

Е. Ю. Черняева, И. П. Семенова

## ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДВУХФАЗНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Исследовалось коррозионное поведение двухфазных титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с ультрамелкозернистой структурой, а также старенного и отожженного в сравнении с крупнозернистой. Установлено, что коррозионная стойкость термообработанных и УМЗ материалов в активных средах значительно ниже, чем для тех же материалов в крупнозернистом состоянии. *Ультрамелкозернистые материалы, титановый сплав ВТ6; коррозионное поведение; скорость коррозии*

### ВВЕДЕНИЕ

Ультрамелкозернистые (УМЗ) наноструктурные материалы представляют новый класс материалов с новыми свойствами и рассматриваются как перспективные конструкционные материалы следующего поколения для новых перспективных применений в медицине и технике. УМЗ материалы получены методом равноканального углового прессования в результате деформации простого сдвига, позволяющего формировать УМЗ структуру в объемных заготовках без изменения их геометрических размеров [1]. Полученные материалы характеризуются не только наличием ультрамелкозернистого зерна (0,1–0,6 мкм), но и специфической дефектной структурой, связанной с присутствием высокой плотности зернограницных дислокаций и вызванных ими искажений кристаллической решетки.

Исследование коррозионного поведения УМЗ материалов показало, что в активирующих средах (например, хлорид натрия, соляная кислота) в ряде случаев наблюдается повышение коррозионной активности [2]. Авторы работы [3], при изучении электрохимического поведения наноструктурного и крупнокристаллического титана ВТ1-0 в 1% растворе HCl выявили, что наноструктурный титан с естественно сформированной пассивной пленкой обладает достаточно высокой коррозионной стойкостью и деформация до 2,5% слабо влияет на коррозионную стойкость, несколько снижая ее у наноструктурного титана.

Как известно, одним из традиционных способов упрочнения титановых сплавов является термическая обработка, проводимая в определенной последовательности: закалки, старения или отжига, которая также значительно влияет

на структуру и, следовательно, на коррозионное поведение. В ходе термической обработки также происходит повышение прочностных характеристик сплавов, а также при термической обработке изменяются величины зерен, число дефектов кристаллической решетки, обеспечивается более равномерное распределение включений в зернах, снимаются остаточные напряжения, а вследствие этого повышается усталостная прочность и пластичность.

Однако коррозионное поведение УМЗ наноструктурных и термообработанных материалов изучено недостаточно.

Данная работа посвящена изучению коррозионного поведения титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с УМЗ структурой, а также ВТ6 в старенном и отожженном состояниях по сравнению с КЗ структурой в 1М HCl.

### 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования были выбраны титановые сплавы ВТ6 и ВТ6 ELI с КЗ и УМЗ структурами, а также ВТ6 в старенном и отожженном состояниях. Величина зерна сплавов в исходном состоянии равна 5 мкм (для ВТ6) и 10 мкм (для ВТ6 ELI), а после термообработки 10 мкм (для старенного) и 6 мкм (для отожженного). УМЗ структура получена с помощью интенсивной пластической деформации с величиной зерна сплавов равной 0,6 мкм.

Сравнительную оценку коррозионной стойкости сплавов осуществляли с помощью ЭВМ, используя автоматизированный электрохимический комплекс, позволяющий осуществлять программно заданный режим поляризации, при скорости развертки потенциала 1 мВ/сек. Образцы изготавливались в виде цилиндра. Рабочей поверхностью служила торцевая часть цилиндра диаметром 3 мм, боковые грани изолировались тефлоном. Перед каждым опытом поверхность электродов зачищалась наждачной

бумагой с убывающей степенью зернистости, промывалась спиртом и поляризовалась при заданном потенциале заданное время. Ввиду большого сродства к кислороду для выявления влияния структуры материала коррозионной активной средой была выбрана 1М НСl.

Определение коррозионной стойкости сплавов проводилось путем снятия анодных и катодных потенциодинамических кривых в 1М НСl. Кривые снимали от бестокового потенциала в анодную и катодную сторону до резкого подъема тока. Плотность анодного тока рассчитана на рабочую поверхность электродов. Потенциалы сняты относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитаны на н.в.э.

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительные данные влияния деформации и термообработки сплавов ВТ6 и ВТ6 ЕL1 на коррозионное поведение можно получить по значениям потенциалов без тока (таблица). Следует отметить, что вследствие неоднородности поверхности сплавов их потенциал без тока можно рассматривать только как усредненный по площади контакта. Постоянно изменяется характер распределения локальных потенциалов без тока по поверхности контакта и значение потенциала без тока.

### Влияние деформации и термообработки на скорости коррозии титановых сплавов в 1М НСl

Сплав	Потенциалы без тока, Е, В	Потенциалы коррозии, Е, В	Плотность токов коррозии, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
ВТ6			
КЗ	0,371	-0,418	1,12
УМЗ	0,5	-0,526	2,4
Отожженный	0,09	-0,375	0,79
Старенный	0,541	-0,535	0,25
ВТ6 ЕL1			
КЗ	0,542	-0,353	5,5
УМЗ	0,602	-0,448	10,5

Как видно из таблицы, потенциалы без тока для УМЗ сплавов ВТ6 и ВТ6 ЕL1 в 1М НСl смещены в область более положительных значений, что, возможно, связано с тем, что полученная УМЗ структура титановых сплавов обладает высокой плотностью дислокаций, высокоугловыми изменениями разориентировки границ зерен, накоплением внутренних напряжений и способствует образованию более прочных поверхностных оксидов.

Интересная картина наблюдается при сравнении значений потенциалов без тока для сплава ВТ6 после термообработки. Потенциал без тока старенного образца смещается в сторону более положительных значений, а потенциал без тока для отожженного образца в сторону более отрицательных значений. Такая зависимость влияния термообработки на потенциалы без тока, возможно, связана с тем, что в ходе термической обработки обеспечивается более равномерное распределение включений в зернах и снимаются остаточные напряжения дислокаций.

Таким образом, деформации и термообработка оказывают существенное влияние на значения потенциалов без тока. С изменением структуры сплава происходит их облагораживание вследствие большей стойкости поверхностных оксидов. Разблагораживание потенциала наблюдается только для титанового сплава ВТ6 в отожженном состоянии.

Величины потенциалов без тока носят только ориентировочный характер, так как в ряде случаев повышение скорости коррозии металла при деформации не соответствует смещению его стационарного потенциала [4].

Общую картину по коррозионному поведению можно выявить, сопоставляя потенциодинамические поляризационные кривые в 1М НСl для двух титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ЕL1 с КЗ и УМЗ структурами, а также ВТ6 в отожженном и старенном состояниях.

На рис. 1 и рис. 2 представлены потенциодинамические поляризационные кривые титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ЕL1 с КЗ и УМЗ структурами.

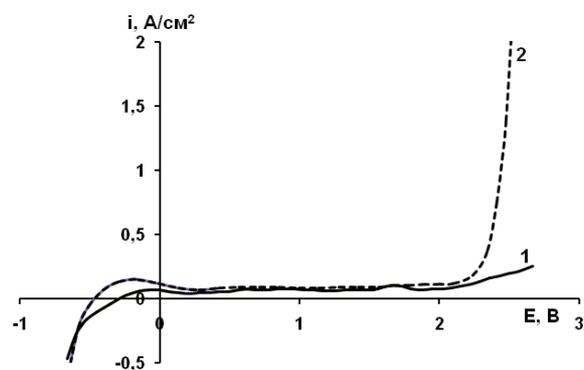
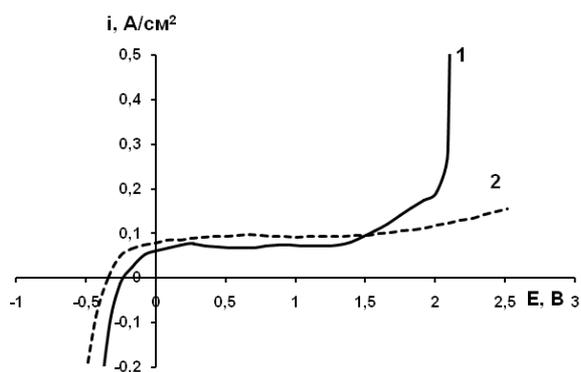


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые титанового сплава ВТ6 с КЗ (1) и УМЗ (2) структурами в 1М НСl

Как видно из рис. 1, характер потенциодинамических кривых при переходе из катодной

области в анодную вплоть до потенциала 2,1 В во многом идентичен. Особенность анодной поляризации сплава ВТ6 с УМЗ структурой заключается в том, что при потенциале 2,1 В наблюдается резкий подъем плотности поляризующего тока по сравнению с КЗ структурой.

Поляризационные кривые титанового сплава ВТ6 ЕЛ1 (рис. 2), характеризуются полным совпадением хода поляризационных кривых до потенциала 1,3 В и резким подъемом плотности тока для ВТ6 ЕЛ1 с КЗ структурой.

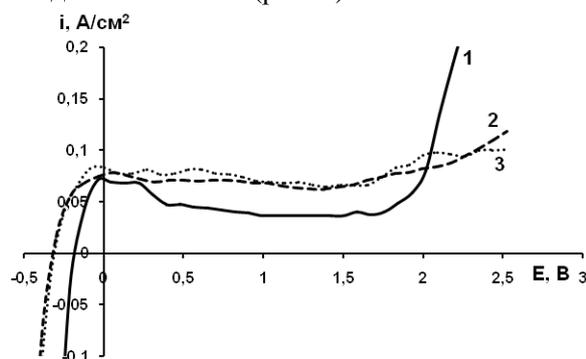


**Рис. 2.** Потенциодинамические поляризационные кривые титанового сплава ВТ6 ЕЛ1 с КЗ (1) и УМЗ (2) структурами в 1М НС1

Резкий подъем плотности поляризующего тока, возможно, связан с разрядом воды на окисленной поверхности титановых сплавов с выделением кислорода. Сравнение анодного поведения сплавов ВТ6 и ВТ6 ЕЛ1 в тех же условиях свидетельствует о том, что сплав ВТ6 с УМЗ структурой более электрохимически активен по сравнению со сплавом ВТ6 ЕЛ1 особенно с УМЗ структурой.

Данное обстоятельство, возможно, связано с различием структур. В ходе РКУ прессования титанового сплава ВТ6 происходят качественные изменения в характере распределения фаз по сравнению с исходным состоянием: переход матричной β-фазы в отдельные локализованные области, ее распад с выделением очень дисперсной вторичной α-фазы, которая и способствует адсорбции ионов хлора на металле, что и приводит к активации поверхности. Структура сплава ВТ6 ЕЛ1 после РКУ прессования характеризуется значительной разориентировкой границ фрагментов α-фазы, причем глобулы первичной α-фазы частично разбиты широкими двойниками, которые могут пересекаться внутри зерен [1], что способствует образованию более прочного поверхностного оксида.

Рассмотрим влияние термообработки на ход потенциодинамических поляризационных кривых для сплава ВТ6 (рис. 3).



**Рис. 3.** Потенциодинамические поляризационные кривые титанового сплава ВТ6 в исходном (1), старенном (2) и отожженном (3) состояниях в 1М НС1

Как видно из рис. 3, сплавы ВТ6 в старенном и отожженном состоянии в 1М НС1 запассивированы вплоть до 2,5 В. В исходном состоянии сплав запассивирован до 1,76 В и далее начинается подъем поляризующего тока, связанного с разрядом воды на пассивной поверхности титанового сплава и выделением кислорода.

Ввиду того, что в УМЗ материалах накапливается энергия дислокаций, необходимо изучить коррозионную стойкость. Данные по коррозионному поведению сплавов ВТ6 и ВТ6 ЕЛ1 с КЗ и УМЗ структурами, а также сплава ВТ6 в старенном и отожженном состоянии приведены в таблице. Сравнение потенциалов коррозии показало, что сплавы ВТ6 и ВТ6 ЕЛ1 с УМЗ структурой обладают более отрицательными значениями потенциалов по сравнению со сплавами с КЗ структурой.

Интересная картина наблюдается при рассмотрении потенциалов коррозии сплава ВТ6 после термообработки. Сплав ВТ6 в старенном состоянии характеризуется более отрицательными значениями потенциалов коррозии, чем сплав в отожженном, у которого происходит смещение потенциала коррозии в область более положительных значений.

Таким образом, сплавы ВТ6 и ВТ6 ЕЛ1 с УМЗ структурой более коррозионно активны, чем те же сплавы с КЗ структурой. Термообработка же снижает коррозионную активность отожженных сплавов и активирует в случае старения сплавов.

Электрохимически определялись токи коррозии (таблица).

Как видно из таблицы, УМЗ структура характеризуется более высокими плотностями то-

ков коррозии для ВТ6 в 2 раз, для ВТ6 ELI в 1,9 раз по сравнению с крупнозернистой. Наблюдаемое в данном случае увеличение скоростей коррозии обусловлено, очевидно, несколькими причинами. Во-первых, сообщение металлу дополнительной энергии способствует переходу его в термодинамически неустойчивое состояние и в связи с диссипативными процессами вызывает увеличение числа дефектов кристаллической решетки, которые, локализуясь, усиливают электрохимическую гетерогенность поверхности металла.

Термообработка титанового сплава ВТ6 способствует снижению токов коррозии для старенного в 4,5 раз и отожженного в 1,4 раз, что, возможно, связано с тем, что термообработка способствует более равномерному распределению включений в зернах и снижению остаточных напряжений, что способствует образованию более ровной оксидной пленки на поверхности сплава.

Таким образом, сопоставление плотностей токов коррозии показало, что сплавы ВТ6 и ВТ6 ELI с УМЗ структурой более коррозионно активны, чем те же сплавы с КЗ структурой. Термообработка же несколько повышает коррозионную активность сплавов.

### ВЫВОДЫ

1. Коррозионная стойкость УМЗ материалов в активных средах значительно ниже, чем для тех же материалов с крупнозернистой структурой.

2. Коррозионная стойкость термообработанных образцов несколько выше, чем исходных.

3. Исходя из вышеизложенного, для эффективного использования УМЗ материалов

в активных средах необходимо повышение их коррозионной стойкости.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Валиев Р. З., Александров И. В.** Объемные наноструктурные материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. -398 с.
2. Влияние равноканального углового прессования на коррозионное поведение ультрамелкозернистых материалов: никеля, алюминиевых сплавов, титанового сплава ВТ1-0, магниевого сплава и УМЗ меди, полученной по различным маршрутам / Н.А. Амирханова [и др.] // Вестник УГАТУ. 2006. Т. 7. № 3. С. 42–51.
3. Электрохимическое поведение наноструктурного и крупнокристаллического титана / Т. Ю. Малеткина [и др.] // Защита металлов. 2003. Т. 39? № 5. С. 508–510.
4. **Гутман Э. М.** О кинетике катодных и анодных реакций деформированной стали в кислых электролитах // Физика, химия, механика материалов. 1968. Т. 4. № 1. С. 87– 88.

### ОБ АВТОРАХ

**Черняева Елена Юрьевна**, доц. каф. общей химии. Дипл. химик, преп. химии (БГУ, 2000). Канд. техн. наук. по технологии электрохим. процессов и защита от коррозии (ИГХТУ, 2009). Иссл. в обл. коррозионного поведения и электрохим. обработки титановых сплавов.

**Семенова Ирина Петровна**, ст. науч. сотр. ин-та физики перспективн. материалов. Дипл. инж.-металлург (УПИ-УГТУ, 1981). Канд. техн. наук по металловед. и термообр. металлов (УПИ-УГТУ, 1999). Иссл. в обл. наноструктурн. титан. сплавов, получ. с использованием интенсивн. пластич. деформации.