

УДК 669.295

DOI: 10.30838/J.PMNTM.2413.250619.58.323

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ТИТАНА ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

СКРЕБЦОВ А. А.^{1*}, к. т. н., доц.,
ПРОСКУРНЯК Р. В.², к. т. н., мл. н. с.,
МАРЧЕНКО Ю. А.³, аспир.,
ШЕВЧЕНКО В. Г.⁴, к. т. н., доц.,
ОМЕЛЬЧЕНКО О. С.⁵, ст. препод.

^{1*} Кафедра «Механика», НИЦ «Титан Запорожжя», Запорожский национальный технический университет, ул. Жуковского, 64, 69000, Запорожье, Украина, тел. +38 (0612) 769-83-62, e-mail: nic_tz@ukr.net

² Физико-механический институт им. Г. В. Карпенко НАН Украины, ул. Научная, 5, 79000, Львов, Украина, e-mail: proskurnjak83@gmail.com

³ Кафедра оборудования и технологии сварочного производства, Запорожский национальный технический университет, ул. Жуковского, 64, 69000, Запорожье, Украина

⁴ Кафедра «Механика», НИЦ «Титан Запорожжя», Запорожский национальный технический университет, ул. Жуковского, 64, 69000, Запорожье, Украина, тел. +38 (0612) 769-83-62

⁵ Кафедра «Механика», НИЦ «Титан Запорожжя», Запорожский национальный технический университет, ул. Жуковского, 64, 69000, Запорожье, Украина, тел. +38 (0612) 769-83-62, e-mail: omelchenko15@ukr.net

Аннотация. Широкому распространению аддитивных технологий препятствует отличие зарубежных сплавов по химическому составу, используемых в отечественном производстве. Работа посвящена исследованиям коррозионной стойкости сплава ВТ1-0, полученного при помощи аддитивных технологий из отечественного порошка титана. Показано, что использование несферических порошков титана для аддитивных технологий приводит к формированию низкого уровня коррозионных свойств, что требует проведения дополнительных исследований в этом направлении. Оценка коррозионной стойкости исследуемых образцов показала, что скорость коррозии наплавленного порошкового сплава ВТ1-0 превышает скорость коррозии сплава ВТ20, полученного по традиционной технологии изготовления (методом обработки давлением) в 2,7 раза. В то же время скорость коррозии переходной зоны несколько ниже, чем зоны порошкового наплавленного титана ВТ1-0, однако выше, чем деформированного сплава ВТ20, и составляет 0,394 г/(м² × год). Вероятной причиной возникновения значительной разницы в скоростях коррозионного разрушения сплавов ВТ1-0 и ВТ20 может служить наличие значительного количества внутренних дефектов в наплавленном порошковом материале ВТ1-0. В этой связи следует предполагать, что для повышения коррозионной стойкости аддитивной электронно-лучевой наплавки выполненной с использованием титанового порошка марки ВТ1-0, первоочередной задачей является минимизация вероятности образования внутренних дефектов в наплавленных слоях. Как правило, повышение качества электронно-лучевой наплавки достигается путем подбора и оптимизации технологических режимов (ток луча, скорость перемещения лучевой пушки, толщина наносимого слоя порошка и др.).

Ключевые слова: аддитивные технологии; титан; коррозионная стойкость; 3D наплавка; несферический порошок титана; HDH порошок титана

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТИТАНУ ДЛЯ АДДИТИВНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

СКРЕБЦОВ А. А.^{1*}, к. т. н., доц.,
ПРОСКУРНЯК Р. В.², к. т. н., мол. н. с.,
МАРЧЕНКО Ю. А.³, аспир.,
ШЕВЧЕНКО В. Г.⁴, к. т. н., доц.,
ОМЕЛЬЧЕНКО О. С.⁵, ст. викл.

^{1*} Кафедра «Механіка», НДЦ «Титан Запоріжжя», Запорізький національний технічний університет, вул. Жуковського, 64, 69000, Запоріжжя, Україна, тел. +38 (0612) 769-83-62, e-mail: nic_tz@ukr.net

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, вул. Наукова, 5, 79000, Львів, Україна, e-mail: proskurnjak83@gmail.com

³ Кафедра обладнання та технології зварювального виробництва, Запорізький національний технічний університет, вул. Жуковського, 64, 69000, Запоріжжя, Україна, тел. +38 (0612) 769-83-62

⁴ Кафедра «Механіка», НДЦ «Титан Запоріжжя», Запорізький національний технічний університет, вул. Жуковського, 64, 69000, Запоріжжя, Україна, тел. +38 (0612) 769-83-62

⁵ Кафедра «Механіка», НДЦ «Титан Запоріжжя», Запорізький національний технічний університет, вул. Жуковського, 64, 69000, Запоріжжя, Україна, тел. +38 (0612) 769-83-62, e-mail : omelchenko15@ukr.net

Анотація. Значному поширенню адитивних технологій перешкоджає відмінність зарубіжних сплавів за хімічним складом, використовуваних у вітчизняному виробництві. Стаття присвячена дослідженням корозійної стійкості сплаву VT1-0, отриманого за допомогою адитивних технологій із вітчизняного порошку титану. Показано, що використання несферичних порошоків титану для адитивних технологій спричинює формування низького рівня корозійних властивостей, що вимагає проведення додаткових досліджень у цьому напрямку. Оцінка корозійної стійкості досліджуваних зразків показала, що швидкість корозії наплавленого порошкового сплаву VT1-0 перевищує швидкість корозії сплаву VT20, отриманого за традиційною технологією виготовлення (методом обробки тиском) в 2,7 раза. У той же час швидкість корозії перехідної зони дещо нижча, ніж зони порошкового наплавленого титану VT1-0, проте вища, ніж деформованого сплаву VT20, і становить 0,394 г/(м² × рік). Ймовірною причиною виникнення значної різниці у швидкостях корозійного руйнування сплавів VT1-0 і VT20 може служити наявність великої кількості внутрішніх дефектів у наплавленому порошковому матеріалі VT1-0. У зв'язку із цим слід припускати, що для підвищення корозійної стійкості адитивного електронно-променевого наплавлення, виконаного з використанням титанового порошку марки VT1-0, першочерговим завданням постає мінімізація ймовірності утворення внутрішніх дефектів у наплавлених шарах. Як правило, підвищення якості електронно-променевого наплавлення досягається шляхом підбору оптимізації технологічних режимів (струм променя, швидкість переміщення променевої гармати, товщина шару порошку, що наноситься тощо).

Ключові слова: адитивні технології; титан; корозійна стійкість; 3D наплавлення; несферичний порошок титану; HDH порошок титану

RESEARCH OF CORROSIVE PROPERTIES OF TITANIUM FOR ADDITIVE TECHNOLOGIES

SKREBTSOV A.A.^{1*}, *Ph. D., Ass. Prof.*,
 PROSKURNIAK R.V.², *Ph. D., Researcher*,
 MARCHENKO Yu.A.³, *Postgraduate Student*,
 SHEVCHENKO V.H.⁴, *Ph. D., Ass. Prof.*,
 OMELCHENKO O.S.⁵, *Senior Lecturer*

^{1*} Department "Mechanics", SRC "Tytan Zaporizhia", Zaporizhia National Technical University, 64, Zhukovskoho str., 69000, Zaporizhia, Ukraine, tel. +38 (0612) 769-83-62, e-mail: nic_tz@ukr.net

² Physics and Mechanics Institute H.V. Karpenko of the National Academy of Sciences of Ukraine, 5, Naukova str., 79000, Lviv, Ukraine, e-mail : proskurniak83@gmail.com

³ Department of Equipment and Welding Technology, Zaporizhia National Technical University, 64, Zhukovskoho str., 69000, Zaporizhia, Ukraine, tel. +38 (0612) 769-83-62

⁴ Department "Mechanics", SRC "Tytan Zaporizhia", Zaporizhia National Technical University, 64, Zhukovskoho str., 69000, Zaporizhia, Ukraine, tel. +38 (0612) 769-83-62

⁵ Department "Mechanics", SRC "Tytan Zaporizhia", Zaporizhia National Technical University, 64, Zhukovskoho str., 69000, Zaporizhia, Ukraine, tel. +38 (0612) 769-83-62, e-mail : omelchenko15@ukr.net

Abstract. The difference of foreign alloys prevents wide distribution of additive technologies on chemical composition used in a home production. The work is devoted to research on corrosion resistance of the alloy of VT1-0 obtained by additive technologies from home powder of titanium. It is shown that the use of non-spherical powders of titanium for additive technologies results in formation of low level of corrosive properties, that requires the realization of additional research in this area. An assessment of the corrosion resistance of the studied samples showed that the corrosion rate of the deposited powder alloy VT1-0 exceeds the corrosion rate of the alloy VT20 obtained by the traditional manufacturing technology (pressure treatment method) by 2.7 times. At the same time, the corrosion rate of the transition zone is somewhat lower than that of the powder deposited titanium VT1-0, but higher than that of the deformed VT20 alloy and is 0.394 g / (m² × year). The probable reason for the occurrence of significant difference in the rates of corrosion destruction of VT1-0 and VT20 alloys may be the presence of a significant amount of internal defects in the deposited powder material VT1-0. In this regard, it should be assumed that in order to increase the corrosion resistance of additive electron-beam surfacing performed by using VT1-0 grade titanium powder, the primary task is to minimize the probability of formation of internal defects in the deposited layers. As a rule, improvement of the quality of electron-beam surfacing is achieved by selecting and optimizing technological modes (beam current, travel rate of beam gun, thickness of the applied powder layer, etc.).

Keywords: additive technologies; titanium; corrosion resistance; 3D surfacing; non-spherical powder of titanium; HDH powder of titanium

Введение

Применение титановых сплавов в различных отраслях промышленности обуславливается высоким

уровнем механических, технологических и коррозионных свойств титана. Благодаря своим технологическим преимуществам титановые сплавы являются универсальным конструкционным

материалом, применяемым для изготовления деталей летательных аппаратов, реакторов, трубопроводов, корпусов подводных лодок, имплантов и др. изделий, работающих в условиях повышенных нагрузок и агрессивных средах. При этом установлено, что титановые сплавы хорошо сопротивляются коррозии в условиях агрессивных сред [1].

В настоящее время на смену традиционным методам изготовления изделий (литье, обработка резанием, обработка давлением и др.) приходят аддитивные технологии [2]. Эти технологии надежно закрепились на рынке ювелирной промышленности, медицины, авиастроения и др. благодаря своей технологичности и высокому коэффициенту использования материала. При применении аддитивных технологий в мелкосерийном и единичном производстве в отдельных случаях можно получить до 90 % процентов экономии материала [3]. Внедрение аддитивных технологий в современное производство ограничивается тем, что отечественными стандартами регламентируются отличные от зарубежных составов сплавы. При этом известно, что технология изготовления титановых сплавов существенно влияет на их структуру [4], что оказывает влияние на свойства изделия. В работе показано, что механизмы разрушения образцов также были разными. Очевидно, что изготовление изделия из титана аддитивными методами также влияет на служебные свойства металла.

К числу служебных свойств относится коррозионная стойкость. Гегнер и Вильсон в своих работах показали, что в соляной кислоте высокой концентрации титан неустойчив [5]. Поэтому для ускорения химических реакций при исследовании коррозии целесообразно использование соляной кислоты концентраций более 10 %.

Таким образом, актуальной материаловедческой проблемой является исследование коррозионных свойств сплавов титана, полученных аддитивными методами. Целью работы было исследовать скорость коррозии титанового сплава VT1-0, полученного аддитивной наплавкой на подложку из титанового сплава VT20.

Материалы и методики исследований

В рамках проведения исследований методом аддитивной наплавки были изготовлены образцы из титанового сплава VT1-0. В качестве «строительного» материала применялся перспективный несферический порошок титана VT1-0 (рис. 1), полученный с применением технологии гидрирования – дегидрирования (HDH) [6]. Опытная заготовка, для изготовления порошка была получена методом порошковой металлургии. Для этого промышленный титановый порошок ПТ производства ЗМОЗ ПАО «Институт титана» подвергли прессованию на гидравлическом прессе с давлением прессования 700 МПа и последующему твердофазному спеканию с изотермической

выдержкой при 1 200 °С. Время изотермической выдержки 2 ч.

Суть процесса HDH заключалась в том, что спеченную заготовку сплава VT1-0 подвергают гидрированию. Гидрированный полуфабрикат из титанового сплава VT1-0 дробят до получения требуемой фракции порошка. Полученный порошок дегидрируют и подвергают ситовому процессу. Внешний вид HDH сплава VT1-0 приведен на рисунке 1. Химический состав – таблица 1.

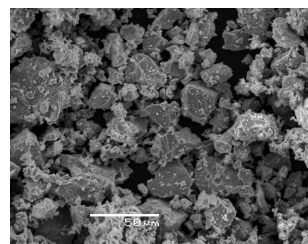


Рис. 1. Микроструктура порошков VT1-0 HDH фракции -160+40 мкм, применяемых для наплавки /
Fig. 1. The microstructure of powders VT1-0 HDH fraction -160 + 40 microns used for surfacing

Таблица 1

Химический состав порошка VT1-0 /
The chemical composition of the powder VT1-0

Содержание элементов, (не более) масс. доля, %			Содержание примесей, % (не более)		
Si	Fe	C	N	H	O
0,10	0,25	0,07	0,04	0,01	0,20

Для реализации технологического процесса по схеме послойного выращивания была выбрана фракция порошка -160 + 40 мкм. При этом его технологические характеристики, такие как текучесть и насыпная плотность, определенные методом Холла, составили (Ø5 мм) 11,7 и 1,8 г/см³ соответственно.

Аддитивная наплавка выполнялась на установке электронно-лучевой сварки СВ 212М производства ИЭС им. Е. О. Патона, на технологических режимах и с использованием специальной оснастки, обеспечивающей послойное нанесение порошка [7]. Полученные технологические образцы представляли собой темплеты размером ~ 60×20×10 мм (рис. 2). Наплавка производилась на подложку из сплава VT20, который был выбран для микроструктурной идентификации зон сплавления.

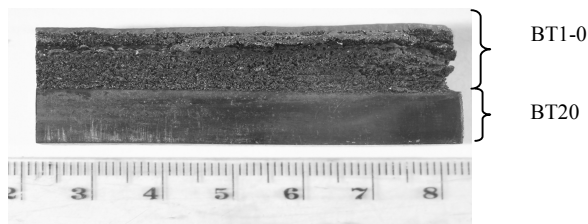


Рис. 2. Образец после наплавки /
Fig. 2. Sample after surfacing

С целью определения коррозионных свойств наплавленного, переходного слоя и материала подложки были вырезаны пластинки толщиной 2 мм (рис. 3).

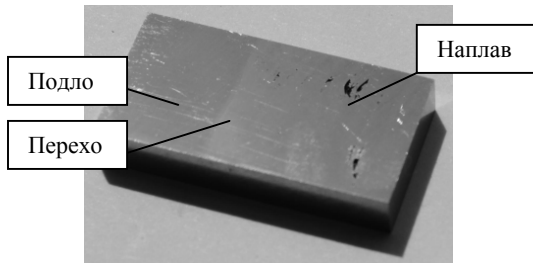


Рис. 3. Поперечный макрошлиф образца для проведения коррозионных испытаний / Fig. 3. Transverse macrosection of the sample for corrosion testing

Коррозионные испытания проводили в 20 % водном растворе соляной кислоты. Скорость коррозии рассчитывали гравиметрическим методом по изменению массы испытуемых образцов (ГОСТ 9.908-85) после экспозиции в агрессивной среде (504 ч), при свободном доступе воздуха и комнатной температуре.

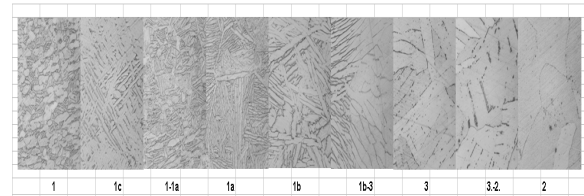
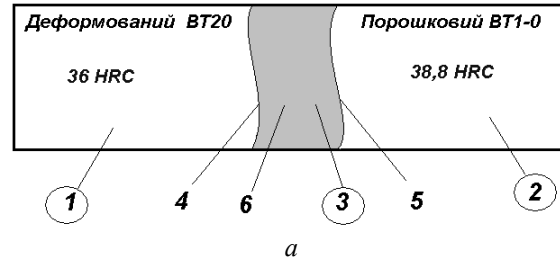
Как известно, в соляной кислоте при комнатной температуре титан сохраняет устойчивость только до 5 % концентрации. При повышении концентрации титан начинает корродировать, причем с ростом концентрации соляной кислоты больше 10 % скорость коррозии титана резко возрастает [4].

В этой связи исследование механизма коррозионного разрушения титановых сплавов, полученных методом аддитивной наплавки, оценка влияния их химического состава и структуры на коррозионные свойства титана, представляются необходимым и для совершенствования технологии изготовления деталей [8].

Результаты исследований

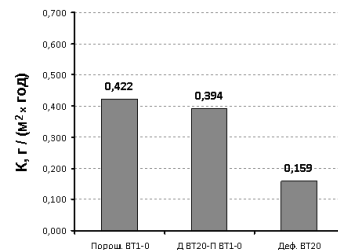
Исследования скорости коррозии проводили в различных зонах образцов по схеме, приведенной на рисунке 4.

Скорость коррозии различных зон сплава, полученного по аддитивной технологии, показана на рисунке 5. Как видно из диаграммы, скорость коррозии зоны порошкового наплавленного титана VT1-0 (зона 2 на схеме, рис. 4 a) в 2,7 раза выше скорости коррозии зоны более легированного, полученного по традиционной технологии обработки давлением (деформированного), сплава VT20 (зона 1 на схеме, рис. 4 a). Вероятной причиной возникновения значительной разницы в скоростях коррозионного разрушения сплавов VT1-0 и VT20 может служить наличие легирующих элементов в сплаве VT20, таких как Mo, V, уменьшающих его склонность к замедленному разрушению, а также наличие значительного количества внутренних пор в наплавленном порошковом материале VT1-0.

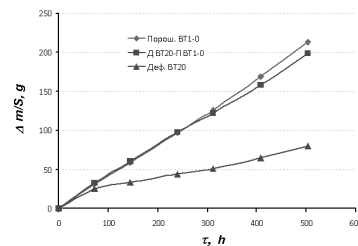


б (b)

Рис. 4. Структура порошкового сплава VT1-0, наплавленного на основу из деформированного сплава VT20 по аддитивной технологии / Fig. 4. The structure of the powder alloy VT1-0 deposited on the base of the deformed alloy VT20 by additive technology



a



б (b)

Рис. 5. Скорость коррозии, на базе 504 часов (a) и кинетика коррозионного растворения (б) различных зон образца, наплавленного порошком VT1-0 на подложку из деформированного сплава VT20 по аддитивной технологии / Fig. 5. Corrosion rate, based on 504 hours (a) and corrosion dissolution kinetics (b) of different zones of the sample deposited with powder VT1-0 on a substrate of deformed alloy VT20 according to additive technology

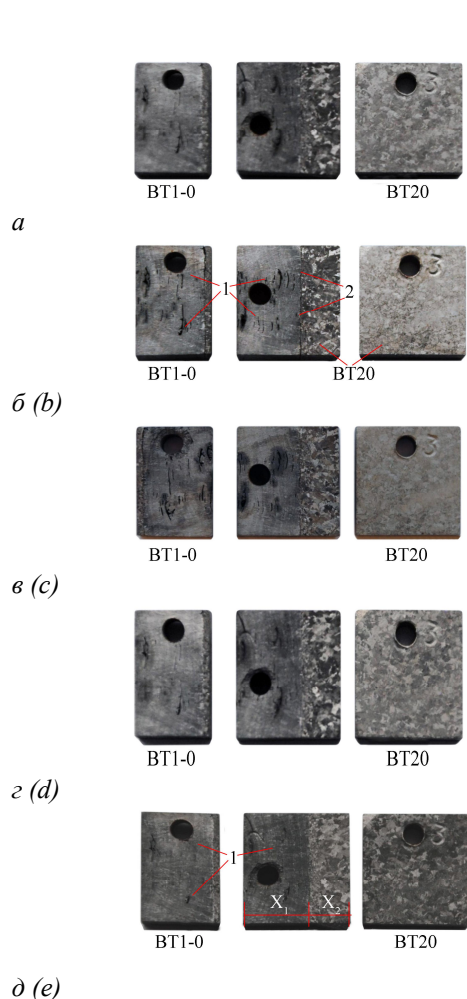


Рис. 6. Поверхность различных зон образца, полученного методом аддитивной наплавки порошком VT1-0 на подложку из деформированного VT20, после выдержки в 20 % водном растворе

хлоридной кислоты: а – 72 час; б – 240 час; в – 312 час г – 408 час; д – 504 час / Fig. 6. The surface of different zones of the sample obtained by the method of additive welding by VT1-0 powder on a substrate from deformed VT20, after soaking in a 20 % aqueous solution of chloride acid: а – 72 hours; б – 240 hours; at 312 hours; с – 408 hour; д – 504 h

Выводы

1. По результатам металлографического исследования образцов, полученных методом аддитивной электронно-лучевой наплавки с применением несферического порошка титанового сплава VT1-0, установлено, что в наплавленном металле присутствует значительное количество внутренних дефектов в виде пор и несплавлений. Причиной образования данных дефектов может служить неоптимально подобранный режим лучевой наплавки, а также неравномерность толщины наносимого слоя порошка

2. По результатам оценки коррозионной стойкости образцов установлено, что скорость коррозии наплавленного порошкового сплава VT1-0 превышает скорость коррозии сплава VT20, полученного по традиционной технологии, в 2,7 раза. В то же время скорость коррозии переходной зоны несколько ниже, чем зоны порошкового наплавленного титана VT1-0, однако выше, чем деформированного сплава VT20, и составляет $0,394 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{год})$.

3. В дальнейшем представляет интерес проведение работ по оптимизации и подбору режимов электронно-лучевой наплавки с целью обеспечения качественного формирования слоев для повышения коррозионных свойств.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Основные сведения о титане и его сплавах [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.metotech.ru/titan-opisanie.htm> – Заголовок с экрана.
2. Туричин Г. А. Технологические основы высокоскоростного прямого лазерного выращивания изделий методом гетерофазной порошковой металлургии / Г. А. Туричин, О. Г. Климова, Е. В. Земляков, К. Бабкин, В. Соменов // Фотоника. – 2015. – № 4. – С. 52.
3. Михайлютенко А. В. Применение аддитивных технологий для производства деталей газотурбинных двигателей с использованием перспективных порошков титановых сплавов / А. В. Михайлютенко, Ю. Ф. Басов, А. В. Овчинников // Материалы докладов международной научно-технической конференции (22–24 июня 2016 г.). – 2016. – С. 36–37.
4. Коваленко Т. А. Влияние исходной структуры на механизмы разрушения и механические свойства субмикроструктурного титана / Т. А. Коваленко, А. В. Овчинников // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2010. – № 1. – С. 72–80.
5. Коррозия и защита титана / [Н. Д. Томашов, Р. М. Альтовский]. – Москва : Машгиз, 1963 – С. 168.
6. Петрик И. А. Разработка порошков титановых сплавов для аддитивных технологий применительно к деталям ГТД // И. А. Петрик, А. В. Овчинников, А. Г. Селиверстов // Авиационно-космическая техника и технология. – 2015. – № 8. – С. 11–16.
7. Овчинников А. В. Реализация аддитивных процессов сварки при проектировании и производстве деталей газотурбинных авиадвигателей / А. В. Овчинников, Ю. Ф. Басов, И. А. Петрик, А. А. Скребцов, Ю. А. Марченко // Авиационно-космическая техника и технология. – 2017. – № 7(142). – С. 140.
8. Пучков Ю. А. Влияние растягивающих напряжений на коррозионную стойкость в морской среде $\alpha + \beta$ -титанового сплава VT22 / Ю. А. Пучков, С. Л. Березина, Л. А. Седова // Наука и образование. – МГТУ им. Н. Э. Баумана. [Электронный журнал]. – 2015. – № 04. – С. 336–348.

REFERENCES

1. *Osnovnye svedeniya o titane i ego splavah* [Basic information about titanium and its alloys]. Elektronnyy resurs. (in Russian).
2. Turichin G.A., Klimova O.G., Zemlyakov E.V., Babkin K. and Somonov V. *Tehnologicheskie osnovy vysokoskorostnogo pryamogo lazernogo vyraschivaniya izdeliy metodom geterofaznoy poroshkovoy metallurgii* [Technological basis of high-speed direct laser growing products using heterophase powder metallurgy]. *Fotonika* [Photonics]. 2015, no. 4, p. 52. (in Russian).
3. Mihaylyutenko A.V., Basov Yu.F. and Ovchinnikov A.V. *Primenenie additivnykh tekhnologiy dlya proizvodstva detaley gazoturbinnnykh dvigateley s ispol'zovaniem perspektivnykh poroshkov titanovykh splavov* [Application of additive technologies for the production of parts of gas turbine engines using advanced powders of titanium alloys]. *Materialy dokladov mezhdunarodnoi nauchno-tehnicheskoi konferentsii 22–24 iyunia 2016 g* [Materials of reports of the international scientific and technical conference (June 22–24, 2016)]. Pp. 36–37. (in Russian).
4. Kovalenko T.A. and Ovchinnikov A.V. *Vliyaniye ishodnoy struktury na mekhanizmy razrusheniya i mekhanicheskie svoystva submikristallicheskogo titana* [The influence of the initial structure on the mechanisms of destruction and mechanical properties of submicrocrystalline titanium]. *Novi materiali i tekhnologii v metallurgii ta mashinobuduvanni* [New materials and technologies in metallurgy and machine-building]. 2010, no. 1, pp. 72–80. (in Russian).
5. Tomashov N.D. and Al'tovskiy R.M. *Korroziya i zaschita titana* [Corrosion and protection of titanium]. Moscow : Mashgiz, 1963, p. 168. (in Russian).
6. Petrik I.A., Ovchinnikov A.V. and Seliverstov A.G. *Razrabotka poroshkov titanovykh splavov dlya additivnykh tekhnologiy primenitel'no k detalyam GTD* [Development of titanium alloy powders for additive technologies in relation to GTE parts]. *Aviacionno-kosmicheskaya tekhnika i tekhnologiya* [Aerospace Engineering and Technology]. 2015, no. 8, pp. 11–16. (in Russian).
7. Ovchinnikov A.V., Basov Yu.F., Petrik I.A., Skrebcov A.A. and Marchenko Yu.A. *Realizatsiya additivnykh processov svarki pri proektirovanii i proizvodstve detaley gazoturbinnnykh aviadvigateley* [Implementation of additive welding processes in the design and manufacture of parts for gas turbine aircraft engines]. *Aviacionno-kosmicheskaya tekhnika i tekhnologiya* [Aerospace Engineering and Technology]. 2017, no. 7(142), p. 140. (in Russian).
8. Puchkov Yu.A., Berezina S.L. and Sedova L.A. *Vliyaniye rastiagivaiushchikh napriazhenii na korroziionnuu stoikost v morskoi srede α + β -titanovogo splava VT22* [Effect of tensile stresses on corrosion resistance in the marine environment of α + β -titanium alloy VT22]. *Nauka i Obrazovanie* [Science and education]. MSTU named N.E. Bauman. [Electronic journal]. 2015, no. 04, pp. 336–348. (in Russian).

Поступила в редакцию 13.06.2019.