innovations in titanium powder processing* // The J. of the Minerals. Metals & Mat. Soc. – 2000. – 52, № 5. – P. 23–26.
3. *The Technologies of Titanium Powder Metallurgy* // F. H. Froes, S. J. Mashl, V. S. Moxson, J. C. Hebeisen, and V. A. Duz // The J. of the Minerals. Metals & Mat. Soc. – 2004. – 56, № 11. – P. 46–48.
4. *Структура і властивості титану, отриманого спіканням порошків TiH₂* / П. І. Лобода, Є. Г. Биба, М. О. Сисоев, О. С. Гуцу // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – 12, № 2. – С. 465–469.
5. *Корозійна стійкість титану VT1-0 та шляхи її підвищення* / О. В. Овчинников, І. М. Погрелюк, А. А. Скребцов, Р. В. Проскурняк, Х. С. Швачко // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2014. – № 1. – С. 20–25.
6. *Определение скорости коррозии спеченного порошкового никеля в кислом хлоридном растворе* / В. И. Кичигин, М. В. Полякова, О. П. Кощев, А. И. Рабинович // Защита металлов. – 2003. – 39, № 5. – С. 1–6.
7. *Салтыков С. А. Стереометрическая металлография.* – М.: Металлургия, 1976. – 272 с.
8. *Борисова Е. А., Бочвар Г. А., Брун М. Я. Металлография титановых сплавов.* – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.
9. *Скребцов А. А. Повышение механических и служебных свойств спеченных титановых сплавов: Дис. ... канд. техн. наук.* – Запорожье, 2015. – 154 с.
10. *Рускол Ю. С. Титановые конструкционные сплавы в химических производствах: Справ. изд.* – М.: Химия, 1989. – 288 с.
11. *Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионностойкие сплавы.* – М.: Металлургия, 1986. – 360 с.
12. *Ляшок Л. В., Мирошниченко Ю. В. Импедансная спектроскопия в исследовании свойств анодного оксида ниобия* // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2014. – № 51. – С. 146–151.

Одержано 10.07.2015