

УДК 621.78:669.295

**І. Погрелюк д.т.н., проф., С. Лаврись, к.т.н.**

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Україна

## **КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ ПОРУВАТОГО ТИТАНУ В НЕОГРАНІЧНИХ КИСЛОТАХ**

**I. Pohrelyuk, Dr., Prof., S. Lavrys, Ph.D.**

Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Ukraine

### **CORROSION RESISTANCE OF POROUS TITANIUM IN INORGANIC ACIDS**

**Abstract.** In this work, it was determined the relationship between synthesis parameters, microstructure, porosity, and corrosion resistance of titanium obtained by powder metallurgy. It was shown that the corrosion resistance in hydrochloric acid is very sensitive to the residual porosity of titanium, where the corrosion rate decreases with the increase of the porosity. However, the porosity has a lesser effect on the corrosion rate of titanium in sulfuric acid. During long-term corrosion tests, the porosity doesn't effect the corrosion resistance of titanium.

Порошкова металургія (ПМ) є рентабельною альтернативою традиційній технології виготовлення титану. ПМ дозволяє виготовляти деталі складної геометрії та не потребує додаткових обробок (точіння, фрезерування) титанових заготовок, що призводить до значного зниження вартості титанових виробів. Проте титан, отриманий методом ПМ, має одну характерну структурну особливість – поруватість, яка зазвичай негативно впливає на його експлуатаційні властивості. Вплив поруватості титану на корозійну тривкість у агресивних неорганічних кислотах мало вивчений, що гальмує його широке використання у хімічній чи металургійній промисловості.

Робота спрямована на вивчення впливу технологічних параметрів синтезу (тиск пресування, температура спікання та розмір порошку) на еволюцію мікроструктури та корозійну тривкість титану, отриманого методом ПМ у неорганічних кислотах.

Як вихідний матеріал для отримання порошку титану використовували титанову губку марки ТГ-110. Губку гідрували воднем високої чистоти з отриманням гідриду титану  $\delta$ -TiH<sub>2</sub> (3,5 мас. %H), який подрібнювали у планетарному млині RETSCH PM100 з отриманням порошку TiH<sub>2</sub>. Порошок просіювали для отримання фракції необхідного розміру частинок 0–100 та 100–200 мкм. Порошкову суміш пресували за кімнатної температури під тиском 450 та 650 МПа. Пресовки піддавали спіканню у вакуумі (13,3 Па) за температур 1050, 1200 та 1350°C з ізотермічною витримкою 4 годин з подальшим охолодженням у печі.

Корозійну тривкість спеченого поруватого титану досліджували методом статичного занурення (гравіметричний метод) за кімнатної температури (20°C). Як електроліти обрано 20% та 40% розчини неорганічних кислот HCl та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> відповідно. Масу зразків визначали за допомогою аналітичних ваг OHAUS з точністю  $\pm 0,1$  мг. Кожен зразок занурювали в склянку з досліджуваними розчинами об'ємом 100 мл. Зразки відбирали кожні 72, 192, 360, 480 і 720 годин (30 днів), послідовно очищали ацетоном, спиртом і дистильованою водою для видалення продуктів корозії, сушили і зважували. Після статичного занурення середню швидкість корозії зразка титану розраховували відповідно до стандарту ASTM G31-72 (2004). Згідно з металографічним аналізом встановлено, що за усіх режимів синтезу формується однофазна мікроструктура титану, що складається із колоній крупних зерен  $\alpha$ -фази. Це пояснюється тим, що температура спікання титану за усіма режимами є вищою, ніж

температура  $\alpha \leftrightarrow \beta$  перетворення. Після спікання за усіма режимами у мікроструктурі титану фіксуємо пори як в тілі зерна, так і межами зерен. Одночасно, залежно від режимів синтезу (розміри порошку, тиск пресування, температура спікання), мікроструктура титану характеризується параметрами, відмінними за кількісними та якісними показниками (розмір та форма зерен  $\alpha$ -фаз, рівень залишкової поруватості, тощо) (Табл. 1).

Табл. 1. Режими синтезу та поруватість титану, отриманого ПМ

Режим	TiH <sub>2</sub> , мкм	Тиск, МПа	Температура, °С	Поруватість, %
R1	0–100	650	1350	1,1
R2	0–100	650	1200	2,2
R3	0–100	650	1050	5,1
R4	0–100	450	1350	3,1
R5	100–200	650	1200	4,2

За результатами досліджень на занурення можна зробити висновок, що корозійна поведінка поруватого титану є складною та залежить не лише від структури та поруватості, але і від середовища. Для зручності корозійну поведінку поруватого титану можна оцінювати за двома етапами: I етап – корозійна поведінка поруватого титану у неорганічних кислот до 192 годин занурення та II етап – корозійна поведінка поруватого титану у неорганічних кислотах після 192 годин занурення.

На першому етапі (від 0 до 192 годин) досліджень на занурення у сульфатній кислоті швидкість корозії залежить від поруватості титану, де зі зменшенням поруватості від 5,1% до 1,1% швидкість корозії зменшується від 5,3 до 4,4 мм/рік. Поряд з цим, у хлоридній кислоті також спостерігаємо тенденцію до зменшення швидкості корозії титану зі зменшенням поруватості. Проте після 192 годин занурення у хлоридній кислоті у титану з поруватістю вище 4% спостерігаємо стрімке підвищення швидкості корозії (практично на порядок), що призводить до руйнування (розчинення) титану. Тобто, поруватість титану вище 4% призводить до катастрофічних наслідків за витримки у хлоридній кислоті.

На другому етапі (від 192 до 720 годин) швидкість корозії поруватого титану у розчині сульфатної кислоти знижується практично у 2...2,5 рази та стабілізується, що свідчить про реалізацію процесу пасивації титану. Зв'язку між поруватістю і швидкістю корозії після 720 год практично не спостерігаємо. Можна зробити висновок, що поруватість титану впливає на швидкість корозії лише на початку занурення (до 192 годин), а зі збільшенням експозиції швидкість корозії мало залежить від поруватості титану. Натомість, швидкість корозії титану у хлоридній кислоті збільшується зі збільшенням часової експозиції практично у 2 рази. Також спостерігаємо залежність, у якій зі збільшенням поруватості (від 1.1...3.1%) швидкість корозії підвищується (2,4...4,2 мм/рік). Слід відзначити, що зі збільшення часу занурення (>192 годин) швидкість корозії поруватого титану у хлоридній кислоті збільшується та перевищує швидкість корозії у сульфатній кислоті. Це свідчить про те, що на відміну від сульфатної кислоти у хлоридній кислоті не проходять процеси пасивації поруватого титану та переважають процеси розчинення.

Отже, встановлено взаємозв'язок між параметрами синтезу, мікроструктурою, поруватістю та корозійною тривкістю титану, отриманого ПМ. Показано, що корозійна тривкість у хлоридній кислоті дуже чутлива до залишкової поруватості титану і зі збільшенням його поруватості швидкість корозії зростає. Коли поруватість титану є більшою за 4%, швидкість корозії катастрофічно збільшується. Поруватість меншою мірою впливає на швидкість корозії титану у сульфатній кислоті і за довготривалих корозійних випробувань поруватість практично не впливає на корозійну тривкість титану.