

ANNA KADŁUCZKA, MAREK MAZUR*

MECHANIKA KOROZJI DWUFAZOWEGO STOPU TYTANU W ŚRODOWISKU HCl

CORROSION OF TWO PHASE TI ALLOY IN HCl ENVIRONMENT

Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań korozyjnych stopu Ti-6Al-4V w roztworach HCl. Oceniano zarówno zmiany szybkości korozji stopu, jak też zmiany wyglądu powierzchni badanych próbek. Zaobserwowano wpływ wanadu na zmianę mechanizmu korozji, co sprzyjało wzrostowi szybkości korozji tego stopu.

Słowa kluczowe: korozja, stopy tytanu

Abstract

Results of Ti-6Al-4V alloy corrosion investigation in HCl water solution are presented. There were estimate corrosion speed and surface changes. During investigation it was observed that presence of β phase change corrosion mechanism and it has, probably, influence on increasing of corrosion speed.

Keywords: corrosion, titanium alloy

* Dr inż. Anna Kadłuczka, dr inż. Marek Mazur, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Tytan i jego stopy wyróżniają się przede wszystkim dużą wytrzymałością względną w szerokim zakresie temperatur i znaczną odpornością na korozję w wielu chemicznie agresywnych środowiskach. Porównując właściwości elektrochemiczne i korozyjne tytanu z innymi metalami, można zauważyć, że tylko tantal i niob charakteryzują się lepszą odpornością na korozję. Tak wysoką odporność na korozję tytanu można wytłumaczyć szybkim tworzeniem się spójnej i silnie przylegającej do jego powierzchni warstewki pasywnej. Powstaje ona natychmiast, kiedy świeża powierzchnia zostaje wystawiona na działanie powietrza lub wilgoci. W zależności od środowiska korozyjnego ma ona grubość od 15 \AA^0 do 250 \AA^0 i składa się głównie z tlenków tytanu: TiO_2 na powierzchni metalu lub Ti_2O_3 i TiO na granicach międzyfazowych metal–tlenek.

W środowisku kwasów siarkowego i solnego potwierdzono możliwość hamowania procesów aktywnego rozpuszczania tytanu przez tworzenie się warstewki pasywnej zbudowanej z wodoroków tytanu. Podobnie jak stopy innych metali, jednofazowe stopy tytanu mają największą odporność na korozję. Niejednorodności, spowodowane np. zwiększoną zawartością Al i obecnością w strukturze wydzieleni fazy α_2 , doprowadzają do znacznych zmian właściwości elektrochemicznych stopów tytanu w niektórych środowiskach.

Obecność w stopie wanadu (pierwiastka stabilizującego fazę β), o ile jego zawartość nie przekracza rozpuszczalności granicznej w fazie α , powoduje wzrost odporności stopu na korozję. Przy większej jego zawartości, gdy w strukturze stopu pojawia się faza β , odporność ta maleje [1]. Wynika to częściowo z faktu, że czysty Ti ma elektroujemność – wg Paulinga – 1,54 eV, natomiast Al i V – odpowiednio – 1,61 i 1,63 eV. W obu wypadkach czynnikiem sprzyjającym takiemu zachowaniu się stopów jest także obecność w strukturze drobnych wydzieleni związków aluminium i wanadu, które są mikroanodami w stosunku do osnowy metalowej [2].

2. Materiał do badań

Skład chemiczny stopu tytanu przeznaczonego do badań korozyjnych przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Skład chemiczny stopu

Stop	Al [%]	V [%]	Fe [%]	C [%]	N [%]	H [%]	Y [%]	O [%]
Ti-6Al-4V	6,11	4,75	0,17	0,02	0,02	0,01	0,01	0,10

Stop Ti-6Al-4V ma budowę dwufazową ($\alpha + \beta$) i jest szeroko stosowany w przemyśle lotniczym, produkuje się z niego elementy aparatury chemicznej oraz biomateriały metaliczne [1]. W stosunku do składu chemicznego zalecanego przez normę [3] ma zwiększoną o 0,8% zawartość wanadu. Badania korozyjne przeprowadzono na 10 płaskich próbkach wyciętych z płaskownika dostarczonego w stanie przesyconym i starzonym.

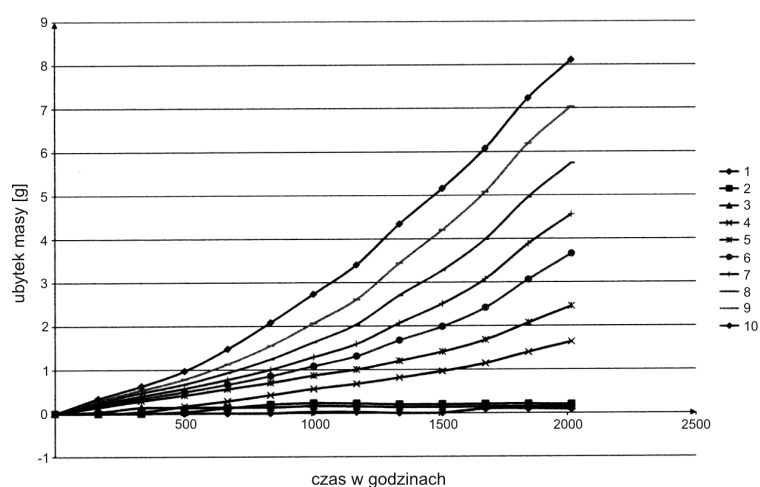
3. Metodyka badań

Badania polegały na pomiarze szybkości korozji próbek zanurzonych w roztworach wodnych HCl o stężeniu od 4% do 40% przy temperaturze pokojowej przez ok. 2000 godz.

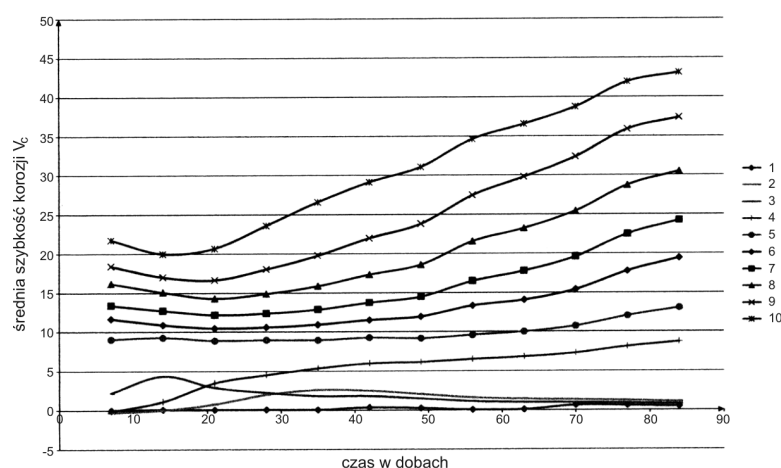
Równocześnie oceniono zmiany zachodzące na powierzchniach próbek – zarówno makroskopowo, jak i z użyciem mikroskopu skaningowego. W tym celu, po badaniach metaloznawczych, na powierzchni każdej próbki zaznaczono odciskami mikrotwardościomierza obszar, w którym udział objętościowy fazy β wynosił ok. 85%.

4. Wyniki badań

Zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami zużytych części aparatury chemicznej, danymi zamieszczonymi w literaturze przedmiotu [3] oraz przewidywaniami stop Ti-6Al-4V ulega

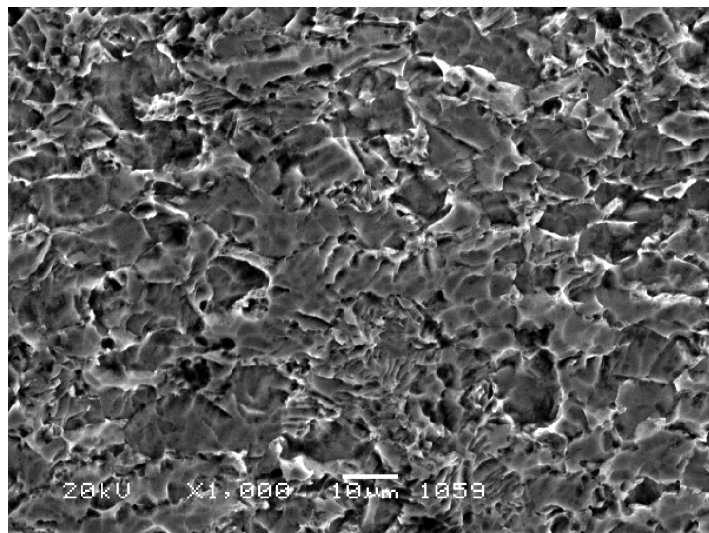


Rys. 1. Ubytek masy próbek ze stopu Ti-6Al-4V podczas badań korozyjnych
Fig. 1. The mass dekrement of Ti-6Al-4V specimens during corrosion

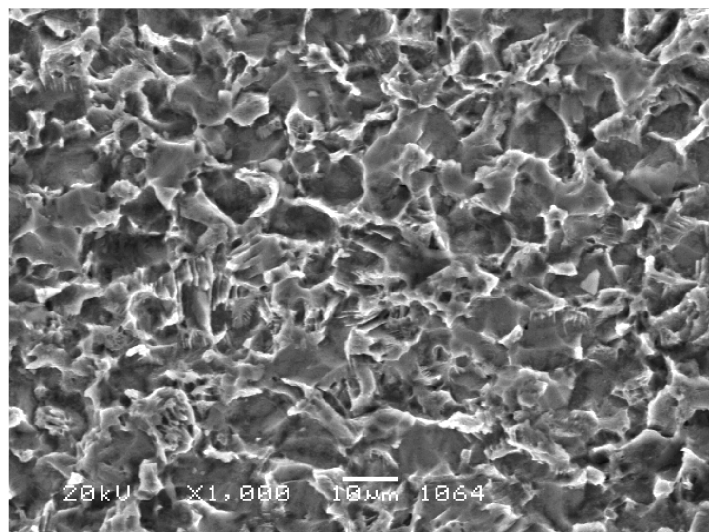


Rys. 2. Szybkość korozji próbek ze stopu Ti-6Al-4V
Fig. 2. Corrosion speed of Ti-6Al-4V alloy

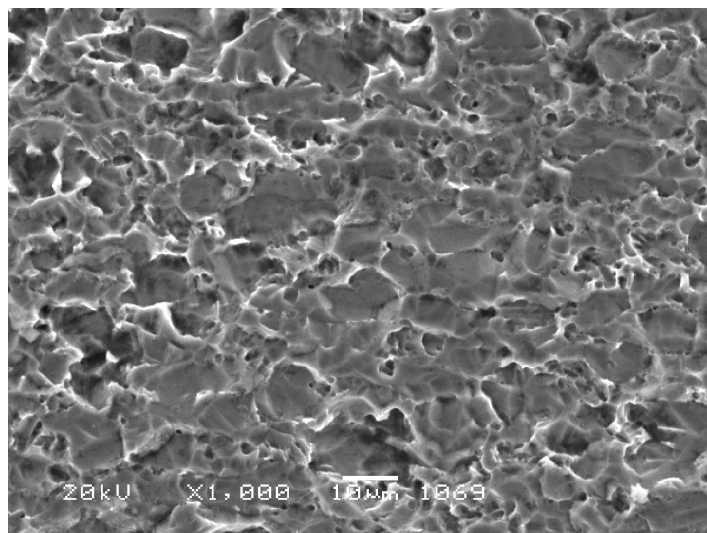
korozji w środowisku HCl. Czynnikiem dodatkowo sprzyjającym korozji była niejednorodna budowa stopu ($\alpha + \beta$) oraz powstałe, w wyniku obróbki cieplnej, drobne wydzielania związków wanadu w kształcie igieł. Na rysunku 1 pokazano ubytek ciężaru próbek w czasie, natomiast na rys. 2 szybkość korozji.



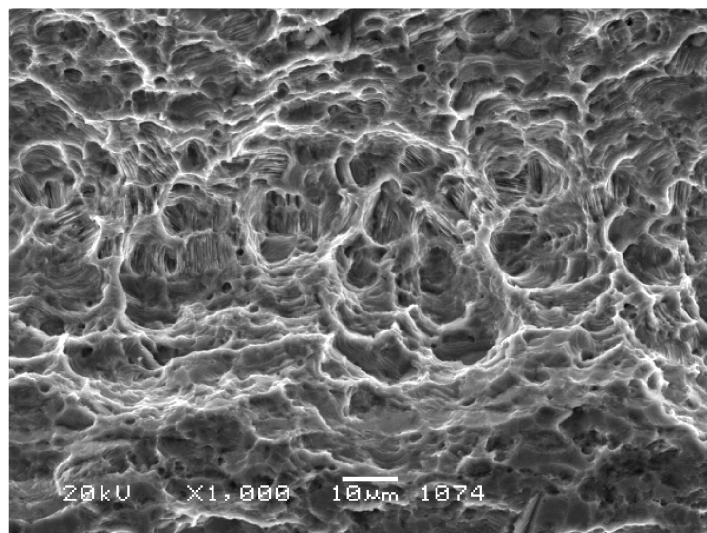
Fot. 1. Typowa powierzchnia próbki po badaniach korozyjnych,
4% HCl – mikroskop skaningowy
Photo 1. SEM micrograph of typical specimen after corrosion, 4% HCl



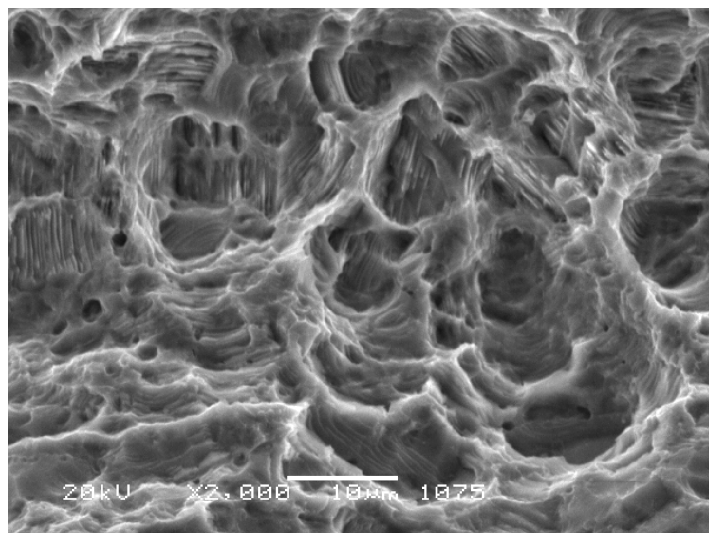
Fot. 2. Typowa powierzchnia próbki po badaniach korozyjnych,
8% HCl – mikroskop skaningowy
Photo 2. SEM micrograph of typical specimen after corrosion, 8% HCl



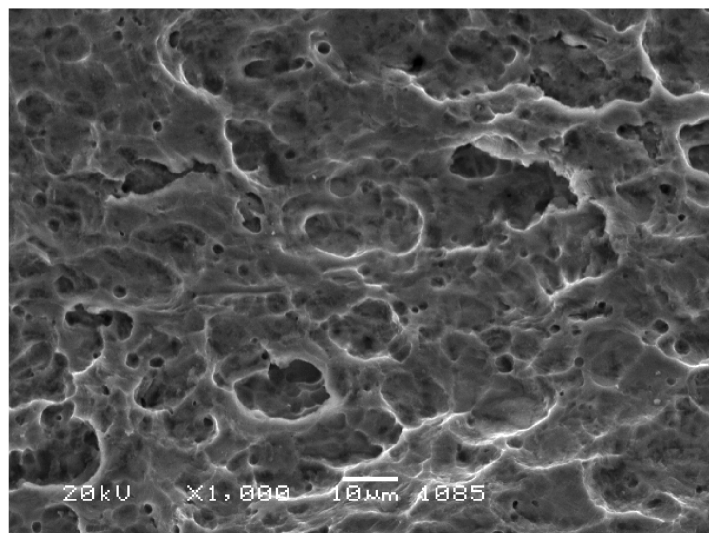
Fot. 3. Typowa powierzchnia próbki po badaniach korozyjnych,
12% HCl – mikroskop skaningowy
Photo 3. SEM micrograph of typical specimen after corrosion, 12% HCl



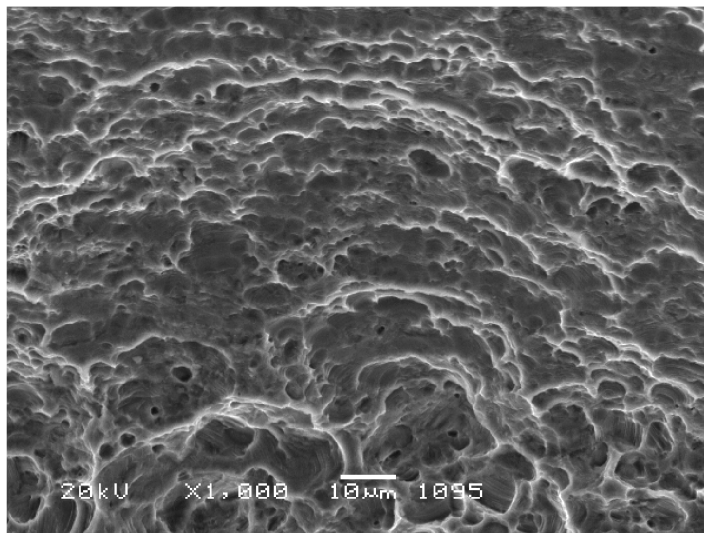
Fot. 4. Typowa powierzchnia próbki po badaniach korozyjnych,
16% HCl – mikroskop skaningowy
Photo 4. SEM micrograph of typical specimen after corrosion, 16% HCl



Fot. 5. Typowa powierzchnia próbki po badaniach korozyjnych,
16% HCl – mikroskop skaningowy
Photo 5. SEM micrograph of typical specimen after corrosion, 16% HCl



Fot. 6. Typowa powierzchnia próbki po badaniach korozyjnych,
22% HCl – mikroskop skaningowy
Photo 6. SEM micrograph of typical specimen after corrosion, 22% HCl



Fot. 7. Typowa powierzchnia próbki po badaniach korozyjnych,
40% HCl – mikroskop skaningowy
Photo 7. SEM micrograph of typical specimen after corrosion, 40% HCl

Przy stężeniu HCl powyżej 16% obserwowano charakterystyczną zmianę zabarwienia roztworu świadczącą o zachodzących na powierzchniach próbek reakcjach związków wanadu z ośrodkiem korozyjnym. Na fotografiach 1–7 pokazano wygląd typowych powierzchni próbek po badaniach korozyjnych.

5. Podsumowanie

Jak pokazano na rys. 1, ubytek masy w próbkach zanurzonych w roztworach HCl o stężeniach do 12% był niewielki i nie zmieniał się podczas całego czasu badania. Wzrost zaobserwowano dopiero, gdy stężenie HCl przekroczyło 16%. Podobnie zmieniała się szybkość korozji stopu Ti-6Al-4V, jednakże w tym wypadku przy stężeniach HCl do 12% wykazywała ona tendencję malejącą, pomiędzy 12% i 16% miała stałą wartość, natomiast wzrastała przy stężeniach powyżej 16% HCl. Powyższe zmiany znalazły swoje uzasadnienie w obserwacji powierzchni próbek w trakcie badań i po badaniach korozyjnych. Jak wynika z fot. 1–7, w zaznaczonych do obserwacji mikroobszarach początkowo odnotowano przebieg korozji zgodny z mechanizmem charakterystycznym dla korozji równomiernej. Przy stężeniu roztworu HCl pomiędzy 12% i 16% wyraźnie zmienił się charakter korozji – na powierzchniach, na których faza β występowała w przewodzie, powstały głębokie wżery charakterystyczne dla korozji wżerowej (fot. 4 i 5). Spowodowało to przerwanie warstwy pasywnej na granicach międzyfazowych α - β i wzrost szybkości rozpuszczania się fazy α aż do chwili, w której utworzona została nowa warstewka pasywna (fot. 6 i 7). Od tego momentu proces korozji w stopie Ti-6Al-4V ponownie przyspiesza – zgodnie z opisanym wcześniej mechanizmem (przy równoczesnym wzroście stężenia roztworu HCl). Drugim czynnikiem sprzyjającym procesowi korozji była większa niż zalecana

zawartość w stopie wanadu. W wyniku przeprowadzonej obróbki cieplnej utworzył on trudne do jakościowego zidentyfikowania związki, które wydzielily się w postaci bardzo drobnych i dyspersyjnych igieł. Potwierdzeniem obecności takich wydzieleni była zmiana zabarwienia ośrodka korozyjnego w trakcie badań korozyjnych na charakterystyczny kolor fioletowy. Natomiast dowody ich działania jako mikroogniw korozyjnych przyspieszających procesy korozji osnowy metalowej znalazły potwierdzenie w postaci odcisniętych w osnowie metalowej (α) śladów igieł, jakie znajdowano na dnie kraterów wewnątrz wżerów korozyjnych (fot. 5).

Literatura

- [1] Sieniawski J., Bylica A., *Tytan i jego stopy*, PWN, Warszawa 1985.
- [2] Shreir L.L. i in., *Korozja metali i stopów*, WNT, Warszawa 1983.
- [3] Norma USA, AMS-T-9046.B.