

УДК 665.018.2/8-52

Вплив зносостійких покриттів на корозійну стійкість титану ВТ 1 в сірчаній кислоті

П.І. Мельник, Р. М. Федорак, Р.І. Запужляк
Прикарпатський університет, Івано-Франківськ, Україна

В роботі приведені результати досліджень корозійної стійкості в критичних для титану розчинах сірчаної кислоти після його дифузійного залізнення і цементації в різних режимах насичення.

Стаття постуила в редакцію 5.12.1999; прийнята до публікації 20.12.1999

Покриття з карбідів та інтерметалідів значно підвищує зносостійкість, гідроабразивну та кавітаційну стійкість металів і сплавів [2, 7], однак в ряді випадків не впливає, або й знижує їх корозійну стійкість в агресивних середовищах. Зразки із сплаву ВТ 1 піддавались дифузійному залізненню та цементації в режимі ізотермічної витримки при 1100 °С та термоциклюванні в інтервалі температур 850–950 °С, який охоплює температуру поліморфного перетворення титану (882 °С), на протязі 5-ти годинної витримки. Глибина проникнення заліза складала 540 і 700 мкм після залізнення, а вуглецю після цементації – 180 і 700 мкм в ізотермічному режимі насичення та термоциклюванні відповідно. За мікроструктурою покриття, одержані в різних режимах насичення, відрізнялись відсутністю перехідної зони і грубозернистістю при ізотермічній витримці та дрібнозернистістю і значно плавнішою перехідною зоною при термоциклюванні [3].

Випробування на корозійну стійкість проводились за методикою [4] в 40 і 75 %-них розчинах сірчаної кислоти, як найбільш агресивних для титанових сплавів [8]. Мета випробування – дослідження процесу

корозії твердих покриттів в розчині H₂SO₄ вищевказаних критичних для титану концентрацій.

При випробуванні зразки зважувалися через певний час (40, 120, 250 і 400 годин) з точністю до 1 мг і рахувалась втрата маси на одиницю поверхні зразка внаслідок корозії. На рис.1 приведені графіки залежності цієї величини від часу для цементованого і залізненого титану ВТ 1 при різних режимах хіміко-термічної обробки (ХТО). На рис. 2 приведена корозійна стійкість титану в 40 і 75 %-ному розчинах сірчаної кислоти. Швидкість проникнення корозії (мм/рік) знаходилась за формулою [5]:

$$П = 8,766 (K/\rho),$$

де K – втрата маси, г/(мм² · год), ρ – густина металу, який зазнає впливу корозії, 8,766 – перевідний коефіцієнт.

В таблиці 1 приведені значення K і П для дифузійно насичених зразків титану в 40 і 75 %-них розчинах сірчаної кислоти.

З рис.1, 2 і таблиці 1 видно, що покращення корозійної стійкості зразків в 40 і 75 %-них розчинах H₂SO₄ характерно лише для цементації (в 51 і 26 разів при термоциклюванні та ізотермічному насиченні відповідно). Корозія твердих покриттів на титані в 75 %-ному розчині

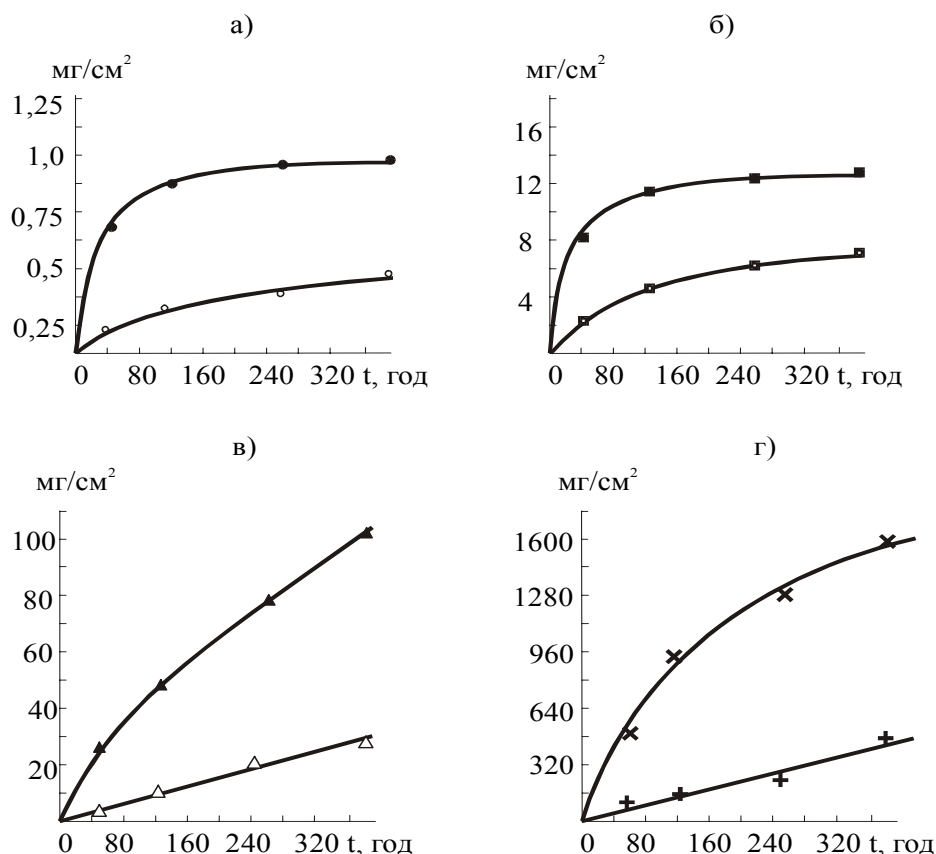


Рис. 1. Корозійна стійкість дифузійно насиченого титану VT1 в 40 (а, б) і 75 %-ному (б, г) водному розчині H₂SO₄: а, б – цементований титан; в, г – залізнений титан. ●, ■, ▲, × — ізотермічне насичення (1100°C); ○, □, Δ, + — режим термоциклювання (850 – 950°C).

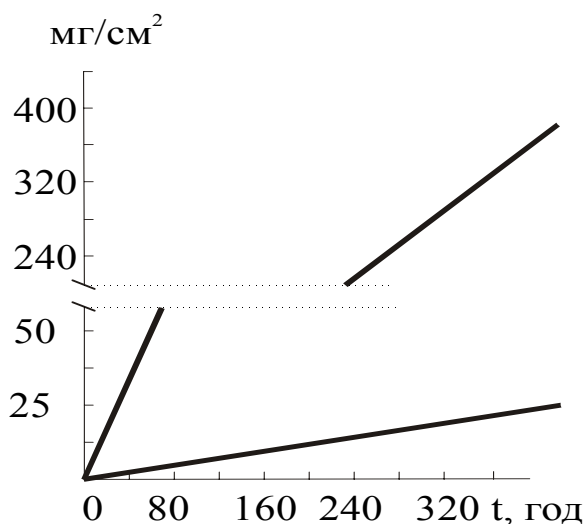


Рис. 2. Корозійна стійкість титану в 40 (1) і 75 %-ному (2) водному розчині H₂SO₄.

зростає приблизно однаково для цих покриттів, в порівнянні з 40 %-ним (майже в

15 разів). Залізнення титану не приводить до покращення його корозійної стійкості в сірчаній кислоті, а навпаки дещо погіршує (при термоциклюванні та ізотермічному насиченні в 1,2 і 4,3 рази відповідно).

З вищесказаного можна відмітити той факт, що режим термоциклювання зменшує корозійну втрату маси покриття в порівнянні з ізотермічним насиченням (при цементації і залізненні в 1,96 та 3,58 рази відповідно). Це, очевидно, пов'язано з тим, що сірчана кислота інтенсивніше взаємодіє з покриттям на основі хімічних сполук, які утворюються при ізотермічному насиченні, ніж з покриттями на основі твердих розчинів, створених при термоциклічній обробці (ТЦО). Інтенсивна корозія залізневих покриттів зумовлена наявністю в них значної кількості заліза, яке активніше взаємодіє з сірчаною кислотою, ніж титан. При цьому утворюється пориста структура, яка сприяє подальшому розвитку корозії,

Таблиця 1.

Корозійна стійкість цементованого і залізного титану ВТ1 в розчинах сірчаної кислоти

№ зразка	Попередня ХТО			К, мг/(см ² ·год)		П, мм/рік	
	Режим насичення	Вид	Температура, °С	Розчин Н ₂ SO ₄ , %			
				40	75	40	75
1	Без покриття	—	—	0,063	0,945	1,223	18,33
2	Термоциклівання	Цементация	850–950	0,0011	0,017	0,022	0,330
3	Ізотермічне насичення		1100	0,0024	0,036	0,047	0,705
4	Термоциклівання	Залізнення	850–950	0,075	1,125	1,461	21,92
5	Ізотермічне насичення		1100	0,269	4,035	5,24	78,6

Таблиця 2

Значення коефіцієнтів ϵ і c р-ння (1) для дифузійно насичених зразків при їх корозії в розчинах сірчаної кислоти.

№ зразка	Попередня ХТО			ϵ		c	
	Режим насичення	Вид	Температура, °С	Розчин Н ₂ SO ₄ , %			
				40	75	40	75
1	Без покриття	—	—	0	0	$6,25 \cdot 10^{-2}$	0,94
2	Термоциклівання	Цементация	850–950	2	1	$5,56 \cdot 10^{-5}$	0,0704
3	Ізотермічне насичення		1100	5	4	$6,311 \cdot 10^{-4}$	139,44
4	Термоциклівання	Залізнення	850–950	0	0	0,075	1,1
5	Ізотермічне насичення		1100	0,5	0,5	1,633	102,88

що в свою чергу спричиняє розколювання та відшарування покриття.

Привертає увагу і той факт, що корозія залізних зразків титану в режимі ТЦО відбувається за лінійним законом, як і у випадку вихідного титану ВТ 1 (рис. 1 в, г і 2), а корозія цементованих при обидвох режимах ХТО і залізних зразків при ізотермічному дифузійному насиченні протікає за лінійним законом.

Згідно [6] при взаємодії хімічної сполуки, або металу з кислотою на межі контакту покриття–розчин кислоти утворюються досить сильні електричні місцеві поля, які проходять через приповерхневий адсорбційний шар. Ці поля

достатньо великі, щоб вплинути на переміщення електронів та іонів при подальшій корозії. При цьому процесі можливе утворення на поверхні розділу тонких плівок, які будуть перешкоджати інтенсифікації корозії. При досягненні певної товщини захисних плівок вплив електричного поля зменшується і сила, яка необхідна для переміщення, забезпечується концентрацією градієнту дефекту, який контролює швидкість росту корозійної плівки.

Якщо вона стійка і щільна, корозія протікатиме за законом (1) [6]:

$$\frac{dx}{dt} = c x^{-\epsilon} \quad (1)$$

де c і ϵ – константи.

Якщо плівка нестійка, пориста або стійка, але складається з багатократних нашарувань, то корозія відбудуватиметься за степеневим законом.

Параметр ϵ в (1) приймає значення 0, 1, 2, 3 Позитивні значення ϵ свідчать про утворення захисних плівок. В таблиці 2 приведені значення c і ϵ , які були визначені для хіміко-термічно оброблених зразків титану при дослідженні їх на корозійну

стійкість.

Теоретичні та експериментальні дані ϵ і c розбігаються не більше 12 % в загальному випадку.

Отже, з таблиці 2 видно, що попередня термоциклічна обробка має істотний вплив на кінетику протікання корозії твердих дифузійних покриттів на титані в розчині H_2SO_4 .

- [1] А.Н. Минкевич. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Машиностроение*, М., 400 с (1965).
- [2] Г.В. Самсонов, А.П. Эпик. *Покрyтия из тугоплавких соединений. Металлургия*, М., 108 с (1964).
- [3] Р.М. Федорак. Дифузійне залізніння та цементация титану // *Металознавство та обробка металів*, 4, сс.52–54 (1998).
- [4] Г.М. Шеленков, В.Е. Блащук, Р.К. Мелехов, О.Н. Романов, С.Т. Вовк. *Изготовление и эксплуатация оборудования из титана. Техніка*, Киев, 120 с (1984).
- [5] П.И. Мельник. *Технология диффузионных покрытий. Техніка*, Киев, 151с (1978).
- [6] Е. Эйткин. Поведение интерметаллических соединений при коррозии // *Интерметаллические соединения. Сб. научн. трудов. под ред. И.И.Корнилова, Металлургия*, Москва, сс. 366–402 (1970).
- [7] Р.М. Федорак, М.В. Волинський. Зносостійкість дифузійно насиченого титану ВТ 1 залізом і вуглецем // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. Хімія*, 2, сс. 113-125 (1999).
- [8] М.Н. Фокин, Ю.С. Рускол, А.В. Мосолов. *Титан и его сплавы в химической промышленности, Химия*, Ленинград, 200 с (1978).

Influencing of attrition-resistant coats on resistance against corrosion of titanium in sulfuric acid

P.I. Melnyk, R.M.Fedorak, R.I. Zapukhlyak

In work the results of researches of resistance against corrosion in critical for titanium solutions of sulphuric acid after it saturation of diffusion by iron and carbon in various modes of processing are given.