# ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОВОЙ И СОЛЕВОЙ КОРРОЗИИ ЖАРОПРОЧНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТИ-4 

И.Ю. Шубин ${ }^{1}$
Я.Ю. Никитин ${ }^{2}$
Ю.А. Пучков ${ }^{1}$
Е.Б. Алексеев ${ }^{2}$
E.A. Давыдова ${ }^{2}$
${ }^{1}$ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
${ }^{2}$ ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, Москва, Российская Федерация

## Аннотация

Исследована стойкость образцов жаропрочного интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4 к высокотемпературной газовой и солевой коррозии путем проведения лабораторных ускоренных циклических испытаний в воздушной среде, среде NaCl и смеси $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ с NaCl . При испытаниях в воздушной атмосфере сплава ВТИ-4 коррозия имеет химическую природу, кинетика удельного изменения массы - псевдопараболический характер. После циклических испытаний в среде NaCl при температуре $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ на поверхности сплава ВТИ-4 образуется пленка, состоящая из двух слоев: смеси оксидов $\mathrm{Al}_{2} \mathrm{O}_{3}$ с $(\mathrm{Ti}, \mathrm{Nb}) \mathrm{O}_{2}$ и слоя $(\mathrm{Ti}, \mathrm{Nb}) \mathrm{O}_{2}$. B среде $\mathrm{NaCl}+\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ при температурах 650 и $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ на поверхности сплава наряду с оксидами возможно образование пленки из жидкого ионного проводника и коррозия приобретает преимущественно электрохимическую природу и язвенный характер. Очагами язв являются глобулярные частицы ортофазы. Выявлено, что глубина язв в сплаве после испытания в среде $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ при температурах 650 и $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ в 2 раза больше, чем в среде NaCl при температуре $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$. При температурах $650^{\circ} \mathrm{C}$ в смеси $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ с NaCl и $700^{\circ} \mathrm{C}$ в среде NaCl и смеси $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ с NaCl удельное изменение массы приобретает отрицательные значения, что связано с отслаиванием и осыпанием оксидной пленки при теплосменах. Значение скорости коррозии сплава ВТИ-4 в среде $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ при температуре $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ ниже, чем у никелевых сплавов ВВ751П и ВЖ175-ИД

Ключевые слова
Жаропрочные сплавы, интерметаллидные титановые ортосплавы, высокотемпературная газовая и солевая коррозия, деструкиия

Поступила 16.04.2020
Принята 05.05.2020
© Автор(ы), 2020

Введение. Для деталей авиадвигателя по уровню напряжений и тепловому состоянию практически не существует аналогов в современной промышленности. Если проводить исследование тенденций развития современных газотурбинных двигателей (ГТД), то стоит отметить стремление повысить параметры рабочих процессов, совершенствование технологических процессов, создание перспективных конструкционных материалов с высокими характеристиками прочности, надежности и долговечности [1, 2].

Анализируя материалы конструкции ГТД современных отечественных и западных фирм, можно выделить некоторые тенденции. Одной из них является применение материалов с высокими удельными характеристиками. Такое решение позволяет уменьшить массу или габаритные размеры изделия, что положительно скажется на тяговооруженности и экономичности авиадвигателя, делая его конкурентоспособным на мировом рынке [3-5].

В настоящее время в мировой практике в конструкции компрессоров ГТД наиболее широко применяются жаропрочные титановые сплавы. Однако предел рабочих температур наиболее перспективных сплавов типа BT18У, BT25У, BT41, IMI834, Ti1100 составляет $550 \ldots 600^{\circ} \mathrm{C}$, что не позволяет использовать их в качестве материалов для деталей компрессора и турбины ГТД нового поколения [6, 7]. Среди наиболее перспективных материалов, исследуемых во всем мире, стоит отметить интерметаллидные титановые ортосплавы, т. е. сплавы на основе фазы О- $\mathrm{Ti}_{2} \mathrm{AlNb}$. Благодаря высоким удельным прочностным характеристикам, рабочей температуре более $600{ }^{\circ} \mathrm{C}$ и стойкости к окислению и возгоранию, эти сплавы являются наилучшей заменой традиционных жаропрочных титановых сплавов для изготовления деталей последних ступеней компрессора и турбины ГТД нового поколения. Использование этих сплавов, имеющих плотность $5,1 \ldots 5,4$ г/см ${ }^{3}$, в будущем позволит полностью или частично заменить жаропрочные никелевые сплавы и стали с плотностью $8 \ldots 8,5$ г/см ${ }^{3}$. Так, в настоящее время в серийном двигателе GEnx (General Electric, США), которым оснащаются пассажирские самолеты Boeing 787 и Boeing 747-8, для последних двух ступеней турбины низкого давления уже применяют лопатки, отлитые из $\gamma$-сплавов, для эксплуатации при температурах до $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ [3, 8-13].

Материалы авиадвигателей нового поколения должны противостоять агрессивным условиям эксплуатации при более высоких рабочих температурах. При сгорании топлива «горячая» часть ГТД, как правило, подвергается воздействию различных серосодержащих соединений, инициирующих

Исследование стойкости к высокотемпературной газовой и солевой коррозии...
при температурах более $600{ }^{\circ} \mathrm{C}$ процесс высокотемпературной коррозии, приводящей к преждевременному отказу и нерегламентированному ремонту техники. При эксплуатации двигателей в условиях морского климата возможно образование на поверхности деталей отложений хлорида натрия. Контакт при температурах более $250^{\circ} \mathrm{C}$ с хлоридом натрия способен вызывать горячесолевую коррозию титановых сплавов, сопровождаемую снижением конструкционной прочности [14-16].

Анализ отечественных работ в области высокотемпературной коррозии показывает, что основные работы в этой области связаны с исследованием титановых сплавов на стойкость к горячесолевой коррозии при температурах до $550{ }^{\circ} \mathrm{C}$ в среде $\mathrm{NaCl}[14,15,17]$. Исследований при более высоких температурах в средах NaCl и $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ для сплавов на основе орторомбического алюминида титана не проводилось. Отметим, что в работах [14, 15, 17] проведены исследования механических свойств титановых сплавов в контакте с NaCl , однако нет оценки коррозионных повреждений и скорости коррозии. Из зарубежных исследований в данном направлении можно выделить работы [18-22]. Методики испытаний в приведенных публикациях направлены на исследования морфологии поверхностного слоя и оценку удельного изменения массы и скорости коррозии при температурах более $600^{\circ} \mathrm{C}$ в средах $\mathrm{NaCl}_{\text {и }} \mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$.

База исследований для сплавов на основе орторомбического алюминида титана недостаточна для создания четкой картины их поведения в условиях эксплуатации. Поэтому исследование высокотемпературной солевой коррозии титанового сплава на основе орторомбического алюминида титана в контакте с NaCl и $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ является актуальным.

Цель настоящей работы - исследование стойкости жаропрочного деформируемого титанового сплава на основе орторомбического алюминида титана ВТИ-4 к высокотемпературной газовой и солевой коррозии.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 18 «Климатические испытания для обеспечения безопасности и защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов, конструкций и сложных технических систем в природных средах» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы решения задач, принятые допущения. В качестве объекта исследования выбран интерметаллидный сплав марки ВТИ-4 на основе орторомбического алюминида титана $\mathrm{Ti}_{2} \mathrm{AlNb}$, химический состав которого приведен в табл. 1 .

Слиток для деформационной обработки изготовлен трехкратным вакуумно-дуговым переплавом с расходуемым электродом. Заготовка получена всесторонним перековом слитка с постепенным понижением температуры деформации, осадкой и штамповкой в изотермических условиях.

Таблица 1
Химический состав штамповки из сплава ВТИ-4

| Содержание элементов, \% масс. |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| :---: | :---: | :---: | :---: | :---: | :---: | :---: | :---: | :---: | :---: |
| Легирующие элементы |  |  |  |  |  |  |  | Примеси |  |
| Ti | Al | Nb | Zr | V | Mo | Si | C | O | Fe |
| Основа | 11,00 | 39,50 | 1,28 | 1,00 | 0,74 | 0,11 | 0,05 | 0,04 | 0,01 |

Микроструктура штамповки из сплава ВТИ-4 после термообработки представлена частицами О-фазы в виде игл, а также частицами $\alpha_{2}$-фазы, равномерно распределенными в матричной В2-фазе.

Для исследований изготовлены образцы в форме прямоугольного параллелепипеда со сторонами $30 \times 20 \times 2$ мм, отшлифованные до чистоты поверхности $R a=1,25 \ldots 0,63$ мкм.

Поскольку действующей нормативной документации по проведению испытаний титановых сплавов на стойкость к высокотемпературной солевой коррозии нет, то за основу были взяты стандарты, разработанные специалистами ФГУП «ВИАМ», используемые для оценки стойкости жаропрочных сплавов на никелевой и кобальтовой основах к высокотемпературной солевой коррозии.

Испытания на стойкость к высокотемпературной солевой коррозии сплава ВТИ-4 проводили ускоренным циклическим методом. Один цикл испытаний включал:

- нанесение на горячую поверхность образцов солевой корки путем напыления водного раствора смеси солей $75 \% \mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+25 \% \mathrm{NaCl}$ или водного раствора $3,5 \% \mathrm{NaCl}$;
- выдержку образцов при заданной температуре ( 600,650 или $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ ) в течение 1 ч в муфельной электропечи сопротивления с воздушной атмосферой;
- охлаждение на воздухе.

Общая продолжительность испытаний 30 циклов.
Солевая нагрузка при напылении водного раствора $3,5 \% \mathrm{NaCl}$ составляла $2 \ldots 4$ мг $/$ см $^{2}$, при напылении водного раствора смеси солей $75 \%$ $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+25 \% \mathrm{NaCl}-2 \ldots 12 \mathrm{mг} / \mathrm{cm}^{2}$.

Исследование стойкости к высокотемпературной газовой и солевой коррозии...
Оценку стойкости образцов к горячесолевой коррозии проводили по удельному изменению массы. Для определения кинетики процесса коррозии через каждые пять циклов испытаний образцы взвешивали на аналитических весах Ohaus Discovery DV215CD с точностью $\pm 0,0002$ г. Перед взвешиванием в целях растворения остатков солей образцы промывали в горячей и холодной воде (с использованием ультразвуковой установки), протирали волосяной щеткой, промывали и сушили.

Для каждого испытания (одна температура и один состав коррозионной среды) использовали пять образцов.

Для сравнительной оценки параллельно проводили испытания образцов по аналогичной методике без нанесения слоя соли, т. е. на воздухе. При каждой температуре также испытывали пять образцов.

Каждые 10 циклов для проведения металлографического анализа поверхностного слоя снимали с испытаний по одному образцу и изготовляли поперечные микрошлифы. Анализ проводили на оптическом микроскопе Olympus GX51 при увеличениях от 50 до 1000 крат.

По окончании испытаний при каждой температуре и среде испытаний отбирали по одному образцу для определения локального химического (элементного) состава поверхностных (поврежденных) слоев методом элек-тронно-зондового микроанализа. Определение локального химического состава образцов проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309-2015 на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Zeiss EVO MA 10, оснащенном энергодисперсионным спектрометром X -Мах, при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 1,6 нА. Содержание кислорода (атомный номер $Z=8$ ), как единственного легкого элемента, определено вычитанием суммы элементов из $100 \%$. Анализ и обработка данных выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3.

Термодинамический анализ поведения образцов сплава ВТИ-4 в коррозионных средах выполняли с помощью программного комплекса Terra [23].

Результаты. Графики изменения удельной массы образцов $\Delta m$ сплава ВТИ-4 в различных средах приведены на рис. 1. Применение программы ORIGIN показало, что удельное изменение массы $\Delta m$ сплава ВТИ-4 в воздушной среде при температурах 600,650 и $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ имеет псевдопараболическую зависимость от числа циклов испытания $N$ (табл. 2) и выражается степенной функцией

$$
\begin{equation*}
\Delta m=a N^{b}, \tag{1}
\end{equation*}
$$

где $a$ и $b$ - постоянные (значения см. табл. 2). Такая зависимость свидетельствует о диффузионном контроле скорости коррозии и изменении

условий на границе сплава и оксидной пленки. Как следует из таблицы, степенной показатель $b$ в уравнении увеличивается при повышении температуры. Изучая коррозию интерметаллидного титанового сплава на основе орторомбической фазы $\mathrm{Ti}_{2} \mathrm{AlNb}$ авторы статьи [24] установили, что при температуре $800^{\circ} \mathrm{C}$ степенной показатель в уравнении равен 1,201 , т. е. близок к единице, и зависимость становится практически линейной.


Рис. 1. Удельное изменение массы образцов сплава ВТИ-4 в средах воздуха ( $a$ ), NaCl (б) и $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ (в) при температурах 600,650 и $700^{\circ} \mathrm{C}$ (кривые 1-3 соответственно)

Таблица 2
Зависимость параметров уравнения (1) от числа циклов испытания
в воздушной среде

| Постоянные <br> в уравнении (1) | Температура испытаний, ${ }^{\circ} \mathrm{C}$ |  |  |
| :---: | :---: | :---: | :---: |
|  | 600 | 650 | 700 |
| $a$ | 0,50 | 0,35 | 0,73 |
| $b$ | 0,19 | 0,41 | 0,52 |

Рост защитной пленки на поверхности сплава в кислороде должен начинаться с образования тонкой пленки из оксида алюминия, имеющего высокие защитные свойства, а также самое высокое химическое сродство к кислороду из всех легирующих элементов (рис. 2). Сравнительно низкую коррозионную стойкость алюминидов титана в воздушной атмосфере можно объяснить несплошным характером защитной пленки из $\mathrm{Al}_{2} \mathrm{O}_{3}$, который вызван тем, что на начальной стадии окисления, наряду с островками пленки из $\mathrm{Al}_{2} \mathrm{O}_{3}$, на поверхности сплава образуется пленка


Рис. 2. Влияние температуры на изменение энергии Гиббса образования оксидов компонентов сплава ВТИ-4:

$$
\mathrm{MoO}_{2}(1) ; \mathrm{TiN}(2) ; \mathrm{V}_{2} \mathrm{O}_{3}(3) ; \mathrm{Nb}_{2} \mathrm{O}_{5}(4) ; \mathrm{TiO}_{2}(5) ; \mathrm{Al}_{2} \mathrm{O}_{3}(6)
$$

из нитрида титана TiN, которая, взаимодействуя с кислородом воздуха, впоследствии превращается в пленку из $\mathrm{TiO}_{2}$. При температурах 600 и $650^{\circ} \mathrm{C}$ оксидная пленка растет сравнительно медленно (рис. $1, a$ ), так как отношение объемов оксидов Al и Ti к объему этих металлов, т. е. коэффициенты Пиллинга - Бедвордса $K=V_{\mathrm{Me}_{x} \mathrm{O}_{y}} / V_{\mathrm{Me}_{x}}$ равны соответственно 1,28 и 1,48 - находятся внутри диапазона от 1 до 2,5 , обеспечивающего сравнительно низкие напряжения в оксидной пленке при ее росте. Значение коэффициента Пиллинга - Бедвордса для ниобия $K=2,61$ больше верхнего значения указанного диапазона, что приводит к появлению повышенных напряжений при росте пленки. При $700^{\circ} \mathrm{C}$ удельное изменение в 3,5 раза массы сплава больше, чем при температуре $650^{\circ} \mathrm{C}$ (см. рис. $\left.1, a\right)$. Причиной этому служит быстрое увеличение растворимости кислорода в титановом сплаве, диффузия кислорода из оксидной пленки в сплав, сопровождающаяся увеличением в оксидной пленке анионных вакансий, скорости диффузии и быстрым увеличением толщины оксидной пленки, т. е. развитием процесса, получившего название деградация оксида. Наличие ниобия в сплаве должно замедлить процесс деградации оксидной пленки, так как в соответствии с теорией Вагнера - Хауффе имеющий более высокую, чем титан, степень окисления ниобий уменьшает число анионных вакансий в защитной пленке из $\mathrm{TiO}_{2}$. Кроме того, ниобий увеличивает отношение активности алюминия к активности титана. Увеличение толщины оксидной пленки, циклический характер испытаний и различие температурных коэффициентов линейного расширения оксидной пленки и сплава приводят к росту напряжений на межфазной границе, отслоению и разрушению оксидной пленки.

Кривые удельного изменения массы в солевых средах (рис. 1, б и в) состоят из участков неустановившейся сравнительно быстро протекающей коррозии и участков установившейся коррозии.

В среде NaCl (см. рис. 1, б) при температурах 600 и $650^{\circ} \mathrm{C}$ процесс коррозии идет с малой скоростью. Однако при температуре $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ удельное изменение массы резко меняется и приобретает отрицательные значения (см. рис. 1, б). Полученные результаты могут свидетельствовать об отсутствии защитных свойств оксидной пленки при температуре $700^{\circ} \mathrm{C}$.

В среде $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ сплав начал активно корродировать при температуре более $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ (см. рис. 1, в). Солевая смесь в используемом растворе имеет состав, близкий к эвтектической точке в системе $\mathrm{NaCl}-\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$. При температуре $628^{\circ} \mathrm{C}$ происходит образование жидкой фазы смеси солей, что, вероятно, и приводит к увеличению скорости коррозии. Уже после пяти циклов испытаний при $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ на поверхности сплава были обнаружены повреждения в виде язв. Начиная с 10 -го цикла, процесс идет без значительного увеличения скорости. Отметим, что при температуре $700^{\circ} \mathrm{C}$ после 10 -го цикла испытаний идет незначительный прирост массы, в то время как при температуре $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ продолжается процесс убыли массы. При температуре $600^{\circ} \mathrm{C}$ кривая удельного изменения (привеса) массы представляет псевдопараболическую зависимость [25, 26].

При температурах $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ в смеси $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ с NaCl и $700^{\circ} \mathrm{C}$ в среде NaCl и смеси $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ с NaCl удельное изменение массы приобретает отрицательные значения, что связано с отслаиванием и осыпанием оксидной пленки при теплосменах.

Как отмечено ранее, наибольшие значения скорости коррозии сплава ВТИ-4 получены в среде NaCl при температуре $700^{\circ} \mathrm{C}$. Для образцов, испытанных в среде $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ при температуре $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$, значения скорости коррозии несколько больше, чем при температуре $700^{\circ} \mathrm{C}$.

Значения скорости коррозии (табл. 3) интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4 в среде $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ при температуре $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ значительно ниже, чем у порошкового никелевого сплава ВВ751П и деформируемого никелевого сплава ВЖ175-ИД. Окисление сплава ВТИ-4 при температуре $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ протекает с более высокой скоростью по сравнению с никелевым сплавом ВЖ175-ИД. Специалистами ФГУП «ВИАМ» проведены работы по исследованию жаростойкости сплава ВТИ-4 в воздушной среде путем термостатирования в течение 100 ч при температурах 650 и $700^{\circ} \mathrm{C}$. Скорость коррозии при этом составила 0,01 и 0,015 г/( $\mathrm{m}^{2} \cdot$ ч). Указанные значения

Исследование стойкости к высокотемпературной газовой и солевой коррозии...
свидетельствуют о том, что при циклическом режиме испытаний в воздушной среде окисление образцов титанового сплава ВТИ-4 протекает более активно (см. табл. 3).

Отметим, что для более точной сравнительной оценки стойкости сплава ВТИ-4 к высокотемпературной коррозии необходимо проведение серии таких испытаний.

Таблица 3
Результаты испытаний титанового сплава ВТИ-4 на стойкость к высокотемпературной солевой коррозии в сравнении с никелевыми сплавами ВВ751П и ВЖ175-ИД

| Среда | Скорость коррозии сплава ВТИ-4 при температуре*, $\Gamma /\left(\mathrm{m}^{2} \cdot \mathrm{y}\right)$ |  |  | Скорость коррозии сплава ВВ751П при температуре**, $\mathrm{r} /\left(\mathrm{M}^{2} \cdot \mathrm{q}\right)$ | Скорость корро- <br> зии сплава <br> ВЖ175-ИД <br> при темпера- <br> туре ${ }^{* *}, ~ г /\left(\mathrm{m}^{2} \cdot ч\right)$ |
| :---: | :---: | :---: | :---: | :---: | :---: |
|  | $600{ }^{\circ} \mathrm{C}$ | $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ | $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ | $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ | $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ |
| Воздух | 0,03 | 0,04 | 0,14 | - | 0,008 |
| NaCl | 0,08 | 0,03 | 1,96 | - | - |
| $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ | 0,06 | 0,41 | 0,30 | 1,82 | 1,78 |

* Средние значения.
** Средние значения, полученные на основании исследований, проведенных ранее.

Внешний вид образцов титанового сплава ВТИ-4 после 30 циклов испытаний приведен на рис. 3.

После испытаний на воздухе при температурах 600 и $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ на поверхности образцов образуется гладкая неоднотонная пленка, цвет которой меняется от золотистого до голубого. После испытаний на воздухе при температуре $700^{\circ} \mathrm{C}$ поверхность также неоднотонная, наблюдаются участки светло-серого и темно-серого цвета.

После испытаний в среде NaCl при температуре $600^{\circ} \mathrm{C}$ поверхность образцов приобрела темно-серый цвет с участками полупрозрачных белых отложений. При температуре $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ число отложений на поверхности значительно увеличивается, приобретая более бежевый окрас. При температуре $700^{\circ} \mathrm{C}$ поверхность образцов сплава ВТИ-4 практически полностью покрывается плотным шероховатым слоем отложений бежевого цвета.

Поверхность образцов, испытанных в среде $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ при температуре $600^{\circ} \mathrm{C}$, преимущественно имеет темно-серый цвет, наблюдаются участки в виде разводов светло-серого цвета. Образцы сплава после


Рис. 3. Микроструктура поверхностного слоя образца сплава ВТИ-4 ( $\times 2,5$ ) после 30 циклов испытаний в средах воздуха, NaCl и $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ при 600,650 и $700^{\circ} \mathrm{C}$ (а-в соответственно)

испытаний при температурах 650 и $700^{\circ} \mathrm{C}$ также преимущественно имеют темно-серый цвет со светлыми участками, а также наблюдается большое число повреждений в виде язв, часть из которых заполнена отложениями белого цвета.

Значения толщины поврежденного слоя образцов сплава ВТИ-4 после 10,20 и 30 циклов испытаний, полученные при металлографическом анализе с использованием оптической световой микроскопии, приведены в табл. 4.

Таблица 4
Результаты количественного металлографического анализа сплава ВТИ-4 после испытаний на стойкость к высокотемпературной солевой коррозии

| Температура, ${ }^{\circ} \mathrm{C}$ | Среда | Толщина поврежденного слоя*, мкм |  |  |
| :---: | :---: | :---: | :---: | :---: |
|  |  | 10 циклов | 20 циклов | 30 циклов |
| 600 | NaCl | 15 | 15 | 15 |
|  | $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ | 20 | 25 | 25 |
|  | Воздух | $* *$ | $* *$ | $* *$ |

Исследование стойкости к высокотемпературной газовой и солевой коррозии...
Окончание табл. 4

| Температура, ${ }^{\circ} \mathrm{C}$ | Среда | Толщина поврежденного слоя${ }^{*}$, мкм |  |  |
| :---: | :---: | :---: | :---: | :---: |
|  |  | 10 циклов | 20 циклов | 30 циклов |
| 650 | NaCl | 15 | 15 | 15 |
|  | $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ | 140 | 150 | 170 |
|  | $\mathrm{Bozдух}$ | $\neq *$ | $\neq *$ | $* *$ |
|  | NaCl | 40 | 50 | 80 |
|  | $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ | 90 | 120 | 180 |
|  | Воздух | $* *$ | $* *$ | $* *$ |

* Средние значения.
** Выявить поврежденный слой с использованием оптической микроскопии не удалось.

При металлографическом анализе (с использованием оптической световой микроскопии) образцов титанового сплава ВТИ-4, испытанных в воздушной среде при температурах 600,650 и $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$, не удалось выявить изменения поверхностного слоя. При проведении металлографического анализа с использованием РЭМ-образца после испытаний при температуре $60{ }^{\circ} \mathrm{C}$ поврежденный слой также не обнаружен (рис. 4, a). На образце после испытаний при температуре $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ наблюдается достаточно равномерный небольшой поврежденный слой, по цвету схожий с основным металлом, имеющий большое число пустот, трещин и отслоений от основного металла (рис. 4, б). На образце после испытаний при температуре $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ наблюдается небольшой темный поврежденный слой, толщина которого различается на отдельных участках (рис. 4, в).

Данные металлографического анализа, полученные с использованием оптической световой микроскопии, а также данные табл. 4 свидетельствуют о том, что при испытании образцов титанового сплава ВТИ-4 в среде NaCl при температурах 600 и $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ образуется неравномерно поврежденный слой поверхности, толщина которого не претерпевает значительных изменений в процессе испытаний. При проведении металлографического анализа с использованием РЭМ-образца после 30 циклов испытаний при температуре $600{ }^{\circ} \mathrm{C}$ выявлено, что зона повреждения представлена одним слоем, имеющим поры, трещины, рыхлоты и отслоения от основного материала (рис. 4, г). Зона повреждения образца после 30 циклов испытаний при температуре $650^{\circ} \mathrm{C}$ имеет два подслоя: внешний более темный, в котором присутствуют поры, рыхлоты и отслоения (от внутреннего слоя) и внутренний более светлый слой, в котором также

наблюдаются рыхлоты, несплошности и почти отсутствуют отслоения от основного материала (рис. 4, д). В среде NaCl при температуре $700^{\circ} \mathrm{C}$ у образца сплава ВТИ-4 также образуется неравномерный поврежденный слой поверхности значительно большей толщины, чем при температурах 600 и $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$. Толщина поврежденного слоя возрастает с увеличением числа циклов испытаний. После 30 циклов испытаний РЭМ-образца установлено, что зона повреждения имеет два подслоя: внешний более светлый с порами, трещинами и внутренний более темный слой, в котором наблюдаются несплошности, в том числе в зоне контакта с основным материалом (рис. 4,e).


Рис. 4. Микроструктура поверхностного слоя образца сплава ВТИ-4 после 30 циклов испытаний на воздухе, в средах NaCl и $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ при температурах 600,650 и $700^{\circ} \mathrm{C}$

При испытаниях образцов титанового сплава ВТИ-4 в среде $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+$ +NaCl при температуре $60{ }^{\circ} \mathrm{C}$ образуется неравномерно поврежденный слой поверхности, толщина которого практически не изменяется с увеличением длительности испытаний. Данные РЭМ-образца после 30 циклов свидетельствуют о том, что поврежденные участки поверхности достаточно рыхлые и отслаиваются от основного материала (рис. 4, ж). При темпе-

Исследование стойкости к высокотемпературной газовой и солевой коррозии..
ратуре $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ толщина поврежденного слоя значительно больше толщины поврежденного слоя, образовавшегося при температуре $600^{\circ} \mathrm{C}$. Толщина поврежденного слоя мало изменяется с увеличением длительности испытаний. При металлографическом исследовании наблюдается неравномерный поврежденный слой поверхности, в том числе с повреждениями язвенного характера (рис. 5, а). После 30 циклов испытаний при температуре $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ поврежденная зона поверхности образца имеет многослойную структуру, в которой наблюдаются несплошности, рыхлоты и поры (рис. 4, з). При температуре $700^{\circ} \mathrm{C}$ на поверхности также наблюдается неравномерный поврежденный слой поверхности с участками повреждений в виде язв (рис. 5, б). При металлографическом анализе с использованием РЭМ-образца после 30 циклов испытаний показано, что поврежденный слой представлен одной зоной, имеющей поры, несплошности и локальные отслоения от основного материала (рис. 4, u). Необходимо отметить, что в среде $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ при температурах 650 и $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ наблюдаются наиболее высокие значения по толщине поврежденного слоя титанового сплава ВТИ-4, что связано с образованием язвенных повреждений.


Рис. 5. Вид язв на поверхности сплава ВТИ-4 ( $\times 200$ ) после 30 циклов испытаний в среде $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ при температурах 650 (a) и $700^{\circ} \mathrm{C}$ (б)

При проведении электронно-зондового анализа образца после испытаний при температуре $600^{\circ} \mathrm{C}$ в среде NaCl установлено, что поврежденный слой обогащен кислородом и обеднен по титану и алюминию, минимальное содержание которых составляет примерно 17 и $5 \%$ масс. Обеднение по содержанию ниобия не превышает $5 \%$ масс. Отмечается наличие хлора до $2,8 \%$ масс. При температуре $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ поврежденный слой также достаточно сильно насыщен кислородом, содержание которого интенсивно снижается по мере удаления от поверхности. Содержание титана и алюминия изменяется скачкообразно, что, по-видимому, связано со слоистой структурой поврежденного слоя. У поверхности содержание титана и алюминия

составляет примерно 42 и 8 \% масс. Минимальное содержание титана и алюминия в поврежденном слое составляет 5 и $19,6 \%$ масс. Количество ниобия снижается к поверхности образца и у поверхностной части составляет ~ $1 \%$ масс. Также в поврежденном слое присутствует натрий (до $2,7 \%$ масс.) и кальций (до $0,5 \%$ масс.). Необходимо отметить, что под видимым слоем повреждений имеется слой основного материала, в котором содержание алюминия изменяется от 6,6 до $7,5 \%$ масс., содержание титана от 23 до 43 \% масс., а содержание ниобия от 39 до $44 \%$ масс. Хлор не выявлен. Поврежденный слой образца после испытаний при температуре $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ насыщен кислородом. Максимальное содержание натрия составляет ~ $11 \%$ масс. Кальций присутствует в следовом количестве. Поврежденный слой обеднен по титану и алюминию, минимальное содержание составляет 7,8 и $0,5 \%$ масс. (рис. $6, a)$. В поврежденном слое ближе к основному материалу наблюдается подслой темного цвета, который обеднен по ниобию (содержание $\sim 14,5 \%$ масс.). Количество ниобия у поверхности находится на уровне равновесного состояния. Под видимым слоем повреждений имеется слой основного материала, который обеднен по титану и алюминию (37 и $8 \%$ масс.) и обогащен по ниобию ( $49 \%$ масс.).


Рис. 6. Изменение содержания легирующих элементов ( $a, \sigma$ ) в поверхностном слое сплава ВТИ-4 после испытаний на стойкость к высокотемпературной коррозии в среде NaCl при температуре $700^{\circ} \mathrm{C}$

При электронно-зондовом микроанализе поверхностного слоя образцов титанового сплава ВТИ-4 после испытаний на воздухе при температуре 600 и $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ наблюдается незначительное изменение химического состава поверхностного слоя относительно основного материала сплава. На образце после испытаний при температуре $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ в тонком поверх-

ностном слое (глубиной не более 10 мкм) зафиксировано сильное обеднение по титану ( $25 \%$ масс.), ниобию ( $21 \%$ масс.), алюминию ( $7 \%$ масс.), а также большое содержание кислорода.

Результаты электронно-зондового микроанализа поврежденного слоя образца титанового сплава ВТИ-4 после испытаний в среде $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ при температуре $600{ }^{\circ} \mathrm{C}$ свидетельствуют о том, что содержание основных элементов сплава изменяется незначительно. Однако в поврежденном слое присутствует сера в количестве до $0,4 \%$ масс. В поврежденном слое образца после испытаний при температуре $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ содержание титана и ниобия изменяется скачкообразно, что связано с многослойной структурой поврежденного слоя. Поврежденный слой насыщен кислородом. Наблюдается обеднение по алюминию (минимальное содержание составляет 1,1 \% масс.). Максимальное содержание натрия и кальция наблюдается у поверхности и составляет 9 и $2,8 \%$ масс. Содержание серы не превышает $0,5 \%$ масс. Поврежденный слой образца после испытаний при температуре $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ обогащен кислородом. Верхняя часть поврежденного слоя (видимая зона повреждения) сильно обеднена по ниобию ( $7 \%$ масс.), а нижняя часть (по цвету практически неотличима от основного материала) обеднена по титану ( $27 \%$ масс.). Содержание алюминия в поврежденном слое находится на уровне $7 \%$ масс., содержание серы - на уровне $0,3 \%$ масс.

Расчеты, выполненные с применением программы Terra, в условиях высокотемпературной солевой коррозии данного сплава прогнозируют образование не только оксидов основных компонентов сплава $\mathrm{Ti}, \mathrm{Nb}$ и Al , но и соединений алюминия с натрием и кислородом ( $\mathrm{NaAlO}_{2}$ ), что снижает долю оксида алюминия в защитной пленке, понижая ее защитные свойства. Разрушение защитной пленки и ускорение коррозии также возможно из-за образования газообразных и жидких хлоридов и оксихлоридов - $\mathrm{NbOCl}_{3}, \mathrm{TiClO}_{2}, \mathrm{AlOCl}, \mathrm{AlCl}_{3}$ (рис. 7).

Следует учитывать, что при разложении сульфатной группы образуется сера

$$
\begin{equation*}
\mathrm{SO}_{4}^{2-}\left(\text { из } \mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}\right) \rightarrow 1 / 2 \mathrm{~S}_{2}+3 / 2 \mathrm{O}_{2}+\mathrm{O}^{2-} \tag{2}
\end{equation*}
$$

образующаяся сера взаимодействует с $\mathrm{Al}_{2} \mathrm{O}_{3}$ в среде, содержащей $\mathrm{O}^{2-}$. Ионы, содержащиеся в расплаве соли, реагируют с $\mathrm{Al}_{2} \mathrm{O}_{3}$ с образованием пленки, не имеющей защитных свойств,

$$
\begin{equation*}
\mathrm{Al}_{2} \mathrm{O}_{3}+\mathrm{O}^{2-} \rightarrow 2 \mathrm{AlO}_{2}^{-} \tag{3}
\end{equation*}
$$



Рис. 7. Равновесный состав системы: ВТИ-4 в среде $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$
Глобулярные частицы ортофазы выглядят светлыми при металлографическом исследовании методом световой оптической микроскопии, поэтому можно сделать вывод о их катодной природе. Наличие глобулярных частиц вызывает разрушение окружающей их матричной $\beta$-фазы, т. е. ведет к язвенной коррозии.

Питтинговую коррозию, вероятно, могут также вызывать включения оксидов, случайно или целенаправленно попадающие в сплав. Эти включения, являясь также катодными включениями, вызывают появление гальванических пар дифференциальной аэрации.

Заключение. При испытаниях в воздушной атмосфере интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4 коррозия имеет химическую природу, кинетика удельного изменения массы — псевдопараболический характер, это свидетельствует о том, что скорость роста защитной пленки контролируется диффузией легирующих элементов. Значительное увеличение скорости коррозии при $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ является результатом деградации оксидной пленки.

После циклических испытаний на стойкость к высокотемпературной коррозии в среде NaCl при температуре $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ на поверхности сплава ВТИ-4 образуется защитная пленка, состоящая из двух слоев: к поверхности сплава прилегает слой, предположительно состоящий преимущественно из смеси оксидов $\mathrm{Al}_{2} \mathrm{O}_{3}$ и $(\mathrm{Ti}, \mathrm{Nb}) \mathrm{O}_{2}$, а с солью контактирует слой из $(\mathrm{Ti}, \mathrm{Nb}) \mathrm{O}_{2}$. В оксидной пленке содержится до $2 \%$ циркония и $1 \%$ ванадия, а также до 11 \% натрия и в небольшом количестве сера. Молибдена в оксидной пленке не обнаружено.

В среде $\mathrm{NaCl}+\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ при температурах 650 и $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ на поверхности сплава, наряду с оксидами, возможно образование пленки из жидкого ионного проводника (эвтектики $\left[\mathrm{NaCl}+\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}\right]$, оксихлоридов и хлоридов компонентов сплава). В результате коррозия приобретает преимущественно электрохимическую природу. Электрохимическая неоднородность поверхности приводит к местной коррозии, имеющей язвенный характер. Очагами образования язв являются глобулярные частицы ортофазы. На коррозионную стойкость сплава предположительно оказывает влияние также сера, являющаяся горофильным элементом, сегрегирующим на границе раздела сплав/защитная пленка с образованием сульфидов, что приводит к снижению адгезии оксидной пленки. Выявлено, что глубина язв в сплаве после испытания в среде $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+$ +NaCl при температурах 650 и $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ в 2 раза больше, чем в среде NaCl при $700^{\circ} \mathrm{C}$. Для улучшения стойкости к высокотемпературной коррозии необходимо уменьшить долю и размеры глобулярных частиц ортофазы и нейтрализовать серу, что возможно (по литературным данным) за счет модифицирования РЭМ и применения термомеханической обработки.

При температурах $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ в смеси $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ с NaCl и $700^{\circ} \mathrm{C}$ в среде NaCl и смеси $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ с NaCl удельное изменение массы приобретает отрицательные значения, что связано с отслаиванием и осыпанием оксидной пленки при теплосменах. Удельное изменение массы сплава ВТИ-4 после 30 циклов испытаний при 600,650 и $700^{\circ} \mathrm{C}$ составило $0,9,1,2$ и 4,2 г $/ \mathrm{m}^{2}$ на воздухе; $2,4,0,9,-59$ г $/$ м $^{2}$ - в среде $\mathrm{NaCl} ; 1,8,-12,-9$ г/м ${ }^{2}$ - в смеси $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ и NaCl соответственно.

Значение скорости коррозии сплава ВТИ-4 в среде $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ при температуре $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ примерно в 4,4 раза меньше, чем у никелевых сплавов ВВ751П и ВЖ175-ИД.

## ЛИТЕРАТУРА

[1] Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. Авиационные материалы и технологии, 2012, № S, c. 7-17.
[2] Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки - основа инноваций. Крылья Родины, 2016, № 5, c. 8-18.
[3] Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14. Крылья Родины, 2019, № 7-8, с. 54-58.
[4] Каблов Е.Н., ред. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля. М., ВИАМ, 2018.
[5] Каблов Е.Н., Ночовная Н.А., Панин П.В. и др. Исследование структуры и свойств жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана с микродобавками гадолиния. Материаловедение, 2017, № 3, с. 3-10.
[6] Алексеев Е.Б., Ночовная Н.А., Панин П.В. и др. Технологическая пластичность, структура и фазовый состав опытного титанового ортосплава, содержащего 13 \% (по массе) алюминия. Трудъ ВИАМ, 2015, № 12.
DOI: https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-12-8-8
[7] Кашапов О.С., Новак А.В., Ночовная Н.А. и др. Состояние, проблемы и перспективы создания жаропрочных титановых сплавов для деталей ГТД. Трудьь ВИАМ, 2013, № 3. URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=20
[8] Новак А.В., Алексеев Е.Б., Иванов В.И. и др. Изучение влияния параметров закалки на структуру и твердость интерметаллидного титанового ортосплава ВТИ-4. Трудъ ВИАМ, 2018, № 2. DOI: https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-2-5-5
[9] Алексеев Е.Б., Ночовная Н.А., Новак А.В. и др. Деформируемый интерметаллидный титановый ортосплав, легированный иттрием. Часть 1. Исследование микроструктуры слитка и построение реологических кривых. Труды ВИАМ, 2018, № 6. DOI: https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-6-12-21
[10] Дзунович Д.А., Алексеев Е.Б., Панин П.В. и др. Структура и свойства листовых полуфабрикатов из деформируемых интерметаллидных титановых сплавов разных классов. Авиационныь материалы и технологии, 2018, № 2, с. 17-25.
[11] Berdovsky Ya.N., ed. Intermetallics Research Progress. NY-USA, Nova Science Publishers. Inc., 2008.
[12] Clemens H., Mayer S. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys. Adv. Eng. Mater., 2013, vol. 15, no. 4, pp. 191-215. DOI: https://doi.org/10.1002/adem. 201200231
[13] Kim Y.W., Kim S.L. Keynote lecture at Gammalloys technology 2017. GAT, 2017, vol. 10, pp. 220-250.
[14] Захарова Л.В. Влияние кислорода воздуха и толщины солевых отложений на коррозионное растрескивание титановых сплавов при высоких температурах в контакте с NaCl. Tpyды ВИАМ, 2014, № 10.
DOI: https://doi.org/10.18577/2307-6046-2014-0-10-12-12
[15] Захарова Л.В. Анодно-оксидное покрытие - защита титановых сплавов от горячесолевой коррозии. Труды ВИАМ, 2015, № 10.
DOI: https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-10-2-2
[16] Медведев И.М., Никитин Я.Ю., Пузанов А.И. и др. Методы испытаний жаропрочных сплавов на стойкость к сульфидно-оксидной коррозии (обзор). Трудьы ВИАМ, 2018, № 11. DOI: https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-11-93-100
[17] Захарова Л.В. Влияние химического состава, термической обработки и структуры на стойкость титановых сплавов к растрескиванию от горячесолевой коррозии. Трудь ВИАМ, 2016, № 9. DOI: https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-9-11-11

100 ISSN 0236-3941. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2020. № 6

Исследование стойкости к высокотемпературной газовой и солевой коррозии...
[18] Godlewska E., Mitoraj M., Leszczynska K. Hot corrosion of Ti-46Al-8Ta (at. \%) intermetallic alloy. Corros. Sc., 2014, vol. 78, pp. 63-70.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.032
[19] Yao Z., Marek M., NaCl-induced hot corrosion of a titanium aluminide alloy. Mat. Sc. Eng. A, 1995, vol. 192-193, pp. 994-1000.
DOI: https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)03345-9
[20] Basuki E., Mohammad F., Fauzi A., et al. Hot corrosion of aluminide coated $\mathrm{Ti}-\mathrm{Al}-\mathrm{Cr}-\mathrm{Nb}-\mathrm{Zr}-\mathrm{Y}$ intermetallic alloys. Adv. Mat. Res., 2007, vol. 1112, pp. 363-366.
DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1112.363
[21] Zhao W., Xu B., Ma Y., et al. Inter-phase selective corrosion of $\gamma$ - TiAl alloy in molten salt environment at high temperature. Prog. Nat. Sc., 2011, vol. 21, no. 4, pp. 322-329. DOI: https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60064-1
[22] Qian Y., Li X., Li M., et al. Hot corrosion of modified $\mathrm{Ti}_{3} \mathrm{Al}$-based alloy coated with thin $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ film at 910 and $950{ }^{\circ} \mathrm{C}$ in air. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2017, vol. 27, no. 4, pp. 954-961. DOI: https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60111-0
[23] Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М., Металлургия, 1994.
[24] Xiang J.M., Mi G.B., Qu S.J., et al. Thermodynamic and microstructural study of $\mathrm{Ti}_{2} \mathrm{AlNb}$ oxides at $800^{\circ} \mathrm{C}$. Sc. Rep., 2018, vol. 8, art. 12761.
DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-018-31196-w
[25] Choudhury N.S., Graham H.C., Hinze J.W. Properties of high temperature alloys with emphasis on environmental effects. Proc. Symp. Properties of High Temperature Alloys. The Electrochemical Society, 1976, pp. 668-680.
[26] Shida Y., Anada H. Role of W, Mo, Nb and Si on oxidation of TiAl in air at high temperatures. Mater. Trans., 1994, vol. 35, no. 9, pp. 623-631.
DOI: https://doi.org/10.2320/matertrans1989.35.623
Шубин Иван Юрьевич - студент кафедры «Материаловедение» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Никитин Янис Юрьевич - канд. техн. наук, ведущий инженер научно-исследовательского отдела «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы» лаборатории № 7 ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ (Российская Федерация, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17).
Пучков Юрий Александрович - канд. техн. наук, доцент кафедры «Материаловедение» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).
Алексеев Евгений Борисович - канд. техн. наук, начальник сектора научноисследовательского отдела «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы» лаборатории № 8 ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ (Российская Федерация, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17).

Давыдова Елена Анатольевна - канд. техн. наук, ведущий инженер испытательного центра лаборатории № 17 ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ (Российская Федерация, 105005, Россия, Москва, ул. Радио, д. 17).

## Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Шубин И.Ю., Никитин Я.Ю., Пучков Ю.А. и др. Исследование стойкости к высокотемпературной газовой и солевой коррозии жаропрочного интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение, 2020, № 6, с. 83-105. DOI: https://doi.org/10.18698/0236-3941-2020-6-83-105

## INVESTIGATING HIGH-TEMPERATURE GASEOUS AND SALT CORROSION RESISTANCE OF A HEAT-RESISTANT INTERMETALLIC TITANIUM ALLOY VTI-4 (BTV-4)

I.Yu. Shubin ${ }^{1}$<br>Ya.Yu. Nikitin ${ }^{2}$<br>Yu.A. Puchkov ${ }^{1}$<br>E.B. Alekseev ${ }^{2}$<br>E.A. Davydova ${ }^{2}$

${ }^{1}$ Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation
${ }^{2}$ All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials State Scientific Centre of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation

## Abstract

We investigated high-temperature gaseous and salt corrosion resistance of heat-resistant intermetallic titanium VTI-4 (ВТИ-4) alloy samples by conducting accelerated cyclic laboratory testing in air, in a NaCl environment, and in a mixture of $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ and NaCl . While testing the VTI-4 (ВТИ-4) alloy in air, we observed corrosion of a chemical nature and pseudoparabolic specific mass variation kinetics. After cyclic testing in a NaCl environment at $700^{\circ} \mathrm{C}$ the surface of the VTI-4 (ВТИ-4) alloy was covered by a film consisting of two layers: a mixture of $\mathrm{Al}_{2} \mathrm{O}_{3}$ and $(\mathrm{Ti}, \mathrm{Nb}) \mathrm{O}_{2}$ oxides, and a $(\mathrm{Ti}, \mathrm{Nb}) \mathrm{O}_{2}$ layer. In a $\mathrm{NaCl}+$ $+\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ environment at temperatures of 650 and $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ a liquid ion conductor film may manifest on the alloy surface alongside the oxides, while corrosion becomes predominantly electrochemical, of the pitting type. Globular orthorhombic phase particles initiate the pitting process. We detected that the pit depth in the alloy after testing in a $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$
thrusilence@yandex.ru nikitinyj@viam.ru putchkovua@bmstu.ru

## Keywords

Heat-resistant alloys, orthorhombic intermetallic titanium alloys, high-temperature gaseous and salt corrosion, destruction
environment at 650 and $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$ is twice that obtained in NaCl at $700{ }^{\circ} \mathrm{C}$. At the temperatures of $650^{\circ} \mathrm{C}$ in $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ and $700^{\circ} \mathrm{C}$ in NaCl and $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+$ +NaCl environments the specific mass variation becomes negative, which is due to the oxide film peeling and shedding as temperatures change. The corrosion rate for the VTI-4 (ВТИ-4) alloy in the $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}+\mathrm{NaCl}$ environment at $650{ }^{\circ} \mathrm{C}$ is lower than those for the nickel alloys VV751P (ВВ751ח) and VZh175-ID (ВЖ175-ИД)

Received 16.04.2020
Accepted 05.05.2020
© Author(s), 2020

## 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 Russ.).
[2] Kablov E.N. What to make future of? New generation of materials, technologies for their production and recycling - innovation basis. Kryl'ya Rodiny [Wings of Motherland], 2016, no. 5, pp. 8-18 (in Russ.).
[3] Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. Kryl'ya Rodiny [Wings of Motherland], 2019, no. 7-8, pp. 54-58 (in Russ.).
[4] Kablov E.N., ed. Intermetallidnye splavy na osnove titana i nikelya [Intermetallide alloys based on titanium and nickel]. Moscow, VIAM Publ., 2018.
[5] Kablov E.N., Nochovnaya N.A., Panin P.V., et al. Study of structure and properties of heat-resistant alloys based on titanium aluminides with gadolinium microadditives. Materialovedenie, 2017, no. 3, pp. 3-10 (in Russ.).
[6] Alekseev E.B., Nochovnaya N.A., Panin P.V., et al. Technological plasticity, structure and phase composition of a pilot titanium ortho alloy with 13 wt . pct. Aluminum. Trudy VIAM [Proceedings of VIAM], 2015, no. 12 (in Russ.).
DOI: https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-12-8-8
[7] Kashapov O.S., Novak A.V., Nochovnaya N.A., et al. State, problems and prospects of heat-resistant titanium alloys for GTE parts. Trudy VIAM [Proceedings of VIAM], 2013, no. 3 (in Russ.). Available at: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=20
[8] Novak A.V., Alekseev E.B., Ivanov V.I., et al. The study of the quenching parameters influence on structure and hardness of orthorhombic titanium aluminide alloy VTI-4. Trudy VIAM [Proceedings of VIAM], 2018, no. 2 (in Russ.).
DOI: https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-2-5-5
[9] Alekseev E.B., Nochovnaya N.A., Novak A.V., et al. Wrought intermetallic titanium ortho alloy doped with yttrium. Part 1. Research on ingot microstructure and rheological curves plotting. Trudy VIAM [Proceedings of VIAM], 2018, no. 6 (in Russ.).
DOI: https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-6-12-21
[10] Dzunovich D.A., Alekseev E.B., Panin P.V., et al. Structure and properties of sheet semi-finished products from various wrought intermetallic titanium alloys. Aviatsionnye materialy $i$ tekhnologii [Aviation Materials and Technologies], 2018, no. 2, pp. 17-25 (in Russ.).
[11] Berdovsky Ya.N., ed. Intermetallics Research Progress. NY-USA, Nova Science Publishers. Inc., 2008.
[12] Clemens H., Mayer S. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys. Adv. Eng. Mater., 2013, vol. 15, no. 4, pp. 191-215. DOI: https://doi.org/10.1002/adem. 201200231
[13] Kim Y.W., Kim S.L. Keynote lecture at Gammalloys technology 2017. GAT, 2017, vol. 10, pp. 220-250.
[14] Zakharova L.V. Influence of air oxygen and thickness of salt deposits on corrosion cracking of titanium alloys at high temperatures in contact with NaCl. Trudy VIAM [Proceedings of VIAM], 2014, no. 10 (in Russ.).
DOI: https://doi.org/10.18577/2307-6046-2014-0-10-12-12
[15] Zakharova L.V. Anodic oxide coating - protection of titanium alloys against hot salt corrosion. Trudy VIAM [Proceedings of VIAM], 2015, no. 10 (in Russ.).
DOI: https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-10-2-2
[16] Medvedev I.M., Nikitin Ya.Yu., Puzanov A.I., et al. Study of changes in the heatresistant alloy coating structure after heat resistance tests. Trudy VIAM [Proceedings of VIAM], 2018, no. 11 (in Russ.).
DOI: https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-11-93-100
[17] Zakharova L.V. Influence of chemical composition, thermal treatment and structure on cracking sensitivity of titanium alloys to hot-salt stress corrosion. Trudy VIAM [Proceedings of VIAM], 2016, no. 9 (in Russ.).
DOI: https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-9-11-11
[18] Godlewska E., Mitoraj M., Leszczynska K. Hot corrosion of Ti-46Al-8Ta (at. \%) intermetallic alloy. Corros. Sc., 2014, vol. 78, pp. 63-70.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.032
[19] Yao Z., Marek M., NaCl-induced hot corrosion of a titanium aluminide alloy. Mat. Sc. Eng. A, 1995, vol. 192-193, pp. 994-1000.
DOI: https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)03345-9
[20] Basuki E., Mohammad F., Fauzi A., et al. Hot corrosion of aluminide coated $\mathrm{Ti}-\mathrm{Al}-\mathrm{Cr}-\mathrm{Nb}-\mathrm{Zr}-\mathrm{Y}$ intermetallic alloys. Adv. Mat. Res., 2007, vol. 1112, pp. 363-366. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1112.363
[21] Zhao W., Xu B., Ma Y., et al. Inter-phase selective corrosion of $\gamma$ - TiAl alloy in molten salt environment at high temperature. Prog. Nat. Sc., 2011, vol. 21, no. 4, pp. 322-329. DOI: https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60064-1
[22] Qian Y., Li X., Li M., et al. Hot corrosion of modified $\mathrm{Ti}_{3} \mathrm{Al}$-based alloy coated with thin $\mathrm{Na}_{2} \mathrm{SO}_{4}$ film at 910 and $950{ }^{\circ} \mathrm{C}$ in air. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2017, vol. 27, no. 4, pp. 954-961. DOI: https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60111-0

Исследование стойкости к высокотемпературной газовой и солевой коррозии...
[23] Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh [Thermodynamic modelling in high-temperature non-organic systems]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1994.
[24] Xiang J.M., Mi G.B., Qu S.J., et al. Thermodynamic and microstructural study of $\mathrm{Ti}_{2} \mathrm{AlNb}$ oxides at $800^{\circ} \mathrm{C} . S c$. Rep., 2018, vol. 8, art. 12761.
DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-018-31196-w
[25] Choudhury N.S., Graham H.C., Hinze J.W. Properties of high temperature alloys with emphasis on environmental effects. Proc. Symp. Properties of High Temperature Alloys. The Electrochemical Society, 1976, pp. 668-680.
[26] Shida Y., Anada H. Role of W, Mo, Nb and Si on oxidation of TiAl in air at high temperatures. Mater. Trans., 1994, vol. 35, no. 9, pp. 623-631.
DOI: https://doi.org/10.2320/matertrans1989.35.623
Shubin I.Yu. - Student, Department of Materials Engineering, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Nikitin Ya.Yu. - Cand. Sc. (Eng.), Leading Engineer, Scientific Research Department of Titanium, Magnesium, Beryllium and Aluminium Alloys, Laboratory no. 7, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials State Scientific Centre of the Russian Federation (Radio ul. 17, Moscow, 105005 Russian Federation).

Puchkov Yu.A. - Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Materials Engineering, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Alekseev E.B. - Cand. Sc. (Eng.), Head of Sector, Scientific Research Department of Titanium, Magnesium, Beryllium and Aluminium Alloys, Laboratory no. 8, AllRussian Scientific Research Institute of Aviation Materials State Scientific Centre of the Russian Federation (Radio ul. 17, Moscow, 105005 Russian Federation).

Davydova E.A. - Cand. Sc. (Eng.), Leading Engineer, Testing Centre, Laboratory no. 17, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials State Scientific Centre of the Russian Federation (Radio ul. 17, Moscow, 105005 Russian Federation).

## Please cite this article in English as:

Shubin I.Yu., Nikitin Ya.Yu., Puchkov Yu.A., et al. Investigating high-temperature gaseous and salt corrosion resistance of a heat-resistant intermetallic titanium alloy VTI-4 (ВТИ-4). Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Mechanical Engineering, 2020, no. 6, pp. 83-105 (in Russ.).
DOI: https://doi.org/10.18698/0236-3941-2020-6-83-105

