

УДК 669.018.44:669.295

Влияние растягивающих напряжений на коррозионную стойкость в морской среде $\alpha+\beta$ - титанового сплава ВТ22

Пучков Ю. А.^{1,*}, Березина С. Л.¹,
Седова Л. А.¹

*Putchkov_bmstu@mail.ru

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Методами потенциометрии, потенциодинамического анализа и электрохимической импедансной спектроскопии исследовано влияние растягивающих напряжений на пассивацию, показатели коррозии и структуру защитной пленки $\alpha+\beta$ - титанового сплава ВТ22 в морской воде. Моделирование процесса электропереноса через защитную пленку выявило ее двухслойное строение. Пленка состоит из слоя гидроксида титана, под которым находится, прилегающий к сплаву слой из оксида титана, в основном обеспечивающий защиту сплава от коррозии. Проанализировано влияние растягивающих напряжений, специфических ионов и температуры окружающей среды на процесс наводороживания и замедленное разрушение титановых сплавов в атмосфере морского воздуха.

Ключевые слова: двухфазные титановые сплавы, морская коррозия, пассивация, структура защитной пленки, потенциодинамический анализ, электрохимическая импедансная спектроскопия, замедленное разрушение

1. Введение

Эксплуатация авиационной техники в условиях морского базирования сопровождается агрессивным воздействием климатических факторов, приводящим к повреждению деталей в результате развития различных видов коррозионного разрушения конструкционных материалов.

Проблема повышения ресурса и надежности деталей ГТД может быть решена на основе установления механизма и причин развития коррозионного разрушения. Наиболее опасными являются растягивающие напряжения, которые при достижении критических значений являются причиной замедленного разрушения (коррозионного растрескивания) титановых сплавов в атмосфере морского воздуха. Результаты исследований механизма коррозионного разрушения двухфазных титановых сплавов, влияния их фазового состава и структуры в условиях воздействия морской воды являются основой оптимизации их

химического состава, а также совершенствования технологии производства заготовок основных деталей ГТД [1 – 3].

Для уменьшения склонности к замедленному разрушению титановых сплавов в морской среде рекомендуется понижать в них содержание алюминия, а также вводить изоморфные бета-стабилизаторы (Mo, V), подавляющие образование Ti_3Al . Этим требованиям отвечает сплав ВТ22, который относится к высокопрочным термически упрочняемым среднелегированным сплавам мартенситного типа и предназначен для производства высоконагруженных деталей и конструкций. Высокая прочность этого сплава достигается путем термической обработки: закалки и старения. Сведения о химическом составе сплава ВТ22 приведены в Табл. 1.

Табл. 1 - Химический состав сплава ВТ22

Сплав ВТ22	Содержание химических элементов, % масс.							
	Al	Si	Ti	V	Cr	Fe	Zr	Mo
Исследуемый	4,81	0,03	Осн.	4,88	1,2	1,5	0,008	4,21
ГОСТ 19807-91	4,4-5,9	≤ 0,15	Осн.	4,0-5,5	0,5-2,0	0,5-1,5	≤ 0,30	4,0-5,5

Водород также как и растягивающие напряжения оказывает сильное влияние на склонность титановых сплавов к замедленному разрушению. Барьером для попадания в сплав водорода служит защитная пленка. Поэтому изучение ее структуры и защитных свойств также вызывает значительный интерес.

Цель работы: Исследование влияния растягивающих напряжений на пассивацию, показатели коррозии, структуру защитной пленки и выявление причин, способствующих наводороживанию и появления склонности к замедленному разрушению в атмосфере морского воздуха титанового сплава ВТ22.

Методика эксперимента

Коррозионные свойства сплава ВТ22 исследовали методами потенциометрии, потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии. Исследования проводили в 3% водном растворе NaCl с применением электрохимической системы, включающей потенциостат IPC-Pro-MF и анализатора частотного отклика FRA-2. В качестве вспомогательного электрода использовали хлорсеребряный электрод, вспомогательного – платиновый. Растягивающие напряжения в образце создавали по методу трехточечного нагружения по ГОСТ 9.901.2-89. С этой целью из этого сплава была изготовлена пластина с размерами: длиной - 90 мм, шириной – 25 мм и высотой – 2 мм. Максимальное упругое напряжение (σ) в H/m^2 в средней точке выпуклой поверхности вычисляли по формуле

$$\sigma = 6 \cdot E \cdot t \cdot y / H^2, \quad (1)$$

где E – модуль упругости, H/m^2 ;

t – толщина образца, м;

y – максимальный прогиб, м;

H – расстояние между внешними опорами, м.

Потенциалы и поляризационные диаграммы получали с участка диаметром 1,78 см в центральной части образца.

Потенциодинамическую поляризацию выполняли от минус 1,5 до плюс 2,0 В (х.с.э) со скоростью развертки 0,1 мВ/с. Запись импедансного спектра осуществлялась при значении потенциала свободной коррозии исследуемого электрода. В качестве возмущающего сигнала при этом использовался сигнал синусоидальной формы с амплитудой 10 мВ с частотой от 0,03 до 50000 Гц.

Результаты экспериментальных исследований

На рис. 1 показано влияние продолжительности выдержки в 3 % водном растворе NaCl на потенциал свободной коррозии сплава ВТ22 при величине растягивающих напряжений равных нулю и 1170 МПа. Как следует из рис. 1, 2, при растяжении потенциал свободной коррозии понижается, а скорость его изменения уменьшается во времени (рис. 1, 3). Что свидетельствует о том, что при наличии растягивающих напряжений способность к самопассивации сплава снижается. Причиной понижения способности к самопассивации является увеличение активизации работы источников дислокаций Франка-Рида, что приводит к увеличению количества выхода дислокаций на поверхность сплава в единицу времени и образованию деформационного рельефа, вызывающего повреждение защитной пленки.

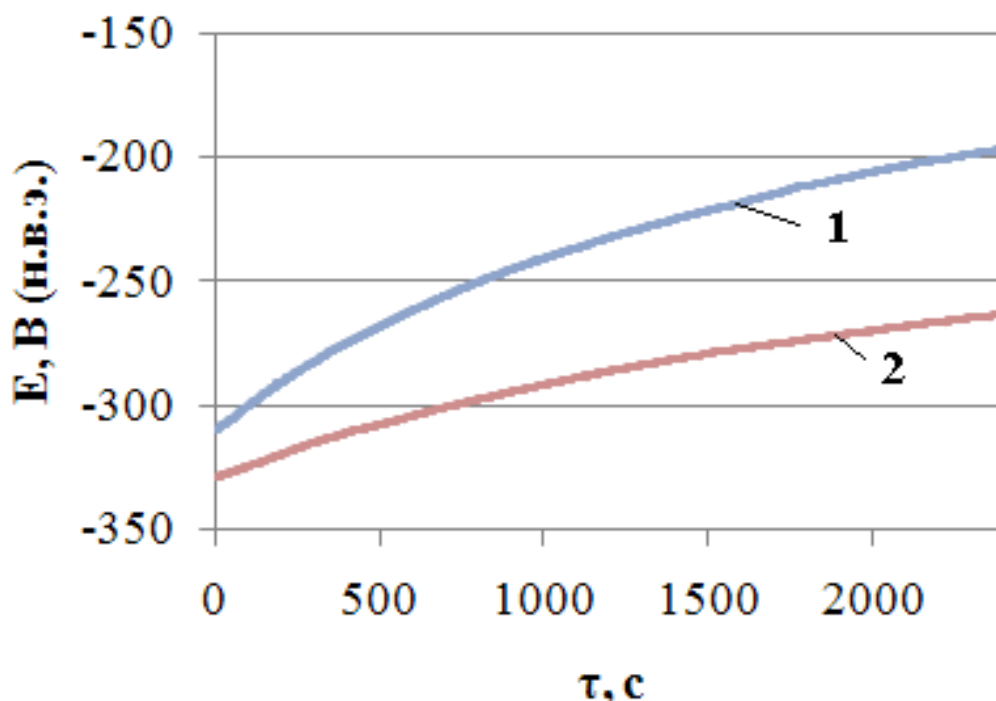


Рис. 1 - Влияние продолжительности выдержки на потенциал свободной коррозии сплава ВТ22 в 3 % водном растворе NaCl при величине растягивающих напряжений равных нулю (1) и 1170 МПа (2)

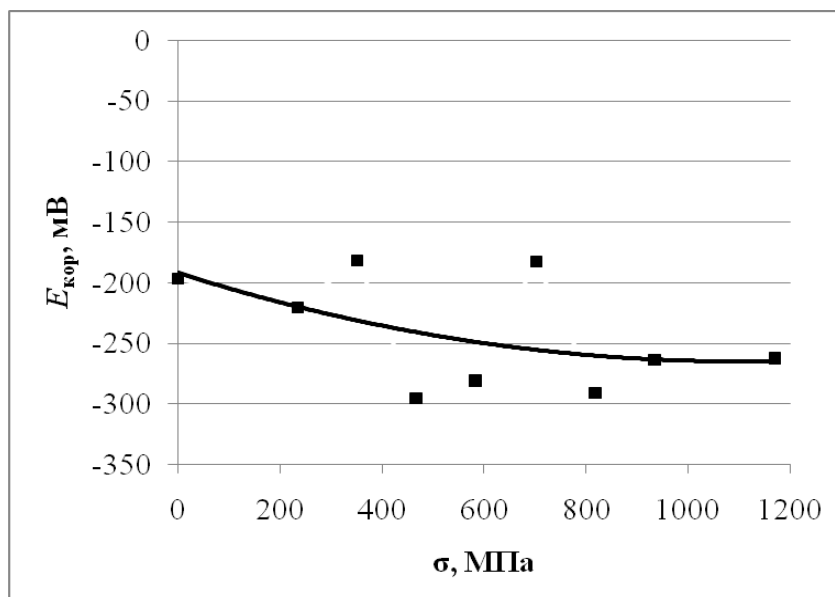
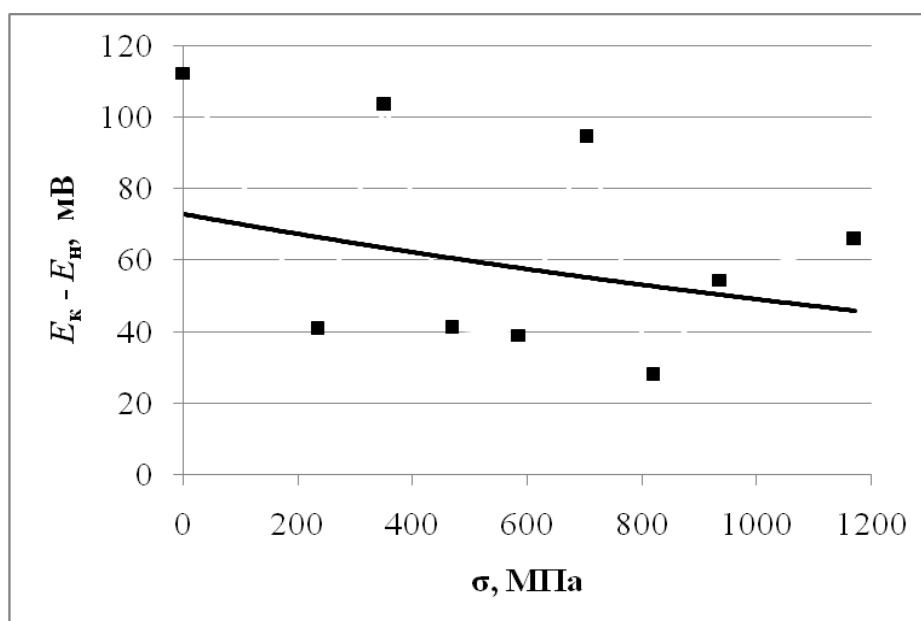


Рис. 2 - Влияние растягивающих напряжений на потенциал свободной коррозии $E_{корр}$ сплава ВТ22 после выдержки продолжительностью 240 с в 3 % водном растворе NaCl



E_n, E_k – начальное и конечное значения потенциала коррозии

Рис. 3 - Влияние растягивающего напряжения на изменение потенциала свободной коррозии $\Delta E=(E_k - E_n)$ сплава ВТ22 при выдержке продолжительностью 2400 с в 3 % водном растворе NaCl

На Рис. 4 приведены поляризационные диаграммы нерастянутого и растянутого образцов. Плотность тока полной пассивации (вертикальный отрезок на анодной поляризационной кривой) несколько увеличивается при растяжении. Скорость катодного процесса при понижении потенциала, в отличие от скорости анодного процесса, монотонно увеличивается. Катодная поляризационная кривая растянутого сплава более гладкая, без перегиба, что говорит об увеличении доли в катодном процессе водородной

деполяризации, ведущей к наводороживанию. Полученные поляризационные диаграммы (Рис. 4) были использованы для расчета методом поляризационного сопротивления характеристик коррозионного процесса: коррозионного тока, глубинного показателя коррозии [4]. Расчеты показали, что при всех значениях растягивающих напряжений глубинный показатель коррозии имеет значения в среднем около 1 мкм/год, т.е. сплав ВТ22 являются совершенно- или весьма стойкими (Рис. 5), однако это не исключает локальной коррозии и наводороживания.

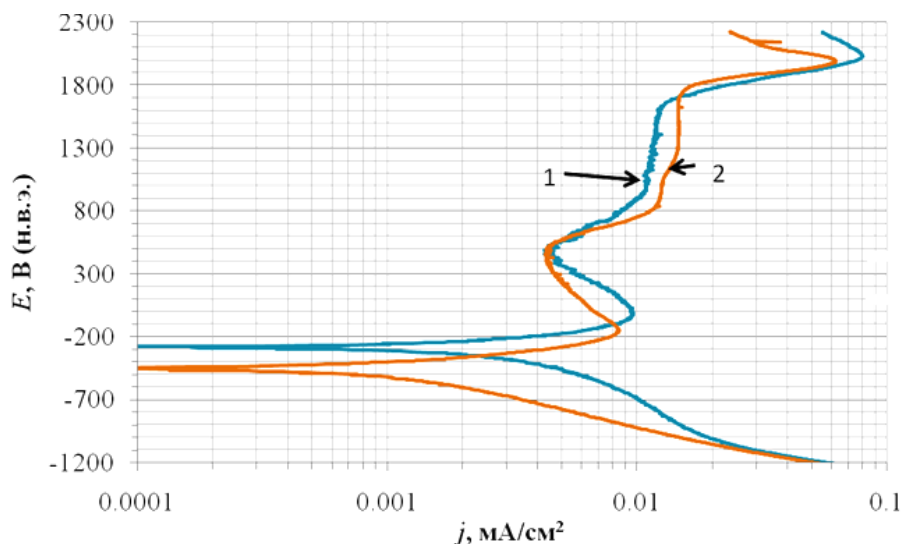


Рис. 4 – Поляризационные диаграммы сплава ВТ22 в 3% растворе NaCl без приложения нагрузки (1) и с приложением нагрузки (2), вызывающей растягивающее напряжение 1170 МПа

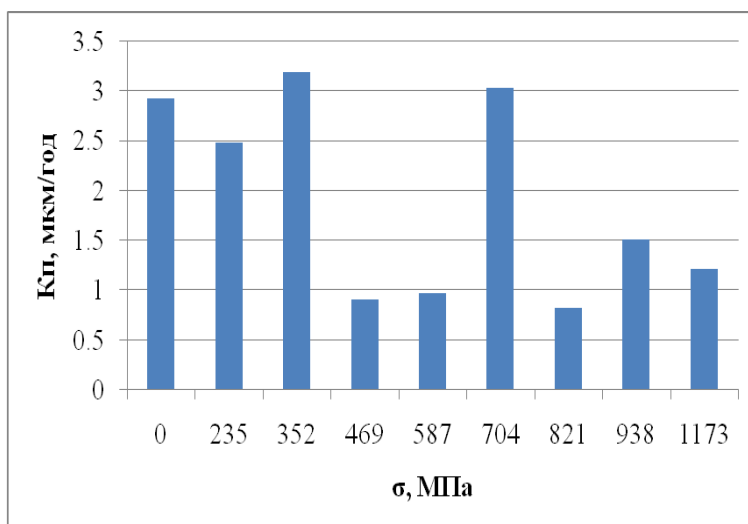


Рис. 5 – Зависимость глубинного показателя коррозии сплава ВТ22 в 3% NaCl от величины растягивающего напряжения

Импедансные спектры [5], снятые в 3% водном растворе NaCl, на поверхности титанового сплава ВТ22, приведены на рис. 6. Экспериментальные данные представлены в координатах Боде, в которых модуль импеданса $|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$ (R - активное и X -

реактивное сопротивление) и фазовый угол θ построены относительно частоты f . В этих координатах наиболее детально проявляются все изменения отклика исследуемой системы на возмущающий сигнал. На диаграмме Бode наблюдаются два максимума, свидетельствующие о двухслойном строении защитной пленки. О двухслойном строении пленки свидетельствует также минимум на зависимости фазового угла от частоты.

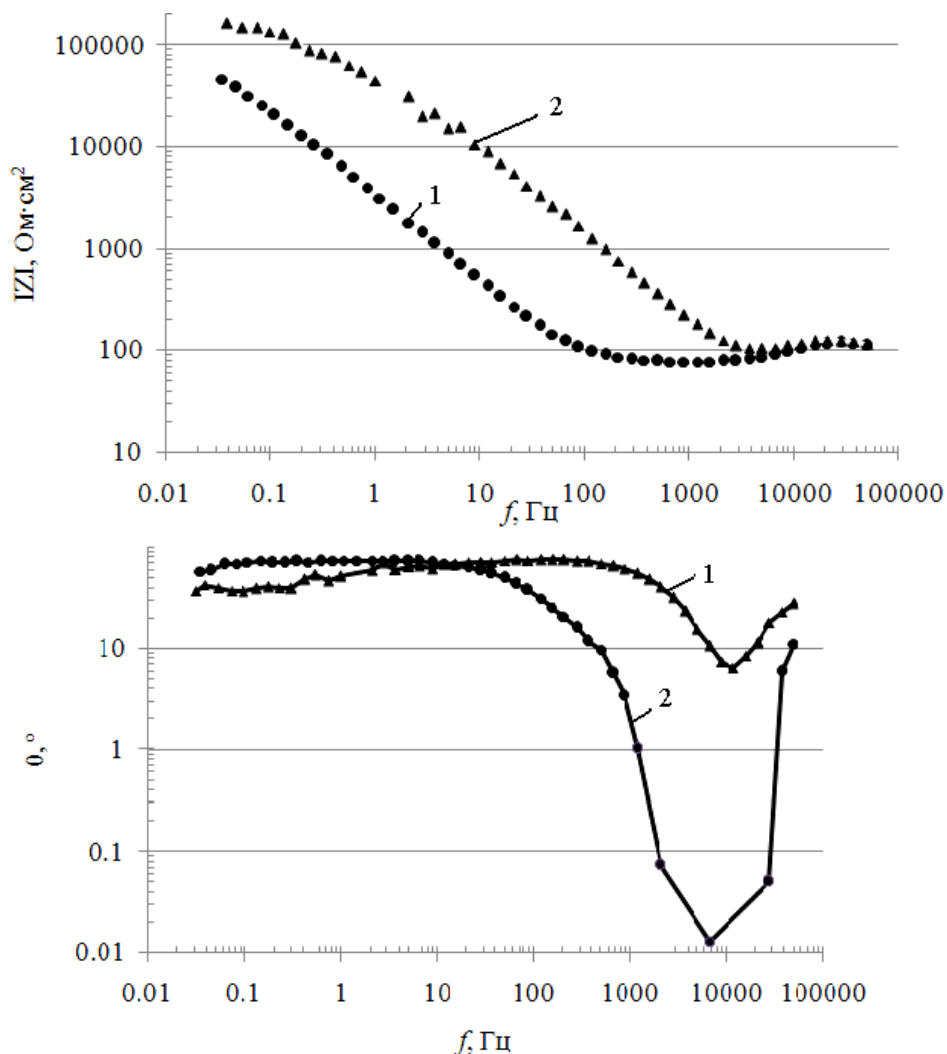


Рис. 6 – Диаграмма Бode (изменение модуля импеданса и фазового угла от частоты) для электрода из титанового сплава VT22 при растягивающих напряжениях 0 (1) и 1170 (2) МПа

На рис. 7 представлена эквивалентная электрическая схема, в наибольшей степени, согласно сделанным предположениям и проведенному моделированию, соответствующая экспериментальным спектрам. Данная схема была использована при описании спектров всех исследуемых образцов.

Электролит контактирует с поверхностью слоя гидроксида и через поры в слое гидроксида - с участками поверхности оксида. Поры гидроксида заполнены электролитом, отличающимся по составу и электрическому сопротивлению от электролита, окружающего сплав. Сопротивление электролита на схеме обозначено R_0 , сопротивление пленки гидроксида титана - R_1 , а емкость, обусловленная наличием на

поверхности раздела электролит/гидрооксид двойного электрического слоя – C_1 . Соответственно сопротивление оксида титана обозначено R_2 , а емкость, обусловленная наличием на поверхности раздела электролит/оксид двойного электрического слоя – C_2 . Обработка спектров показала, что активное сопротивление слоя защитной пленки из оксида титана на порядки выше активного сопротивления слоя из гидроксида. Таким образом, электроперенос через защитную пленку сдерживается преимущественно слоем из оксида титана. В тоже время емкость двойного электрического слоя на границе раздела оксида титана/гидроксида титана на порядки ниже, емкости двойного электрического слоя на поверхности границе раздела оксид титана/электролит. Что говорит о высокой пористости, не имеющей однако сквозного характера, в слое гидроксида титана. Слою оксида соответствует части кривых при частотах ниже 1000 Гц, слою гидроксида – выше 1000 Гц.

Как следует из анализа рис. 6, импедансные спектры исследуемых режимов нагружения демонстрируют зависимость от величины растягивающих напряжений, при которых проводилась их запись. При растяжении модуль импеданса увеличивается только в левой части диаграммы Бode, что свидетельствует о его увеличении для слоя оксида титана, возможно в результате усиления процесса самопассивации сплава, находящегося в метастабильном состоянии. В тоже времени влияние растяжения на левую часть спектра, соответствующую слою гидроксида, минимально, что говорит об отсутствии влияния растяжения на структуру и характеристики слоя из гидроксида.

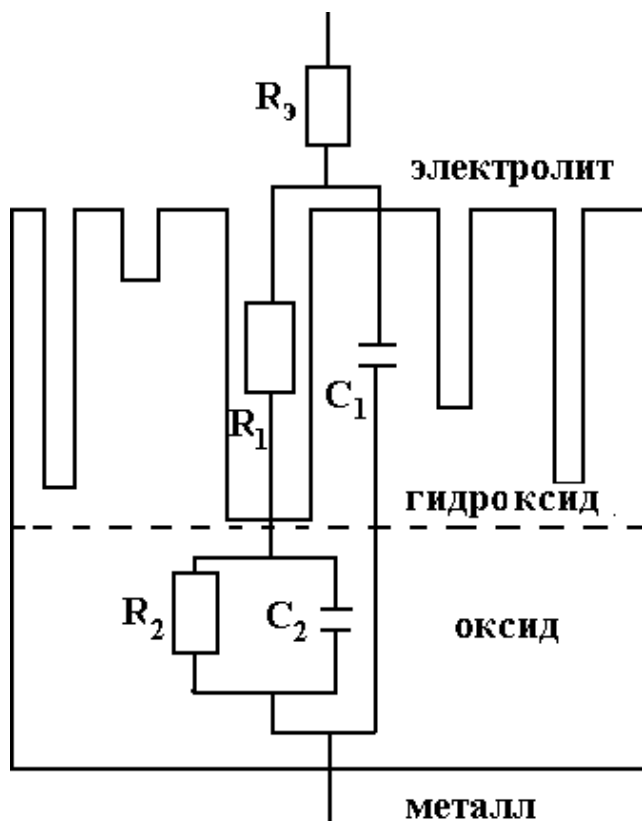


Рис. 7– Модель строения защитной пленки и эквивалентная электрическая схема, использованная для подгонки экспериментальных импедансных спектров

Коррозионные процессы на поверхности титановых сплавов в атмосфере морского воздуха

В атмосфере морского воздуха поверхность сплава подвержена дополнительному воздействию влаги и хлора.

Под воздействием влаги и хлора на поверхности титанового сплава возможно образование метастабильных соединений в виде гидроксидов, оксигалогенидов и комплексных солей. Микротрещины, микропоры и некогерентные межфазные границы, неизбежно присутствующие в сплаве, могут являться причиной щелевой коррозии и образования коррозионного питтинга.

Схема замедленного разрушения сплава ВТ22 под напряжением в атмосфере морского воздуха приведена на Рис. 9. На поверхности оксидной пленки протекает электрохимическая коррозия, развивающаяся в результате двух процессов: окислительного – ионизации металла, и восстановительного – реакций с кислородным или водородным деполаризаторами. На дне питтинга среда приобретает кислый характер, и присутствующие в ней катионы водорода притягивают ионы хлора, при высокой концентрации которых образуется слой комплексной соли, образующейся в результате взаимодействия галогенидов натрия, кальция, титана и элементов легирующих титановый сплав. При циклическом изменении температуры, характерном для работы лопаток компрессора, изменяется состав, структура и физические свойства солевого осадка, образующегося при питтинговой коррозии. Известно, что во влажной атмосфере обычного воздуха электрохимическая коррозия на поверхности протекает с максимальной скоростью при 150 °С, когда на поверхности металла еще сохраняется тонкая пленка адсорбированной влаги. При дальнейшем нагреве пленка влаги на поверхности металла пропадает, и коррозия приобретает значительно более медленный характер, утрачивая электрохимическую природу. Как известно, соли, как и вода, являются ионными проводниками, при взаимодействии которых с металлами развивается электрохимическая коррозия. Приведенная на Рис. 8 расчетные данные и схема на Рис. 9 могут быть использованы для объяснения замедленного разрушения, наблюдавшегося при эксплуатации изделий из титановых сплавов во влажной атмосфере морского воздуха при сравнительно низких температурах (до 180...320 °С). При наводороживании в этом диапазоне температур в поверхностном слое сплава возможно образование хрупких гидридов [6, 7], постепенное увеличение содержания которых приводит к замедленному разрушению. При более высоких температурах скорость растворения гидридов превышает скорость их образования, и склонность к гидридному хрупкому разрушению исчезает.

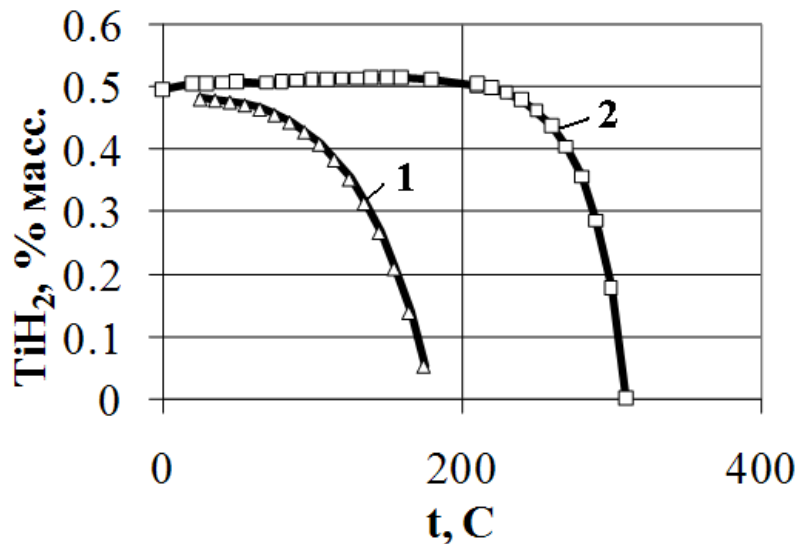


Рис. 8 - Влияние температуры на содержание гидридов в титане (1) и сплаве VT22 (2) при содержании в них 0,015 % масс. водорода

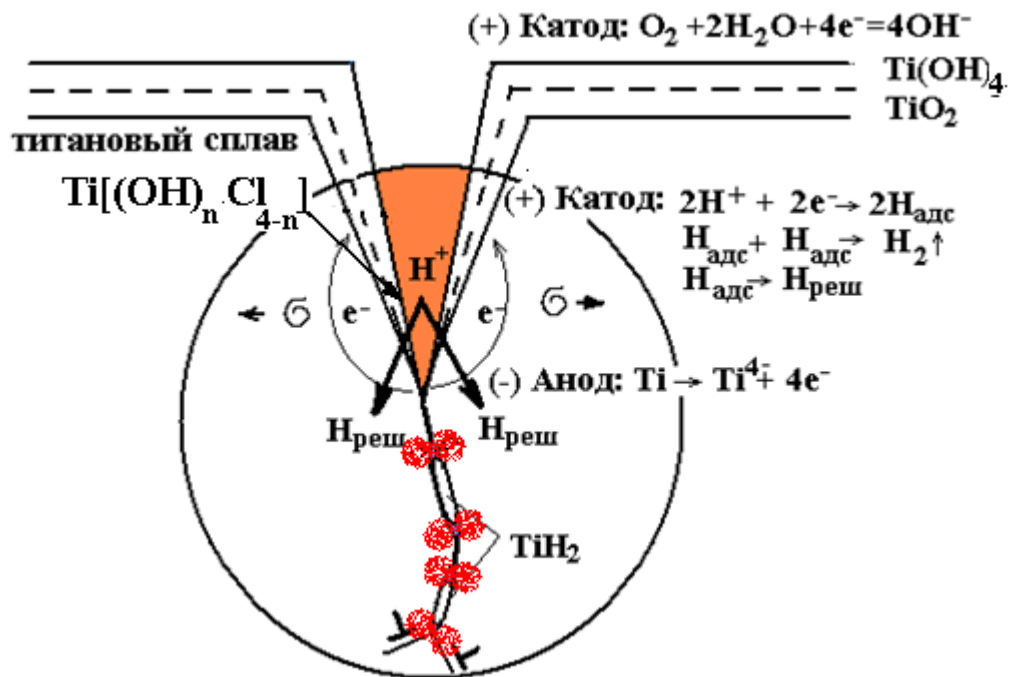


Рис. 9 - Схема замедленного разрушения сплава VT22 под напряжением в атмосфере морского воздуха

Следует отметить, что кроме растягивающих напряжений замедленному разрушению способствуют:

- образование солевого осадка, разрушающего защитную пленку;
- понижение потенциала коррозии в результате контактной коррозии с металлами пассивирующимися в морской среде, например, алюминиевыми сплавами, широко применяемыми наряду с титановыми сплавами в авиационном машиностроении;

- ряд веществ, при их относительно низком содержании в сплаве и на его поверхности. К этим веществам относятся: некоторые соединения фосфора, мышьяка и сурьмы, принадлежащих подгруппе V-A периодической системы, а также соединения серы, селена, и теллура - принадлежащих VI-A группе; ряд анионов - CN^- , CNS^- , I^- ; углеродсодержащие соединения – CS_2 , CO , CON_2H_4 , CSN_2H_4 [8]. В морской воде среди веществ, способных вызвать наводороживание, кроме Cl^- присутствуют SO_4^{2-} , Br^- , F^- , и I^- ;

- структура титанового сплава (в ряде работ отмечается понижение склонности к замедленному разрушению в сплавах со структурой корзиночного плетения).

Выводы

1. Показано, что при коррозионных испытаниях в синтетической морской воде (3 % раствор NaCl) при увеличении растягивающих напряжений до 1170 МПа наблюдается тенденция к понижению пассивационной способности сплава BT22, а именно к понижению потенциала свободной коррозии и скорости его изменения, при этом сплав остается совершенно (весьма) стойким.

2. Моделирование структуры защитной пленки на основе подбора эквивалентных схем показало ее двухслойное строение. Пленка состоит из слоя на основе гидроксида титана, под которым находится, прилегающий к сплаву, слой из оксида титана, в основном обеспечивающий защиту сплава от коррозии. Расчетным методом определен температурный диапазон образования в поверхностных слоях сплава BT22 гидридной фазы при наводороживании.

3. Факторами, способствующими наводороживанию титановых сплавов и образованию в их поверхностной зоне включений хрупких гидридов, вызывающих появление склонности к замедленному разрушению, наряду с растягивающими напряжениями, являются:

- наличие в сплаве и на его поверхности соединений, способствующих хемосорбции водорода;

- катодная поляризация, вызванная контактной коррозией;

- наличие структурных дефектов, способствующих локальному подкислению окружающей сплав среды.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 7-17.
2. Павлова Т.В., Кашапов О.С., Ночовная Н.А. Титановые сплавы для газотурбинных двигателей // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 5. С. 8-14.

3. Орлов М.Р., Пучков Ю.А., Наприенко С.А., Лавров А.В. Исследование эксплуатационного разрушения лопатки вентилятора авиационного газотурбинного двигателя из титанового сплава BT3-1 // Титан. 2014. № 4. С. 23-30.
4. Пучков Ю.А., Бабич С.Г., Фоменко Г.С., Романенко К.Н. Система компьютеризированных методов исследования электрохимической коррозии // Металловедение и термическая обработка металлов. 1996. № 5. С. 37-39.
5. Ameer V.F., Fekry A.M., Shanab S.M. Electrochemical Behavior of titanium alloys in 3,5 % NaCl Containing Natural Product Substances // International Journal of Electrochemical Science. 2011. Vol. 6, iss. 5. P. 1572-1582.
6. Wang Z.F., Briant C.L., Kumar K.S. Mechanism of Crack Propagation in CP-Titanium Containing Hydrides // Corrosion 2001. NACE Conference Papers. NACE, 2001. Paper no. 01239.
7. Tal-Gutelmacher E., Eliezer D. Hydrogen-Assisted Degradation of Titanium Based Alloys // Materials Transactions. 2004. Vol. 45, no. 5. P. 1594-1600. DOI: [10.2320/matertrans.45.1594](https://doi.org/10.2320/matertrans.45.1594)
8. Barnoush A. Hydrogen embrittlement. 2011. 59 p. Режим доступа: http://www.uni-saarland.de/fak8/wwm/research/phd_barnoush/hydrogen.pdf (дата обращения 01.03.2015).

Influence of Tensile Stresses on $\alpha+\beta$ – Titanium Alloy VT22 Corrosion Resistance in Marine Environment

Yu.A. Puchkov^{1,*}, S.L. Berezina¹, L.A. Sedova¹

*Putchkov_bmstu@mail.ru

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

Keywords: two-phase titanium alloys, sea corrosion, protective film structure, potentiodynamic analyses, electrochemical impedance spectroscopy, delayed fracture

Tensile stresses and hydrogen render strong influence on the titanic alloys propensity for delayed fracture. The protective film serves as a barrier for penetration in hydrogen alloy. Therefore to study the stress effect on its structure and protective properties is of significant interest.

The aim of this work is to research the tensile stress influence on the passivation, indexes of corrosion, protective film structure and reveal reasons for promoting hydrogenation and emerging propensity for delayed fracture of titanium alloy VT22 in the marine air atmosphere.

The fulfilled research has shown that:

- there is a tendency to reduce the passivation abilities of the alloy VT22 in synthetic marine water (3 % solution of NaCl) with increasing tensile stresses up to 1170 MPa, namely to reduce the potential of free corrosion and the rate of its change, thus the alloy remains absolutely (rather) resistant;

- the protective film consists of a titanium hydroxide layer under which there is the titanium oxide layer adjoining to the alloy, basically providing the corrosion protection.

- the factors providing hydrogenation of titanium alloys and formation in their surface zone fragile hydrides, causing the appearing propensity for delayed fracture, alongside with tensile stresses are:

- substances promoting chemisorbtion of hydrogen available in the alloy and on its surface;
- the cathodic polarization caused by the coupling;
- the presence of the structural defects promoting the formation of pitting and local acidifying of the environment surrounding the alloy.

References

1. Kablov E.N. Strategical Areas of Developing Materials and Their Processing Technologies for the Period up to 2030. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies*, 2012, no. S, pp. 7-17. (in Russian).

2. Pavlova T.V., Kashapov O.S., Nochovnaya N.A. Titanium alloys for gas turbine engines. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik = All the Materials. Encyclopaedic Reference Book*, 2012, no. 5, pp. 8-14. (in Russian).
3. Orlov M.R., Puchkov Yu.A., Naprienko S.A., Lavrov A.V. Study service failures fan blade aircraft gas turbine engines of a titanium alloy. *Titan = Titanium*, 2014, no. 4, pp. 23-30. (in Russian).
4. Puchkov Yu.A., Babich S.G., Fomenko G.S., Romanenko K.N. Computerized methods system for electrochemical corrosion investigation. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, 1996, no. 5, pp. 37-39. (English version of journal: *Metal Science and Heat Treatment*, 1996, vol. 38, iss. 5, pp. 228-231. DOI: [10.1007/BF01397026](https://doi.org/10.1007/BF01397026)).
5. Ameer V.F., Fekry A.M., Shanab S.M. Electrochemical Behavior of titanium alloys in 3,5 % NaCl Containing Natural Product Substances. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, vol. 6, iss. 5, pp. 1572-1582.
6. Wang Z.F., Briant C.L., Kumar K.S. Mechanism of Crack Propagation in CP-Titanium Containing Hydrides. *Corrosion 2001. NACE Conference Papers*. NACE, 2001, paper no. 01239.
7. Tal-Gutelmacher E., Eliezer D. Hydrogen-Assisted Degradation of Titanium Based Alloys. *Materials Transactions*, 2004, vol. 45, no. 5, pp. 1594-1600. DOI: [10.2320/matertrans.45.1594](https://doi.org/10.2320/matertrans.45.1594)
8. Barnoush A. *Hydrogen embrittlement*. 2011. 59 p. Available at: http://www.uni-saarland.de/fak8/wwm/research/phd_barnoush/hydrogen.pdf , accessed 01.03.2015.