

УДК 546.82:539.374.2/6:544.653:620.193.4

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ($\alpha+\beta$)-СПЛАВОВ ТИТАНА VT6 И VT22 НА ИХ КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ

Абрамова Полина Владимировна¹,
bozhkopv@tpu.ru

Найденкин Евгений Владимирович²,
nev@ispms.ru

Раточка Илья Васильевич²,
ivr@ispms.ru

Мишин Иван Петрович²,
mishinv1@yandex.ru

Ковалева Светлана Владимировна³,
svetkovaleva@rambler.ru

Коршунов Андрей Владимирович⁴,
korshunovav@mgsu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, Академический пр., 2/4.

³ Томский государственный педагогический университет,
Россия, 634061, г. Томск, ул. Киевская, 60.

⁴ Московский государственный строительный университет,
Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26.

Актуальность. Титан и его сплавы являются одними из наиболее прочных и коррозионностойких металлических материалов, что обуславливает их широкое применение в машиностроении, авиа- и двигателестроении, химическом аппаратостроении, медицине. Использование таких конструкционных материалов с повышенной стойкостью в агрессивных средах позволяет повысить эффективность технологий переработки природного сырья (реакторы высокого давления, центрифуги, сепараторы, высокоскоростные насосы, теплообменники, коммуникации), получения хлора и щелочей (выпарные аппараты, электролизное оборудование), органического синтеза (оборудование для получения галогенпроизводных), производства азотной кислоты, аммиака и азотных удобрений. Сочетание механической и термической обработки сплавов, в том числе с использованием интенсивной пластической деформации, позволяет модифицировать их структуру и получать материалы с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Цель: определить влияние различных режимов деформационной и термической обработки титановых сплавов VT6 и VT22 на их коррозионную стойкость в водных растворах кислот, щелочей и солей.

Объекты: образцы сплавов VT6 и VT22 с различной структурой, водные растворы кислот, щелочей и солей.

Методы: вольтамперометрия постоянного тока, гравиметрия в условиях свободной коррозии, оптическая микроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия.

Результаты. В условиях интенсивной пластической деформации получены образцы титановых сплавов VT6 (всестороннее прессование в интервале температур 800...550 °С) и VT22 (радиально-сдвиговая прокатка в интервале температур 850...750 °С, дополнительная холодная прокатка горячекатаных образцов, старение при 550 °С в течение 3...6 ч) с ультрамелкозернистой структурой. Установлено, что сплав VT6 с ультрамелкозернистой структурой обладает меньшей коррозионной стойкостью в условиях свободной коррозии в растворах серной кислоты с высокой концентрацией (5 М), а также в 3,5%-м растворе NaCl при анодной поляризации по сравнению с исходным сплавом с крупнозернистой структурой. Основными типами коррозионных разрушений поверхности ультрамелкозернистых образцов являются язвы и питтинг, тогда как для образцов с крупнозернистой структурой характерна сплошная коррозия. Повышение скорости коррозии и морфологические особенности разрушения поверхности объяснены структурно-фазовой неоднородностью и сегрегацией легирующих элементов в результате деформационно-термического воздействия. Коррозионная стойкость образцов VT22 с ультрамелкозернистой структурой коррелирует с содержанием β -фазы и особенностями межфазного распределения легирующих элементов в ходе полиморфного превращения α -Ti \leftrightarrow β -Ti в условиях деформационно-термической обработки материала. Показано, что образцы VT22 после горячей прокатки наиболее устойчивы в растворах кислот (0,1 М HCl, H₂SO₄) и наименее устойчивы в растворе щелочи (0,1 М NaOH) по сравнению с образцами, обработанными в других режимах. В 3,5%-м растворе NaCl наименьшую устойчивость проявляет ультрамелкозернистый образец VT22 после дополнительной холодной прокатки вследствие большой концентрации структурных дефектов, способствующих усилению коррозионного растрескивания материала. Интерпретация экспериментальных результатов проведена с использованием теоретических расчетов равновесного состава продуктов коррозии, образующихся в исследуемых многокомпонентных системах.

Ключевые слова:

Сплавы титана, интенсивная пластическая деформация, термическая обработка, α - и β -фазы, коррозионная стойкость, водные растворы кислот, щелочей и солей.

Введение

Титан и его сплавы являются одними из наиболее прочных и коррозионностойких металлических мате-

риалов, что обуславливает их широкое применение в машиностроении, авиа- и двигателестроении, химическом аппаратостроении, медицине [1–3]. Использо-

вание таких конструкционных материалов позволяет повысить эффективность технологий переработки природного сырья (реакторы высокого давления, центрифуги, сепараторы, высокоскоростные насосы, теплообменники, коммуникации), получения хлора и щелочей (выпарные аппараты, электролизное оборудование), органического синтеза (оборудование для получения галогенпроизводных), производства азотной кислоты, аммиака и азотных удобрений. Сочетание термической и механической обработки сплавов, в том числе с использованием интенсивной пластической деформации, позволяет модифицировать их структуру и получать материалы с улучшенными физико-механическими характеристиками [4–7]. Вместе с тем исчерпывающих данных о влиянии способа модифицирования состава и структуры сплавов на их устойчивость при контакте с агрессивными средами нет до сих пор. В связи с этим изучение влияния режимов обработки сплавов Ti на их коррозионную стойкость является актуальной задачей.

В качестве высокопрочных конструкционных материалов распространены двухфазные $(\alpha+\beta)$ -сплавы (например, VT6 и VT22), предел прочности которых при использовании деформационно-термической обработки с применением интенсивной пластической деформации может превышать 1300 МПа [3, 4]. Сплав VT6 (зарубежный аналог Ti-6Al-4V) преимущественно состоит из α -фазы (твердые растворы с гексагональной решеткой на основе α -Ti), содержание кубической β -фазы составляет порядка 10 %. Суммарное содержание легирующих элементов в VT6 (зарубежный аналог Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe) достигает ~10 мас. %: Al – 5,3...6,8; V – 3,5...5,3; сплав VT22 содержит порядка 18 мас. % легирующих элементов: Al – 4,0...5,7; V – 4,0...5,5; Mo – 4,0...5,5; Cr – 0,5...1,5; Fe – 0,5...1,5 [8]. Стабилизатором α -фазы является Al, а также примеси Zr, O, N и C, всегда присутствующие в технических сплавах. Большинство других легирующих элементов стабилизируют твердые растворы на основе β -фазы: V и Mo – изоморфные стабилизаторы, их стабилизирующее действие проявляется в широком интервале температур; Cr и Fe стабилизируют структуру при относительно высоких температурах, при низких температурах вызывают эвтектичный распад β -фазы [4–7].

Для улучшения технологических характеристик (обработка давлением, свариваемость) и повышения прочности титановых сплавов их подвергают термической обработке (закалка, отжиг, старение), при этом режим такой обработки оказывает существенное влияние на фазовый состав и структуру материала [4–7]. Повышение доли β -фазы в материале способствует снижению влияния коррозионного растрескивания на механические характеристики сплавов при эксплуатации в коррозионно-активных средах, что достигается термообработкой в области температур фазового перехода α -Ti \rightarrow β -Ti, введением стабилизаторов кубической структуры, снижением содержания алюминия и неметаллических примесей (O, N, C) в сплавах. В работе [9] показано, что повышение содержания β -фазы,

а также мартенситной α -фазы способствует повышению устойчивости VT6 к питтингу. Некоторые легирующие элементы (Al, Be, Cr, Fe, Co, O) при значительном их содержании понижают коррозионную стойкость титановых сплавов и могут приводить к усилению активного растворения в агрессивных средах или при анодной поляризации [10]. На Al-содержащих сплавах может наблюдаться локальное питтингообразование при относительно низких анодных потенциалах за счет снижения устойчивости пассивирующего оксидного слоя [11, 12].

В литературе опубликован значительный объем экспериментальных данных по изучению влияния состава и структуры сплавов титана, способов термомеханической обработки на их коррозионную стойкость в различных средах [13]. В растворах кислот для сплавов Ti характерны отрицательные значения коррозионных потенциалов (для VT6 $E_{кор} = -0,709...-0,750$ В в 5...20%-й HCl, н. к. э.) и высокие коррозионные токи (17...61 мА/см²) [13]. При этом наиболее подвержены питтингу участки на границе раздела между α - и β -фазами [14]. В работе [13] показано, что после термической обработки сплава Ti-6Al-4V при 750 °С в течение 3 часов и последующей шлифовки и полировки стабильность оксидной пленки возрастает, в структуре сплава преобладает β -фаза. Область пассивации в 3,5%-м растворе NaCl находится в широком диапазоне потенциалов от 0,11 до 2,5 В. Термическая обработка способствует более быстрой диффузии алюминия в α -фазу, а ванадия – в β -фазу [14]. Независимо от содержания α -фазы, образцы склонны к спонтанной пассивации и имеют сходные потенциодинамические кривые в 0,9%-м растворе NaCl и демонстрируют быстрый переход от активного состояния к пассивному в 1,5 М растворе HCl. Однако в растворе 1,5 М HCl при $E = -0,35$ В (н. к. э.) зафиксировано спонтанное растворение защитной оксидной пленки [14]. При увеличении концентрации соляной кислоты до 3,5 М, при свободной коррозии отмечены разрушения в виде питтинга, которые происходят на границе α - и β -фаз. В работе [15] исследовано влияние криогенного обжига на коррозионную стойкость титанового сплава Ti-6Al-4V. Показано, что криогенный обжиг снижает шероховатость образца. Двукратный криогенный обжиг позволяет получить более стабильную, с меньшим количеством дефектов, оксидную пленку вследствие высокой плотности зерен и дислокаций в поверхностном слое образца, что значительно повышает коррозионную стойкость сплава.

Анионный состав коррозионных сред, наряду с pH, оказывает существенное влияние на скорость коррозионного процесса. Присутствие фторид- и хлорид-ионов в растворах (до 0,05 М) приводит к значительному увеличению скорости коррозии VT6, сульфат-ионы с высокой концентрацией приводят к снижению скорости коррозии сплава [16, 17]. По результатам изучения коррозии механически шлифованного VT6 в различных средах показано [18], что скорость процесса уменьшается в ряду электролитов 0,1 М NaCl > 0,1 М Na₂C₄H₄O₆ > 0,1 М NaOH > 0,1 М Na₂C₂O₄ > 10 % CH₃COOH > 4 % H₃PO₄ > 0,1 М Na₂CO₃. Большое число

работ посвящено изучению устойчивости таких материалов в биологических средах (физраствор, плазма крови и др.). Например, в физрастворе (0,9 % NaCl) значения потенциала и плотности тока коррозии для VT6 при температуре 25 °C составляют $E_{кор} = -0,425$ В (н. к. э.) и $I_{кор} = 1,7$ мА/см² [19]. Область потенциалов пассивного состояния находится в диапазоне от $-0,5$ до $+1,5$ В.

В настоящее время перспективными методами получения изделий из титановых сплавов являются аддитивные технологии с использованием лазерного, искрового, электронно-лучевого сплавления порошков. При этом геометрическая форма и объемная структура материала формируются одновременно в процессе высокоэнергетического воздействия, что приводит к повышению роли режимов получения изделий и их термообработки в формировании свойств порошковых материалов [20–23]. Вместе с тем в ряде исследований мелкозернистых сплавов, полученных из порошков, показано, что такие материалы обладают меньшей коррозионной стойкостью, чем образцы, полученные с использованием интенсивной пластической деформации [12, 21, 22]. Высокая степень дефектности структуры изделий из VT6, полученных методом селективного лазерного сплавления, повышает скорость коррозионного разрушения [21]. Структура, механические и физико-химические характеристики таких сплавов в большой степени зависят от параметров излучения и технологических особенностей процессов получения порошковых материалов [24]. Термическая обработка сплава VT6, полученного лазерным сплавлением порошка, при 800 °C в течение двух часов способствует повышению его коррозионной стойкости вследствие повышения однородности состава и структуры сплава за счет диффузии ванадия в β -фазу [23]. При этом повышенная концентрация дефектов характерна для границы между α - и β -фазами [22].

Одним из направлений повышения коррозионной стойкости является механическая обработка поверхности изделий из сплавов Ti, приводящая к измельчению зерен в поверхностном слое материала. В работе [25] проведены исследования стойкости шлифованного образца Ti-6Al-4V к фреттинг-коррозии в 0,9%-м растворе NaCl. Показано, что трение способствует формированию мелкозернистой поверхностной структуры сплава, устойчивой к коррозии. Обработка поверхности методом дробеструйного ультразвукового упрочнения приводит к измельчению зерен до наноразмеров в поверхностном слое сплава Ti-6Al-4V, что увеличивает плотность структуры и способствует пассивации [26]. С увеличением длительности обра-

ботки поверхности от 15 до 45 минут, вследствие большего измельчения зерен, коррозионная стойкость сплава в 3,5%-м растворе NaCl существенно повышается [27].

Модифицирование объемной структуры сплавов с использованием равноканального углового прессования (РКУП) приводит, как правило, к повышению коррозионной стойкости. В этом случае одним из ключевых условий устойчивости материала является присутствие в сплаве элементов, образующих оксиды с высокой химической и механической стойкостью. В работе [28] показано, что ультрамелкозернистый сплав Ti-6Al-7Nb, полученный методом РКУП, имеет большую устойчивость по сравнению с Ti-6Al-4V за счет образующихся коррозионно-устойчивых оксидов ниобия, тогда как оксиды алюминия склонны к растворению в агрессивной коррозионной среде. По данным [29] формирование объемной ультрамелкозернистой структуры в сплаве VT6 приводит к существенному снижению коррозионной стойкости в 1 М растворе HCl, что выражается в двукратном возрастании коррозионных токов.

Анализ литературных данных показал, что коррозионная стойкость титановых сплавов, содержащих различные по своей природе легирующие элементы, определяется большим числом факторов: содержанием и химической активностью легирующих элементов, характером их взаимодействия с титаном (образование твердых растворов, интерметаллидов), соотношением α - и β -фаз в сплаве, размерами элементов зеренно-субзеренной структуры и её однородностью, составом и структурой поверхностных оксидных слоёв. Совокупность большого числа факторов, влияющих на устойчивость таких материалов по отношению к агрессивным коррозионным средам, является причиной трудной прогнозируемости изменения физико-механических характеристик в условиях эксплуатации. Результаты изучения коррозионного поведения сплавов Ti, приведенные в различных работах, зачастую не согласуются между собой. В связи с этим целью настоящего исследования являлось определение влияния различных режимов деформационной и термической обработки титановых сплавов VT6 и VT22 на их коррозионную стойкость в водных растворах кислот, щелочей и солей.

Материалы и методы исследования

В работе использовали образцы промышленных двухфазных ($\alpha+\beta$) титановых сплавов VT6 (Ti-6Al-4V) и VT22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe), изготовленных на предприятии «ВСМПО-АВИСМА». Химический состав сплавов приведен в таблице.

Таблица. Химический состав сплавов VT6 и VT22 (мас. %)

Table. Chemical composition of alloys VT6 and VT22 (wt. %)

Сплав Alloy	Ti	Al	V	Mo	Cr	Fe	Zr	Si	O	C	N	H
VT6 VT6	осн. balance	6,46	3,84	–	–	0,08	0,02	0,01	0,17	0,01	–	–
VT22 VT22	осн. balance	4,74	5,04	5,57	0,81	0,98	0,3	0,15	0,18	0,1	0,05	0,015

Модифицирование структуры образцов сплавов VT6 и VT22 проводили с использованием интенсивной пластической деформации. Для получения образцов с различной структурой и фазовым составом применяли различные режимы деформационного и термического воздействия. Образцы промышленного сплава VT6 обрабатывали методом всестороннего прессования в интервале температур 800...550 °С. Образцы сплава VT22 с крупнозернистой структурой в виде прутков $\varnothing 40$ мм нагревали до температуры 850 °С и далее подвергали радиально-сдвиговой прокатке на стане «14-40» с понижением температуры до 750 °С. Число проходов (2...8) при деформационном воздействии определялось достижением ультрамелкозернистой структуры (УМЗ) сплавов с размерами элементов зеренно-субзеренной структуры порядка 1 мкм и менее. Ряд образцов VT22 после горячей прокатки подвергали прокатке в гладких валах при температуре 20 °С, а также старению путем отжига в атмосфере воздуха при 550 °С в течение 3...6 ч. Для нагревания образцов использовали печь СНОЛ-16251/11-ИЗ. После деформационно-термической обработки полученные заготовки разрезали при помощи электроискровой резки на пластинки размерами 30×10×2 мм, которые далее подвергали травлению в смеси HF (5 %) + HNO₃ (95 %), механической шлифовке с использованием наждачной бумаги и промывке в дистиллированной воде. Состав образцов и морфологию поверхности изучали с использованием рентгенофазового анализа (РФА, Shimadzu XRD-6000), оптической микроскопии (Altami MET 1C), растровой электронной микроскопии (Quanta 200 3D).

Электрохимические исследования проводили с использованием метода циклической вольтамперометрии при помощи импульсного потенциостата ПИ-50-1.1, совмещенного с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем Н307/1. В работе использовали трёхэлектродную ячейку с разделённым электродным пространством. В качестве коррозионной среды использовали растворы 0,1 М HCl, H₂SO₄ и NaOH; 3,5%-й раствор NaCl. Рабочим электродом являлся исследуемый образец сплава в форме пластинки, вспомогательным электродом служил графитовый стержень с площадью погруженной поверхности 10 см², в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl/KCl). Перед проведением измерений в ячейку заливали 80 мл раствора, закрепляли электроды, при необходимости проводили деаэрирование раствора путем пропускания азота в течение 10 мин. Свободную коррозию исследуемых сплавов изучали по изменению массы образцов, подвешенных при помощи полиэтиленовой нити в растворе 5 М H₂SO₄ при перемешивании в условиях свободной аэрации. Концентрацию ионов, перешедших в раствор в результате коррозии, определяли с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии (iCAP 6300 Duo). Рабочие растворы готовили путем растворения исходных реагентов в дистиллированной воде, реагенты соответствовали квалификации «х. ч.», их дополнитель-

ную очистку не проводили. Теоретические расчёты состава продуктов коррозии сплавов проводили с использованием программы MINTEQA [30].

Результаты и их обсуждение

Исходные образцы сплавов VT6 и VT22 с крупнозернистой структурой (КЗ) характеризуются размерами зерен до 150 мкм (рис. 1, а). В результате деформационно-термического воздействия на сплавы происходит изменение размеров элементов их зеренно-субзеренной структуры и фазового состава. Структура пластически деформированного образца VT6 является относительно однородной, глобулярной и представлена зеренно-субзеренной структурой со средним размером элементов 0,25 мкм. Исходный сплав VT22 содержит порядка 60 % гексагональной α -фазы, остальное – β -фаза с кубической структурой. Прокатка образцов сплава VT22 в интервале температур 850...750 °С приводит к формированию зеренно-субзеренной структуры с размером элементов около 0,5 мкм и к увеличению содержания β -фазы до ~70 %. В условиях последующего старения (550 °С) происходит формирование иерархической гетероструктуры, структурные элементы вытянутой формы (рис. 1, б) являются частицами α - и α' -фаз, выпадающими в объеме и по границам зерен β -фазы. В объеме β -фазы наблюдаются игольчатые образования α - и α' -фаз, формирующихся при распаде твердых растворов с кубической структурой.

В соответствии с данными РФА старение образцов VT22 при 550 °С приводит к существенному снижению доли β -фазы (на ~30 %) по сравнению с несостаренными пластически деформированными образцами. Формирование тонкой игольчатой структуры происходит при распаде твердых растворов и сопровождается перераспределением ванадия и молибдена, являющихся стабилизаторами β -фазы. Кроме того, после отжига в образцах возрастает содержание кислорода, который способствует стабилизации α -фазы. Нагревание сплава в кислородсодержащей атмосфере при $t > 500$ °С может способствовать снижению концентрации молибдена в поверхностном слое материала за счет испарения летучего оксида MoO₃.

Таким образом, для исследуемых образцов сплавов характерна неоднородная гетерофазная структура, в которой совместно присутствуют кристаллиты различного состава с различным типом решётки: в образцах VT6 преобладают фазы на основе α -Ti и твердых растворов внедрения с гексагональной решеткой; в VT22 доля β -фазы с кубической решеткой существенно выше, в особенности при использовании высокотемпературной обработки сплава. В условиях старения пластически деформированного VT22 при 550 °С содержание кубической фазы уменьшается в ~2 раза вследствие распада. Очевидно, что неоднородность распределения легирующих элементов в кристаллитах различных фаз, а также вдоль границ зёрен должна влиять на коррозионную стойкость материала. Электрохимическое поведение и коррозионная стойкость исследуемых титановых сплавов опре-

деляется совокупным влиянием природы легирующих примесей, структурой материала и составом коррозионной среды. В случае исследуемых сплавов VT6 и VT22 анализ их электрохимического поведения осложняется присутствием большого числа легиру-

ющих элементов (Al и V в VT6; Al, V, Mo, Cr и Fe в VT22), которые обладают различной устойчивостью к воздействию окисляющих сред при различных значениях pH, а также в присутствии ионов с комплексобразующим действием.

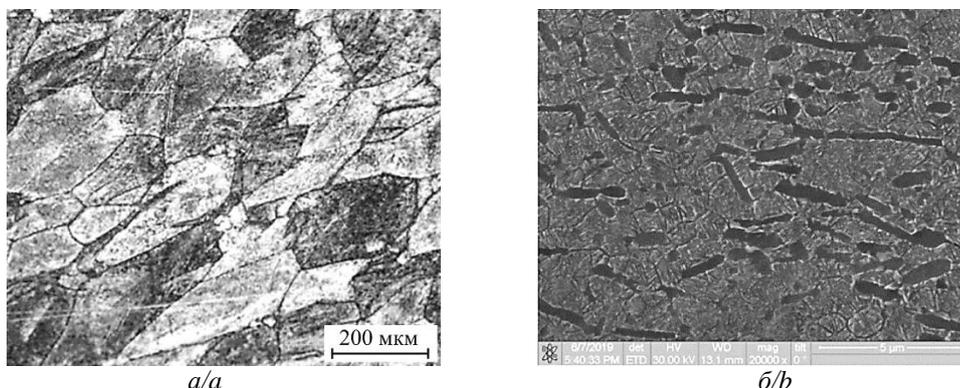


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов сплава VT22: а) исходный образец с крупнозернистой структурой, б) пластически деформированный образец с ультрамелкозернистой структурой после радиально-сдвиговой прокатки в интервале температур 850...750 °С и последующего старения при 550 °С в течение 6 ч

Fig. 1. Micrographs of the surface of VT22 alloy samples: a) initial coarse-grained sample; b) plastically deformed sample with an ultra-fine-grained structure after radial shear rolling in the temperature range from 750 to 850 °C and subsequent aging at 550 °C for 6 hours

В условиях свободной коррозии сплава VT6 в сильноагрессивной среде (5 М H_2SO_4) наблюдается выраженное влияние структуры материала на скорость его разрушения. На рис. 2 приведены результаты изучения морфологии поверхностного слоя сплава. Из полученных данных следует, что коррозионное разрушение образцов сплава с различной объемной структурой в сильноокислой среде развивается различными путями. Поверхностный слой сплава с КЗ структурой корродирует относительно равномерно, разрушение развивается сплошным фронтом без образования значительных локальных дефектов (рис. 2, а). Напротив, в поверхностном слое образца с УМЗ структурой коррозионный процесс начинается с локального формирования язв, которые в отдельных случаях углубляются с образованием питтинга (рис. 2, б).

О различной скорости разрушения этих образцов свидетельствуют зависимости суммарной концентрации ионов в коррозионной среде от времени (рис. 3, а). Более высокая скорость накопления ионов в растворе в случае образца с КЗ структурой обусловлена его меньшей устойчивостью в сильноокислых растворах по сравнению с пластически деформированным образцом. Наличие участков поверхности УМЗ образца без существенных коррозионных повреждений, по-видимому, связано с формированием пассивирующего слоя значительной толщины, который повышает коррозионную стойкость этого образца. Большая степень пассивации локальных участков поверхности связана с мелкозернистой структурой сплава, обладающей большей диффузионной проницаемостью к кислороду по сравнению с КЗ образцом.

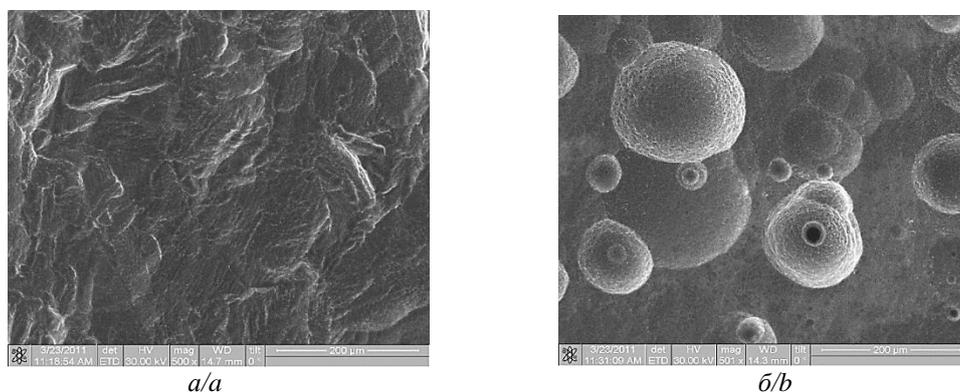


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов сплава VT6 после свободной коррозии в 5 М растворе H_2SO_4 в течение 25 сут: а) исходный образец с крупнозернистой структурой; б) пластически деформированный образец с ультрамелкозернистой структурой после всестороннего прессования в интервале температур 800...550 °С

Fig. 2. Micrographs of the surface of VT6 alloy samples after free corrosion in 5 M H_2SO_4 solution for 25 days: a) initial coarse-grained sample; b) plastically deformed sample with an ultrafine structure after triaxial pressing in the temperature range from 550 to 800 °C

Для определения вклада эффекта пассивации поверхности образцов VT6 с различной объемной структурой было изучено их электрохимическое поведение в растворах в условиях естественной аэрации. На рис. 3, б приведены поляризационные кривые исследуемых образцов в 3,5%-м растворе NaCl, имитирующем морскую воду. Из сопоставления кривых следует, что для образца с УМЗ структурой характерно незначительное повышение тока электродных процессов как при катодной, так и при анодной поляризации при близких значениях стационарного (коррозионного) потенциала $E_{кор} \approx -0,25$ В. Более высокие значения катодного тока свидетельствуют о более интенсивном протекании процессов восстановления адсорбированного кислорода, содержание которого выше за счет более развитой поверхности мелкозернистого сплава.

Хотя коррозионные потенциалы обоих образцов VT6 принимают близкие значения, величина тока коррозии $I_{кор}$ пластически деформированного образца

выше ($1 \cdot 10^{-6}$ А/см²), чем для образца с КЗ структурой ($2 \cdot 10^{-7}$ А/см²). Эти данные согласуются с результатами изучения свободной коррозии в серной кислоте (рис. 2). Пассивное состояние поверхности образцов при анодной поляризации достигается в интервале потенциалов 0,0...1,4 В (рис. 3, б), при более высоких потенциалах происходит пробой пассивного слоя, сопровождающийся значительным повышением анодного тока за счет протекания процессов окисления (включают совокупность реакций окисления компонентов сплава и раствора). При этом величина тока пассивации, а также нарастание анодного тока для образца с УМЗ структурой при $E > 1,4$ В происходит более интенсивно, чем для крупнозернистого сплава. Сопоставление величин токов в рассматриваемых областях потенциалов свидетельствует о более высокой скорости коррозии УМЗ образца, что, по-видимому, обусловлено особенностями его структуры (размеры зерен, протяженность межзеренных границ) и фазового состава.

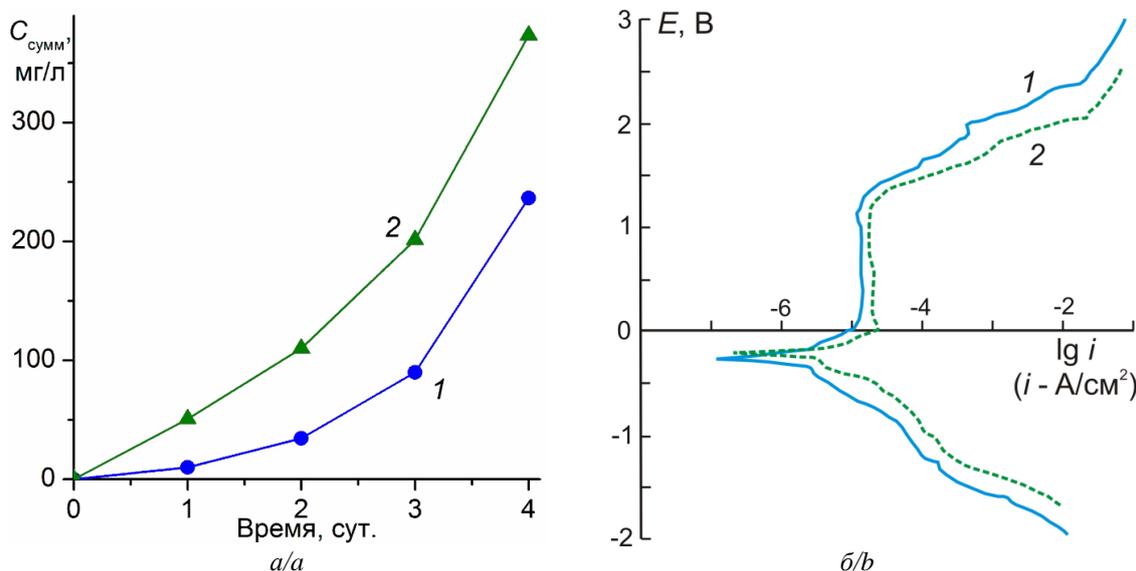


Рис. 3. Зависимости (а) суммарной концентрации ионов в коррозионном растворе 5 М H_2SO_4 от времени свободной коррозии образцов VT6 и (б) поляризационные кривые образцов VT6 в 3,5%-м растворе NaCl (естественная аэрация; х. с. э.; $w=5$ мВ/с): 1) исходный образец с крупнозернистой структурой; 2) пластически деформированный образец с ультрамелкозернистой структурой после всестороннего прессования в интервале температур 800...550 °С

Fig. 3. Dependences of (a) the total ion concentration in a corrosive solution of 5 M H_2SO_4 on the time of free corrosion of VT6 samples and (b) polarization curves of VT6 samples in a 3,5 % NaCl solution (natural aeration; Ag/AgCl/KCl; $w=5$ mV/s): 1) initial coarse-grained sample; 2) plastically deformed sample with an ultrafine-grained structure after triaxial pressing in the temperature range from 550 to 800 °C

Для определения характера коррозионного разрушения VT6 при высоких анодных потенциалах была проведена потенциостатическая выдержка образцов при $E=1,5$ В в течение 5 мин. Из анализа фотографий поверхности образцов после анодной поляризации (рис. 4) следует, что коррозионное разрушение поверхностного слоя материала электродов происходит различным образом. Разрушение образца с КЗ структурой происходит с образованием язв с незначительной глубиной и сложной формой, которые с увеличением продолжительности анодной поляризации рас-

тут латерально (рис. 4, а). В случае образца с УМЗ структурой рост коррозионных язв протекает не параллельно поверхности, а вглубь с образованием питтинга (рис. 4, б). Наблюдаемая морфология коррозионных разрушений в условиях электрохимического эксперимента согласуется с результатами изучения свободной коррозии (рис. 2), что свидетельствует о меньшей устойчивости пластически деформированного образца сплава как в условиях свободной коррозии в кислой среде, так и при наложении высоких положительных потенциалов в растворах хлоридов.

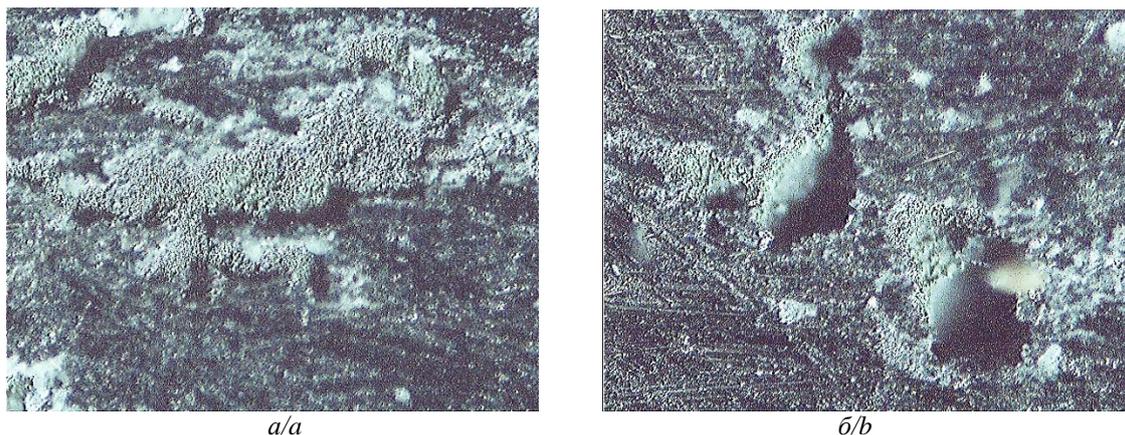


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образцов сплава VT6 (увеличение 10х) после коррозии в 3,5%-м растворе NaCl в условиях анодной поляризации при потенциале 1,5 В (х. с. э.): а) исходный образец с крупнозернистой структурой; б) пластически деформированный образец с ультрамелкозернистой структурой после всестороннего прессования в интервале температур 800...550 °С

Fig. 4. Micrographs of the surface of VT6 alloy samples (magnification 10x) after corrosion in 3,5 % NaCl solution at anodic polarization at a potential 1,5 V (Ag/AgCl/KCl): a) initial coarse-grained sample; b) plastically deformed sample with an ultrafine-grained structure after triaxial pressing in the temperature range from 550 to 800 °C

Для определения влияния компонентов сплава VT6 на его коррозионную стойкость были построены диаграммы зависимости доли равновесных ионно-молекулярных форм элементов от потенциала (рис. 5). В соответствии с расчетными данными интервал потенциалов пассивного состояния сплава 0,0...1,4 В (рис. 3) определяется формированием на его поверхности оксида титана, устойчивого в широком интервале pH растворов. Восстановление пассивирующего слоя TiO_2 при отрицательных потенциалах ($E < -0,5$ В) и его растворение при высоких положительных потенциалах ($E > 1,7$ В) в нейтральных средах практически не происходит за счет наложения процессов катодного выделения водорода и параллельного анодного окисления металла и воды (рис. 5, а). В отличие от титана, реакционная способность (гидр)оксидов алюминия и ванадия в большей степени зависит от pH, состава раствора и величины потенциала в условиях анодного окисления. Пассивирующий оксидный слой на поверхности алюминия устойчив в более узком, по сравнению с TiO_2 , интервале pH=4...9, при повышении pH коррозионная стойкость металла существенно снижается. Кроме того, в присутствии активирующих анионов (Cl) склонность Al и его сплавов к коррозионному разрушению (межкристаллитная коррозия, коррозионное растрескивание, питтинг) существенно возрастает.

В соответствии с данными работы [31], среднее значение коррозионного потенциала образцов алюминия в разбавленных растворах серной кислоты и в 3,5%-м растворе NaCl составляет -0,7 В, потенциал пробоя пассивирующего слоя E_p в хлоридсодержащих растворах составляет -0,65 В (х. с. э.), что подтверждает существенно меньшую коррозионную стойкость Al по сравнению с титаном. В соответствии с расчетными данными поверхность ванадия уже при отрицательных потенциалах ($E < -0,5$ В) должна быть покрыта пассивирующим слоем, состоящим из смеси оксидов. В условиях анодной поляризации такой слой

достаточно устойчив в нейтральных растворах, в том числе в присутствии Cl-ионов [14].

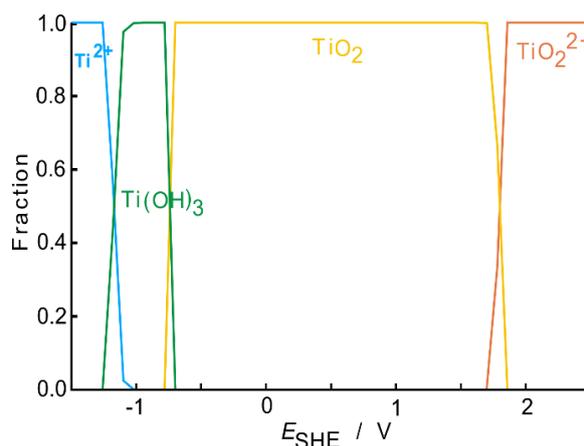


Рис. 5. Расчетные зависимости молярных долей равновесных ионно-молекулярных форм титана от величины окислительно-восстановительного потенциала в 3,5%-м растворе NaCl (ст. в. э.; pH=7; 25 °С)

Fig. 5. Calculated dependences of the molar fractions of the equilibrium ionic-molecular species of titanium on the value of the redox potential in a 3,5 % NaCl solution (std h. e.; pH=7; 25 °C)

Из анализа приведенных экспериментальных и расчетных данных следует, что причиной изменения характера коррозионного разрушения сплава VT6 с модифицированной структурой является нарушение однородности распределения алюминия и ванадия в объеме материала в результате интенсивного деформационного и термического воздействия. По-видимому, в условиях модифицирования структуры сплава происходит сегрегация легирующих элементов по границам зерен, следствием которой является увеличение вероятности локального питтингообразования при коррозии материала с УМЗ структурой (рис. 2, 4).

Влияние большого числа легирующих элементов в сплаве VT22 (Al, V, Mo, Fe, Cr), образующих с основным элементом Ti фазы различного состава и структуры, изучено более детально с использованием в качестве фоновых электролитов растворов кислот, щелочей и солей. Результаты, полученные в растворах 0,1 М HCl, свидетельствуют о том, что модифицирование структуры сплава VT22 оказывает влияние на закономерности протекания электродных процессов в области потенциалов начала анодного окисления – 0,5...0,0 В (рис. 6, а): более устойчивым к окислению является образец после горячей прокатки, менее устойчивым – исходный образец с КЗ структурой.

Для исследуемых образцов сплава пассивное состояние достигается при $E \geq 0,75$ В, плотность тока пассивации для всех образцов принимает близкие значения $i_a \approx 7,5 \cdot 10^{-4}$ А/см². Незначительное возрастание анодного тока наблюдается при высоких положительных потенциалах 1,8...2,4 В, значение i_a для КЗ и УМЗ образцов при потенциале 2,2 В превышает таковое для образца после горячей прокатки (850 °С) в ~1,2 раза. На катодной ветви поляризационной кривой в интервале потенциалов –0,4...–1,0 В для всех четырех образцов характерен размытый максимум волны восстановления адсорбированного кислорода.

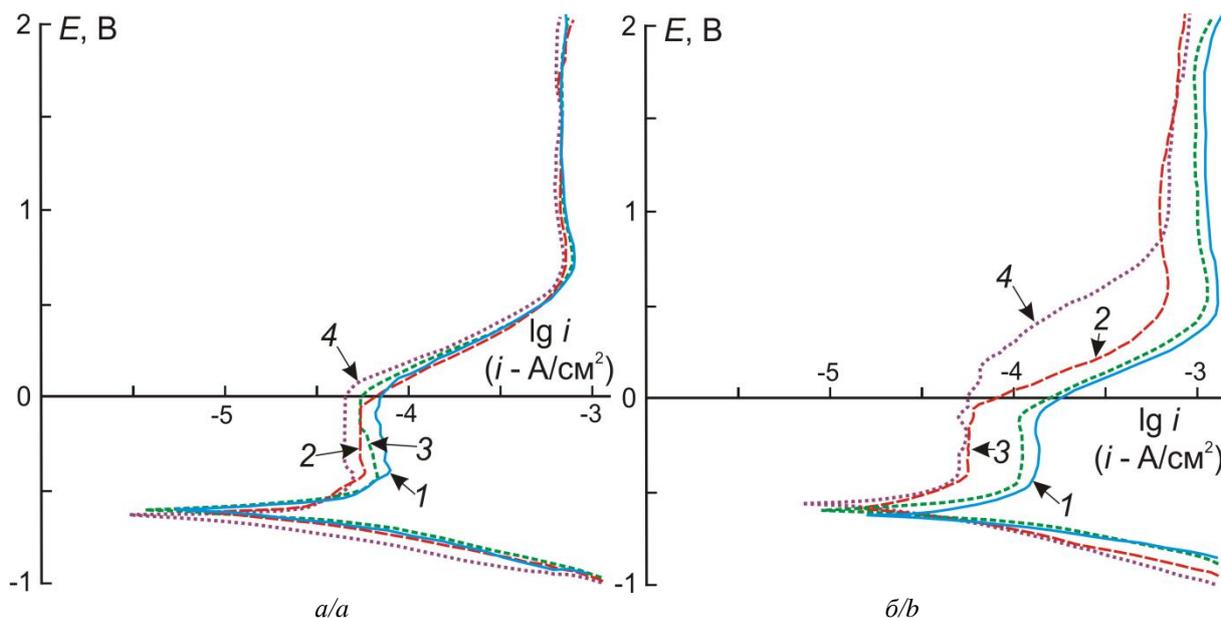


Рис. 6. Поляризационные кривые образцов VT22 в 0,1 М растворах кислот (а) HCl и (б) H₂SO₄ (естественная аэрация; х. с. э.; w=5 мВ/с): 1) исходный образец с крупнозернистой структурой; 2) образец после радиально-сдвиговой прокатки (850...750 °С) с дополнительной холодной прокаткой; 3) образец после радиально-сдвиговой прокатки (850...750 °С) и последующего старения при 550 °С в течение 6 ч; 4) образец после радиально-сдвиговой прокатки (850...750 °С)

Fig. 6. Polarization curves of VT22 samples in 0,1 M acid solutions (a) HCl and (b) H₂SO₄ (natural aeration; Ag/AgCl/KCl; w=5 mV/s): 1) initial coarse-grained sample; 2) sample after radial shear rolling (850...750 °С) with additional cold rolling; 3) sample after radial shear rolling (850...750 °С) and subsequent aging at 550 °С for 6 hours; 4) sample after radial-shear rolling (850...750 °С)

Термомеханическая обработка сплава VT22 приводит к изменениям параметров электродных процессов в растворах H₂SO₄ по сравнению с HCl (рис. 6, б). Из анализа вольтамперограмм следует, что для горячей- и холоднокатаных образцов характерно увеличение коррозионной стойкости. Область пассивного состояния для крупнозернистого и холоднокатаного образцов наблюдается в узком интервале потенциалов –0,5...–0,05 В (рис. 6, б; кривые 1 и 2). При потенциале 0,5 В для обоих образцов зафиксирован максимум анодного тока растворения, величина которого для пластически деформированного образца ниже в ~2 раза. Для КЗ образца при E=1,7 В наблюдается пробой поверхностной оксидной пленки, что нехарактерно для УМЗ образца. На катодном участке вольтамперограмм в интервале потенциалов –0,5...–0,9 В значения плотности катодного тока для

КЗ образца превышают значения i_k для УМЗ образца в ~2 раза. Существенное влияние на протекание электродных процессов в растворе серной кислоты оказывает горячая прокатка образца VT22 (рис. 6, б; кривая 4). Данный образец обладает более высокой коррозионной стойкостью в растворе H₂SO₄ по сравнению с исходным и холоднокатаным образцами, что выражается в увеличении интервала потенциалов пассивного состояния в ~1,5 раза и уменьшении плотности анодного тока в ~9 раз: при потенциале 0,4 В для КЗ образца плотность анодного тока составляет $i_a=11,6 \cdot 10^{-4}$ А/см², для горячекатаного образца $i_a=1,3 \cdot 10^{-4}$ А/см². Отжиг при 550 °С приводит к незначительному уменьшению плотности анодного тока и не оказывает существенного влияния на параметры электродных процессов в сравнении с КЗ образцом (рис. 6, б; кривая 3).

Сопоставление электрохимических параметров исследуемых образцов ВТ22 в растворах HCl и H₂SO₄ (рис. 6) показывает определенное сходство в характере влияния структуры на коррозионные процессы. Более выраженной стойкостью к коррозии обладает образец, прошедший обработку при 850...750 °С; далее следует образец после дополнительной холодной прокатки; затем после старения при 550 °С и, наконец, исходный образец. Последовательность изменения коррозионной стойкости этих образцов к кислотам в целом согласуется с содержанием в сплаве β -фазы: по мере снижения температуры нагревания образцов происходит распад β -фазы, усиливающийся в условиях старения. Образующиеся вторичные фазы (α , α') обладают меньшей коррозионной стойкостью по отношению к растворам кислот, что фиксируется на поляризационных кривых уменьшением интервала потенциалов пассивного состояния и повышением токов пассивации (рис. 6). Немаловажным является состояние легирующих элементов сплава, которое претерпевает изменения при фазовом переходе β -Ti \rightarrow α -Ti. Известно, что растворимость Mo и V в кубической и гексагональной фазах существенно различается [32]: при температуре старения растворимость Mo и V в β -Ti на порядок выше, чем в α -Ti; твердые растворы хрома и железа в β -фазе в условиях старения подвергаются эвтектичному распаду с образованием α -Ti+TiCr₂ (TiFe); растворимость алюминия при фазовом превращении существенно не изменяется. Следовательно, более однородными по составу и структуре являются образцы сплава с наибольшим содержанием β -фазы, коррозионная стойкость которых в разбавленных кислотах выше за счет равномерного распределения легирующих элементов в

объеме этой фазы. Распад β -фазы при нагревании пластически деформированного ВТ22 в условиях старения приводит к нарушению однородности структуры и перераспределению легирующих элементов в объеме сплава за счет их сегрегации. Обогащение зернограницных областей продуктами распада β -фазы, в особенности ванадием (в меньшей степени железом), способствует снижению коррозионной стойкости образца, подвергнутого старению, в растворах кислот (рис. 6). Несколько меньшую устойчивость образцов в растворе HCl можно объяснить активирующим действием Cl⁻-ионов. Этот вывод согласуется с результатами анализа концентрации ионов в коррозионных растворах, в соответствии с которыми содержание ванадия, переходящего в раствор, выше, чем алюминия (рис. 3, а).

В щелочной среде происходит закономерное смещение $E_{кор}$ и $E_{п}$ образцов ВТ22 в область отрицательных потенциалов (рис. 7, а), при этом последовательность изменения активности образцов не совпадает с таковой для кислой среды. Исходный образец сплава с КЗ структурой и образец после холодной прокатки близки по своим вольтамперным характеристикам в растворе 0,1 М NaOH: $E_{кор} \approx -1,05$ В; область пассивного состояния для них находится в интервале отрицательных потенциалов $-0,8 \dots -0,4$ В; плотность анодного тока для КЗ образца в пассивном состоянии составляет $i_a = 4,5 \cdot 10^{-5}$ А/см², для холоднокатаного образца величина тока составляет $i_a = 5,5 \cdot 10^{-5}$ А/см². Потенциал пробоя поверхностного оксидного слоя находится в отрицательной области потенциалов и составляет $E_{п} = -0,3$ В, что нехарактерно для кислых и нейтральных сред. Катодный процесс для обоих образцов протекает сходным образом (рис. 7, а; кривые 1 и 2).

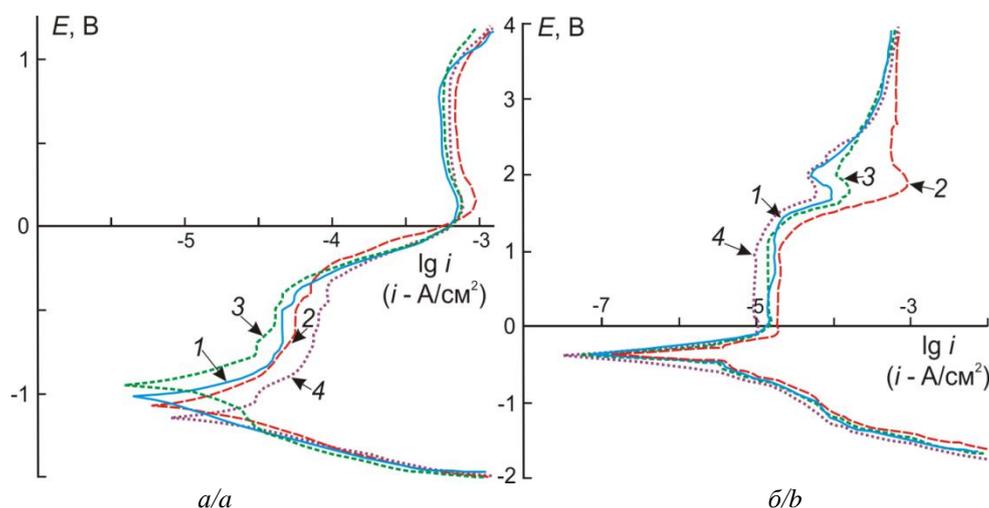


Рис. 7. Поляризационные кривые образцов ВТ22 в растворах (а) 0,1 М NaOH и (б) 3,5 % NaCl (естественная аэрация; х. с. э.; $w=5$ мВ/с): 1) исходный образец с крупнозернистой структурой; 2) образец после радиально-сдвиговой прокатки (850...750 °С) с дополнительной холодной прокаткой; 3) образец после радиально-сдвиговой прокатки (850...750 °С) и последующего старения при 550 °С в течение 6 ч; 4) образец после радиально-сдвиговой прокатки (850...750 °С)

Fig. 7. Polarization curves of VT22 samples in solutions (a) 0,1 M NaOH and (b) 3,5 % NaCl (natural aeration; Ag/AgCl/KCl; $w=5$ mV/s): 1) initial coarse-grained sample; 2) sample after radial shear rolling (850...750 °C) with additional cold rolling; 3) sample after radial shear rolling (850...750 °C) and subsequent aging at 550 °C for 6 hours; 4) sample after radial-shear rolling (850...750 °C)

Горячая прокатка в интервале температур 850...750 °C способствует понижению коррозионной стойкости образца VT22 в растворе щелочи: коррозионный потенциал принимает более отрицательное значение $E_{кор} = -1,15$ В; средняя величина плотности анодного тока пассивного образца составляет $7,9 \cdot 10^{-5}$ А/см², что в ~1,75 раз выше, чем для образца с КЗ структурой (рис. 7, а; кривая 4). Последующее старение горячекатаных образцов при 550 °C, напротив, повышает их устойчивость к окислению: коррозионный потенциал становится более положительным $E_{кор} = -0,95$ В; средняя величина плотности тока пассивации составляет $3,9 \cdot 10^{-5}$ А/см², что в ~1,2 раза меньше, чем соответствующее значение для исходного образца с КЗ структурой (рис. 7, а; кривая 3).

Изменение коррозионной стойкости исследуемых образцов VT22 в щелочной среде является следствием изменения структурной однородности образцов за счет термического и деформационного воздействия. Сравнительно меньшая коррозионная стойкость образца сплава с преобладанием β -фазы (рис. 7, а) связана с совокупным влиянием твердых растворов основных легирующих элементов Al, V и Mo в β -Ti. Оксиды и гидроксиды этих элементов обладают выраженными амфотерными свойствами, что обуславливает более интенсивное взаимодействие этих компонентов сплава с раствором при анодной поляризации в отличие от процессов в разбавленных растворах кислот (рис. 6). Для подтверждения экспериментально наблюдаемых различий поведения сплава в кислой и щелочной средах были рассчитаны зависимости равновесных концентраций (активностей) ионно-молекулярных форм Ti и легирующих элементов в слабощелочной среде (pH=11) в зависимости от потенциала (рис. 8). Отношение суммарного содержания соединений Al и V в системе к содержанию титана (базового компонента сплава) при расчетах упрощенно принято как 1:10.

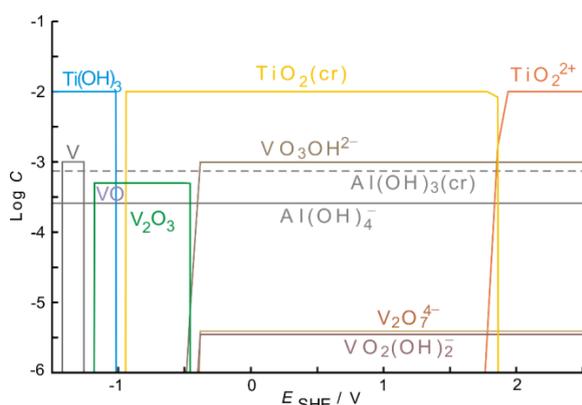


Рис. 8. Расчетные зависимости равновесных концентраций ионно-молекулярных форм титана, алюминия и ванадия от величины окислительно-восстановительного потенциала в щелочной среде (ст. в. э.; pH=11; 25 °C)

Fig. 8. Calculated dependences of the equilibrium concentrations of ionic-molecular species of titanium, aluminum and vanadium on the value of the redox potential in an alkaline medium (std h. e.; pH=11; 25 °C)

Из анализа полученной диаграммы (рис. 8) следует, что термодинамически устойчивым соединением в рассматриваемой системе в широком интервале потенциалов является TiO_2 . Как и в кислой среде (рис. 5), пленка оксида титана выполняет защитную функцию и обуславливает высокую коррозионную стойкость титана и его сплавов. Нерастворимые оксиды ванадия (и молибдена) устойчивы в области отрицательных потенциалов $E < -0,5$ В, при более положительных потенциалах эти элементы присутствуют в системе в виде растворенных ионных форм. При заданных условиях для алюминия характерно одновременное присутствие нерастворимой ($Al(OH)_3$) и растворимой ($Al(OH)_4^-$) форм (рис. 8), повышение концентрации щелочи (pH>12) приведёт к полному переходу гидроксида Al в растворимый гидроксокомплекс. Следовательно, при контакте с щелочной коррозионной средой из поверхностного оксидного слоя сплава будут избирательно удаляться (гидр)оксиды Al, V и Mo, обуславливая снижение защитной функции этого слоя. Особенностью образцов сплава с большей долей α -фазы является то, что в составе зёрен этой фазы содержится меньше V и других легирующих элементов вследствие их существенно меньшей растворимости в α -Ti. Вследствие распада β -фазы в условиях старения при 550 °C и сегрегации легирующих элементов формирующаяся на поверхности сплава оксидная пленка содержит меньше оксидов этих элементов и в сравнительно меньшей степени подвергается воздействию щелочной коррозионной среды.

Одними из распространенных естественных коррозионных сред, с которыми контактируют металлические изделия при эксплуатации, являются хлорид-содержащие растворы (морская вода, вода соляных озер, подземные воды, аэрозоли). В качестве коррозионной среды был использован 3,5%-й раствор NaCl. Из результатов электрохимических измерений следует (рис. 7, б), что область пассивного состояния исходного образца сплава VT22 с КЗ структурой приходится на интервал потенциалов 0...1,4 В (рис. 7, б; кривая 1). Холоднокатаный образец, по сравнению с исходным КЗ образцом, характеризуется более узким интервалом пассивного состояния 0...1,1 В (рис. 7, б; кривая 2). Величины коррозионного потенциала для всех образцов близки друг к другу и составляют $E_{кор} = -0,35$ В. Максимум анодного тока активного растворения для обоих образцов достигается при $E \approx 0,2$ В, плотность анодного тока для КЗ образца составляет $i_a \approx 7,4 \cdot 10^{-4}$ А/см², для холоднокатаного образца величина тока выше в ~1,3 раза и составляет $i_a \approx 9,8 \cdot 10^{-4}$ А/см². Более высокую скорость коррозии холоднокатаного образца можно объяснить высокой концентрацией структурных дефектов, образующихся в результате деформационного воздействия и способствующих повышению интенсивности коррозионного растрескивания в условиях анодной поляризации. Этот вывод также подтверждается наличием выраженного максимума анодного тока в области $E \approx 1,8$ В и последующей повторной пассивации образца при более высоких потенциалах (рис. 7, б; кривая 2). Эф-

факт пробоя пассивирующего слоя и повторной пассивации менее выражен для других образцов и связан с коррозионным растрескиванием поверхностного слоя образца с высокой концентрацией дефектов структуры. Пластически деформированный образец, состаренный при 550 °С, по своим коррозионным характеристикам аналогичен исходному КЗ образцу (рис. 7, б; кривая 3). Для него наблюдаются отличия в области высоких положительных потенциалов $E \approx 1,8$ В, свидетельствующие о возрастании анодного тока при коррозионном растрескивании вследствие более высокой степени дефектности структуры. Среди исследованных образцов наибольшей коррозионной стойкостью по отношению к 3,5%-му раствору NaCl обладает образец с высокой долей β -фазы, подвергнутый деформационной обработке в интервале температур 850...750 °С, для которого плотность анодного тока пассивации составляет $i_a \approx 1 \cdot 10^{-5}$ А/см² (рис. 7, б; кривая 4). Повышенная стойкость образца в данной коррозионной среде объясняется его более однородным фазовым составом и равномерным распределением легирующих элементов (V, Mo) как в объеме зерен, так и в поверхностных пассивирующих слоях.

Выводы

1. Образцы сплава VT6 с ультрамелкозернистой структурой, полученные с использованием всестороннего прессования в условиях понижения температуры в интервале 800...550 °С, проявляют меньшую коррозионную стойкость при свободной коррозии в сильноагрессивной кислой среде (5 М H₂SO₄) по сравнению с исходным промышленным сплавом с крупнозернистой структурой. Коррозионное разрушение поверхностного слоя ультрамелкозернистого образца проявляется в виде выраженных язв и питтинга, тогда как поверхность образца с крупнозернистой структурой разрушается относительно равномерно. Установлено, что в ходе коррозии ультрамелкозернистого образца соотношение V/Al в растворе выше, чем в сплаве, что свидетельствует об ускоренном разрушении ванадийсодержащих элементов структуры, образующихся за счет повышения структурно-фазовой

неоднородности в результате деформационно-термического воздействия на сплав. Особенности морфологии поверхности и скорость коррозионного разрушения образцов VT6 с ультрамелкозернистой структурой, наблюдаемые при свободной коррозии, подтверждены в электрохимическом эксперименте.

2. Влияние структурно-фазового состояния сплава VT22 на его коррозионную стойкость в растворах электролитов проявляется следующим образом:

- в растворах 0,1 М HCl и H₂SO₄ наиболее устойчивым к коррозионному разрушению является образец с наибольшим содержанием β -фазы, полученный при радиально-сдвиговой прокатке в интервале температур 850...750 °С; коррозионная стойкость снижается для образцов VT22 с дополнительной холодной прокаткой, состаренных при 550 °С, и исходных образцов с крупнозернистой структурой;
- в растворе 0,1 М NaOH наибольшей коррозионной стойкостью характеризуется образец VT22 с ультрамелкозернистой структурой, состаренный при 550 °С, наименьшей – горячекатаный образец;
- в 3,5%-м растворе NaCl наибольшей коррозионной стойкостью характеризуется образец VT22 с ультрамелкозернистой структурой после горячей прокатки, наименьшей – образец после холодной прокатки.

Экспериментально наблюдаемые различия коррозионной стойкости образцов VT22 с различной структурой в различных средах объяснены большей устойчивостью β -фазы в растворах кислот и NaCl и её меньшей устойчивостью в растворах щелочей; большую склонность к коррозии в 3,5%-м растворе NaCl проявляет ультрамелкозернистый образец после холодной прокатки вследствие большей концентрации структурных дефектов, способствующих усилению коррозионного растрескивания материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики прочности и материаловедения СО РАН в части формирования ультрамелкозернистой структуры в титановых сплавах, тема № FWRW-2021-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lütjering G., Williams J.C. Titanium. Engineering materials and processes. – Berlin: Springer, 2007. – 442 p.
2. Moiseyev V.N. Titanium alloys. Russian aircraft and aerospace applications. – New York: CRC Press, 2006. – 216 p.
3. Перспективы применения высокопрочного титанового сплава VT22 и его модификаций / А.Л. Яковлев, Н.А. Ночовная, С.В. Путьрский, В.А. Крохина // Титан. – 2018. – № 2. – С. 42–47.
4. Полькин И.С., Егорова Ю.Б., Давыденко Л.В. Легирование, фазовый состав и механические свойства титановых сплавов // Металловедение. Технология легких сплавов. – 2022. – № 2. – С. 4–13.
5. Effect of the structural and phase state on the deformation behavior and mechanical properties of the ultrafine-grained titanium alloy (Ti-Al-V-Mo) at temperatures in the range of 293–973 K / G.P. Grabovetskaya, I.P. Mishin, E.N. Stepanova, O.V. Zabudchenko, I.V. Ratochka // Materials Science and Engineering A. – 2021. – V. 800. – P. 140334.
6. Влияние отжига на структуру и механические свойства ультрамелкозернистого титанового сплава VT22 / И.В. Ратоцка, Е.В. Найденкин, О.Н. Лыкова, И.П. Мишин // Известия ВУЗов. Физика. – 2019. – Т. 62. – № 8. – С. 14–20.
7. Формирование структуры, фазового состава и свойств в высокопрочном титановом сплаве при изотермической и термомеханической обработке / А.Г. Илларионов, А.В. Корелин, А.А. Попов, С.М. Илларионова, О.А. Елкина // Физика металлов и материаловедение. – 2018. – Т. 119. – № 8. – С. 827–835.
8. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформированные. Марки. – М.: Издательство стандартов, 2011. – 4 с.
9. Influence of heat treatment and surface finishing on the corrosion behavior of additive manufactured Ti-6Al-4V / M. Li, D. Pedre, T. Poleske, H. Mozaffari-Jovein // Adv. Metallurg. Mater. Eng. – 2020. – V. 3. – № 1. – P. 81–94.
10. Томашов Н.Д. Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе. – М.: Металлургия, 1985. – 80 с.

11. Virtanen S., Milosev I. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions // *Acta Biomaterialia*. – 2008. – V. 4. – № 3. – P. 468–476.
12. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloys / C.G. Nava-Dino, C. Lopez-Melendez, R.G. Bautista-Margulis, M.A. Neri-Flores, J.G. Chacon-Nava, S.D. de la Torre, J.G. Gonzalez-Rodriguez, A. Martinez-Villafane // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2012. – V. 7. – № 3. – P. 2389–2402.
13. Corrosion and tensile behaviors of Ti-4Al-2V-1Mo-1Fe and Ti-6Al-4V titanium alloys / Y. Qiao, D. Xu, S. Wang, Y. Ma, J. Chen, Yu. Wang, H. Zhou // *Metals*. – 2019. – V. 9. – № 11. – P. 1213.
14. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V with different thermomechanical treatments and microstructures / M. Atapour, A. Pilchak, G.S. Frankel, J.C. Williams, M.H. Fathi, M. Shamanian // *Corrosion*. – 2010. – V. 66. – № 6. – P. 065004(1–9).
15. Tang J., Luo H.Y., Zhang Y.B. Enhancing the surface integrity and corrosion resistance of Ti-6Al-4V titanium alloy through cryogenic burnishing // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2017. – V. 8. – P. 2785–2793.
16. Fekry A.M., Tammam R.H. The influence of different anions on the corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy in simulated acid rainwater // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V. 53. – № 8. – P. 2911–2916.
17. Atapour M., Fathi M.H., Shamanian M. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy weldment in hydrochloric acid // *Materials and Corrosion*. – 2010. – V. 63. – № 2. – P. 134–139.
18. Abdulmageed M.H., Ibrahim S.I. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy in different media // *Al-Khwarizmi Engineering Journal*. – 2010. – V. 6. – № 3. – P. 77–84.
19. Ramiresand I., Guastaldi A.C. Electrochemical study of the corrosion of Ti-Pd and Ti-6Al-4V electrodes in sodium chloride solutions // *Biomechanica*. – 2001. – V. 9. – № 1. – P. 61–65.
20. Corrosion behavior of additive manufactured Ti-6Al-4V in sulfamic acid cleaning solution / W. Qiu, Y. Wei, A. Chen, H. Deng, L. Zhou, H. Zuo, L. Chen, Z. Xia, H. Wang, J. Tang // *The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique*. – New J. Chem. – 2021. – V. 45. – P. 2967–2973.
21. Qian C., Xu H., Zhong Q. The influence of process parameters on corrosion behavior of Ti6Al4V alloy processed by selective laser melting / *Journal of Laser Applications*. – 2020. – V. 32. – P. 032010(1–13).
22. Corrosion behaviour of electron beam melted Ti6Al4V: effects of microstructural variation / V. Dehnavi, J.D. Henderson, C. Dharmendra, B.S. Amirkhiz, D.W. Shoesmith, J.J. Noel, M. Mohammadi // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2020. – V. 167. – P. 131505(1–10).
23. Corrosion behavior of additively manufactured Ti-6Al-4V parts and the effect of post annealing / A.H. Etefagh, C. Zeng, Sh. Guo, J. Raush // *Additive Manufacturing*. – 2019. – V. 28. – P. 252–258.
24. Microstructure and electrochemical corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy in simulated artificial saliva / J. Ju, J. Li, M. Jiang, M. Li, L. Yang, K. Wang, C. Yang, M. Kang, J. Wang // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2021. – V. 31. – № 1. – P. 167–177.
25. Barril S., Mischler S., Landolt D. Electrochemical effects on the fretting corrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9 % sodium chloride solution // *Wear*. – 2005. – V. 259. – P. 282–291.
26. Microstructure and corrosion properties of Ti-6Al-4V alloy by ultrasonic shot peening / C. Zhang, W. Song, F. Li, Xu Zhao, Ya. Wang, G. Xiao // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. – V. 10. – P. 9167–9178.
27. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V titanium alloy / S. Jelliti, C. Richard, D. Retraint, T. Roland, M. Chemkhi, C. Demangel // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V. 224. – P. 82–87.
28. Study on corrosion behavior of ultrafine-grained Ti-6Al-7Nb fabricated by equal channel angular pressing / Z. Yu, Yu. Dong, X. Li, J. Niu, I. Alexandrov, H. Chang // *Metals*. – 2020. – V. 10. – № 10. – P. 950–950-11.
29. Черняева Е.Ю., Семенова И.П. Влияние деформации и термообработки на коррозионное поведение двухфазных титановых сплавов // *Машиностроение*. – 2011. – Т. 15. – № 1 (41). – С. 105–108.
30. Felmy A., Girvin D., Jenne E. MINTEQ: a computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. – Washington: US Environmental Protection Agency, 1984. – 98 p.
31. Особенности электрохимического поведения алюминия с ультрамелкозернистой структурой / А.В. Коршунов, Е.В. Найденкин, П.В. Абрамова, И.А. Шулепов // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 37–41.
32. Лучинский Г.П. Химия титана. – М.: Изд-во «Химия», 1971. – 471 с.

Поступила: 13.03.2023 г.

Прошла рецензирование: 23.03.2023 г.

Информация об авторах

Абрамова П.В., кандидат химических наук, доцент отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Найденкин Е.В., доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физического материаловедения Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск.

Раточка И.В., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физического материаловедения Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск.

Мишин И.П., кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории физического материаловедения Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск.

Ковалева С.В., доктор химических наук, профессор кафедры химии и методики обучения химии биолого-химического факультета Томского государственного педагогического университета.

Коршунов А.В., доктор химических наук, профессор кафедры строительного материаловедения Московского государственного строительного университета.

UDC 546.82:539.374.2/6:544.653:620.193.4

INFLUENCE OF THE DEFORMATION AND HEAT TREATMENT OF (α + β)-TITANIUM ALLOYS VT6 AND VT22 ON THEIR CORROSION RESISTANCE

Polina V. Abramova¹,
bozhkopv@tpu.ru

Evgeny V. Naydenkin²,
nev@ispms.ru

Ilya V. Ratochka²,
ivr@ispms.ru

Ivan P. Mishin²,
mishinv1@yandex.ru

Svetlana V. Kovaleva³,
svetkovaleva@rambler.ru

Andrey V. Korshunov⁴,
korshunovav@mgsu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
2/4, Akademicheskiiy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

³ Tomsk State Pedagogical University,
60, Kievskaya street, Tomsk, 634061, Russia.

⁴ Moscow State University of Civil Engineering,
26, Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russia.

Relevance. Titanium and its alloys are the most durable and corrosion-resistant metal materials that makes them widely used in mechanical engineering, aircraft and machinery, chemical apparatus construction, medicine. The use of such construction materials with increased resistance in aggressive environments makes it possible to increase the efficiency of technologies for processing natural raw materials (high-pressure reactors, centrifuges, separators, high-speed pumps, heat exchangers, communications), the production of chlorine and alkalis (evaporators, electrolysis equipment), organic synthesis (equipment for the production of halogen derivatives), the production of nitric acid, ammonia and nitrogen fertilizers. The combination of mechanical and thermal treatment of alloys, including the use of severe plastic deformation, allows modifying their structure and obtaining materials with improved physical and mechanical characteristics.

Purpose: to determine the effect of various modes of the deformation and heat treatment of titanium alloys VT6 and VT22 on their corrosion resistance in aqueous solutions of acids, alkalis and salts.

Objects: samples of VT6 and VT22 alloys with different structures, aqueous solutions of acids, alkalis and salts.

Methods: DC voltammetry, gravimetry under conditions of free corrosion, optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, atomic emission spectroscopy.

Results. Under conditions of severe plastic deformation, samples of titanium alloys VT6 (triaxial pressing in the temperature range from 550 to 800 °C) and VT22 (radial shear rolling in the temperature range from 750 to 850 °C, additional cold rolling of hot-rolled samples, aging at 550 °C for 3...6 hours) with ultrafine-grained structure have been produced. It was found that VT6 alloy with ultrafine-grained structure has less corrosion resistance under conditions of free corrosion in solutions of sulfuric acid of a high concentration (5 M), as well as in 3,5 % NaCl solution at anodic polarization compared to the initial alloy with coarse-grained structure. The main types of corrosion damage to the surface of the ultrafine-grained samples were ulcers and pitting, whereas for samples with a coarse-grained structure, continuous corrosion was characteristic. The increase in the rate of corrosion and morphological features of the destruction of the surface are explained by structural-phase heterogeneity and segregation of alloying elements as a result of the deformation and thermal effects. The corrosion resistance of VT22 samples with an ultrafine-grained structure correlates with the content of the β -phase and with the features of the interphase distribution of alloying elements resulting from the polymorphic transformation of α -Ti \rightleftharpoons β -Ti under conditions of the deformation and heat treatment. It is shown that VT22 samples after hot rolling are the most stable in acid solutions (0,1 M HCl, H₂SO₄) and the least stable in alkali solution (0,1 M NaOH) compared to samples treated under other regimes. In a 3,5 % NaCl solution, the ultrafine-grained sample VT22 showed the least resistance after additional cold rolling due to a large concentration of structural defects that contribute to increased corrosion cracking of the material. The interpretation of the experimental results was carried out using theoretical calculations of the equilibrium composition of corrosion products formed in the multicomponent systems under study.

Key words:

Titanium alloys, severe plastic deformation, heat treatment, α - and β -phases, corrosion resistance, aqueous solutions of acids, alkalis and salts.

The research was carried out within the State Task of the Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS in regards to formation of ultrafine-grained structure in titanium alloys, topic no. FWRW-2021-0004.

REFERENCES

- Lütjering G., Williams J.C. *Titanium. Engineering materials and processes*. Berlin, Springer Publ., 2007. 442 p.
- Moiseyev V.N. *Titanium alloys. Russian aircraft and aerospace applications*. New York, CRC Press Publ., 2006. 216 p.
- Yakovlev A.L., Nochovnaya N.A., Putyrskij S.V., Krohina V.A. Prospects for application of high-strength titanium alloy VT22 and its modifications. *Titanium*, 2018, no. 2, pp. 42–47. In Rus.
- Polkin I.S., Egorova Yu.B., Davydenko L.V. Alloying, phase composition and mechanical properties of titanium alloys. *Metalurgy. Technology of light alloys*, 2022, no. 2, pp. 4–13. In Rus.

5. Grabovetskaya G.P., Mishin I.P., Stepanova E.N., Zabudchenko O.V., Ratochka I.V. Effect of the structural and phase state on the deformation behavior and mechanical properties of the ultrafine-grained titanium alloy (Ti-Al-V-Mo) at temperatures in the range of 293–973 K. *Materials Science and Engineering A*, 2021, vol. 800, pp. 140334.
6. Ratochka I.V., Najdenkin E.V., Lykova O.N., Mishin I.P. Influence of annealing on the structure and mechanical properties of ultrafine-grained titanium alloy VT22. *Bulletin of Higher Education Institutions. Physics*, 2019, vol. 62, no. 8, pp. 14–20. In Rus.
7. Illarionov A.G., Korelin A.V., Popov A.A., Illarionova S.M., Elkina O.A. Formation of structure, phase composition and properties in high-strength titanium alloy during isothermal and thermomechanical treatment. *Physics of Metals and Metal Science*, 2018, vol. 119, no. 8, pp. 827–835. In Rus.
8. GOST 19807-91. *Titan i splayvy titanovye deformirovannye. Marki* [State Standard 19807-91. Wrought titanium and titanium alloys. Grades], Moscow, Standards Publ., 2011. 4 p.
9. Li Mo, Pede D., Poleske T., Mozaffari-Jovein H. Influence of heat treatment and surface finishing on the corrosion behavior of additive manufactured Ti-6Al-4V. *Adv Metallurg Mater Eng*, 2020, vol. 3, no. 1, pp. 81–94.
10. Tomashov N.D. *Titan i korrozionnostoykie splayvy na ego osnove* [Titanium and titanium-based corrosion-resistant alloys]. Moscow, Metallurgy Publ., 1985. 80 p.
11. Virtanen S., Milosev I. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. *Acta Biomaterialia*, 2008, vol. 4, no. 3, pp. 468–476.
12. Nava-Dino C.G., Lopez-Melendez C., Bautista-Margulis R.G., Neri-Flores M.A., Chacon-Nava J.G., de la Torre S.D., Gonzalez-Rodriguez J.G., Martinez-Villafane A. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloys. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, vol. 7, no. 3, pp. 2389–2402.
13. Qiao Y., Xu D., Wang S., Ma Y., Chen J., Wang Yu., Zhou H. Corrosion and tensile behaviors of Ti-4Al-2V-1Mo-1Fe and Ti-6Al-4V titanium alloys. *Metals*, 2019, vol. 9, no. 11, pp. 1213.
14. Atapour M., Pilchak A., Frankel G.S., Williams J.C., Fathi M.H., Shamanian M. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V with different thermomechanical treatments and microstructures. *Corrosion*, 2010, vol. 66, no. 6, pp. 065004(1–9).
15. Tang J., Luo H.Y., Zhang Y.B. Enhancing the surface integrity and corrosion resistance of Ti-6Al-4V titanium alloy through cryogenic burnishing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, vol. 8, pp. 2785–2793.
16. Fekry A.M., Tammam R.H. The influence of different anions on the corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy in simulated acid rainwater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, vol. 53, no. 8, pp. 2911–2916.
17. Atapour M., Fathi M.H., Shamanian M. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy weldment in hydrochloric acid. *Materials and Corrosion*, 2010, vol. 63, no. 2, pp. 134–139.
18. Abdulmageed M.H., Ibrahim S.I. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy in different media. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 2010, vol. 6, no. 3, pp. 77–84.
19. Ramiresand I., Guastaldi A.C. Electrochemical study of the corrosion of Ti-Pd and Ti-6Al-4V electrodes in sodium chloride solutions. *Biomechanica*, 2001, vol. 9, no. 1, pp. 61–65.
20. Qiu W., Wei Y., Chen A., Deng H., Zhou L., Zuo H., Chen L., Xia Z., Wang H., Tang J. corrosion behavior of additive manufactured Ti-6Al-4V in sulfamic acid cleaning solution. *The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique. New J. Chem*, 2021, vol. 45, pp. 2967–2973.
21. Qian C., Xu H., Zhong Q. The influence of process parameters on corrosion behavior of Ti6Al4V alloy processed by selective laser melting. *Journal of Laser Applications*, 2020, vol. 32, pp. 032010(1–13).
22. Dehnavi V., Henderson J.D., Dharmendra C., Amirkhiz B.S., Shoesmith D.W., Noel J.J., Mohammadi M. Corrosion behaviour of electron beam melted Ti6Al4V: effects of microstructural variation. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, vol. 167, pp. 131505(1–10).
23. Etefagh A.H., Zeng C., Guo Sh., Raush J. Corrosion behavior of additively manufactured Ti-6Al-4V parts and the effect of post annealing. *Additive Manufacturing*, 2019, vol. 28, pp. 252–258.
24. Ju J., Li J., Jiang M., Li M., Yang L., Wang K., Yang C., Kang M., Wang J. Microstructure and electrochemical corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy in simulated artificial saliva. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2021, vol. 31, no. 1, pp. 167–177.
25. Barril S., Mischler S., Landolt D. Electrochemical effects on the fretting corrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9 % sodium chloride solution. *Wear*, 2005, vol. 259, pp. 282–291.
26. Zhang C., Song W., Li F., Zhao Xu, Wang Ya., Xiao G. Microstructure and corrosion properties of Ti-6Al-4V alloy by ultrasonic shot peening. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2015, vol. 10, pp. 9167–9178.
27. Jelliti S., Richard C., Retraint D., Roland T., Chemkhi M., Demangel C. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 224, pp. 82–87.
28. Yu Z., Dong Yu., Li X., Niu J., Alexandrov I., Chang H. Study on corrosion behavior of ultrafine-grained Ti-6Al-7Nb fabricated by equal channel angular pressing. *Metals*, 2020, vol. 10, no. 10, pp. 950(1–11).
29. Chernyaeva E.Yu., Semenova I.P. Effect of deformation and heat treatment on the corrosion behavior of two-phase titanium alloys. *Mechanical Engineering*, 2011, vol. 15, no. 1 (41), pp. 105–108.
30. Felmy A., Girvin D., Jenne E. *MINTEQA: a computer program for calculating aqueous geochemical equilibria*. Washington, US Environmental Protection Agency Publ., 1984. 98 p.
31. Korshunov A.V., Naydenkin E.V., Abramova P.V., Shulepov I.A. Peculiarities of the electrochemical behavior of aluminum with ultrafine grain structure. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 3, pp. 37–41. In Rus.
32. Luchinskiy G.P. *Khimiya titana* [Titanium chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 471 p.

Received: 13 March 2023

Reviewed: 23 March 2023.

Information about the authors

Polina V. Abramova, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Evgeny V. Naydenkin, Dr. Sc., head of the laboratory, Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Tomsk.

Ilya V. Ratochka, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Tomsk.

Ivan P. Mishin, Cand. Sc., researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Tomsk.

Svetlana V. Kovaleva, Dr. Sc., professor, Tomsk State Pedagogical University.

Andrey V. Korshunov, Dr. Sc., professor, Moscow State University of Civil Engineering.