

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СЛОЕВ «ТИ-ТА», СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО- ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ НА ПЛАСТИНЫ ИЗ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА

Т.В. Журавина, И.А. Батаев, М.Г. Голковский,
А.А. Руктуев, В.В. Самойленко

В работе проводилась оценка коррозионной стойкости покрытий системы «титан-тантал», полученных методом вневакуумной электронно-лучевой обработки, в кипящем растворе соляной кислоты. Показано, что при легировании титана 3,9 % (вес.) танталом приводит к коррозионному разрушению преимущественно по границам β -фазы. Увеличение концентрации тантала способствует повышению коррозионной стойкости покрытий.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, вневакуумная электронно-лучевая обработка, титан, тантал.

1 Введение

Сплавы систем «титан - тантал» и «титан – тантал - ниобий» в настоящее время рассматриваются в качестве перспективных коррозионно-стойких материалов [1-8].

Коррозионная стойкость этих сплавов значительно выше чем титана. В некоторых случаях она не уступает стойкости чистого ниобия и даже тантала. Среди наиболее вероятных областей применения этих сплавов можно выделить ядерную энергетику, а также биомедицину.

Следует отметить, что стоимость титановых сплавов, содержащих тантал или ниобий, может значительно превышать стоимость других титановых сплавов. По этой причине наплавка тонких слоёв тантала на изделия из чистого титана является экономически целесообразной. В ряде работ было показано, что одним из наиболее эффективных методов наплавки упрочняющих и коррозионно-стойких слоёв на поверхности заготовок из различных материалов является метод вневакуумной электронно-лучевой обработки [9, 12]. Несомненным достоинством этого метода является возможность обработки деталей больших размеров. При реализации технологии электронно-лучевой обработки обеспечивается высокое качество наплавляемых слоёв.

Цель настоящей работы заключалась в оценке коррозионной стойкости слоёв системы «Ti - Ta», сформированных на пластинах из сплава ВТ1-0 методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки.

2 Материалы и методы исследования

Вневакуумная электронно-лучевая наплавка осуществлялась в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН. В качестве образцов для проведения экспериментов использовались пластины титанового сплава ВТ1-0 размерами 100x50x10 мм, на которые наносились порошки титана, тантала и флюса CaF_2 и LiF . Для дальнейших исследований были подготовлены образцы с содержанием тантала в наплавленном слое 3,9 % (вес.), 10,8 % (вес.), 17,0 % (вес.), и 22,4 % (вес.). Оценка химического состава сплава проводилась с использованием метода микрорентгеноспектрального анализа. Средняя толщина наплавленных слоёв составляла около 3 мм. Для проведения испытаний на коррозионную стойкость материал наплавленного слоя срезался на проволочном электроэрозионном станке. Поверхность образцов шлифовалась на абразивных шкурках с размером абразивных частиц ~20 мкм. Размер образцов составлял ~10x10x1 мм. Размеры образцов контролировали на инструментальном микроскопе с погрешностью не более 0,01 мм.

Коррозионную стойкость определяли с использованием весового метода. Перед началом испытаний образцы промывались в дистиллированной воде и ацетоне, сушились теплым воздухом и взвешивались на электронных весах с точностью 0,0001 г. В качестве коррозионной среды использовался кипящий 10 % раствор соляной кислоты в воде. Суммарное время выдержки образцов в растворе составляло 50 минут. Контроль массы

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СЛОЕВ «ТИ-ТА», СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ НА ПЛАСТИНЫ ИЗ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА

образцов осуществлялся каждые 10 минут. Перед взвешиванием образцы промывались в дистиллированной воде и очищались от продуктов коррозии в ацетоне. В качестве эталона для сравнения использовался образец из титана марки ВТ1-0. Для анализа поверхности образцов и определения характера коррозии в работе применяли растровый электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 50 XVP.

3 Результаты исследований и обсуждения

Кипящий раствор соляной кислоты является одной из наиболее агрессивных сред для титана и его сплавов. Результаты экспериментов по оценке коррозионной стойкости наплавленных титан-танталовых поверхностных слоев, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки, представлены в таблице 1.

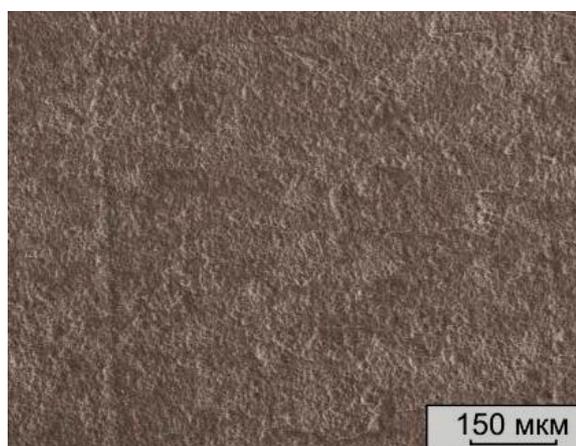
Таблица 1 - Скорость коррозии образцов в кипящем 10 % растворе соляной кислоты

Исследуемый материал	Скорость коррозии, мм/год
Титан ВТ1-0	95,875
Тантал	-0,726
Наплавленный слой 3,9 % Ta	179,856
Наплавленный слой 10,8 % Ta	131,522
Наплавленный слой 17,0 % Ta	107,768
Наплавленный слой 22,4 % Ta	61,703

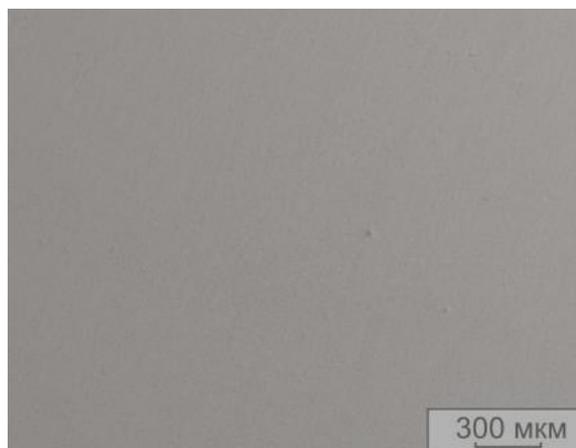
Экспериментально установлено, что максимальной стойкостью при воздействии соляной кислоты обладает чистый тантал. В ходе эксперимента был зафиксирован прирост массы образцов из тантала, что свидетельствует об осаждении на его поверхности продуктов коррозии. Влияние концентрации тантала на коррозионную стойкость наплавленных слоёв носит нелинейный характер. Малые добавки тантала заметно увеличивают скорость коррозии по сравнению с чистым титаном. С увеличением степени легирования скорость коррозии сплавов заметно снижается. Однако лишь в образцах, содержащих 22,4 % (вес.) тантала скорость коррозии была меньше, чем в технически чистом титане.

Характер коррозионного воздействия кипящего раствора соляной кислоты на поверхность образцов оценивался на основании электронно-микроскопических исследований. При исследовании образцов чистого тантала, подвергнутых коррозионным испытаниям, признаков изменения поверхности обнаружено не было (рисунок 1б). Следы коррозии отчетливо проявились лишь на образцах из сплава ВТ1-0 (рисунок 1а) и наплавленных слоёв.

В наибольшей степени процесс коррозии проявился на образцах с содержанием тантала 3,9 %.



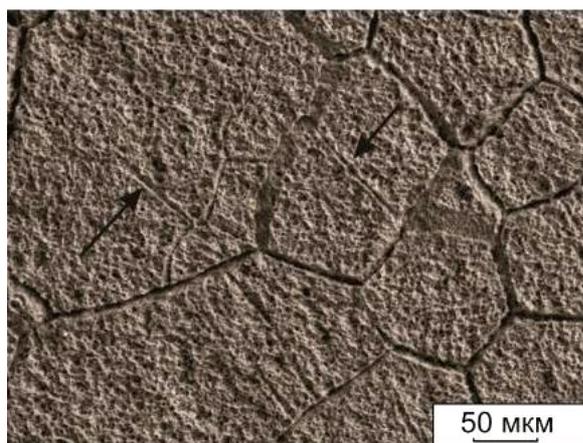
а)



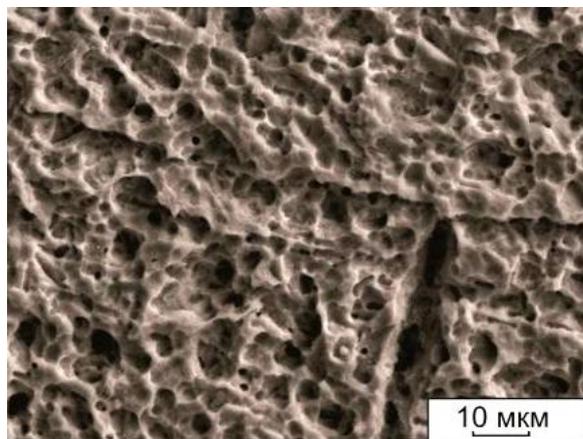
б)

Рисунок 1 - Поверхность образцов титана (а) и тантала (б) после 50 минут испытаний в кипящем водном растворе соляной кислоты

На рисунке 2а показано, что интенсивному воздействию соляной кислоты в первую очередь подвержены границы бывших β -зерен, которые значительно растравились в ходе проведения испытаний. На снимках можно выявить также и границы субзеренного типа, что является признаком их пониженной стойкости в условиях коррозионного воздействия. Значительная часть поверхности образца покрыта микроразъемами. (рисунок 2б).



а)



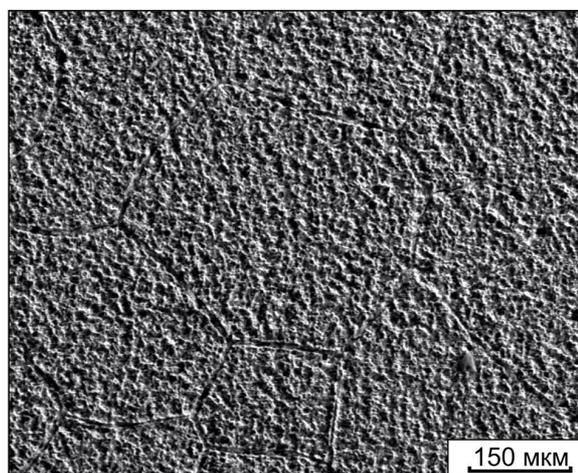
б)

Рисунок 2 - Поверхность образцов наплавленного слоя с содержанием тантала 3,9 % после 50 минут испытаний в кипящем водном растворе соляной кислоты;

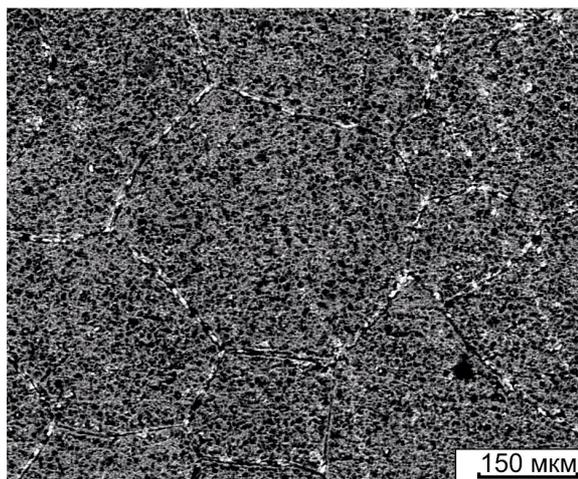
а - коррозионное разрушение границ зерен β -фазы и субзерен; б - микроразъемы на поверхности образца

При содержании в наплавленном слое 10,8 % тантала коррозионная стойкость материала повышается. Глубина растравленных границ бывших β -зерен значительно уменьшается (рисунок 3). Фотография по-

верхности образца на рисунке 3б получена в режиме обратно рассеянных электронов. В этом режиме по границам β -зерен отчетливо выделяются светлые участки, что является признаком присутствия на границах зерен более тяжелых атомов тантала. Следует отметить, что светлые области не образуют сплошной пленки по границам β -зерен. Вероятно, под воздействием раствора кипящей соляной кислоты в первую очередь растворяются зернограничные участки, обедненные танталом. В результате воздействия коррозионной среды на межзеренных границах образуются глубокие впадины в обедненных танталом участках и своеобразные "мостики" в тех участках, где концентрация тантала была выше.



а)



б)

Рисунок 3 - Поверхность образцов наплавленного слоя с содержанием тантала 10,8 %; а – съемка в режиме вторичных электронов, б – съемка того же участка в режиме в обратно рассеянных электронов

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СЛОЕВ «ТИ-ТА», СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ НА ПЛАСТИНЫ ИЗ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА

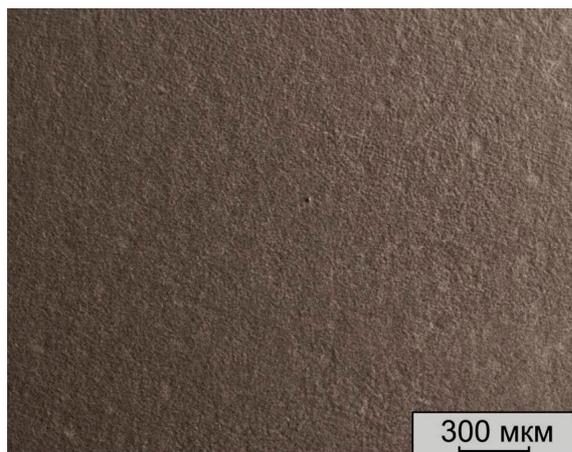
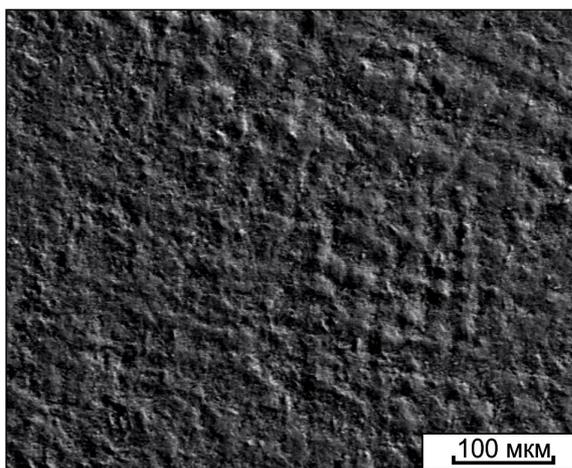
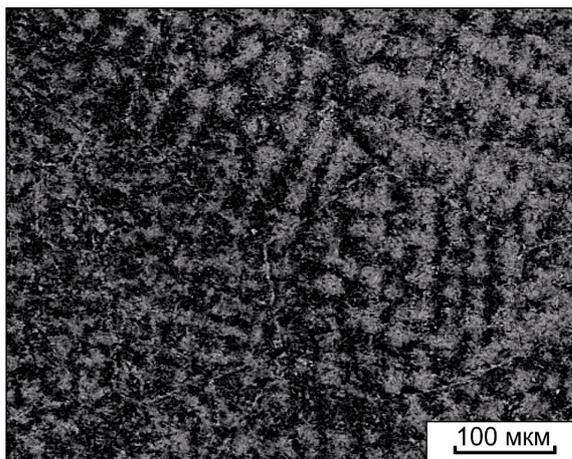


Рисунок 4 - Поверхность образца наплавленного слоя с содержанием тантала 17,0 %



а)



б)

Рисунок 5 - Поверхность образцов наплавленного слоя с содержанием тантала 22,4 %; а – съемка в режиме вторичных электронов, б – съемка того же участка в режиме в обратно рассеянных электронов

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3/1 2012

В образцах с содержанием тантала 17 % (вес.) и более концентрация тантала на границах зерен β -фазы увеличивается, что приводит к снижению зернограничной коррозии. На рисунке 4 границы бывших β -зёрен практически не выделяются.

При введении в титан 22,4 % тантала явных признаков зернограничной коррозии не наблюдалось. В то же время слабый рельеф, образующийся на поверхности образца, может быть обусловлен неравномерным распределением тантала по объёму покрытия, что, в свою очередь, является следствием ликвационных явлений, имеющих место в быстро кристаллизующемся металле.

Рельеф образца, зафиксированный в режиме вторичных электронов (рис. 5а), хорошо согласуется с характером распределения тантала, о котором можно судить по фотографиям, полученным в режиме обратно рассеянных электронов (рис.5б). Коррозионная стойкость наплавленного слоя в 10 %-ном кипящем растворе соляной кислоты на 36 % меньше по сравнению с технически чистым титаном (табл. 1).

4 Заключение

Десятипроцентный кипящий раствор соляной кислоты оказывает на титан более агрессивное воздействие по сравнению с азотной кислотой. Легирование танталом неоднозначно влияет на коррозионную стойкость титановых сплавов в растворе соляной кислоты. Наплавленные слои с содержанием тантала до 17 % (вес.) обладают меньшей коррозионной стойкостью по сравнению с титаном технической чистоты. Введение тантала в титан в малых количествах (~ 4 % вес.) приводит к ускорению коррозионного разрушения материала по бывшим высокоугловым и субзерненным границам β -фазы. При легировании титана танталом в количестве 10 % и более границы зерен β -фазы обогащаются танталом, что способствует к замедлению их коррозионного разрушения. С целью повышения коррозионной стойкости в кипящем растворе соляной кислоты содержание тантала в титане должно быть более 22 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. – М: Металлургия, 1980. – 464 с.
2. Mardare A. I. A combinatorial passivation study of Ta-Ti alloys / A. I. Mardare, A. Savan, Ludwig A., A. D. Wieck, A. W. Hassel // Corrosion Science. – 2009. – Vol. 51. – P. 1519–1527.

3. De Souza K. A. Influence of concentration and temperature on the corrosion behavior of titanium, titanium-20 and 40% tantalum alloys and tantalum in sulfuric acid solutions / K. A. de Souza, A. Robin // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – Vol. 103. – P. 351–360.

4. Raj B. Materials development and corrosion problems in nuclear fuel reprocessing plants / B. Raj, U. K. Mudali // *Progress in Nuclear Energy*. – 2006. – Vol. 48. – P. 283–313.

5. Karthikeyan T. Solidification structure in Ti–5Ta–1.8Nb weld / Karthikeyan T., Dasgupta A., Saroja S., Vijayalakshmi M. // *Science and Technology of Welding and Joining*. – 2009. – Vol. 14. – P. 597–605.

6. Karthikeyan T. Studies on weldability of Ti–5Ta–1.8Nb alloy / T. Karthikeyan, A. Dasgupta, S. Saroja, M. Vijayalakshmi, V. S. Raghunathan // *Journal of Nuclear Materials*. – 2004. – Vol. 335. – P. 299–301.

7. Shankar A. R. Effect of heat treatment on the corrosion behaviour of Ti–5Ta–1.8Nb alloy in boiling concentrated nitric acid / A. R. Shankar, R. K. Dayal, R. Balasubramaniam, V. R. Raju, R. Mythili, S. Saroja, Vijayalakshmi M., V. S. Raghunathan // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. – Vol. 372. – P. 277–284.

8. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. – М.: Химия, 1975. – 816 с.

9. M.G. Golkovsky, T.V. Zhuravina, I.A. Bataev, A.A. Bataev, S.V. Veselov, V.A. Bataev, E.A. Prikhodko. Cladding of Tantalum and Niobium on Titanium by Electron Beam, Injected in Atmosphere // *Advanced Materials Research*. – Vols. 314-316 (2011), pp. 23-27.

10. Формирование покрытий двойного назначения методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки / И. М. Полетика, М. Г. Голковский, М. В. Перовская, Т. А. Крылова, Р. А. Са-

лимов // *Физическая мезомеханика*. – 2006. – № 9. Спец. вып. – С. 177–180.

11. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошков системы титан-тантал-ниобий на титан ВТ1-0 / И. А. Батаев, О. А. Бутыленкова, Т. В. Журавина, О. Г. Ленивцева, А. А. Руктуев // *Обработка металлов. Технология. Оборудование. Инструменты*. – 2012. – № 1 (54). – С. 90–95.

12. Батаев И.А., Курлаев Н.В., Ленивцева О.Г., Бутыленкова О.А., Лосинская А.А. Морфология боридов железа в поверхностном слое, наплавленном электронным лучом // *Обработка металлов. Технология. Оборудование. Инструменты*. – 2012. – № 1 (54). – С. 85–89.

Исследования выполнены в рамках проекта ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы (ГК 16.513.11.3035).

¹ **Журавина Т.В.**, ассистент,
e-mail: zhuravina@ngs.ru

¹ **Батаев И.А.**, к.т.н., доц.,
e-mail: ivanbataev@ngs.ru

² **Голковский М.Г.**, к.т.н.,
e-mail: m.g.golkovski@inp.nsk.su

¹ **Руктуев А.А.**, аспирант,
e-mail: alex47@211.ru

¹ **Самойленко В. В.**, магистрант,
¹ Новосибирский государственный
технический университет,
² Институт ядерной физики
им. Г.И. Будкера СО РАН,