

4. Akulich N. E., Zharskii I. M., Ivanova N. P. A Study of Conversion Coatings on Vanadium/Galvanic Zinc // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 53 (2017) 503–510.

5. Жарский, И.М. Теоретическая электрохимия. Лабораторный практикум / И.М. Жарский, Н.Л. Смоляг, А.А. Черник. – Минск: БГТУ, 2011. – с. 101–104.

УДК 544.6

В.Н. Чувильдеев<sup>(1)</sup>, В.И. Копылов<sup>(1,2)</sup>, А.В. Нохрин<sup>(1)</sup>, П.В. Тряев<sup>(3)</sup>,  
Н.А. Козлова<sup>(1)</sup>, Н.Ю. Табачкова<sup>(4)</sup>, А.С. Михайлов<sup>(3)</sup>, А.В. Ершова<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, Россия

<sup>(2)</sup> Физико-технический институт НАН Беларуси, 220141, Беларусь, г. Минск

<sup>(3)</sup> АО «ОКБМ Африкантов», 603074, г. Нижний Новгород, Россия

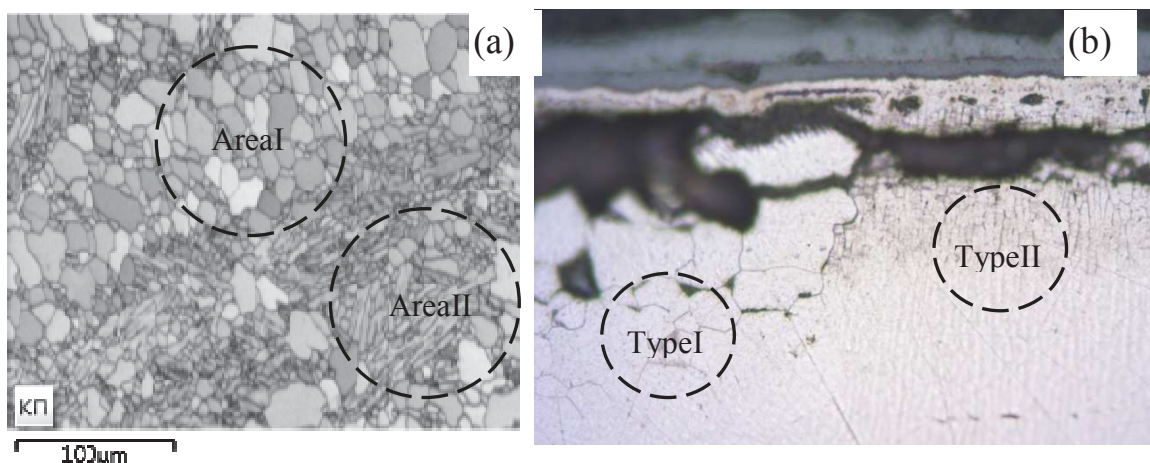
<sup>(4)</sup> НИТУ «МИСИС», 119049, г. Москва, Россия

## **ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА**

Целью работы является поиск путей формирования в титановых сплавах однородной термически стабильной субмикроструктурной (СМК) структуры с одновременно повышенной прочностью и коррозионной стойкостью, а также исследование влияния равноканального углового прессования (РКУП) на коррозионные свойства промышленного псевдо- $\alpha$  титанового сплава ПТ-3В (Ti-4Al-2V).

СМК структура в сплаве ПТ3В была сформирована методом РКУП при скорости 0.4 мм/с и температуре 450-475 °С. Средний размер зерна после N=4 циклов РКУП составляет 0.5 мкм. (В состоянии до РКУП – 25-30 мкм). Микротвердость СМК сплава составляет 3.1-3.3 ГПа и превосходит микротвердость сплава в исходном крупнокристаллическом состоянии (2.7 ГПа).

Электронно-микроскопические исследования показывают, что в структуре крупнокристаллического титанового сплава наблюдается два типа областей, отличающихся существенно различным размером зерна (см. рис. 1а).



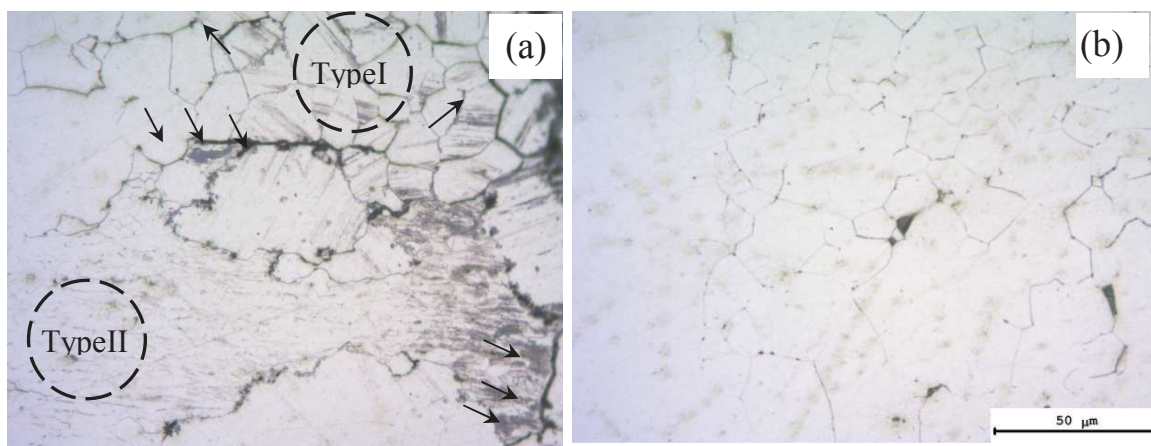
**Рисунок 1 – Микроструктура крупнозернистого сплава ПТЗВ (а) и различные участки поверхности образцов после испытаний на горячую солевую межкристаллитную коррозию (b).**

Обобщение результатов испытаний на горячую солевую коррозию в смеси солей NaCl:KBr при температуре 250 °С в течение 500 ч показывает, что в структуре крупнокристаллического сплава ПТЗВ наблюдается два типа коррозионных дефектов (рис. 1). Более протяженные дефекты МКК первого типа наблюдаются преимущественно в областях структуры, средний размер зерна в которых (до 50-100 μm) намного превышает средний размер зерна основной мелкозернистой матрицы («Зона I» на рис. 1a). Их глубина может достигать  $L_{cor(1)} \sim 500-700 \mu m$  («тип I») (см. рис. 1b, 2a). Объемная доля таких дефектов МКК не превышает 5%. (На рис. 2a дефекты МКК первого типа отмечены стрелочками).

Более короткие дефекты МКК второго типа наблюдаются в мелкозернистых («зона II») областях структуры сплава (см. рис. 1b). Их ширина мала, а среднее расстояние между ними составляет  $\sim 5-10 \mu m$  (рис. 2b). Глубина дефектов данного типа не превышает, как правило,  $L_{cor(2)} \sim 100-150 \mu m$ . Отметим также, что зачастую область материала с дефектами МКК второго типа «ограничена» дефектами МКК первого типа (см. рис. 2a - дефекты отмечены стрелками).

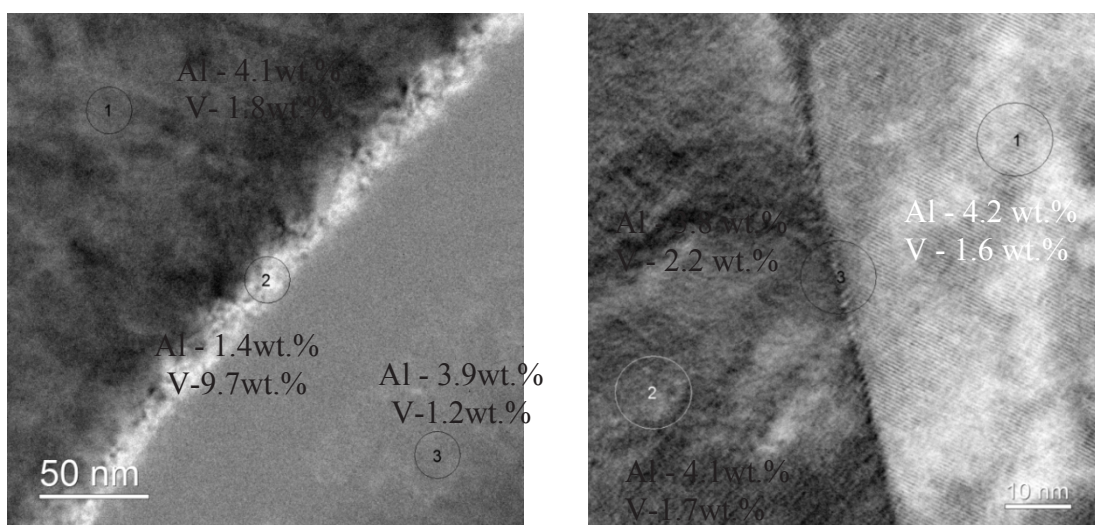
Энергодисперсионный анализ показывает наличие в структуре крупнокристаллического сплава ПТЗВ двух типов границ зерен. Первый тип - это границы зерен, которые мы назвали «чистыми». Таких границ зерен абсолютное большинство. Средняя локальная концентрация алюминия в таких границах зерен составляет  $3.8 \pm 0.9 \text{ wt.}\%$  и средняя локальная концентрация ванадия –  $1.9 \pm 0.2 \text{ wt.}\%$ , что мало отличается от концентрации этих элементов в объеме материала:

средняя локальная концентрация алюминия в зернах составляет  $3.6 \pm 0.9$  wt.%, и локальная концентрация ванадия  $\sim 1.4 \pm 0.2$  wt.%.



**Рисунок 2 - Различные типы дефектов МКК в крупнозернистом титановом сплаве ПТЗВ после испытаний на горячую солевую межкристаллитную коррозию: а - характерный вид дефектов МКК первого типа, б - характерный вид дефектов МКК второго типа.**

Второй тип границ - это границы зерен, локальная концентрация ванадия в которых может достигать 10 wt.% (рис. 3). Встречаются также единичные границы, локальная концентрация ванадия в которых достигает 16-18 wt.%, а концентрация алюминия - менее 1 wt.%. Средняя величина концентрации алюминия в кристаллической решетке вблизи таких границ составляет  $\sim 4$  wt.%, а концентрация ванадия -  $\sim 1.6$  wt.%. Отметим, что число таких границ невелико (менее 5%) и близко к объемной доле дефектов МКК первого типа, имеющих большую (по сравнению с дефектами второго типа) глубину.



**Рисунок 3 – Результаты энергодисперсионного анализа границ зерен в крупнозернистом (а) и СМК (б) сплаве ПТЗВ**

Границы зерен в СМК сплаве чистые, присутствия избыточной концентрации ванадия, аналогичной наблюдавшейся в крупнокристаллическом сплаве, не обнаружено (рис.3b). Средняя концентрация ванадия на границах зерен УМЗ сплава составляет  $1.9 \pm 0.3$  wt.%, в решетке -  $1.5 \pm 0.3$  wt.%.

В СМК сплаве ПТЗВ коррозия также преимущественно развивается по границам зерен. Однако, глубина прокорродированного слоя в СМК сплаве не превышает  $\sim 100$ - $150$   $\mu\text{m}$ . Таким образом, формирование СМК структуры приводит к повышению стойкости сплава ПТЗВ к горячей солевой коррозии.

В соответствии с теорией электрохимической коррозии, склонность сплавов к МКК определяется мощностью микрогальванических пар «граница зерна – кристаллическая решетка». В сплаве ПТЗВ для большинства «чистых» границ зерен разница концентраций между границами зерен и кристаллической решеткой  $\Delta C_{\text{Al}}$  и  $\Delta C_{\text{V}}$  составляет  $\sim 0.4$  at.%, что незначительно превышает величину среднеквадратичного отклонения ( $\sim 0.2$  at.%). В случае же границ зерен «обогащенных» ванадием, разница концентраций  $\Delta C_{\text{Al}}$  и  $\Delta C_{\text{V}}$  составляют  $\sim 5.6$  at.% и  $\sim 12.9$  at.%, соответственно. Это означает, что «обогащенные» ванадием границы могут образовывать микрогальванические пары и стать «путями ускоренного распространения» МКК в титановом сплаве ПТЗВ.

Во время РКУП, проходящего при повышенных температурах, наряду с формированием новых границ зерен, осуществляется диффузионное перераспределение атомов легирующих элементов от «старых» границ к «новым». Алюминий и ванадий, концентрация которых на исходных границах велика, «выравнивая концентрацию» диффундируют по границам на сформированные в процессе РКУП «чистые» границы зерен - в УМЗ сплаве разница концентрации алюминия и ванадия между кристаллической решеткой и границей зерна составляет  $\Delta C_{\text{V}} \sim 0.35$ - $0.40$  at.%, что незначительно превышает величину среднеквадратичного отклонения ( $\sim 0.2$  at.%).

Таким образом, обобщая результаты проведенных исследований следует отметить, что существенное влияние на склонность титановых сплавов к горячей солевой коррозии оказывает не только средний размер зерна, но и структурно-фазовое состояние границ зерен.

*Работа выполнена при поддержке со стороны РНФ (грант №16-13-00066).*