

УДК 669.295:621.762.8:621.785

## ОКСИДУВАННЯ СПЕЧЕНОГО ТИТАНУ VT1-0

*Х. С. ШЛЯХЕТКА, І. М. ПОГРЕЛЮК, О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО*

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Порівняно результати оксидування спеченого порошкового і деформованого титану VT1-0. Рентгеноструктурними, рентгенофазовими, дюрOMETричними та металографічними дослідженнями виявлено відмінності у формуванні дифузійного та оксидного шарів. За результатами корозійних випроб у 20%-му розчині хлоридної кислоти оцінено захисні властивості оксидних шарів різної будови.

**Ключові слова:** порошок титану, гідрид титану, порошкова металургія, спечений титан, деформований титан, хіміко-термічна обробка, оксидування, корозія.

Порошкова металургія – це економічно ефективно виробництво високоякісних титанових компонентів, які використовують у різних сферах, де необхідні задовільні механічні властивості та висока корозійна тривкість виробів [1, 2]. При цьому, на відміну від традиційної технології, порошкова має низку переваг: в умовах підприємства вдається отримати заготовки з порошкових сумішей із коефіцієнтом використання матеріалу 0,95 (для серійної технології він не перевищує 0,35) [3]. Порошок гідриду титану поліпшує синтез готових виробів, забезпечуючи підвищену відносну щільність (до 99%), хімічну гомогенність, однорідну мікроструктуру та високі механічні характеристики кінцевих сплавів за зниження їх вартості [4–6]. Але такі вироби пористі, що погіршує їх антикорозійні властивості проти виготовлених з деформованих титанових сплавів [7]. Водночас, застосовуючи захисні покриття, можна значно поліпшити їх корозійну тривкість, особливо в агресивних середовищах [8].

Мета дослідження – вивчити особливості оксидування спеченого та деформованого титану та оцінити його вплив на корозію в 20%-му водному розчині хлоридної кислоти.

**Основні методичні аспекти.** Для порівняльних досліджень корозійних властивостей вибрали зразки титану марки VT1-0 (деформовані), отримані традиційно (табл. 1) та методом порошкової металургії (табл. 2) (спечені), хімічний склад яких після виготовлення ідентичний. Деформовані виготовлені з листового напівфабрикату ( $\sigma_B = 375 \dots 540$  МПа, границя плинності  $\sigma_{0,2} = 294 \dots 362$  МПа, відносне видовження  $\delta = 25 \dots 30\%$ ; ГОСТ 22178-76). Сировиною для спечених були порошки титану та його гідриду з різним фракційним складом та їх суміші за різного співвідношення. Щоб отримати щільні конструкційні матеріали із порошків титану зі складом, наближеним до титану VT1-0, як шихтовий матеріал використовували промисловий порошок ПТ5-1 фракції 0,50/+0,16 mm (ТУ 14-10-026-98) і промисловий гідрид титану TiH<sub>2</sub>, виготовлений ТОВ “Запорізький титаномagneвний комбінат” і ПАТ “Інститут титану” (табл. 2).

Заготовки зразків виготовляли в Запорізькому національному технічному університеті. Суміші готували у відцентровому млині, щоб забезпечити рівномірне змішування компонентів. Пресували на гідравлічному пресі ДБ2432А та отримали

мували заготовки розмірами 55×11×11 mm. Спікали в лабораторній електропечі моделі СНВЕ-1.3.1/16ИЗ за температури 1250±10°C упродовж 180 min у вакуумі (13,3 Pa). Заготовки охолоджували з піччю. Зразки для досліджень розміром 11×11×2 mm відрізали електроерозійним методом на станку ROBOFL240SL. Далі, щоб сформувати вихідний фазово-структурний стан (зняти залишкові напруження, видалити водень, гомогенізувати й стабілізувати структуру), їх відпалювали у вакуумі за режимом:  $P = 0,05 \text{ mPa}$ ,  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 5 \text{ h}$ . Оксидували на установці для термічної обробки у вакуумі та в контрольованих газових середовищах. Об'ємний вміст пор у спечених зразках визначали за їх густиною (ГОСТ 20018-74) порівняно з деформованими.

**Таблиця 1. Хімічний склад титану марки ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91)**

C, mass%							
Ti	Fe	C	Si	N	O	H	Інші
	Не більше						
Основа	0,25	0,07	0,10	0,05	0,20	0,012	< 0,3

**Таблиця 2. Хімічний склад порошків титану ПТ5-1 та TiH<sub>2</sub> (ТУ 14-10-026-98)**

Порошок	C, mass%							
	Ti	Fe	C	Si	N	O	Cl	H
ПТ5-1	Основа	0,08	0,03	0,04	0,03	0,20	0,06	0,01
TiH <sub>2</sub>	Основа	0,0045	0,025	0,03	0,025	0,43	0,01	3,2

**Примітка:** допускають вміст Al до 0,7%.

Шліфи зі зразків титану різної структури готували за стандартною методикою. Травили реактивом 1 vol. fract. HF + 1 HNO<sub>3</sub> + 3 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, висвітлювали реактивом: 5 ml HF + 95 ml HNO<sub>3</sub>. Для мікроструктурних досліджень використовували мікроскоп "EPIQUANT", оснащений цифровою камерою-окуляром eTREK DCM520 зі штатним програмним забезпеченням Image analyse, призначеним для переведення в цифровий вигляд та первинної обробки зображень. Зразки також досліджували на сканувальному електронному мікроскопі EVO 40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy. Шорсткість поверхні вимірювали профілометром 176021 типу II (ГОСТ 19300-86). Визначали нормовану ГОСТ 27789-73 середню арифметичну шорсткість  $R_a$ .

Внаслідок розчинення елементів втілення в титановій матриці та хімічної реакції між ними і титаном формується зміцнений шар, який складається з дифузійної зони (твердий розчин елементів втілення в  $\alpha$ -титані) і фазової плівки (TiO<sub>2-x</sub>). Товщину зміцненого шару оцінювали прямим методом: вимірювали на мікроскопі розміри фазової плівки та "альфованого" шару (частина дифузійного шару, стабілізованого елементами втілення), які добре виявляються на травлених металографічних шліфах. Щоб повніше оцінити ступінь насичення приповерхневого шару металу газами, використовували метод мікротвердості, який чутливіший до домішок втілення порівняно з металографічним. Мікротвердість вимірювали за ГОСТ 9450-76 приладом ПМТ-3М за навантаження на індентор 0,49 N. Розподіл мікротвердості по перетину зразків визначали на "скісних" шліфах, виготовлених під кутом ~ 15°, що давало можливість розтягнути майже втричі газонасичену зону та збільшити точність визначення її параметрів. За глибину зміцненого шару

приймали розмір зони з високою мікротвердістю, яка на 0,2 GPa перевищує твердість серцевини.

Фазовий склад поверхневих шарів визначали рентгенівським фазовим аналізом на дифрактометрі ДРОН-3.0 у монохроматичному  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні з фокусуванням за схемою Бреґґа-Брентано. Напруга на аноді рентгенівської трубки 30 kV, а струм через неї 20 mA. Використовували пакети програмного забезпечення Sietronix, Powder Cell 2.4 і FullProf, за допомогою яких виконували Фур'є-оброблення дифрактограм, встановлювали положення дифракційних максимумів відбиття та параметри ґратки, ідентифіковані за даними картотеки фаз JCPDS–ASTM.

Швидкість корозії розраховували ваговим методом: знаходили втрату маси металу з одиниці площі поверхні внаслідок корозії за певний проміжок часу. Для оцінки швидкості корозії використали ваговий її показник  $K$ ,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ :  $K = (g_0 - g_1) / (S \cdot \tau)$ , де  $g_0$  та  $g_1$  – маса зразка, відповідно, у вихідному стані та після корозійних випробувань, g;  $S$  – площа зразка,  $\text{m}^2$ ;  $\tau$  – час його витримки у корозивному середовищі, h. Зразки зважували на аналітичній вазі з похибкою  $\pm 0,0001$  g, встановлювали на підставках у склянки та заповнювали 20%-им розчином хлоридної кислоти. Відлік часу розпочинали з моменту їх занурення в розчин. Витримували 35 days.

**Оксидування деформованого та спеченого порошкового титану BT1-0.** Досліджували зразки технічно чистого титану BT1-0, отримані методом порошкової металургії та традиційно. Густина спечених зразків, виготовлених з порошку марки ПТ5-1, становила  $4,19 \pm 0,01$   $\text{g}/\text{cm}^3$ , а одержаних зі суміші порошків марки ПТ5-1 та  $\text{TiH}_2$  дорівнювала  $4,11 \pm 0,02$   $\text{g}/\text{cm}^3$ . Залишкова об'ємна поруватість зразків, сформованих з порошків титану, становила  $7,1 \pm 0,2$  та  $8,7 \pm 0,3\%$  відповідно.

Зразки спеченого та деформованого титану оксидували за такими режимами (табл. 3): R1 – щоб утворити щільну захисну оксидну плівку на поверхні металу; R2 – сформувати, в основному, приповерхневий шар твердого розчину кисню в титані; R3 – утворити оксидну плівку та шар твердого розчину кисню в титані під нею.

**Таблиця 3. Режими оксидування титану BT1-0**

Режими обробки	Параметри обробки
R1	Оксидування у повітрі, $T = 700^\circ\text{C}$ , $\tau = 1$ h
R2	Оксидування у розрідженому аргано-кисневому газовому потоці ( $P_{\text{Ar}+\text{O}_2} = 0,12$ Pa), $T = 800^\circ\text{C}$ , $\tau = 3$ h; нагрів до $800^\circ\text{C}$ та охолодження з піччю у вакуумі $P = 26,6$ mPa
R3	Перший етап: режим R2 Другий: режим R1

У результаті хіміко-термічної обробки (ХТО) за вибраними режимами в кисневмісних середовищах (повітрі чи аргано-кисневому газовому потоці) на поверхні зразків формується оксидна плівка. Слід зауважити, що після режиму R2 інтенсивність оксидоутворення суттєво нижча: кількість рефлексів оксиду  $\text{TiO}_2$  менша, ніж після інших (рис. 1).

Встановили, що фазовий склад поверхневого шару після ХТО не залежить від способу отримання титану (рис. 1). У дифракційному спектрі поверхні зразків після оксидування поряд зі зміщеними до ближніх кутів рефlekсами матричної  $\alpha$ -фази титану ідентифікували лінії оксиду титану в модифікації рутилу  $\text{TiO}_2$ .

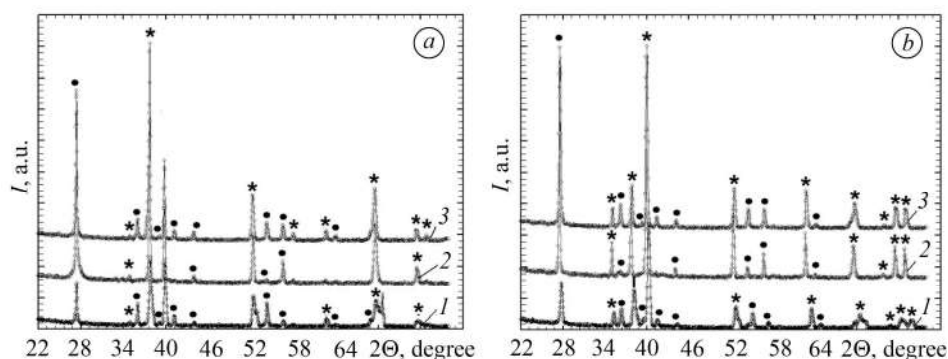


Рис. 1. Дифрактограми, зняті з поверхні деформованого (а) та спеченого з порошку ПТ5-1 (b) титану VT1-0, після оксидування за режимом: 1 – R1; 2 – R2; 3 – R3. ● – TiO<sub>2</sub>; \* – α-Ti.

Fig. 1. Diffractograms were taken from the surface of the deformed (a) and sintered from the PT5-1 powder (b) VT1-0 titanium after oxidation according to the conditions: 1 – R1; 2 – R2; 3 – R3. ● – TiO<sub>2</sub>; \* – α-Ti.

За режиму R1 на деформованих зразках утворюється рутил TiO<sub>2</sub> з параметрами ґратки  $a = 0,45924$  та  $c = 0,29613$  nm, тоді як на спечених з порошку ПТ5-1  $a = 0,45263$  та  $c = 0,29322$  nm (рис. 2), що свідчить про відхилення оксиду від стехіометричного складу в бік дефіциту за киснем (TiO<sub>1-x</sub>) [9] та наслідкову дефектність оксидної плівки.

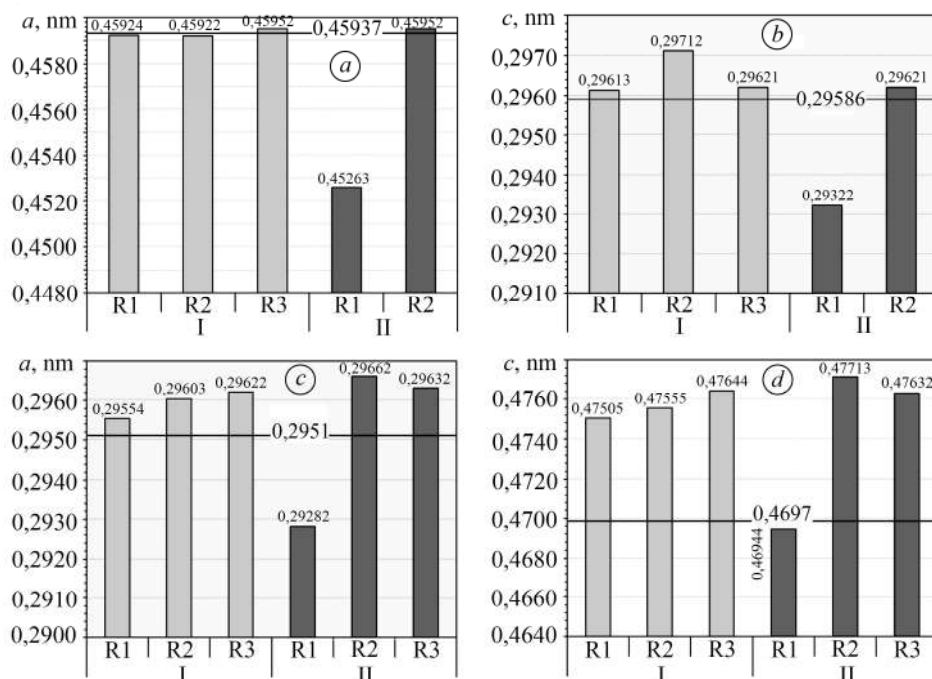


Рис. 2. Зміна параметрів ґратки  $a$  та  $c$  рутилу TiO<sub>2</sub> (a, b) та матричної α-фази (c, d) зразків титану VT1-0 залежно від способу виготовлення та режиму оксидування. I – деформований титан; II – спечений з порошку.

Fig. 2. Changes of lattice parameters  $a$  and  $c$  of TiO<sub>2</sub> rutile (a, b) and matrix α-phase (c, d) of VT1-0 titanium samples depending on the manufacturing method and oxidation conditions. I – deformed titanium; II – sintered powder titanium.

Після режиму R2 параметри ґратки фази  $\text{TiO}_2$  на деформованому титані такі:  $a = 0,45922$  та  $c = 0,29712$  nm, тоді як на спеченому через малу її товщину їх не визначили. За режиму R3 незалежно від способу отримання титану утворюється  $\text{TiO}_2$ -фаза з параметрами ґратки  $a = 0,45952$  та  $c = 0,29621$  nm. Формування оксидної плівки  $\text{TiO}_2$  на поверхні зразків (незалежно від технології одержання), оксидованих за режимами R1–R3, підтверджують і результати мікрорентгено-спектрального аналізу (рис. 3 і табл. 4).

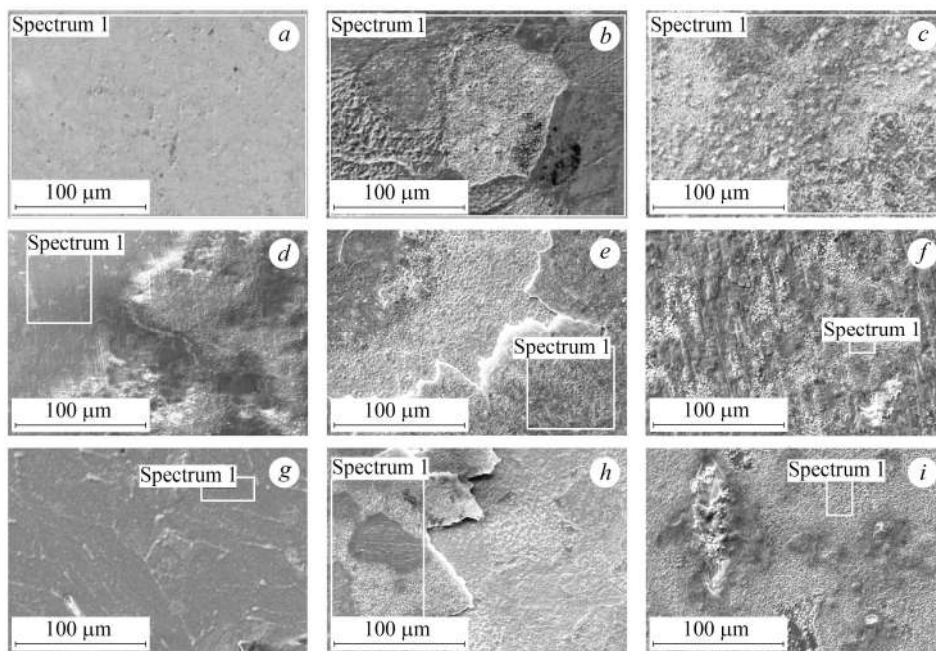


Рис. 3. Видяг поверхні титану VT1-0: *a–c* – деформованого; *d–f* – спеченого з порошку ПТ5-1; *g–i* – зі суміші порошків ПТ5-1 та  $\text{TiH}_2$  (80:20) після оксидування за режимами R1 (*a, d, g*); R2 (*b, e, h*) та R3 (*c, f, i*).

Fig. 3. A view of the surface of the VT1-0 titanium: *a–c* – deformed, *d–f* – sintered from the PT5-1 powder, *g–i* – from the mixture of PT5-1 and  $\text{TiH}_2$  (80:20) powders after oxidation under conditions R1 (*a, d, g*); R2 (*b, e, h*) and R3 (*c, f, i*).

Досліджуючи поверхню оксидованих зразків, виявили несучільність оксидної плівки, сформованої за режимом R2, як і на отриманих за традиційною технологією і методом порошкової металургії (рис. 3*b, e, h*). Це пов'язано з малою товщиною оксидної плівки та неоднаковою орієнтацією зерен [10]. Після режимів R1 та R3 оксидна плівка товстіша та суцільніша (рис. 3*a, c, d, f, g, i*) з притаманними для спечених зразків дефектами (порами, що виходять на поверхню).

**Таблиця 4. Склад оксидної плівки (at.%) на поверхні титану VT1-0 залежно від технології виготовлення та режиму оксидування**

Елемент	Деформований			З порошку ПТ5-1			Зі суміші порошків ПТ5-1 та $\text{TiH}_2$ (80:20)		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
O K	69,67	64,70	70,39	69,00	67,16	69,74	69,58	68,67	70,96
Ti K	30,33	34,89	29,61	30,73	32,84	30,26	30,42	31,33	29,04

**Примітка:** зони аналізу виділено на рис. 3.

На спечених зразках оксидування інтенсивніше через більшу дефектність їх будови (структури) порівняно з деформованими, зокрема, підвищену густину вакансій та дислокацій, особливо поблизу пор, а також більшу протяжність меж зерен. Внаслідок цього і формується дефектна оксидна плівка. Під час оксидування за режимом R1 у місцях неоднорідності виявили нерівномірне її наростання (рис. 3d, g), а за режиму R2 – несучільність на спечених зразках з порошку ПТ5-1 і зі суміші порошків (рис. 3e, h). За режиму R3 зафіксували “заліковування” відкритих пор оксидом (рис. 3f, i). Такий ефект можливий, оскільки відношення Піллінга–Бедворта для рутилу становить 1,76 [11], тобто об’єм оксиду проти титанової матриці більший.

Зміщення рефлексів матричної фази ( $\alpha$ -титан) до ближніх кутів відбиття свідчить про формування твердого розчину кисню в титані. Результати рентгеноструктурного аналізу вказують, що найбільше рефлекси  $\alpha$ -титану зміщуються на дифрактограмах зразків, оксидованих за режимом R2, який і передбачав формування переважно твердого розчину. Причому на спечених зразках, очевидно, внаслідок їхньої поруватості цей ефект відчутніший, ніж на деформованих. Ці закономірності проявляються в зміні параметрів ґратки матричної  $\alpha$ -фази титану (див. рис. 2c, d). Для деформованих зразків вони зростають зі зміною режиму оксидування R1  $\rightarrow$  R2  $\rightarrow$  R3 (оксидна плівка  $\rightarrow$  переважно твердий розчин кисню в титані  $\rightarrow$  шар твердого розчину кисню в титані з оксидною плівкою). У спечених після режиму R1 параметри ґратки  $\alpha$ -титану (див. рис. 2) нижчі, ніж табличні у довіднику. З формуванням дифузійного шару (режими R2 та R3) вони збільшуються, причому після режиму R2 – відчутніше, ніж після R3. Окрім цього, для спечених зразків після режиму R2 ці параметри вищі, ніж для деформованих, що свідчить про більшу кількість розчиненого кисню.

Виявили, що шорсткість поверхні деформованих зразків після оксидування за режимом R1 не змінюється проти вихідної, а після режимів R2 та R3 дещо зростає, проте не виходить за межі класу шорсткості зразків до оксидування (дев’ятий клас), причому за режиму R2 збільшується суттєвіше (табл. 5).

**Таблиця 5. Вплив режимів оксидування на шорсткість поверхні зразків титану ВТ1-0**

Метод виготовлення	Шорсткість поверхні ( $R_a$ , $\mu\text{m}$ ) до та після оксидування за режимами					
	R1		R2		R3	
	до	після	до	після	до	після
Деформований	0,16 $\pm$ 0,03	0,16 $\pm$ 0,04	0,19 $\pm$ 0,02	0,31 $\pm$ 0,04	0,20 $\pm$ 0,02	0,25 $\pm$ 0,02
Спикання порошку ПТ5-1	0,32 $\pm$ 0,04	0,43 $\pm$ 0,07	0,23 $\pm$ 0,01	0,39 $\pm$ 0,08	0,31 $\pm$ 0,01	0,41 $\pm$ 0,02
Спикання суміші порошків ПТ5-1 та TiH <sub>2</sub> (80:20)	0,19 $\pm$ 0,03	0,31 $\pm$ 0,02	0,19 $\pm$ 0,02	0,30 $\pm$ 0,02	0,23 $\pm$ 0,02	0,37 $\pm$ 0,04

Шорсткість поверхні спечених зразків зростає незалежно від технологічних параметрів отримання після всіх режимів оксидування. Причому якість поверхні зразків, отриманих з порошку титану ПТ5-1, після всіх режимів погіршується на один клас (з 9 до 8), а спечених зі суміші порошків титану та гідриду титану після режимів R1 та R2 не виходить за межі класу шорсткості зразків до обробки

(дев'ятий клас), а після режиму R3 значення  $R_a$  відповідають нижчому класу шорсткості (восьмий клас).

Мікротвердість поверхні деформованих зразків у вихідному стані становить  $1,8 \pm 0,2$  GPa. Після оксидування зростає у 2,5 та 4,4 рази: після режиму R1 становить  $4,5 \pm 0,2$  GPa, а після режимів R2 та R3 дорівнює  $7,9 \pm 0,4$  та  $8,1 \pm 0,1$  GPa відповідно (рис. 4).

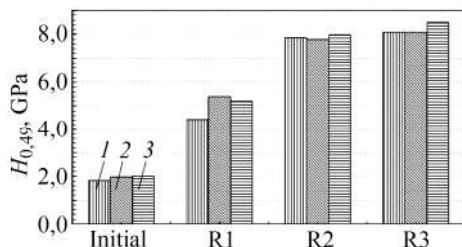


Рис. 4. Вплив режимів оксидування на мікротвердість поверхні титану VT1-0 залежно від способу виготовлення: 1 – деформований; 2, 3 – спечений з порошку ПТ5-1 та зі суміші порошоків ПТ5-1 та TiH<sub>2</sub> (80:20).

Fig. 4. Influence of oxidation regimes on the microhardness of the surface of VT1-0 titanium depending on the method of manufacturing: 1 – deformed; 2, 3 – sintered from PT5-1 powder and from a mixture of PT5-1 and TiH<sub>2</sub> (80:20) powders.

Мікротвердість поверхні титану, спеченого з порошку ПТ5-1 та зі суміші порошоків титану та його гідриду (80:20), у вихідному стані становить  $\sim 2,0$  GPa. Після оксидування за режимом R1 приріст мікротвердості поверхні деформованого та спеченого титану  $2,6 \pm 0,2$  та  $3,2 \pm 0,1$  GPa, а після режимів R2 та R3 збільшується, як для деформованого титану, і становить  $\sim 6,2 \pm 0,3$  GPa.

Після оксидування деформованих зразків за режимом R1 дифузійний шар практично не утворюється (рис. 5a, крива 1), виявили лише незначний градієнт мікротвердості на глибину до 3...5  $\mu\text{m}$ . Водночас для зразків спеченого титану такий градієнтний приповерхневий шар помітний і сягає глибини 12...15  $\mu\text{m}$  (рис. 5b, крива 1). Його формування слід пов'язувати з певною дефектністю оксидної плівки, про що свідчать і результати рентгеноструктурного аналізу (див. рис. 1 і 2).

За режиму R2 глибина зміцненого шару, як і розподіл мікротвердості по перерізу зміцненого шару, практично не залежить від технології отримання титану (за традиційною, чи методом порошкової металургії; рис. 5a, b, крива 2) і становить 55...60  $\mu\text{m}$ .

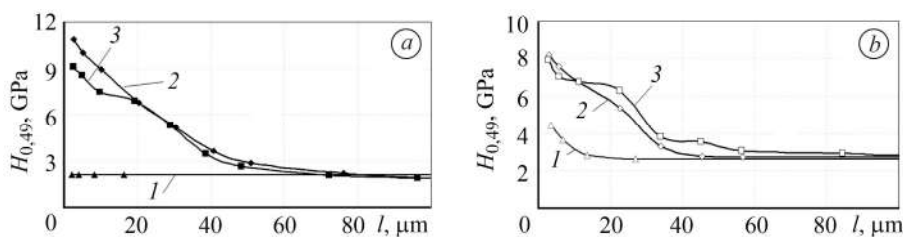


Рис. 5. Розподіл мікротвердості в приповерхневому шарі деформованого (a) та спеченого (b) зі суміші порошоків ПТ5-1 та TiH<sub>2</sub> (80:20) титану VT1-0 після оксидування за режимами: 1 – R1; 2 – R2; 3 – R3.

Fig. 5. Distribution of microhardness in the near-surface layer of VT1-0 titanium of deformed (a) and sintered (b) from a mixture of PT5-1 and TiH<sub>2</sub> (80:20) powders after oxidation under conditions: 1 – R1; 2 – R2; 3 – R3.

Аналогічні результати отримали за режиму R3, коли окрім шару твердого розчину кисню в титані на поверхні утворюється плівка оксиду титану TiO<sub>2</sub> (рис. 5a, b, крива 3). Глибина зміцненого шару при цьому зростає до 70...80  $\mu\text{m}$ .

Структура приповерхневого газонасиченого шару, сформованого дифузійним насиченням елементами втілення, на деформованому титані добре ідентифікується (рис. 6a–c), а на спечених зразках помітних змін не зафіксували (рис. 6d–f).

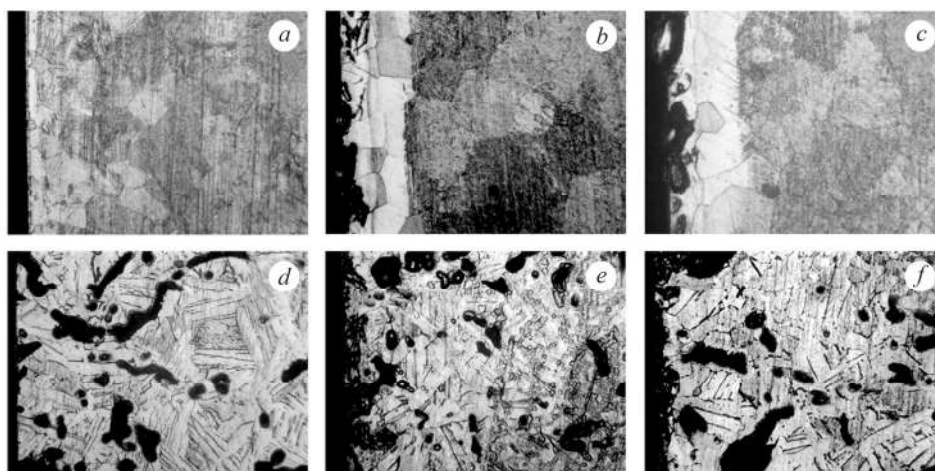


Рис. 6. Структура приповерхневих шарів деформованого (a–c) та спеченого (d–f) зі суміші порошків ПТ5-1 та  $TiH_2$  (80:20) титану VT1-0 після оксидування за режимами R1 (a, d); R2 (b, e); R3 (c, f);  $\times 250$ .

Fig. 6. Structure of the near-surface layers of VT1-0 titanium (a–c) of deformed and (d–f) sintered from a mixture of PT5-1 and  $TiH_2$  (80:20) powders after oxidation under conditions R1 (a, d); R2 (b, e); R3 (c, f);  $\times 250$ .

**Корозійні випробування титану VT1-0 після оксидування.** Вивчали вплив оксидування на швидкість корозії титану VT1-0, отриманого за різними технологіями, у 20%-му водному розчині хлоридної кислоти впродовж 35 days (табл. 6). Воно поліпшує корозійну тривкість за цих умов, оскільки відкриті пори оксид заліковує (коефіцієнт Піллінга–Бедворда для оксиду титану  $VTiO_2 / VTi = 1,76$  [11]). Водночас, якщо швидкість корозії спечених зразків титану без модифікування приповерхневого шару на два порядки вище, ніж деформованих, то після оксидування за режимами R1 і R3 не залежить від технології отримання зразків і становить  $0,001 \dots 0,002 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ .

**Таблиця 6. Вплив режимів оксидування на швидкість корозії ( $K$ ,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ) титану VT1-0, отриманого за різними технологіями, у 20%-му водному розчині хлоридної кислоти впродовж 35 days**

Режими оксидування	Технологія отримання		
	традиційна	з порошку ПТ5-1	зі суміші порошків ПТ5-1 та $TiH_2$ (80:20)
Без оброблення	0,03	3,87	5,28
R1	0,001	0,002	0,002
R2	0,003	0,080	0,130
R3	0,001	0,001	0,001

Таким чином, поверхнева оксидна плівка на порядок знижує швидкість корозії зразків деформованого титану і на три – спечених. Різниця в залишковій поруватості ( $\sim 1,6\%$ ) зразків, спечених з порошку ПТ5-1 та зі суміші порошків



титану й гідриду титану, не змінює їх корозійні характеристики після оксидування, тоді як без нього швидкість корозії зразків, спечених зі суміші порошків, у 1,4 рази вища, ніж спечених з титанового порошку.

За відсутності захисної оксидної плівки (режим R2) швидкість корозії деформованих зразків знижується, проте одного порядку, як і зразків зі щільною оксидною плівкою на поверхні (режими R1 та R3) (табл. 6). У спечених зразків без щільної плівки суттєво погіршуються антикорозійні властивості. Зокрема, швидкість корозії зразків, оксидованих за режимом R2, порівняно з необробленим титаном, знижується лише на 1–2 порядки (табл. 6).

Згідно з результатами металографічних досліджень корозійні пошкодження зразків титану після оксидування за режимом R2 мають вибірковий характер, спричинений макро- та мікроструктурною неоднорідністю матеріалу. Тонка оксидна плівка не захищає матрицю титану і розчиняється під дією агресивного середовища, тому швидкість їх корозії на порядки більша, ніж оксидованих за режимами R1 та R3 (табл. 6).

Зі збільшенням часу витримки в агресивному середовищі оксидна плівка на зразках стоншується та інтенсифікується розтравлювання матриці спеченого матеріалу. У зонах структурної неоднорідності матеріал уразливіший до впливу середовища. У результаті цього виникає точкова корозія (можливо, пітинги), що важко підтвердити, оскільки вони подібні на розтравлені пори. Зразки, оксидовані за режимами R1 та R3, розчинялись рівномірно. Явних ознак корозійних ушкоджень не виявили. Щільна оксидна плівка надійно захищала титан. За досліджуваної експозиції зразків у водному розчині хлоридної кислоти (35 days) переваг у формуванні перехідного градієнтного твердорозчинного шару під оксидною плівкою (режим R3 проти R1) в антикорозійному захисті не було.

## ВИСНОВКИ

Фазовий склад поверхневих шарів після оксидування не залежить від способу отримання титану: чи за традиційною технологією, чи методом порошкової металургії. На зразках титану, одержаних методом порошкової металургії, за оксидування у повітрі (режим R1) формується оксид зі значною дефектністю. Структура приповерхневого газонасиченого шару після дифузійного насичення елементами втілення на деформованому титані ідентифікується, а помітних змін структури спечених зразків не зафіксували. За наявності дифузійного приповерхневого шару (режим R2) швидкість корозії деформованих зразків знижується, проте одного порядку, як і зразків зі щільною оксидною плівкою. Антикорозійні характеристики спечених зразків без щільної оксидної плівки суттєво змінюються: швидкість корозії проти необробленого титану знижується на 1–2 порядки. Оксидування з формуванням захисної оксидної плівки (режими R1 та R3) на порядок знижує швидкість корозії зразків деформованого титану та на три – отриманих методом порошкової металургії. Різниця в залишковій поруватості зразків, компактованих з титанового порошку та зі суміші порошків титану і гідриду титану, не впливає на їхні корозійні характеристики після оксидування, тоді як без поверхневого оброблення швидкість корозії зразків, компактованих зі суміші порошків ПТ5-1 і  $TiH_2$  (80:20), у 1,4 рази вища, ніж з титанового порошку ПТ5-1.

*РЕЗЮМЕ.* Сравнены результаты оксидирования спеченного порошкового и деформированного титана VT1-0. Рентгеноструктурными, рентгенофазовыми, дуromетрическими и металлогрaфическими исследованиями выявлены различия в формировании диффузионного и оксидного слоев. По результатам коррозионных испытаний в 20% растворе соляной кислоты оценены защитные свойства оксидных слоев различного строения.

*SUMMARY.* The results of oxidation of the sintered powder and deformed VT1-0 titanium are presented. The X-ray diffraction, X-ray phase, durometric and metallographic studies show differences in the formation of the diffusion and oxide layers. Using the results of corrosion tests

in the 20% hydrochloric acid solution the protective properties of oxide layers of different structures are evaluated.

1. *Froes F. H.* 8 Powder metallurgy of titanium alloys. // *Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications (Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering)* / Eds. I. Chang and Y. Zhao. – Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2013. – P. 202–357.
2. *Powder metallurgy of titanium – past, present, and future* / Zhigang Zak Fang, James D. Paramore, Pei Sun, K. S. Ravi Chandran, Ying Zhang, Yang Xia, Fei Cao, Mark Koopman & Michael Free // *Int. Mat. Rev.* – Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group, 2017. – 54 p.
3. *Применение титановых порошков для производства деталей газотурбинных двигателей методами порошковой металлургии* / В. А. Богуслаев, П. Д. Жеманюк, А. В. Овчинников, З. В. Леховицер, И. О. Быков // *Авиационно-космическая техника и технология.* – 2017. – № 9. – С. 86–91.
4. *Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения* / О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, К. А. Бондарева, В. С. Моксон, В. А. Дузь // *Наука та інновації.* – 2005. – 1, № 2. – С. 44–57.
5. *Powder Metallurgy Strategies to Improve Properties and Processing of Titanium Alloys: A Review* / Alexandra Amherd Hidalgo, Robert Frykholm, Thomas Ebel, and Florian Ryszak // *Adv. Eng. Mat.* – 2017. – 1600743. – doi:10.1002/adem.201600743.
6. *Корозійні властивості титану, отриманого методом порошкової металургії* / І. М. Погрелюк, О. В. Овчинников, А. А. Скребцов, Х. С. Швачко, Р. В. Проскурняк, С. М. Лаврись // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2016. – 52, № 5. – С. 88–92.  
(*Corrosion properties of titanium obtained by the method of powder metallurgy* / I. M. Pohrelyuk, O. V. Ovchynnykov, A. A. Skrebtsov, Kh. S. Shvachko, R. V. Proskurnyak, and S. M. Lavrys' // *Materials Science.* – 2017. – 52, № 5. – P. 700–705.)
7. *Influence of sintering on the corrosion behavior of a Ti–6Al–4V alloy* / A. Bautista, C. Moral, G. Blanco, and F. Velasco // *Mat. and Corr.* – 2005. – 56, № 2. – P. 98–103.
8. *Вплив окисдування на корозійну тривкість спеченого титану* / А. А. Скребцов, І. М. Погрелюк, О. Г. Лук'яненко, А. Т. Пічугін // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2013. – 49, № 3. – С. 63–69.  
(*Influence of oxidation on the corrosion resistance of sintered titanium* / A. A. Skrebtsov, I. M. Pohrelyuk, O. H. Luk'yanenko, A. T. Pichuhin // *Materials Science.* – 2013. – 49, № 3. – P. 347–355.)
9. *Ковба Л. М.* Стехиометрия, дефекты в кристаллах и структурная гомология // *Соросовский образоват. журн.* – 1996. – № 6. – С. 41–49.
10. *Федірко В. М., Пічугін А. Т., Лук'яненко О. Г.* Вплив текстури деформації на високо-температурну взаємодію титану з розрідженими газами // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 1996. – 32, № 5. – С. 28–36.  
(*Fedirko V. M., Pichugin A. T., and Luk'yanenko O. H.* Effect of strain textures on the high-temperature interaction of titanium with rarefied gases // *Materials Science.* – 1996. – 32, № 5. – P. 545–553.)
11. *Коррозия и защита металлов. Ч. 1. Химическая коррозия металлов* / Н. А. Азаренков, С. В. Литовченко, И. М. Неклюдов, П. И. Стоев. – Харьков: ХНУ, 2007. – 188 с.

Одержано 12.06.2018