

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ «ПРОМЕТЕЙ» ИМЕНИ И.В. ГОРЫНИНА
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ»**

(НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ЦНИИ КМ «Прометей»)

УДК 669.295:669.7.017
ГРНТИ 53.49.15

На правах рукописи



МАЛИНКИНА ЮЛИЯ ЮРЬЕВНА

**«ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТИТАНОВЫХ
СПЛАВОВ ДЛЯ МОРСКОЙ ТЕХНИКИ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ
(МИКРОЛЕГИРОВАНИЕМ) ЭЛЕМЕНТАМИ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ»**

Специальность: 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель,
доктор технических наук,
старший научный сотрудник,
Леонов Валерий Петрович

**Санкт-Петербург
2020**

Оглавление

Введение.....	6
ГЛАВА 1 Особенности поведения титановых сплавов различных композиций в условиях воздействия коррозионных сред.....	13
1.1 Титановые сплавы, используемые в конструкциях морской техники и теплообменного оборудования.....	13
1.2 Эксплуатационные воздействия на материал, характерные для глубоководной техники и элементов парогенераторов	27
1.2.1 Морские конструкции	27
1.2.1.1 Корпусные конструкции морской техники из α -, псевдо- α - и псевдо- β -сплавов	28
1.2.1.2 Системы судового машиностроения и трубопроводы забортной воды ..	29
1.2.2 Элементы теплообменного оборудования и парогенераторов	30
1.3 Поведение и основные виды повреждений титановых α - и псевдо- α -сплавов при эксплуатационных воздействиях в условиях коррозионной среды	32
1.3.1 Повреждения морских титановых сплавов при эксплуатации в составе морских конструкций	32
1.3.2 Повреждение титановых сплавов при эксплуатации в составе парогенераторов и теплообменного оборудования.....	37
1.4 Существующие пути и методы повышения коррозионной стойкости титановых сплавов различной композиции	41
Выводы по главе 1. Постановка задачи исследования.....	48
ГЛАВА 2. Исследуемые материалы, технология микролегирования элементами платиновой группы и особенности их влияния на фазовое состояние сплавов различной композиции	51
2.1 Обоснование выбора исследуемых в работе марок титановых сплавов различной композиции	51
2.1.1 Материалы, используемые в парогенераторах	51
2.1.2 Материалы, используемые в морской технике	53
2.2. Выбор элементов платиновой группы для микролегирования исследуемых титановых α и псевдо- α сплавов.....	59
2.3. Особенности технологии выплавки опытных составов исследуемых титановых сплавов с микролегированием элементами платиновой группы и изготовление полуфабрикатов из них.....	61
2.4. Технологии нанесения на титановые сплавы защитных коррозионно-стойких покрытий, содержащих элементы платиновой группы	67

Выводы по главе 2	70
ГЛАВА 3. Исследование коррозионной стойкости титановых сплавов, микролегированных элементами платиновой группы.....	72
3.1 Экспериментальное исследование сопротивления щелевой коррозии и питтингообразования титановых сплавов разных классов в исходном состоянии и после микролегирования элементами платиновой группы	72
3.1.1 Разработка методики испытания титановых сплавов на щелевую и питтинговую коррозию	72
3.1.1.1 Процессы, контролируемые питтингообразование в титановых сплавах и существующие критерии оценки	72
3.1.1.2 Существующие и используемые в работе методики оценки склонности титановых сплавов к питтингообразованию.....	75
3.1.1.3 Процессы, происходящие при щелевой коррозии, и критерии определения склонности титановых сплавов к ней	82
3.1.1.4 Разработка методики оценки склонности титановых сплавов к щелевой коррозии.....	83
3.1.2 Результаты исследования микролегирования титановых сплавов элементами платиновой группы на питтинговую коррозию	87
3.1.3 Результаты исследования микролегирования титановых сплавов элементами платиновой группы на щелевую коррозию.....	88
3.1.3.1 Проведение испытаний на поковке из титановых сплавов составов Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru на щелевую коррозию	88
3.1.3.2 Проведение испытаний титановых композиций Ti-Al-Mo-Nb, Ti-Al-Mo-V, Ti-Al-Mo-Nb-Ru, Ti-Al-Mo-V-Ru на щелевую коррозию	91
3.1.4 Влияние легирования металлами платиновой группы на сопротивление солевой коррозии в титановых сплавах.....	94
3.1.5 Влияние защитных антикоррозионных покрытий на базе элементов платиновой группы на питтингообразование и щелевую коррозию.....	97
3.2 Экспериментальное исследование сопротивления коррозионному растрескиванию титановых сплавов базовых составов и с микролегированием рутением	101
3.2.1 Корректировка существующих методик испытаний титановых сплавов на коррозионное растрескивание	102
3.2.1.1 Определение критической скорости нагружения для испытаний титановых сплавов	103
3.2.1.2 Образцы для испытаний на трехточечный изгиб в морской воде и на воздухе	115

3.2.1.3	Порядок подготовки и проведения испытаний.....	118
3.2.1.4	Обработка данных и оформление результатов испытаний	120
3.2.2	Исследование влияния микролегирования элементами платиновой группы на сопротивление коррозионному растрескиванию титановых сплавов.....	121
3.2.2.1	Сопротивление коррозионному растрескиванию α -титановых сплавов композиций Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru.....	121
3.2.2.2	Сопротивление коррозионному растрескиванию псевдо- α -титановых сплавов композиций Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru	125
3.2.2.3	Сопротивление коррозионному растрескиванию псевдо- β -титановых сплавов композиций Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr и Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru.....	129
3.3	Сопротивление циклической прочности титановых сплавов, микролегированных рутением.....	133
3.3.1	Результаты исследования влияния микролегирования рутением на циклическую прочность при комнатной температуре	134
3.3.2	Результаты исследования влияния микролегирования рутением на циклическую прочность и механические свойства при повышенных температурах .	135
3.4	Исследование механизмов воздействия микролегирующих добавок металлов платиновой группы на коррозионные процессы в титановых сплавах	138
3.4.1	Особенности структуры и распределения микролегирующих добавок в титановых сплавах при объемном легировании	138
3.4.1.1	Распределение в α -сплаве.....	138
3.4.1.2	Распределение в псевдо- α -сплаве.....	141
3.4.1.3	Распределение в псевдо- β -сплаве.....	143
3.4.2	Модель воздействия микролегирующей добавки рутения на коррозионные процессы в титановых сплавах.....	146
3.4.3	Особенности изменения коррозионной среды при испытании микролегированных рутением сплавов	149
3.4.4	Особенности поляризации различных титановых сплавов при микролегировании рутением.....	151
3.4.5	Особенности распределения рутения в поверхностном защитном покрытии на титановом сплаве	153
	Выводы по главе 3	157
	ГЛАВА 4. Практическое применение микролегированных рутением и палладием титановых сплавов. Внедрение результатов работы.....	160
4.1	Разработка ТУ и изготовление опытно-штатной партии труб из модифицированного трубного α -титанового сплава.....	160

4.2 Испытания опытно-штатной партии труб	163
4.2.1 Испытания коррозионной стойкости труб из титанового сплава, микролегированного рутением и палладием	163
4.2.2 Исследования циклической прочности опытно-штатной партии труб титанового сплава, микролегированного рутением	172
4.3 Модифицирование микролегированием рутением морских высокопрочных титановых сплавов. Разработка технических условий.....	177
4.4 Новые методики испытаний титановых сплавов на щелевую коррозию и коррозионное растрескивание	180
4.4.1 Методика определения стойкости к щелевой и питтинговой коррозии титановых сплавов (РД5.АЕИШ. 3623-2013).....	181
4.4.2 Методика определения стойкости титановых сплавов к коррозионному растрескиванию методом трехточечного изгиба при медленном деформировании (РД5.АЕИШ.3649-2013)	181
Выводы по главе 4	183
Заключение и общие выводы по работе.....	186
ЛИТЕРАТУРА.....	190
ПРИЛОЖЕНИЕ	200

Введение

Совершенствование элементов конструкций морской техники и теплообменного оборудования – это одно из инновационных направлений развития энергомашиностроения РФ в связи с освоением новых нефтяных, газовых и других сырьевых месторождений. Это требует создания и освоения производства новых конструкционных материалов, обладающих повышенными характеристиками работоспособности.

Таковыми материалами является титан и сплавы на его основе. Благодаря сочетанию комплекса уникальных физико-механических свойств титановые сплавы являются незаменимыми в целом ряде высоконагруженных конструкций.

НИЦ «Курчатовский институт» – «ЦНИИ КМ «Прометей» является разработчиком материалов для кораблестроения и судовой энергетики. В институте были созданы специальные титановые сплавы морского назначения, которые широко применялись в 1960–1980-х гг. в подводном кораблестроении.

В зависимости от назначения, условий эксплуатации, уровня рабочих напряжений и технологии изготовления изделия в технологические требования необходимо вводить дополнительные ограничения к содержанию отдельных легирующих или примесных элементов, а также к оптимальной структуре и необходимому интервалу значений стандартных механических свойств.

По мере увеличения эксплуатационных параметров глубоководных, автономных и длительно эксплуатирующихся морских систем возрастает необходимость и активно изучается перспективность применения титановых сплавов для изготовления подводного оборудования. Большинство компаний подтверждает, что достижение приемлемых для газонефтедобычи глубин в акватории Мирового океана дается все с большим трудом.

Парогенераторы (ПГ) транспортных ядерных энергетических установок (ЯЭУ), в определенных экстремальных условиях подвержены коррозионным повреждениям. Эксплуатация титановых трубных систем ПГ транспортных ЯЭУ при нарушении режимов эксплуатации приводит к повышенной коррозии и образованию питтингов, в отдельных местах к щелевой коррозии, что в сочетании с вибрационными нагрузками снижает работоспособность ПГ.

Таким образом, анализ применения титановых сплавов в конструкциях морской техники и парогенераторов демонстрирует, что данный материал широко используется как корпусный материал для глубоководной техники, для изготовления различных деталей судового машиностроения и наиболее ответственных элементов и узлов оффшорной техники. При этом применяются титановые сплавы композиций Ti-Al-V, Ti-Al-V-Mo, Ti-Al-Mo-Nb и Ti-Al-Zr различного уровня прочности, относящиеся к α или псевдо- α -классу. Также имеется опыт использования в морской технике и высокопрочных ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов Ti-6Al-4V, анализируется возможность использования и псевдо- β -титановых сплавов.

Сопоставление отечественных композиций морских титановых сплавов с аналогичными зарубежными сплавами демонстрирует, что последние в целом ряде случаев дополнительно легируются элементами платиновой группы, такими как рутений и палладий, с целью повышения коррозионной стойкости.

Степень разработанности темы исследования: Общие аспекты катодного легирования и повышения за счет этого коррозионной стойкости рассмотрены в ряде отечественных и зарубежных работ. Первое упоминание об эффекте катодного модифицирования можно обнаружить в 1946 г. Позднее, в 1980-е, профессор Н.Д. Томашов большое внимание уделял изучению пассивационной способности и коррозионных характеристик материалов (в основном нержавеющей стали), модифицированных металлами платиновой группы. В НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» катодное модифицирование изучали доктор техн. наук В.Н. Малышев и канд. техн. наук В.Ф. Щербинин.

В данной работе рассмотрены менее изученные вопросы механизма катодного легирования отечественных промышленных титановых сплавов разных классов наиболее доступными металлами платиновой группы – рутением и палладием, а также влияние модифицирования титановых сплавов на характеристики коррозии и работоспособности в конкретных условиях эксплуатации.

Цель работы: повышение коррозионной стойкости морских титановых сплавов модифицированием элементами платиновой группы при эксплуатации морской техники и энергетического оборудования в экстремальных условиях.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

- обоснование и выбор элементов из состава платиновой группы для модифицирования (микролегирования) α и псевдо- α титановых сплавов;
- корректировка технологии изготовления титановых сплавов, микролегированных элементами платиновой группы и защитных катодных покрытий с их содержанием;
- изучение микроструктурных особенностей распределения элементов платиновой группы в исследуемых α , псевдо- α и псевдо- β титановых сплавах;
- разработка методик испытаний с учетом специфики титановых сплавов на щелевую, питтинговую коррозию и сопротивление коррозионному растрескиванию;
- сравнительные экспериментальные исследования сопротивления щелевой, питтинговой, солевой коррозий, коррозионному растрескиванию и циклической прочности титановых сплавов;
- разработка научно-технической документации на опытные партии модифицированных титановых сплавов и полуфабрикатов из них;
- практическое применение сплавов с рутением для изготовления титановых труб и комплексное исследование их характеристик работоспособности.

Конкретное личное участие автора в получении научных результатов, изложенных в диссертации, заключается в следующем:

- выборе наиболее перспективного катодного модификатора платиновой группы (рутения), изучении и освоении методов модифицирования титановых сплавов (микролегирование и нанесение защитных покрытий);
- разработке и уточнении методик испытаний титановых сплавов на различные виды коррозии;
- планирование и проведение экспериментов в соответствии с методиками на щелевую, солевую коррозию, коррозионное растрескивание и малоцикловую усталость;
- анализе результатов по влиянию структуры титановых сплавов на основные полученные экспериментальные данные;
- участие в разработке технологических схем изготовления опытной партии деформированных полуфабрикатов из микролегированных титановых сплавов в ФГУП «ВИАМ» и АО «ЧМЗ»;

- участие в подготовке и проведении экспериментальных исследований труб из микролегированных титановых сплавов на общую, щелевую и солевую коррозии в АО «ОКБМ Африкантов»;

- изучение особенностей распределения рутения в титановых сплавах разных классов;

- разработке модели взаимодействия коррозионной среды с поверхностью титановых сплавов при наличии модификатора (рутения) в сплавах Ti-Al-Zr, Ti-Al-V-Mo, объясняющей эффекты их пассивации и повышения коррозионной стойкости в экстремальных условиях.

Научная новизна определена следующими положениями:

1 Установлены особенности распределения в микроструктуре катодного модификатора и определены значения локального содержания рутения в разных классах сплавов титана: в α сплаве – в виде агломераций на границах зерен в районах остаточной β - фазы (до 3,6 %); в псевдо- α сплаве – в прослойках β -фазы (до 1,21 %) и в псевдо- β сплаве – распределенным в матрице β -фазы (до 0,29 %).

2 Предложена модель влияния катодного модифицирования на коррозионную стойкость в экстремальных условиях для различных классов титановых сплавов, учитывающая особенности распределения рутения в структуре сплава и его пассивирующую способность при различной локальной концентрации.

3 Обосновано, что увеличение стойкости к щелевой, горячей солевой коррозии и циклической прочности за счет микролегирования рутением (до 0,15 %) сплавов титана и нанесения защитных покрытий, содержащих рутений, приводит к повышению работоспособности морских конструкций и теплообменного оборудования.

4 Установлено, что рутений не однозначно влияет на сопротивление коррозионному растрескиванию в синтетической морской воде титановых сплавов различных классов: α сплав - не чувствителен к коррозионному растрескиванию и эффект не проявляется; для псевдо- α сплава коэффициент интенсивности напряжения (K_{QSCC}) повышается почти в два раза; для псевдо- β сплава - на 17 %, что обусловлено различной структурой сплавов, а также отличием в распределении катодного модификатора (рутения) по фронту трещины.

Степень достоверности научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается:

- апробацией на практике основных научных положений, содержащихся в диссертации;
- соответствием результатов эксперимента с имеющимися литературными данными;
- использованием аттестованных методик испытаний и современных методов изучения структуры титановых сплавов;
- положительным опытом внедрения результатов работы при производстве труб на АО «ЧМЗ» и при испытании по разработанной методике на базе АО «ОКБМ Африкантов».

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1 Разработаны руководящие документы, которые внедрены в НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»:

- РД5.АЕИШ.3623-2013 «Определение стойкости к щелевой и питтинговой коррозии титановых сплавов. Методика»;

- РД5.АЕИШ.3649-2013 «Определение стойкости титановых сплавов к коррозионному растрескиванию методом трехточечного изгиба при медленном деформировании. Методика» (методика согласована с ФГУП «Крыловский ГНЦ»);

2 Методики испытаний используются лабораторией «Титан-Тест Прометей», функционирующей на базе НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», а методика на щелевую коррозию, также опробована в АО «ОКБМ Африкантов» на титановых образцах композиции Ti-Al-Zr-Ru, изготовленных в промышленных условиях АО «ЧМЗ» (Акт внедрения АО «ОКБМ Африкантов»).

3 Изготовлены опытные партии поковок из титановых сплавов микролегированных рутением (Ti-Al-Zr, Ti-Al-V, Ti-Al-V-Mo и Ti-Al-Mo-Nb), и выпущены технические условия ТУ 1825-163-07516250-2015 «Поковки из титановых сплавов марок 5Вкс и 37кс. Технические условия. Опытная партия».

4 Изготовлены опытно-штатные партии труб из титанового сплава композиции Ti-Al-Zr, микролегированного рутением и палладием. Выпущены технические условия ТУ 1825-156-07516250-2015 «Трубы бесшовные холоднодеформированные

из титановых сплавов, легированных рутением и палладием. Технические условия» (Акт внедрения АО «ЧМЗ»).

Положения, выносимые на защиту:

1 Особенности распределения рутения в α , псевдо- α и псевдо- β сплавах титана.

2 Модель взаимодействия коррозионной среды (3,5% раствор NaCl с добавкой HCl) с поверхностью титановых сплавов при наличии модификатора – рутения, в сплавах Ti-Al-Zr-Ru и Ti-Al-Mo-V-Ru, объясняющая эффекты их различной пассивации и повышения коррозионной стойкости.

3 Результаты экспериментов по переходу в коррозионный раствор титана и рутения, а также измерению поляризации исследованных титановых сплавов, подтверждающие разработанную модель влияния рутения на коррозионную стойкость сплавов.

4 Влияние микролегирования рутением исследованных титановых сплавов и покрытий с рутением на сопротивление питтинговой и щелевой коррозии.

5 Влияние микролегирования рутением титанового сплава системы Ti-Al-Zr-Ru на повышение сопротивления горячесолевого коррозии в экстремальных условиях эксплуатации.

6 Методики испытаний титановых сплавов на щелевую коррозию и коррозионное растрескивание.

Апробация работы. Основные положения работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: 9,10,11 конференции молодых ученых и специалистов, 2010г., 2011г., 2012г., ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», г.Санкт-Петербург; Международной конференции «Ti-2011 в СНГ», 2011г., Львов (Украина); Международной конференции «Ti-2012 в СНГ», 2012 г., г. Казань; Материалы международной конференция «Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС», 2012 г., г.Санкт-Петербург (Пушкин); Международной научно-технической молодежной конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России», 2012 г., ФГУП «ВИАМ», Москва; Всероссийской конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат-2013», 2013г., ФГУП «ВИАМ», Москва; Международной конференция «Ti-2014 в СНГ», 2014г., г. Нижний Новгород; 6-ой Всероссийской конференции по испытаниям и

исследованиям свойств материалов «ТестМат», 2015г., ФГУП «ВИАМ», Москва; 19-ой Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов», 2015г., г. Самара; LVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», 2016г., г. Севастополь; XIV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школе, 2016г., г. Москва; Международной конференции «Коррозия в нефтегазовой отрасли», 2019г., г. Санкт-Петербург.

Публикации. Основные результаты диссертационных исследований опубликованы в 25 печатных работах, из них 7 статей в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, в т.ч. 3 статьи изданы на английском языке и индексируются в БД WoS и SCOPUS, также получено 6 патентов РФ на изобретение.

Объем работы. Диссертация изложена на 202 страницах, состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка литературы из 111 наименований и приложения. Работа содержит 80 рисунков и 44 таблицы.

ГЛАВА 1 Особенности поведения титановых сплавов различных композиций в условиях воздействия коррозионных сред

1.1 Титановые сплавы, используемые в конструкциях морской техники и теплообменного оборудования

Совершенствование элементов конструкций морской техники и теплообменного оборудования требует создания и освоения производства новых конструкционных материалов, обладающих повышенными характеристиками работоспособности.

Таким материалом явился титан и сплавы на его основе. Благодаря сочетанию комплекса уникальных физико-механических свойств: абсолютная коррозионная стойкость в морской воде и большинстве промышленных сред (на уровне благородных металлов), низкая плотность, высокая удельная прочность, немагнитность, высокое сопротивление нейтронному облучению и др., эти материалы являются незаменимыми в целом ряде высоконагруженных конструкций [1, 2, 3].

НИЦ «Курчатовский институт» – «ЦНИИ КМ «Прометей», является разработчиком материалов для военного кораблестроения и судовой энергетики. В институте были созданы специальные титановые сплавы морского назначения, которые широко применялись в шестидесятых – восьмидесятых годах прошлого века в подводном кораблестроении. Для этой цели была перестроена титановая отрасль промышленности, что позволило ПАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА» обеспечить судостроение необходимыми полуфабрикатами в больших массогабаритных характеристиках [2].

К 1989 году объем потребления титановых полуфабрикатов предприятиями судостроительной промышленности составлял более 20 % (при общем объеме производства слитков 100 тыс. тонн в год) [2]. При этом практически весь титан, получаемый для судостроения, использовался исключительно при строительстве глубоководной техники различного назначения.

Применение титана позволило обеспечить прорыв в создании изделий, конструкций и образцов новой техники, работающих в экстремальных условиях, в том числе и в подводном судостроении. Ярким примером этого явилось создание

подводной лодки К-162 (проект 661), первой в мире высокоскоростной титановой субмарины, ряд технических характеристик которой и по сей день остаются непревзойденными [4].

В институте созданы специализированные титановые сплавы для корпусов морской техники, судовой энергетики и машиностроения (Таблица 1.1), которые нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Данные сплавы относятся к классу α - или псевдо- α -сплавов.

Таблица 1.1 – Морские титановые сплавы, разработанные НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» [2]

Композиции титановых сплавов	Виды полуфабрикатов	Предел текучести, МПа
1	2	3
<i>Корпусные свариваемые сплавы титана</i>		
Ti-Al-V-Zr	Листы толщиной 2–40 мм Штамповки	400 МПа
Ti-Al-V	Листы толщиной до 145 мм Поковки и штамповки различной конфигурации массой до 6,5 т, профильный прокат	600 МПа
Ti-Al-V-Mo	Листы толщиной 5–160 мм Штамповки и поковки различной конфигурации массой до 0,5 т	735 МПа 785 МПа
Ti-Al-Mo-Nb	Поковки различной конфигурации массой до 6,5 т. Штамповки толщиной до 160 мм	785 МПа
<i>Сплавы для судовой энергетики</i>		
Ti-Al	Листы, трубы, поковки	250 МПа
Ti-Al-Zr	Горячекатаные, холоднокатаные ребристые трубы	350°C \geq 180 МПа
Ti	Листы, трубы, поковки	260 МПа
1	2	3
<i>Сплавы для судового машиностроения</i>		
Ti-Al-V-Mo-Zr	Баллоны высокого давления	$\sigma_B \geq 700$ МПа
Ti-Al-Zr-Si	Детали арматуры трубопроводов	$\sigma_{0,2} \geq 450$ МПа

а) Корпусные сплавы [2]

Основными требованиями к корпусным сплавам являются высокая технологичность на всех этапах металлургического передела, хорошая свариваемость в больших толщинах без последующей термообработки, высокая конструктивная прочность, высокая пластичность и вязкость в крупногабаритных полуфабрикатах,

отсутствие коррозии и коррозионного растрескивания в морской воде. Совокупность этих требований не позволила использовать разработанные для авиационной техники сплавы в судостроении, поэтому в НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» разработаны комплексно легированные титановые сплавы различной категории прочности для корпусов морской техники. Использование сплавов титана в качестве корпусного материала позволяет достичь:

- большой глубины погружения обитаемых подводных средств;
- увеличение ресурса эксплуатации корпуса до 50 лет и сокращение затрат на эксплуатационное обслуживание;
- повысить скрытность по магнитному каналу.

Корпусные сплавы титана имеют высокую коррозионно-усталостную прочность в морской воде и минимальные кавитационные потери, сохраняют высокую коррозионную стойкость при повышении температуры и концентрации хлоридов.

б) Сплавы для судовой энергетики [2].

В судостроении наиболее эффективно применение титановых сплавов в судовых системах трубопроводов самого разнообразного назначения. Первоначально для трубопроводов с температурой среды не более 100°C – использовали технически чистый титан. Главное достоинство технически чистого титана – высокая технологичность при изготовлении трубопроводов (высокая пластичность при гибке и развальцовке труб, хорошая свариваемость, и главное – высокая коррозионная стойкость практически во всех средах, применяемых в эксплуатации судов и кораблей). Сравнительно невысокая прочность чистого титана ограничивает его применение в этих системах.

Для теплообменного оборудования и парогенераторов с пароводяной средой был разработан более прочный сплав системы Ti-Al-Zr. Этот сплав достаточно пластичен и имеет предел текучести при температуре до 350°C не менее 180 МПа, что позволяет широко его использовать в паропроизводительных установках ЯЭУ кораблей и судов. Технологичность сплава в судовом переделе вполне достаточна – он хорошо сваривается, трубы из него хорошо гнутся и развальцовываются при изготовлении трубопроводов.

Для арматуры трубопроводов применяются сплавы титана: системы Ti-Al-Zr-Si (кованные детали, подвергающиеся химико-термической обработке), сплав системы Ti-Al-V (для поковок) и литейные сплавы (по химическому составу близки к деформируемым сплавам соответственно систем Ti-Al-Zr-Si и Ti-Al-V). Большинство корпусных конструкций энергетического оборудования изготавливается из сплава системы Ti-Al-V.

в) Сплавы для судового машиностроения [1, 2].

Общими требованиями к титановым сплавам для судового машиностроения являются их длительная работоспособность при статических, циклических и ударных нагрузках в специфических морских условиях.

В результате проведения комплекса исследований для судового машиностроения в НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» были разработаны сплавы систем Ti-Al-V-Mo-Zr и Ti-Al-Mo-Nb с высокой прочностью. Конкретное их применение: сплав системы Ti-Al-V-Mo-Zr – для баллонов высокого давления; сплав системы Ti-Al-Mo-Nb – для корпусных конструкций, валопроводов и других машиностроительных узлов и деталей, с учетом возможности выполнения поверхностной химико-термической обработки для узлов трения. Сплав системы Ti-Al-V, разработанный для корпусов, также широко применяется и в машиностроении.

Все эти сплавы, кроме сплава системы Ti-Al-V-Mo-Zr, свариваемы всеми видами сварки в больших толщинах. Естественно, для судового машиностроения допущены марки технически чистого титана и систем Ti-Al в случаях, когда требования к прочности не являются лимитирующими.

Многолетний опыт эксплуатации оборудования и различных систем в кораблестроении продемонстрировал преимущества титановых сплавов за счет значительного повышения ресурса эксплуатации, надежности и снижения материалоемкости [1, 2].

Как было отмечено выше, в Российской Федерации имеется обширный опыт разработки и применения высокопрочных титановых сплавов морского назначения. К числу таких сплавов, близких по уровню механических свойств к американскому сплаву марки Ti-6Al-4V ELI [2], относятся псевдо- α -сплавы систем Ti-Al-V-Mo и Ti-Al-Mo-Nb, а также менее прочный сплав системы Ti-Al-V (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Химический состав сплавов, рекомендуемых для глубоководной техники, напорных трубопроводов и крепежа [2]

Элементы	Содержание, %				
	Марки и системы сплавов				
1	2	3	4	5	6
	Grade 23	Grade 9	Ti-Al-V-Mo	Ti-Al-V	BT-16
Азот, max.	0,05	0,02	0,04	0,04	0,05
Углерод, ¹ max.	0,08	0,10	0,06–0,14	0,10	0,10
Водород, max.	0,0125	0,015	0,008	0,008	0,015
Железо, max.	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Кислород, max.	0,13	0,15	0,13	0,15	0,15
Алюминий,	5,5–6,5	2,5–3,5	4,7–6,3	3,5–5,0	1,8–3,8
Ванадий,	3,5–4,5	2,0–3,0	1,0–1,9	1,2–2,5	4,0–5,0
Молибден,	–	–	0,7–2,0	–	4,5–5,5
Цирконий, max.	–	–	0,10	0,30	0,30
Кремний, max.	–	–	0,12	0,12	0,15
Остаточные, (каждый), max.	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15
Остаточные, (всего), max.	0,40	0,40	0,30	0,30	0,30
Титан	остальное				

Примечание: ¹ – углерод является легирующим элементом в сплаве системы Ti-Al-V-Mo.

Эти сплавы созданы для применения в сварных ответственных конструкциях, работающих в морской воде со сроком эксплуатации более 20 лет, и имеют следующие особенности [2]:

- оптимальное сочетание механических свойств основного металла и сварных соединений при оптимальной структуре металла;
- малая чувствительность к коррозионному воздействию морской воды;
- для сварных соединений в широком интервале толщин обеспечивается равнопрочность с основным металлом;
- свойства шва и зоны термического влияния по основным характеристикам (вязкости разрушения, стойкости к коррозионному растрескиванию, ползучести, длительной прочности, чувствительности к надрезу и др.) равны или близки аналогичным свойствам основного металла;
- сплавы хорошо обрабатываются и свариваются с другими титановыми сплавами;
- крупногабаритные сварные конструкции не требуют термической обработки после сварки в связи с низкой термической чувствительностью данных псевдо- α -сплавов к термическому циклу сварки.

Кроме того, сплавы систем Ti-Al-V-Mo и Ti-Al-V хорошо освоены отечественной промышленностью и выпускаются ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» в достаточно широком диапазоне типоразмеров и видов полуфабрикатов.

Сплав системы Ti-Al-V-Mo может быть рекомендован для изготовления силовых элементов глубоководных технических средств, в том числе райзеров (трубные элементы, фланцы), испытывающих высокие статические и циклические нагрузки. Сварные узлы из этого сплава, как правило, применяются без термической обработки после сварки.

Сплав системы Ti-Al-V также широко используется для изготовления элементов глубоководных конструкций и напорных трубопроводов. Несмотря на то, что этот сплав имеет несколько меньшую прочность, чем сплавы системы Ti-Al-V-Mo и Ti-6Al-4V ELI, он более технологичен в процессе изготовления различных конструкций, имеет более высокие характеристики вязкости разрушения и стойкости к коррозионному растрескиванию, менее чувствителен к термическому циклу сварки. Этот сплав в сварных конструкциях также не требует термической обработки. Сплав системы Ti-Al-V менее чувствителен к поверхностным дефектам, отклонениям технологии и эксплуатационным перегрузкам [2].

Марочный состав сплавов систем Ti-Al-V-Mo и Ti-Al-V по ГОСТ 19807-91 [5] в зависимости от типа микроструктуры обеспечивает получение широкого интервала значений характеристик механических свойств (Таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Рекомендуемый уровень механических свойств сплавов систем Ti-Al-V-Mo и Ti-Al-V для морских технических средств [2]

Композиция сплава	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %	Относит. сужение, %	Ударная вязкость, кДж/м ²
	(минимальное ÷ максимальное) значения				
Ti-Al-V-Mo	730÷930	540÷735	7÷10	17÷25	480÷520
Ti-Al-V	650÷870	588÷800	7÷11	18÷22	600÷700

В зависимости от назначения изделия, условий его эксплуатации, уровня рабочих напряжений и технологии изготовления изделий в технологической документации необходимо уточнять дополнительные требования к содержанию отдельных легирующих и примесей, а также к оптимальной структуре и оптимальному интервалу значений стандартных характеристик механических свойств. В зависимости от условий эксплуатации, например, элементов

трубопроводов, может потребоваться ограничение содержания алюминия, кислорода и углерода в высокопрочных сплавах.

По мере создания подводных, автономных аппаратов для все больших глубин и длительно эксплуатирующихся систем морской нефтедобычи возросла необходимость и перспективность применения титановых сплавов для изготовления глубоководного оборудования. Так, большинство компаний дает понять, что достижение приемлемых для газонефтедобычи глубин в акватории Мирового океана дается все с большими затратами и сейчас составляет 2,5 км [2, 6].

Разработкой титановых сплавов различного назначения усиленно занимаются многие промышленно развитые страны [7].

В США разработано и широко применяется в различных отраслях промышленности более 30 марок сплавов на основе титана. Некоторые из них, представлены в таблице 1.4. Диапазон прочности сплавов распространяется от 275 до 1150 МПа по пределу текучести (Рисунок 1.1).

Таблица 1.4 – Титановые сплавы, рекомендованные для применения в оффшорной технике [7, 8]

Композиция сплава	Марка по ASTM (Grade)	Маркировка	Тип структуры	Прочность	Рекомендуемая температура применения
Нелегированный титан	2	R50400	альфа	низкая	80°C
Ti-0.05Pd	16	R52402	альфа	низкая	>250°C
Ti-0.3Mo-0.8Ni	12	R53400	псевдо альфа	средняя	>200°C
Ti-3Al-2.5V	9	R56320	псевдо альфа	средняя	80°C
Ti-3Al-2.5V-0.1Ru	28	R56323	псевдо альфа	средняя	>250°C
Ti-5Al-1Sn-1Zr-1V-0,8Mo-0,1Si	32	R55111	псевдо альфа	высокая	80°C
Ti-6Al-4V-0.1O ₂ (ELI)	23	R56407	альфа+бета	высокая	80°C
Ti-6Al-4V-0.1O ₂ -0.1Ru	29	R56404	альфа+бета	высокая	>250°C
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	Аналогов нет	R56260	альфа+бета	сверх высокая	>200°C
Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo	19	R58640	бета	сверх высокая	>200°C

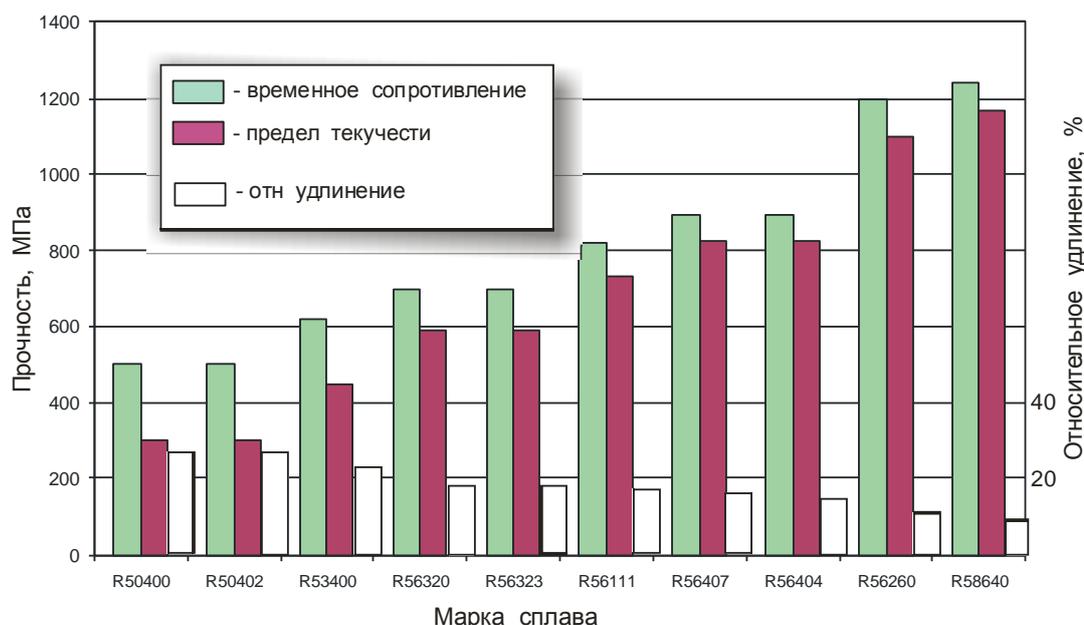


Рисунок 1.1 – Уровень механических свойств титановых сплавов при растяжении

По американскому стандарту выделяются следующие основные группы сплавов: Grade 1, 2, 3, 4 – нелегированный титан, отличающийся только по количеству примесей в сплаве.

Grade 7, 11, 16, 17 – нелегированный титан с добавками палладия (от 0,04 до 0,25 %).

Grade 26 и 27 – нелегированный титан с добавками рутения (0,1 %).

Уровень механических свойств сплавов марок Grade 7, 16 и 26 идентичен уровню свойств сплава марки Grade 2, а Grade 11, 17 и 27 сплаву марки Grade 1.

Grade 12 – (0,3 % Mo и 0,8 % Ni) Сплав средней прочности с повышенной коррозионной стойкостью до температуры 300°C.

Grade 5 – (6 % Al и 4 % V), а также сплав Grade 23 того же состава со сверхнизким количеством элементов внедрения (ELI), сплав Grade 29 – сплав состава Grade 23 с рутением (до 0,14 %), сплав Grade 24 с палладием (0,04–0,08 %) и Grade 25 с палладием (0,04–0,08 %) и никелем (0,3–0,8 %).

Grade 9 – (3 % Al и 2,5 % V), а также сплавы марок Grade 18 (Grade 9 + 0,05 % палладия) и Grade 28 (Grade 9 + 0,1 % рутения).

Сплав Beta-C или TIMETAL®21S – высокопрочный коррозионно-стойкий сплав состава Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo (аналогов в стандарте ASTM нет).

Grade 19 – высокопрочный сплав (Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo) и Grade 32 (TIMETAL®5111) – высокопрочный сплав (Ti-5Al-1Sn-1Zr-1V-0,8Mo-0,1Si).

Необходимо отметить, что среди американских титановых сплавов наблюдается достаточно большое количество сплавов, легированных элементами платиновой группы: рутением и палладием. Это обеспечивает повышенные коррозионные свойства этих сплавов и делает их конкурентоспособными. Среди отечественных титановых сплавов существует единственный сплав с палладием марки 4200 (химический состав $Ti - 0,2\% Pd$), который применяется в химической промышленности, а подобных композиций для морской техники до настоящего времени не разработано.

Значение применения титана возрастает по следующим основным причинам:

- ряд элементов высоконагруженного подводного оборудования требует использования сплавов с высокой удельной прочностью и малым модулем упругости;
- титан и его сплавы обладают высокой работоспособностью, в том числе и высокой коррозионной стойкостью в морской воде и в рабочих средах при газонефтедобыче;
- повышенная надежность оборудования из титана и его сплавов позволяет значительно увеличить срок службы оборудования (вплоть до срока эксплуатации оборудования платформы или месторождения) и снизить эксплуатационные расходы на его обслуживание.

Так, например, требование минимизации массы оборудования на добывающей платформе, по данным компании Shell Oil, т.е. снижение массы оборудования на одну единицу, позволяет уменьшить массу опорного оборудования на три единицы, что равнозначно экономии более 150 тыс. долларов при измерениях в тоннах (лишний фунт оборудования на палубе платформы или добывающего судна обходится в 6,5 долларов) [9].

В связи с этим перспективным является применение титановых сплавов для следующих систем оффшорной техники [10]:

- насосы и системы забортной (морской), питьевой, буровой и попутной воды;
- трубопроводы циркуляционной системы технологических растворов;
- автономные дизельные пожарные насосы и система пожаротушения;
- емкости и резервуары, включая системы балластной и пожарной воды;

- теплообменное оборудование различного назначения, в том числе опреснители, парогенераторы, холодильники, теплообменники горячей воды, охлаждающие испарители, установки утилизации тепла;
- гибкие трубы системы управления скважинным оборудованием;
- сосуды высокого давления;
- высокопрочные гибкие растяжки для фиксации глубоководных платформ.

Кроме указанного оборудования, перспективно применение титановых сплавов для райзерных систем и напорных трубопроводов для подачи продуктов добычи от подводных скважин, находящихся на удалении от района расположения платформы на саму платформу или на суда-накопители для транспортировки [10].

Учитывая большое значение титановых сплавов для судостроения, в 2013 г. титановые сплавы морского назначения, разработанные институтом, были внесены в «Правила классификации и постройки морских судов» Российского Морского Регистра судоходства. Было рекомендовано применение титановых сплавов для различных систем гражданских судов, объектов энергетики и оффшорной техники взамен традиционных материалов [9].

Имеется положительный опыт применения титановых сплавов при изготовлении элементов конструкций различных буровых установок.

Первый из описанных в литературе опыт применения на плавучих буровых установках титановых сплавов относится к применению (1985) на платформе Placid Green Canyon (Рисунок 1.2), силового титанового узла для соединения райзера с донным темплетом на устье скважины. Этот узел предназначался для гашения горизонтальных смещений райзера относительно темплета и был изготовлен фирмой Cameron Shelf Inc.



Рисунок 1.2 – Полупогружная буровая платформа Placid Green Canyon

В Европе первый опыт применения титана относится к 1986 году, когда фирма Mobil решила использовать титан взамен стали в системе балластной воды платформы Статфиорд А (Норвегия). Срок эксплуатации стальных конструкций до выхода их из строя составлял всего лишь 5,5 лет. В последующие годы аналогичная замена выполнена для платформы Статфиорд В и Статфиорд С (Рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Платформа буровая Статфиорд А (Норвегия)

На платформах Хейдрун и Тролл (Норвегия), введенных в эксплуатацию в 1994-1995 гг., используется 300 и 400 тонн титана соответственно. На этих платформах титановые сплавы используются в системах морской, пластовой и питьевой воды, в системе пожаротушения, для теплообменного оборудования, в системах бурового раствора, в системах подачи и первичной переработки нефтепродуктов. Расчетный срок эксплуатации платформы Тролл – 70 лет (Рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 – Платформы буровые Хейдрун (а) и Тролл (б)

Титановые сплавы являются хладостойкими материалами. Это свойство очень важно для инженерных сооружений, работающих в полярных условиях с температурами до минус $(40\div 50)^{\circ}\text{C}$.

На отечественной арктической ледостойкой платформе МЛСП «Приразломная», которая базируется в Баренцевом море и осуществила отгрузку первой партии нефти в 2014 г., используются титановые сплавы в основном в системе трубопроводов, которые эксплуатируются в контакте с забортной водой (Рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 – Платформа буровая МЛСП «Приразломная»

Таким образом, выполненный анализ применения титановых сплавов в конструкциях морской техники демонстрирует, что данный материал широко используется как корпусный материал для глубоководной техники, для изготовления различных деталей судового машиностроения и наиболее ответственных элементов и узлов оффшорной техники. При этом применяются титановые сплавы композиций

Ti-Al-V, Ti-Al-V-Mo, Ti-Al-Mo-Nb и Ti-Al-Zr различного уровня прочности, относящиеся к α - или псевдо- α -классу. Также имеется опыт использования в морской технике и высокопрочных ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов Ti-6Al-4V, анализируется возможность использования и псевдо- β -титановых сплавов. Сопоставление отечественных композиций морских титановых сплавов с аналогичными американскими сплавами демонстрирует, что последние в целом ряде случаев дополнительно легируются элементами платиновой группы рутением и палладием, с целью повышения коррозионной стойкости.

Большое значение сыграло использование титановых сплавов в теплообменном оборудовании транспортных ядерных энергетических установках, а именно в составе трубной системы парогенераторов. В 1970-е гг. остро стала проблема обеспечения ресурса транспортных ПГ. При использовании нержавеющей сталей и нержавеющей сталей с более высоким содержанием никеля (до 30 %) для изготовления трубной системы их разрушение уже наблюдалось через 2000–3000 часов из-за коррозионного растрескивания, что совершенно не обеспечивало ресурса работы ЯЭУ. Основным направлением повышения работоспособности и надежности работы ПГ могло быть только изыскание сплавов, не склонных к коррозионному растрескиванию в эксплуатационных условиях. В связи с этим в ЦНИИ КМ «Прометей» было предложено использование теплопрочных титановых сплавов [11].

Для решения данной задачи был разработан специальный теплостойкий титановый сплав композиции Ti-Al-Zr [11]. Сплав оказался удачным по комплексу технологических и эксплуатационных характеристик и до настоящего времени широко используется в трубных элементах теплообменного оборудования и ПГ (Рисунок 1.6).

На рисунке 1.6 представлены данные по длительности работы различных материалов в эксплуатационных условиях ПГ. Преимущество разработанного сплава Ti-Al-Zr оказалось значительным и позволило повысить ресурс работы ПГ до 100–150 тыс. часов.

Для практического использования Ti-Al-Zr сплава в трубных системах ПГ потребовалась разработка специальной высокоточной технологии изготовления титановых труб, которая была реализована при непосредственном участии ЦНИИ КМ «Прометей» на Никопольском Южно-трубном заводе (ЮТЗ) [11].

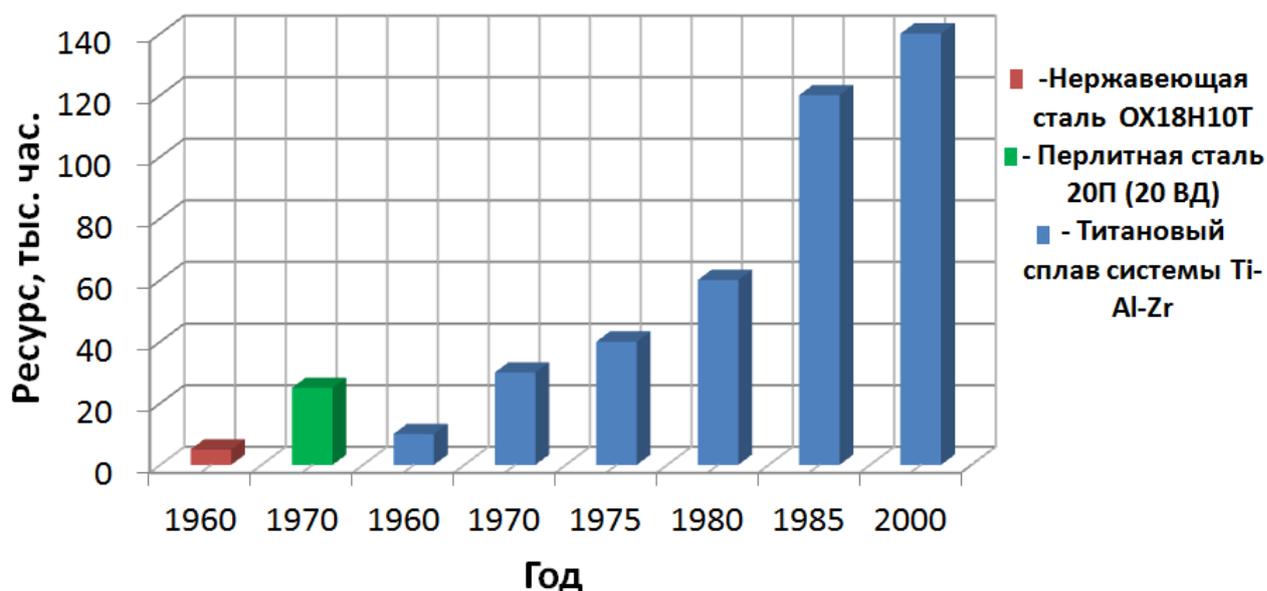


Рисунок 1.6 – Ресурс парогенераторов ЯЭУ с трубными системами, изготовленными из разных материалов

Была освоена вся необходимая номенклатура труб для ПГ, изготовленных методами холодной прокатки. Также была разработана и освоена технология изготовления бесшовных горячедеформированных труб титановых сплавов диаметром до 325 мм с различной толщиной стенки.

В настоящее время производство холоднодеформированных труб для ПГ освоено на ряде заводов России: Чепецкий механический завод (АО «ЧМЗ»), ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», Первоуральский новотрубный завод и др. Ведутся также работы по освоению технологии производства горячедеформированных титановых труб на ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», Челябинском трубопрокатном заводе, АО «ЧМЗ» и др. [12–14].

Таким образом, в настоящее время производство теплообменного оборудования и ПГ обеспечено отечественными качественными титановыми трубами в необходимой номенклатуре из коррозионно-стойкого сплава композиции Ti-Al-Zr. Однако многолетний опыт эксплуатации транспортных ПГ демонстрирует, что в ряде случаев возникают эксплуатационные разрушения в трубных системах, что будет рассмотрено в следующих разделах работы. Возникает необходимость повышения коррозионной стойкости трубного титанового сплава.

1.2 Эксплуатационные воздействия на материал, характерные для глубоководной техники и элементов парогенераторов

1.2.1 Морские конструкции

Типовая схема морской конструкции для добычи газа на шельфе представлена на рисунке 1.7 [15].

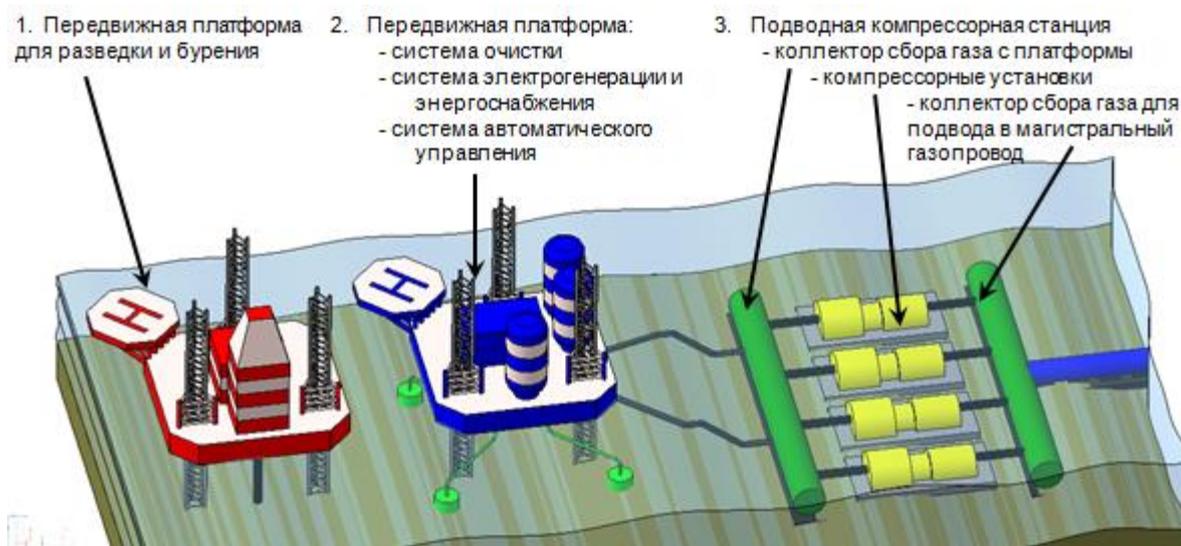


Рисунок 1.7 – Схема морской конструкции для добычи газа

Материалы морской техники, естественно в первую очередь, попадают под коррозионное воздействие морской воды. Обычно титановые сплавы не чувствительны к воздействию морской воды, однако, в отдельных ситуациях складываются условия, способствующие растрескиванию некоторых титановых сплавов, особенно высокопрочных:

- влияние микроорганизмов, обрастание;
- возникновение или наличие застойных зон и щелевых эффектов;
- технологические нарушения, переводящие сплав в состояние с пониженным сопротивлением разрушению;
- нагружение со скоростями деформации, не позволяющими протекать процессам пассивации.

Поэтому зачастую возникает необходимость повышения стойкости высокопрочных титановых сплавов к коррозионному растрескиванию в морской воде.

Условия эксплуатации морской техники и ее элементов могут варьироваться в широком диапазоне. В настоящей работе исследуется поведение титановых сплавов применительно к корпусным конструкциям глубоководной техники, трубопроводам забортной воды и элементам трубных систем парогенераторов.

1.2.1.1 Корпусные конструкции морской техники из α -, псевдо- α - и псевдо- β -сплавов

В данном разделе рассмотрим более детально морские корпусные конструкции и их виды нагружения. На рисунке 1.8 представлены различные корпусные конструкции морской техники.



Рисунок 1.8 – Корпусные конструкции морской техники: *а* – конструкция райзера на добывающей платформе; *б* – конструкция райзера на ледостойкой стационарной платформе; *в* – глубоководный аппарат для обслуживания морской платформы

При анализе состава оборудования для освоения нефтегазовых месторождений на шельфе и условий эксплуатации материалов в нефтегазодобывающей технике можно выделить следующее основное оборудование, для изготовления которого применение титановых сплавов может быть перспективным и весьма эффективным:

- глубоководные райзеры,
- добывающие райзеры (трубопроводы для подъема нефтепродуктов от скважины на платформу),
- напорные трубопроводы для подачи продуктов добычи от подводных скважин, находящихся на удалении от района расположения платформы на саму платформу или на суда-накопители или для транспортировки,
- обсадные трубы (для месторождений с повышенным содержанием сероводорода и повышенной температурой продуктов добычи).

Райзеры и глубоководные аппараты подвергаются циклическим нагрузкам (малоцикловым и многоцикловым), а также в основном они подвержены коррозионному воздействию морской воды при статических и циклических нагрузках. Так же может иметь место общая и щелевая коррозии, коррозионное растрескивание под напряжением (КР) в морской воде. При этом важное значение имеют временной и электрохимический факторы:

- при длительном воздействии коррозионной среды;
- при нагружении с медленной скоростью деформации в определенном диапазоне;
- при возникновении в каких-то районах дополнительного сдвига потенциала.

Перспективность титановых сплавов для райзеров и грубоководной морской техники обусловлена комплексом их свойств: коррозионной стойкостью, высокой удельной прочностью, коррозионно-механической прочностью, большей гибкостью труб в связи с пониженным (по сравнению со сталями) модулем упругости [16, 17].

1.2.1.2 Системы судового машиностроения и трубопроводы забортной воды

В данном разделе более детально рассмотрим трубопроводы забортной воды и виды нагружения для них. На рисунке 1.9 представлены примеры трубопроводов забортной воды.

Трубопроводы забортной воды имеют определенный срок службы и изнашиваются в ходе эксплуатации под влиянием среды, в которой находятся взвеси, донные микроорганизмы, осадки и др. Износ трубопроводов происходит так же внутри под влиянием транспортируемых веществ. Трубы в трубопроводах в основном не защищены от коррозионных процессов в морской воде. Коррозия возникает при очень высокой влажности морского воздуха, высокой солености воды, наличия дополнительных химических веществ и наличия блуждающих токов.

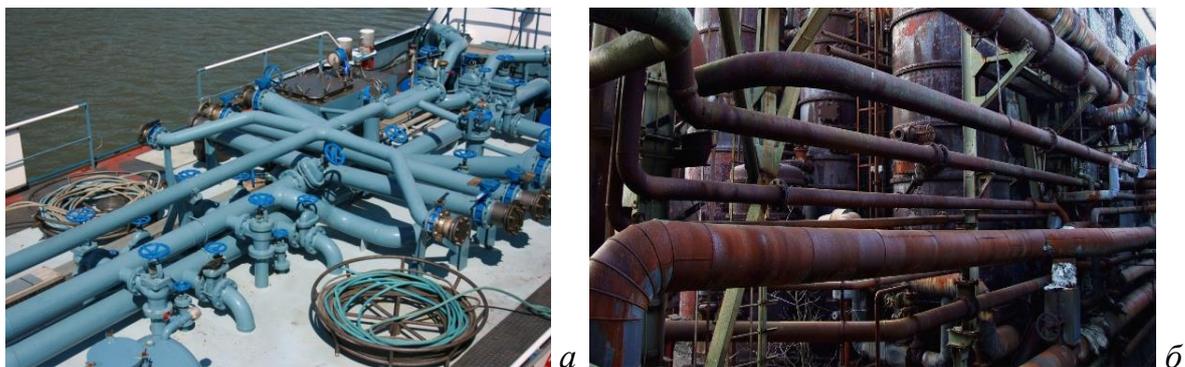


Рисунок 1.9 – Примеры трубопроводов забортной воды: *а* – на судах, *б* – в составе платформ

Эффективность применения титановых сплавов для трубопроводов обусловлена высокой коррозионной стойкостью при основных видах коррозии, а также повышенной стойкостью к эрозии при высоких скоростях прокачки морской воды.

Для морских конструкций, как для райзеров, так и для трубопроводов забортной воды, многие виды эксплуатационных воздействий достаточно хорошо исследованы в работах [6, 9, 10, 18], в то же время процессы коррозионного растрескивания (далее КР) в морской воде изучены недостаточно. В связи с этим в работе основное внимание уделяется именно изучению сопротивления КР морских титановых сплавов и повышению их коррозионной стойкости к этому виду разрушения.

1.2.2 Элементы теплообменного оборудования и парогенераторов

Примеры теплообменного оборудования и парогенераторов представлены на рисунке 1.10.

Условия работы парогенераторов в составе ЯЭУ следующие:

- параметры греющей среды: температура на входе – 324–350°С, температура на выходе – 230–250°С, давление – 16 МПа.

- параметры питательной среды: температура воды на входе – 65–200°С, температура пара – 285–300°С, давление пара – 6,0 МПа.

- период непрерывной работы – 15 000 часов, назначенный ресурс – 60 000–120 000 часов, полный срок службы – 25–30 лет.

- химический состав рабочих сред: нейтральный бескорректионный, который соответствует ОСТ 5.4318-80 [10].



Рисунок 1.10 – Примеры теплообменного оборудования (а) и парогенераторов для транспортных ЯЭУ (б)

Таким образом, для элементов теплообменного оборудования и ПГ характерны другие эксплуатационные воздействия:

- повышенная температура работы;
- воздействие воды 1-го контура и 2-го контура, с различными требованиями по чистоте и содержанию хлор-ионов и кислорода;
- нейтронное воздействие от воды 1-го контура;
- возможность при определенных условиях наводороживания;
- нагружение внутренним давлением до напряжений ($0,3 \div 0,4 \sigma_{T^{300}}$);
- нагружение вибрационными воздействиями;
- периодические опрессовки (нагружение повышенным давлением) для проверки герметичности;
- возможность образования солевых отложений и солевой коррозии после аварийного попадания во 2-й контур морской воды.

Наиболее повреждающими воздействиями являются вибрационные нагрузки в сочетании с коррозионным воздействием воды 2-го контура, а также питтингообразование и КР при возникновении засоления воды 2-го контура. Для теплостойких титановых сплавов типа Ti-Al-Zr, которые используются в трубной системе ПГ, необходимо повышение их сопротивляемости именно этим воздействиям.

1.3 Поведение и основные виды повреждений титановых α - и псевдо- α -сплавов при эксплуатационных воздействиях в условиях коррозионной среды

1.3.1 Повреждения морских титановых сплавов при эксплуатации в составе морских конструкций

Существует ряд характерных условий нагружения морских конструкций, которые могут способствовать или не способствовать их повреждению:

1. Статическое нагружение в морской воде крупногабаритных сварных конструкций: не снижает характеристик прочности, пластичности, ползучести [2].

2. Циклическое нагружение в морской воде (малоцикловое и многоцикловое):

– коррозионная среда не снижает сопротивление до образования трещины в α - и псевдо- α -сплавах [2, 19];

– для сплавов высокой прочности ($\alpha+\beta$) и β наблюдается снижение циклической долговечности [19].

3. Распространение усталостной трещины:

– если сплавы не обладают чувствительностью к КР, то эффект влияния морской воды незначительный [20–22];

– если сплав чувствителен к КР в морской воде, то в этих случаях может наблюдаться существенное повышение скорости развития трещины.

Стоит отметить, что на характеристики усталости титановых сплавов наряду с различными металлургическими факторами, к которым относится и структура, влияют также условия испытаний: схема и программа нагружения, частота и амплитуда нагружения испытаний, наличие и величина концентраторов и др. Такое многообразие параметров от которых зависит циклическая прочность титановых сплавов, затрудняет оценку роли структуры и нередко приводит к противоречивым результатам. Именно по этой причине продолжается, например, дискуссия о предпочтительности мелкозернистой глобулярной структуры или крупнозернистой пластинчатой структуры и соответственно деформации в $\alpha+\beta$ - или β -областях при изготовлении полуфабрикатов для получения высокой циклической прочности.

По результатам многих работ [1, 19, 20, 22] при испытании гладких образцов в условиях симметричного цикла с высокой амплитудой напряжений, структуры глобулярного типа обеспечивают большую долговечность, чем пластинчатые

структуры. Разница в уровнях предела выносливости для указанных типов структуры, по данным разных исследований, составляет от 10 до 40 % [19].

Соответственно, увеличение доли глобулярной структуры в смешанной глобулярно-пластинчатой структуре путем увеличения до определенных пределов степени деформации в $\alpha+\beta$ -области и снижении температуры отжига (при отсутствии последующего старения) способствуют повышению предела выносливости.

Изменение условий нагружения, а также нанесение концентраторов напряжений оказывает существенное влияние не только на характеристики усталости титановых сплавов, но и на их зависимость от структуры. Например, известно, что при пульсирующем растяжении гладких образцов из сплава Ti-6 % Al-4 % V пластинчатая структура, образовавшаяся после деформации β -области, оказывается предпочтительнее глобулярной структуры после деформации $(\alpha+\beta)$ -области. Предел выносливости при этом после деформации в β -области на 20–50 % выше, чем после $(\alpha+\beta)$ -деформации.

Нанесение надреза приводит к уменьшению предела выносливости на 65–70 % для материала, деформированного при температурах $(\alpha+\beta)$ -области, и на 60–70 % для материала, откованного в β -области [22].

Преимущество пластинчатой структуры при деформации в β -области перед глобулярной структурой и деформацией в $(\alpha+\beta)$ -области установлено при проведении усталостных испытаний в условиях асимметричного цикла нагружения со значительной статической составляющей ($\sigma > 100\div 150$ МПа). Чем больше (в определенных пределах) величина статической нагрузки, тем больше преимущество пластинчатой структуры и β -ковки по пределу выносливости [22].

По аналогии с характеристиками коррозионно-механической прочности и другими механическими свойствами циклическая прочность титановых сплавов зависит не только от типа структуры – пластинчатой или глобулярной, но также от размеров и формы структурных составляющих. Например, предел выносливости сплава ВТЗ-1 с пластинчатой структурой уменьшается при увеличении размера первичных β -зерен в случае испытания на гладких образцах и повышается при проведении испытаний на образцах с концентратором [19]. А утолщение α -пластин с 0,9–1,1 до 2,5–3,0 мкм и размера α -колоний с 15–25 до 30–35 мкм вызывает снижение

предела выносливости гладких образцов при величине первичных β -зерен 100–300 мкм и повышение предела выносливости образцов при их величине > 550 мкм [23].

4. При длительном статическом нагружении в морской воде титановых сплавов, при наличии трещины возможно возникновение КР под напряжением, при этом значительное влияние оказывает скорость нагружения.

Как правило, титан и его сплавы обладают высокими значениями вязкости разрушения на воздухе (K_{IC}) и в коррозионных средах (K_{ISCC}), в частности в морской воде. Так, например, величина K_{IC} для сплава Grade 23(Ti-6Al-4V ELI) превышает $80 \text{ МПа м}^{1/2}$, а $K_{ISCC} - 75 \text{ МПа м}^{1/2}$, таким образом имея высокие показатели коррозионно-механической прочности, этот сплав нашел широкое применение для прочных корпусов глубоководных аппаратов [24, 25].

В большей степени к КР в морской воде склонны псевдо- β - и β -титановые сплавы. При определенных условиях испытания (медленная скорость деформирования и т.д.) склонность к КР проявляется и у ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов. Тогда как α - и псевдо- α -титановые сплавы в основном не склонны к КР в морской воде.

Механизмов возможных коррозионных повреждений титановых сплавов большое количество, в данной работе рассматривается механизм питтинговой коррозии в морской воде.

Ни одна из существующих в настоящее время теорий питтинговой коррозии не объясняет всей сложности этого явления и зависимости его от внешних и внутренних факторов, а также стадийности возникновения и развития питтингов. При этом питтингообразование характеризуется следующими стадиями:

Стадия 1 – процессы, ведущие к нарушению пассивности. На этой стадии различными методами наблюдаются изменения в пассивной пленке, но питтинги еще не обнаруживаются (ни по росту тока, ни с помощью электронного микроскопа).

Стадия 2 – начальный этап роста питтинга. Он начинается с непрерывного роста тока коррозии и появления первых питтингов микрометрового размера.

Стадия 3 – поздние этапы роста питтингов; обнаруживается осаждение солевых пленок и большое падение потенциала.

Стадия 4 – репассивация питтингов. Эта стадия наступает (если ее наступление возможно) после стадии 2 и характеризуется тем, что в питтинге происходит возврат

к пассивному состоянию и токам пассивности, так что бывший питтинг электрохимически становится подобным остальной пассивной поверхности.

Нарушение пассивности, как неотъемлемая часть теории питтинговой коррозии, описывается в основном тремя механизмами.

1. *Механизм проникновения аниона* предусматривает миграцию анионов хлора через оксидную пленку к границе оксид металла/металл под влиянием электрического поля.

2. *Механизм разрушения пленки* предусматривает механическое разрушение пассивной пленки, и таким образом участок ювенильной поверхности металла подвергается воздействию электролита. Беспрепятственный доступ агрессивных анионов хлора к поверхности металла предотвращает его репассивацию на этих участках. Разрушение пленки происходит под влиянием электрострикции, вызванной адсорбцией хлор-ионов.

3. *Адсорбционный механизм* связан с адсорбцией анионов на поверхности пассивирующего оксида. Адсорбированные анионы образуют поверхностные комплексы с металлическими ионами. Это облегчает их переход в электролит, вследствие чего пленка утоняется на этом участке. Меньшая толщина оксида соответствует большей напряженности электрического поля внутри слоя и, следовательно, большей скорости миграции металлических ионов. Полное удаление пассивного слоя увеличивает скорость коррозии на много порядков.

Растворение металла в общем виде идет по реакции $M \rightarrow M^{n+} + ne$. Далее идет гидролиз $M^+ + H_2O \rightarrow M(OH)^{(n-1)+} + H^+$. Подкисление среды и увеличение концентрации хлор-иона меняет электрохимическую ситуацию [26].

Рассматривая механизмы КР титановых сплавов необходимо отметить, что методики испытания на КР под напряжением для различных материалов не всегда работают для титановых сплавов из-за ряда факторов, которые необходимо соблюдать в процессе эксперимента. Стоит отметить, что КР титановых сплавов в морской воде сложный процесс, который требует более тщательной подготовки эксперимента и отработки специальной методики.

Влияние дополнительного потенциала, воздействующего на титановый сплав, на склонность к КР может проявиться различным образом: во-первых, имеется диапазон

опасных сдвигов потенциала (1000 ± 0 мВ), т.е. факторов, способствующих КР, а во вторых, диапазон безопасных, тормозящих КР, потенциалов ($-600 \div -800$ мВ).

Коррозия металлов в водных растворах обусловлена электрохимическими процессами. Изучение электрохимического поведения металла позволяет раскрыть общие закономерности и выявить природу его коррозионной стойкости [27].

Электрохимический потенциал позволяет фиксировать появление трещины при испытании на КР под напряжением, а также с помощью его варьирования можно управлять процессами КР.

Стандартный потенциал коррозии сплава дает представление о коррозионном поведении титана в условиях, когда имеется исключительно какое-либо пассивирующее влияние среды, приводящее к образованию защитных пленок в результате электрохимической коррозии.

Механизм опирается на пассивирующую или депассивирующую способность титана. Для его реализации необходимо обеспечить защитную пассивную пленку, для чего требуется наличие окислителя в растворе, которым, в первую очередь, является кислород. Наличие кислорода делает титан пассивным ко многим средам, тогда как при его отсутствии пассивность титана снижается и потенциал растет. Помимо кислорода, как показывают исследования, велика роль редкоземельных добавок, которые резко тормозят процесс коррозии титана [27].

Титан также демонстрирует превосходное сопротивление эрозии во многих средах, включая морскую воду и производные растворы. Защищает титан от эрозии твердый и хорошо регенерирующий окисный слой на его поверхности. Восприимчивость к эрозии может возникнуть только при повреждении поверхностного окисного слоя. Это справедливо для всех металлов и сплавов, способных формировать поверхностный самопассивирующийся слой. Для титана повреждение поверхностного окисного слоя может произойти в кислых средах при повышенных температурах. В морской воде, где окисный слой титана чрезвычайно устойчив, титан является полностью стойким к эрозии и превосходит сопротивление эрозии нержавеющей стали и сплавов никеля.

Ниже приведены результаты испытаний на чувствительность к эрозии нелегированного титана [27]:

– морская вода, скорость потока до 7 м/сек – отсутствие эрозии;

- морская вода, скорость потока до 36 м/сек – эрозия менее 0,008 мм/год;
- морская вода + песок 40г/л, скорость потока 2 м/сек – эрозия 0,003 мм/год;
- морская вода + песок 40г/л, скорость потока 2 м/сек – 0,013 мм/год;
- морская вода + песок 80г/л, скорость потока 7.2 м/сек – 1.5 мм/год.

Таким образом, анализ существующих данных по влиянию повреждающих факторов на работоспособность титановых сплавов в морской воде продемонстрировал:

1. существующие морские титановые сплавы композиций Ti-Al-V, Ti-Al-Mo-V (α - и псевдо- α -сплава) низкой и средней прочности не чувствительны к морской воде как при статическом, так и циклическом нагружении; они не склонны к КР под напряжением при длительном нагружении в морской воде;

2. морские титановые сплавы Ti-Al-Mo-Nb повышенной прочности могут при определенной скорости деформации, положительном сдвиге потенциала проявлять склонность к коррозионному растрескиванию;

3. высокопрочные сплавы ($\alpha+\beta$)- и псевдо- β -класса в зависимости от режимов термообработки при пределе текучести более 1100 МПа имеют достаточно низкие значения K_{Isc} и могут проявлять склонность к коррозионному растрескиванию.

На основании представленного анализа можно сделать вывод об актуальности повышения стойкости к коррозионному растрескиванию ряда морских титановых сплавов в определенных эксплуатационных условиях, особенно с увеличением их прочности.

1.3.2 Повреждение титановых сплавов при эксплуатации в составе парогенераторов и теплообменного оборудования

Трубные системы парогенераторов воспринимают следующие воздействия:

- коррозионное при повышенных температурах среды 1-го контура (при аварийных условиях);
- коррозионное в условиях засоления среды 2-го контура (засоление питательной воды парогенераторов);
- радиационные воздействия;
- термоциклическое нагружение;

– наводороживание, что приводит к повышенной концентрации водорода в металле.

1. Наиболее значительное коррозионное повреждение оказывает засоление. На данный момент не существует окончательно признанной модели, объясняющей механизм горячесолевого коррозии. При анализе этого процесса предпринята попытка объединить имеющиеся в литературных источниках данные о природе «солевой коррозии».

Согласно [1], при полном удалении влаги из солей галогенов и проведении испытаний в сухом воздухе горячесолевая коррозия не наблюдается. Другими словами, процесс горячесолевого коррозии достаточно интенсивно развивается при абсорбции солями влаги из воздушной среды.

Титановые сплавы средней и высокой прочности при температурах выше 250°C проявляют склонность к охрупчиванию при наличии на поверхности солевого слоя. Разрушение носит преимущественно межкристаллитный характер.

Выше некоторой критической температуры, характерной для каждого типа сплавов, солевое растрескивание тормозится в результате интенсификации процессов общей коррозии поверхности.

При повышении содержания алюминия в сплавах их чувствительность к солевому растрескиванию при повышенных температурах увеличивается, причем в зоне роста трещины обнаруживается резкое повышение содержания водорода [27].

Развитие солевого растрескивания в значительной мере предопределяется структурно-фазовым составом сплава. Однофазные сплавы со структурой α - или β -фазы обладают большей чувствительностью к разрушению, чем двухфазные. В двухфазных сплавах хрупкое распространение трещин происходит по α -фазе, а β -фаза разрушается пластично. Развитие трещин при солевом растрескивании происходит со значительно более низкими скоростями (почти на 5 порядков), чем при коррозионном растрескивании в водных растворах хлоридов при комнатной температуре [27].

При помощи тритиевой воды было показано, что источником наводороживания сплавов могут быть пары воды, содержащиеся в атмосфере и солевой пленке [26].

Опыт эксплуатации элементов оборудования ПГ и теплообменного оборудования продемонстрировал высокую надежность титановых сплавов Ti-Al-Zr и

Ti-Al-V композиций. В составе транспортных и ледокольных ЯЭУ титановые трубные элементы в ПГ имеют наработку до 150 тыс. часов [28, 29].

Повышенные температуры (до 350°C) не изменяют характеристик работоспособности разработанных теплопрочных сплавов [28].

2. Радиационное воздействие в пределах характеристик дозовых нагрузок (флюенс до 10^{18} н/см²) не изменяет свойства этих сплавов и не приводит к деградации их характеристик [28].

3. Воздействие воды 1-го и 2-го контура не вызывает общей коррозии, питтингообразования и растрескивания этих сплавов при действующих требованиях по чистоте воды. Тем не менее, наблюдаются случаи повреждения титановых труб в ПГ. Как правило, это связано с отдельными случаями наводороживания трубных элементов ПГ и засоления воды 2-го контура [29].

4. Влияние наводороживания на работоспособность трубных элементов ПГ из теплостойкого титана очень велико. Так титан и его сплавы в определенных условиях могут поглощать водород, что приводит к охрупчиванию и разрушению. Как правило, общей причиной насыщения водородом титана в большинстве случаев является его выделение, непосредственно на поверхности, в результате воздействия внешнего катодного тока или при электрохимической коррозии. Специальные опыты показали, что наводороживание становится заметным при катодном потенциале -750 мВ, в этом случае процесс протекает медленно – наводороживание образуется через 2 года [27]. При наложении потенциала -950 мВ (по сравнению с каломельным электродом) в синтетической морской воде с рН = 8,9 при комнатной температуре технически чистый титан за 900 суток наводороживается до 0,01–0,02 % (исходное содержание – 0,003–0,004 %). Повышение температуры ускоряет наводороживание: при 60°C повышение содержания водорода до 0,01–0,05 % происходит за 200 суток, причем наиболее высокое содержание водорода обнаруживается в сплавах Ti-6Al-4V и Ti-2,5Cu, что свидетельствует о большом влиянии состава сплава [27].

Основным фактором наводороживания титановых сплавов является катодный потенциал, значение которого должно быть не более 0,75 В при комнатной температуре и 0,65 В при 100°C. Особенно важно это соблюдать при установке протекторов на контактирующие с титаном металлы и сплавы.

При определенном содержании водорода титан приобретает склонность к хрупкости. Предельная растворимость водорода в титане и его α -сплавах при комнатной температуре – 0,002 % по массе, поэтому в нем уже при малых концентрациях водорода, превышающих предел растворимости, образуются выделения гидридов. Выделение гидридов приводит к водородной хрупкости, для которой характерна низкая деформационная способность металла и трещиностойкость.

Водородная (гидридная) хрупкость сильнее всего снижает ударную вязкость металла, а также в целом эксплуатационную надежность титана при длительной эксплуатации [2].

Случаи засоления воды 2-го контура в парогенераторах транспортных ЯЭУ приводят к тому, что в зоне испарения воды (в зоне переменного смачивания) осуществляется постепенное осаждение солевого осадка NaCl и KCl из воды с повышенным содержанием хлор-ионов. На поверхности образуется слой NaCl переменного смачиваемый водой, что приводит через некоторое время к образованию в этой зоне питтингов. В последующем происходит образование трещин КР и постепенное их развитие под воздействием вибрационной нагрузки с последующей разгерметизацией от штатного давления или при опресовках ПГ [28, 29, 31]. Схема образования солевой коррозии в элементах ПГ показана на рисунке 1.11 (а), а модель Макбета (формирование эксплуатационных отложений) на рисунке 1.11 (б).

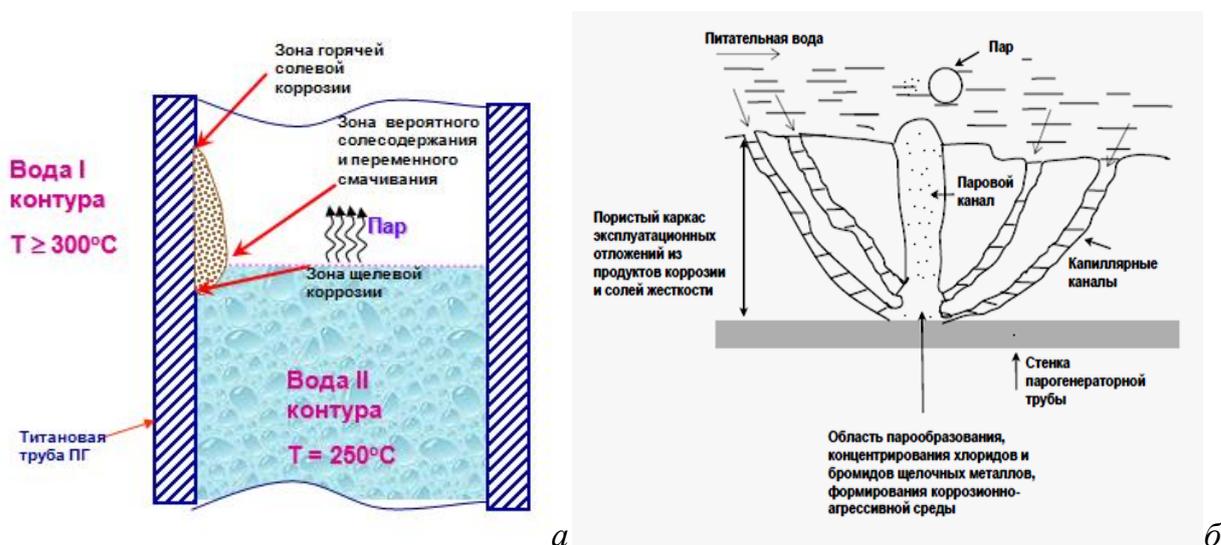


Рисунок 1.11 – Схема образования солевой и щелевой коррозии в теплопередающем элементе ПГ из титана (а) и формирование эксплуатационных отложений по модели Макбета (б)

Опыт эксплуатации показывает, что по ряду причин, в частности из-за засоления, увеличивается количество отказов в работе трубной системы транспортных ПГ. Анализ повреждаемости парогенераторов ЯЭУ атомных ледоколов продемонстрировал, что, как правило, причинами этого является комплекс эксплуатационных и технологических факторов, к которым можно отнести наводороживание, питтингообразование, в отдельных случаях засоление 2-го контура, технологическую напряженность и др. [29, 30, 31].

В результате рассмотрения основных видов коррозионных поражений титановых сплавов в условиях взаимодействия с коррозионной средой можно отметить, что в определенных условиях они подвержены различным видам коррозионных поражений, а именно солевой, щелевой, питтинговой коррозиям и коррозионному растрескиванию.

Таким образом, при использовании теплостойких титановых сплавов в конструкциях ПГ и теплообменного оборудования возникают повреждения трубных элементов. Это требует разработки новых сплавов или модификации существующих с целью повышения их коррозионных свойств и увеличения надежности и живучести ПГ.

1.4 Существующие пути и методы повышения коррозионной стойкости титановых сплавов различной композиции

Влиять на коррозионную стойкость титановых сплавов можно, в первую очередь, подбирая соответствующие композиции легирования. Именно таким образом выбирались композиции морских и теплостойких титановых сплавов, разработанные в НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей».

Морские титановые сплавы, как правило, включали в свой состав легирующие элементы V, Mo, Nb, которые кроме обеспечения прочности и пластичности сплавов снижали чувствительность к КР в морской воде. Теплостойкий сплав состава Ti-Al-Zr обладал за счет ограничения содержания алюминия и использования циркония достаточной прочностью при температурах до 350°C и коррозионной стойкостью в воде 1-го и 2-го контуров ПГ.

Для повышения стойкости титана в агрессивных коррозионных средах применяют либо катодное легирование в виде небольших добавок металлов

платиновой группы (Ru, Pd, Pt), либо анодное легирование такими элементами, как Cr, Mo, Cu, V [19].

По характеру взаимодействия с титаном легирующие элементы условно разделяют на три группы:

– элементы, α -модификаторы, повышающие температуру $\alpha \rightarrow \beta$ – превращения титана (Al, Ga, C, N, O);

– элементы, β -модификаторы, снижающие температуру полиморфного превращения в титане (V, Mo, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Ni, Ru, Pd, W);

– элементы, нейтральные упрочнители, мало влияющие на температуру полиморфного превращения (Sn, Zr, Ge, Hf).

Количество и концентрация легирующих компонентов позволяет судить о фазовом составе в титане и дифференцировать титановые сплавы на α -, псевдо- α -, ($\alpha+\beta$)-, псевдо- β - и β -титановые сплавы.

В настоящее время, применительно к морским титановым сплавам, более целесообразно повышать коррозионные и коррозионно-механические свойства титановых сплавов α -, псевдо- α -, псевдо- β -классов, так как именно они используются или планируются для использования в морских конструкциях, а также в трубной системе парогенераторов ЯЭУ.

В большей степени, на сопротивление коррозии и КР сказывается структурное состояние титановых сплавов. Анализ большого количества экспериментальных данных [1, 2, 20, 23–25, 32, 33] демонстрирует, что для различного класса сплавов оптимальными могут быть несколько отличные структуры, но наибольшим сопротивлением КР обладает, как правило, пластинчатая структура. Это связано с резким изменением направления распространения трещин в пластинчатой структуре по сравнению с глобулярной, что вызывается наличием большого количества разориентированных границ первичных β -зерен и α -колоний и образованием вторичных трещин. Увеличивается траектория развития трещины, на ее распространение требуется больше энергии, а в пластическую деформацию включается больший объем металла.

Для α - и псевдо- α -сплавов титана сопротивление развитию трещины выше за счет большого количества α -фазы, в основном пластины или глобулы имеют

относительно небольшой размер и близко располагаются друг к другу, что приводит к частым изменениям направления движения растущих трещин.

Для псевдо- β -сплавов для повышения сопротивления росту трещины необходимо повышать долю именно пластинчатой α -фазы, т.к. размер структурных составляющих больше и соответственно сопротивление коррозии и КР будет выше. Необходимо уменьшать и размеры исходного β -зерна и расстояния между частицами глобулярной α -фазы.

Накопленный опыт применения морских и теплостойких α - и псевдо- α титановых сплавов подтверждает, что наилучшей структурой в условиях воздействия морской воды будет пластинчатая структура с небольшими размерами β -зерен и маленькой шириной α -пластин.

Кроме создания в титановых сплавах оптимальной структуры существуют также иные методы повышения коррозионной стойкости против щелевой и питтинговой коррозии. Для этого используется формирование на поверхности титанового сплава различных покрытий: гальваническое осаждение; электроискровое легирование; электрохимическое осаждение, шликерное покрытие и др. [32–34].

Этот вопрос в работе не будет рассматриваться в полном объеме, поскольку для рассматриваемых классов конструкций сплав может иметь ограниченное применение.

Теоретические аспекты повышения коррозионной стойкости титановых сплавов с позиции электрохимических процессов рассмотрены в работах [32, 34, 35].

Современная теория электрохимической коррозии допускает три основных пути повышения коррозионной стойкости сплава [32, 35]:

- уменьшение термодинамической метастабильности, т.е. сближение равновесных потенциалов катодного и анодного процессов;
- торможение катодных процессов, т.е. уменьшение катодной поляризуемости;
- торможение анодных процессов, т.е. увеличение анодной поляризуемости (пассивируемости).

Поскольку титан и сплавы на его основе обладают значительной стойкостью только в пассивном состоянии, то первые два направления реализовать достаточно сложно [35]. Реально осуществимым остается лишь последний путь – повышение способности торможения анодных процессов, т.е. такое легирование, которое облегчает переход сплава в пассивное состояние или повышает устойчивость этого

состояния. Данное легирование практически не будет изменять механических свойств титановых сплавов, но сильно смещает электродный потенциал в область пассивации. Это происходит за счет низкой растворимости в титане таких легирующих компонентов, как Ru, Pd, где они находятся в виде соединений Ti-Ru, Ti-Pd. При растворении соединений выделяющийся металлический палладий осаждается на ювенильной поверхности и пассивирует ее. Кроме того, рутений и палладий являются β -стабилизаторами, уменьшают перенапряжение водорода, благоприятствуя меньшему наводороживанию, особенно в вершине трещины [19].

Существует две принципиально различные возможности, перевода сплава в устойчивое пассивное состояние [32, 35]:

- легирование, непосредственно повышающее пассивируемость (анодную поляризуемость);
- легирование, облегчающее протекание катодного процесса.

В последнем случае происходит смещение электродного потенциала коррозии сплава в пассивную область, и пассивация наступает при неизменной анодной характеристике основы сплава.

Этот путь повышения пассивируемости, открытый в Институте физической химии Академии наук СССР [32], показал широкие возможности получения сплавов с повышенной коррозионной стойкостью во многих средах и условиях.

Принцип защитного действия катодного легирования наглядно представлен на поляризационной диаграмме коррозии (Рисунок 1.12). На диаграмме показано, как при добавлении катодных легирующих элементов смещается вправо исходное положение (1) катодной кривой, и она занимает положение (2). Происходит резкое снижение тока коррозии при увеличении потенциала и полная пассивация титанового сплава. На рисунке 1.12 обозначено:

E_x – потенциал коррозии сплава,

E_p – потенциал пассивации,

$E_{пп}$ – потенциал полной пассивации,

$E_{ко}$ – начальный потенциал катодного процесса,

E_T – потенциал пробоя пассивной пленки,

$I_p, I_{пп}$ – анодный ток начала пассивации, анодный ток полной пассивации;

I_k^1 , I_k^2 – ток коррозии без катодной добавки, ток коррозии катоднелегированного сплава;

1, 2 – положение катодной кривой до и после катодного легирования.

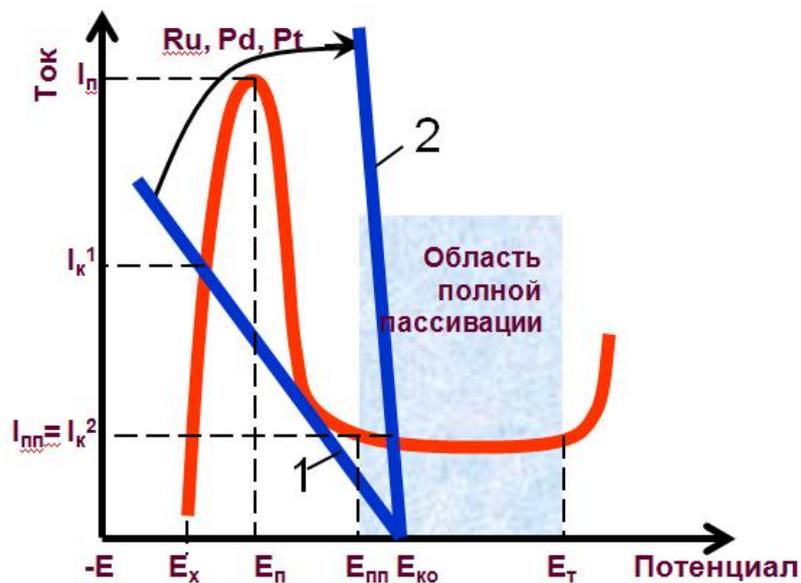


Рисунок 1.12 – Схема поляризационной диаграммы коррозии при катодном легировании сплавов титана в кислых водных растворах NaCl

Наиболее эффективными катодными модификаторами не только для сплавов титана, но и нержавеющей стали в настоящее время считаются металлы платиновой группы [32, 35]. Рутений является одним из представителей этой группы, считается наиболее интересным в практическом отношении. Практическая целесообразность использования его обуславливается удачным сочетанием относительно низкой стоимости с высоким эффектом воздействия на коррозионную стойкость сплавов титана [2].

Сведения о рутении не многочисленны по сравнению с другими металлами платиновой группы. Рутений в зависимости от способа его получения является матово-серым или серебристо-белым металлом, обладающим чрезвычайно большой твердостью, при этом он настолько хрупок, что легко поддается механическому растиранию в порошок. В мелкодисперсном состоянии рутений обладает ярко выраженной способностью служить переносчиком водорода или кислорода, например, он каталитически ускоряет реакции окисления между водородом и азотом и др. [36].

Основные принципы легирования с целью повышения коррозионной стойкости титановых сплавов были сформулированы Н.Д. Томашовым [32, 35, 37] и частично Дж. Скалли [38].

Анализ достоинств и недостатков каждого из направлений, повышающих пассивацию титана, позволяет утверждать, что одновременное легирование сплавов компонентами, тормозящими анодный процесс и повышающими эффективность катодного процесса, в принципе наиболее рационально, но на практике не всегда возможно.

Легирование, повышающее анодную пассивируемость титана, требует введения значительных количеств легирующего компонента (20–30 %, а иногда и 50 %), что коренным образом меняет структуру, технологию и свойства сплава.

При катодном легировании (модифицировании) ограничиваются введением в титан небольших катодно-эффективных добавок (0,1–0,3 %), не изменяющих условий получения сплавов и его технологических и механических свойств, что делает это направление наиболее привлекательным.

Обобщая необходимые условия эффективного катодного легирования сплавов титана можно расположить их в порядке значимости следующим образом:

- достижение возможности перехода сплава в конкретных условиях в пассивное состояние;
- обеспечение низких значений критических токов пассивации и полной пассивности;
- расширение области потенциалов полной пассивации;
- обеспечение легирующими компонентами сохранности электрохимической индивидуальности при образовании сплава.

Как показывают результаты многочисленных исследований катоднолегированных сплавов титана [8, 20, 39–41], указанная эффективность реализуется в первую очередь в условиях воздействия водных растворов большинства минеральных солей при нормальной и повышенных температурах. Это определяет их наиболее эффективное использование для решения поставленных в работе задач.

Тем не менее, не всегда получается перейти к производству титановых сплавов дополнительно легированных даже небольшим количеством элементов платиновой группы из-за трудоемкости технологического процесса их введения. Поэтому, не

меньший практический интерес представляет повышение коррозионной стойкости титановых сплавов путем обогащения катодными компонентами не всего объема сплава, а только его поверхностного слоя. Особенно это актуально в случае катодного легирования металлами платиновой группы, применение которых для общего (объемного) легирования значительных объемов сплавов может приводить к их некоторому удорожанию.

Катодное модифицирование поверхности титана и сплавов на его основе с целью улучшения их самопассивации в принципе может осуществляться самыми различными путями, например: гальваническим осаждением, электроискровым легированием, электрохимическим осаждением, шликерным методом и др. [34].

Основные способы гальванического осаждения рассмотрены в литературе [42] и отличаются высокой трудоемкостью за счет осаждения редкоземельных металлов, которые плохо растворяются в минеральных и органических кислотах, поэтому прибегают к процессу растворения электрическим током, режим которого требует серьезной проработки. Покрытия, полученные таким способом, являются твердыми, стойкими к окислению, износостойкими, с низким переходным электрическим сопротивлением, высокотемпературными.

Электроискровое легирование, в частности микродуговое оксидирование, разработанное в Институте неорганической химии СО АН СССР, также хорошо изучено [45, 46], данные покрытия коррозионно- и износостойкие, но они неоднородны по толщине и часто изменяются по составу и по строению.

Электрохимическое осаждение хорошо изучено в [45], но на титановые сплавы трудно наносится за счет наличия тонкой оксидной пленки, которая трудно удаляется и хорошо восстанавливается на воздухе. Такое покрытие имеет при этом низкую адгезию с титаном.

Шликерный метод нанесения покрытия достаточно прост в реализации, почему и хорошо себя зарекомендовал с точки зрения адгезии и износостойкости, но необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, все вышеуказанные методы нанесения покрытий обладают существенными недостатками, такими как низкая технологичность процесса, высокая стоимость, недостаточные эффективность и ресурс работы.

Выполненный анализ путей и методов повышения коррозионной стойкости титановых сплавов в эксплуатационных условиях морской техники и парогенерирующего оборудования продемонстрировал, что основным способом может быть признана модификация состава имеющихся сплавов специальными элементами платиновой группы, обеспечивающими локальную катодную поляризацию микроструктурных элементов в зоне разрушения в вершине трещины. Повышение сопротивления щелевой и питтинговой коррозии может достигаться применением катодных покрытий, содержащих в составе также элементы платиновой группы.

Выводы по главе 1. Постановка задачи исследования

1. Морские титановые сплавы композиций Ti-Al-Zr, Ti-Al-V Ti-Al-V-Mo, разработанные НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», на протяжении многих лет применяются для изготовления морских конструкций, которые успешно эксплуатируются. Тем не менее, с увеличением прочности в отдельных случаях наблюдаются их коррозионные повреждения. Сопоставление химического состава отечественных и зарубежных титановых сплавов демонстрирует, что коррозионно-стойкие зарубежные сплавы, как правило, дополнительно легированы элементами платиновой группы.

2. Теплостойкий титановый сплав композиции Ti-Al-Zr, разработанный НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» и позволивший решить проблему ресурса парогенераторов транспортных ЯЭУ, в определенных условиях засоления воды 2-го контура может получать коррозионные повреждения, что требует повышения его коррозионной стойкости.

3. Влияние эксплуатационных воздействий, характерных для морских конструкций: статических, циклических и динамических на титановые сплавы, хорошо исследовано. Надежность морских титановых сплавов подтверждена успешным опытом эксплуатации целого ряда морских конструкций. Тем не менее, исследования коррозионного растрескивания при различных режимах (длительное статическое, медленное деформирование) осуществлено в недостаточном объеме.

4. Эксплуатация титановых трубных систем ПГ транспортных ЯЭУ при нарушении режимов (засоление воды 2-го контура) может приводить к повышенной коррозии и образованию питтингов, также в отдельных местах к щелевой коррозии, что в сочетании с вибрационными нагрузками снижает работоспособность ПГ.

5. Механизмы коррозионного растрескивания морских титановых сплавов при повышенной их прочности носят электрохимический характер и могут зависеть от скорости деформирования, наложения дополнительной поляризации и других факторов, что исследовано не в полном объеме. Повреждение теплостойкого титанового сплава в трубных системах ПГ связано наряду с процессами солевой коррозии также с эффектами локального наводороживания.

6. Одним из перспективных путей повышения коррозионной стойкости морских и теплостойких титановых сплавов является модификация их состава элементами платиновой группы. При этом катодная модификация сплавов возможна как в объемном варианте (дополнительное микролегирование), так и путем поверхностного нанесения специальных катодных покрытий.

Цель работы состоит в повышении коррозионной стойкости морских титановых сплавов модифицированием элементами платиновой группы при эксплуатации морской техники и энергетического оборудования в экстремальных условиях.

В соответствии с представленным анализом, для осуществления поставленной **задачи работы** – повышение коррозионных характеристик титановых сплавов для морской техники – необходимо проведение исследований по следующим направлениям:

-обоснование и выбор элементов из состава платиновой группы для модифицирования (микролегирования) α и псевдо- α титановых сплавов;

-корректировка технологии изготовления титановых сплавов, микролегированных элементами платиновой группы и защитных катодных покрытий с их содержанием;

-изучение микроструктурных особенностей распределения элементов платиновой группы в исследуемых α , псевдо- α и псевдо- β титановых сплавах;

-разработка методик испытаний с учетом специфики титановых сплавов на щелевую, питтинговую коррозию и сопротивление коррозионному растрескиванию;

-сравнительные экспериментальные исследования сопротивления щелевой, питтинговой, солевой коррозии, коррозионному растрескиванию и циклической прочности титановых сплавов;

-разработка научно-технической документации на опытные партии модифицированных титановых сплавов и полуфабрикатов из них;

-практическое применение сплавов с рутением для изготовления титановых труб и комплексное исследование их характеристик работоспособности.

ГЛАВА 2. Исследуемые материалы, технология микролегирования элементами платиновой группы и особенности их влияния на фазовое состояние сплавов различной композиции

2.1 Обоснование выбора исследуемых в работе марок титановых сплавов различной композиции

В предыдущей главе были представлены титановые сплавы, используемые в конструкциях морской техники и ПГ, а также проанализированы условия, в которых в них могут возникать коррозионные повреждения по механизмам питтинговой, щелевой коррозии и коррозионного растрескивания.

Поскольку разработанные НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» титановые сплавы хорошо зарекомендовали себя и при испытаниях, и при эксплуатации в составе морских конструкций, то целесообразно взять их за основу и повышать их коррозионные характеристики за счет модификации элементами платиновой группы.

2.1.1 Материалы, используемые в парогенераторах

В качестве титанового сплава, применяемого в ПГ, используется хорошо известная композиция Ti-Al-Zr, а для менее высоких температур технически чистый титан. Химический состав и механические свойства при 20°C, (300÷350)°C и 150°C данных композиций представлен в таблицах 2.1–2.2 соответственно.

Таблица 2.1 – Химический состав титановых сплавов по ГОСТ 19807-91 [5]

Композиция	Содержание элементов, масс. %								
	Al	Zr	не более					N	H
			C	Fe	Si	O			
Ti-Al-Zr	0,8–2,5	2,0–3,0	0,1	0,25	0,12	0,15	0,04	0,006	
Ti	–	–	0,07	0,25	0,10	0,20	0,04	0,010	

Таблица 2.2 – Механические свойства титановых сплавов в отожженном состоянии при различных температурах по ТУ 5.961-11916-2007 [47]

Композиция	Характеристики механических свойств, не менее				
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	КСУ, Дж/см ²
	не менее				
20°C					
Ti-Al-Zr	585	465	24	53	80
Ti	268	211	27	56	100
150°C					
Ti-Al-Zr	425	328	27,5	59,9	–
Ti	165	127	32	64	–
(300±350)°C					
Ti-Al-Zr	346	236	21,6	75,7	–
Ti	137	114	30	69	–

Титановые сплавы данных композиций имеют в основном чисто α -структуру, в которой по границам зерен расположено небольшое количество β -фазы (не более 2 %), причем количество β -фазы увеличивается с введением в технически чистый титан легирующих элементов. Загрязнение же титана примесями ведет к тому, что α -титан при $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении в процессе охлаждения формируется в виде пластин, по границам которых в виде мелких частиц расположена β -фаза. Количество β -фазы увеличивается по мере увеличения содержания примесей, и в технически чистом титане оно составляет около 1 %.

После деформации и отжига в α -области структура титана в поковках имеет полиэдрический характер.

Одной из способностей α -титана является склонность к двойникованию. Двойники отжига различной формы и размера – характерная черта структуры технического титана, но его легирование снижает склонность α -фазы к двойникованию.

Структура титанового сплава композиции Ti-Al-Zr в холоднодеформированных трубах в основном мелкозернистая, однородная, рекристаллизованная.

Температура фазового перехода является необходимой информацией для выбора технологических режимов изготовления полуфабриката. Температура полиморфного превращения ($T_{пп}$) титановых сплавов существенно зависит от легирования и количества примесей в нем, причем такие примеси, как кислород, азот, углерод, повышают $T_{пп}$, а такие, как железо, марганец и др., понижают $T_{пп}$. Таким

образом, $T_{\text{пл}}$ технического титана (BT1-0) колеблется в интервале от 882°C до 970°C. $T_{\text{пл}}$ титанового сплава композиции Ti-Al-Zr – (920±10)°C.

Полный цикл изготовления таких полуфабрикатов, как холоднодеформированные трубы из рассматриваемых α -сплавов, заключается в выплавке слитков, получении трубной заготовки и собственно этапа изготовления труб. Данная технология рассматривается применительно к АО «ЧМЗ».

Выплавка слитков производится из шихтового материала: титановая губка (марка ТГ-90м), порошок железа, крупка алюминия, фольга алюминия, стружка циркония (Э110П). Прессуется расходуемый электрод ($\approx \varnothing 200$ мм) и далее в вакуумно-дуговой печи идет трехкратный переплав (слиток с первого переплава $\varnothing 280$ мм, со второго – $\varnothing 320$ мм и с третьего – $\varnothing 360$ мм). После полного цикла выплавки получается слиток массой 520 кг и $\varnothing 360$ мм.

Основные этапы изготовления холоднодеформированных труб:

- горячая прокатка слитка на стане СВП-500 в размер $\varnothing 115$ мм,
- изготовление трубных заготовок $\varnothing 109 \times 26$ мм,
- горячее выдавливание и механическая обработка гильз в размер 48 x 26 мм,
- три этапа холодной прокатки в размер 17 x 3,7 мм на стане ХПТ – 32/55,
- холодная прокатка на стане ХПТ8 – 15М в размер 12 x 2,4 мм,
- два этапа холодной прокатки на роликовых станах 2ХПТР6-15.

В итоге получают трубы с окончательным размером $\varnothing 8 \times 1,5$ мм и длиной 2100 мм.

2.1.2 Материалы, используемые в морской технике

В конструкциях морской техники широко применяются титановые сплавы, разработанные НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», следующих композиций Ti-Al-V, Ti-Al-V-Mo, Ti-Al-Mo-Nb.

Данная группа морских титановых сплавов относится к псевдо- α -сплавам. Химический состав и механические свойства при 20°C данных композиций представлены в таблицах 2.3–2.4 соответственно.

Таблица 2.3 – Химический состав морских титановых сплавов по ГОСТ 19807-91 [5]

Композиция	Содержание элементов, масс. %										
	Al	V	Mo	Zr	Nb	Si	Fe	O	N	C	H
				не более							
Ti-Al-V	3,5–5,0	1,2–2,5	–	0,3	–	0,12	0,25	0,15	0,04	0,10	0,006
Ti-Al-V-Mo	4,7–6,3	1,0–1,9	0,7–2,0	0,1	–	0,12	0,25	0,13	0,04	0,06–0,14	0,006
Ti-Al-Mo-Nb	4,3–6,3	–	1,5–2,5	0,2–1,0	1,0	0,12	0,25	0,14	0,04	0,05–0,14	0,006

Таблица 2.4 – Механические свойства титановых сплавов в отожженном состоянии при комнатной температуре по ОСТ В5Р.9325 [48]

Композиция	Характеристики механических свойств, не менее				
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	КСУ, Дж/см ²
Ti-Al-V	589	540	5	13	69
Ti-Al-V-Mo	755	687	5	11	49
Ti-Al-Mo-Nb	786	736	6	12	49

Структура анализируемых композиций морских титановых псевдо- α -сплавов отличается друг от друга, в первую очередь количеством β -фазы, содержание которой увеличивается по мере увеличения легирования. Она определяется видом полуфабрикатов, характером и режимами пластической обработки, а также термической обработкой. Общим признаком структуры данных композиций является ее высокая однородность по сечению и принадлежность к типу смешанных (переходных) структур, состоящих из смеси частично рекристаллизованной и пластинчатой первичной α -фазы и участков распавшейся β -фазы с различным внутризеренным строением. Различие внутризеренного строения заключается в изменении формы и размеров продуктов распада превращенной β -фазы и существенно зависит от технологии изготовления полуфабрикатов.

Принципиальная технология изготовления опытных поковок, аналогичная промышленной технологии, состояла из выплавки слитков,ковки и термической обработки.

Выплавку опытных слитков производили методом вакуумно-дуговой плавки с трехкратным переплавом: слиток первого переплава Ø 100 мм; слиток второго переплава Ø 125 мм; слиток третьего переплава Ø 150 мм. Расходуемые электроды составлялись из пластин. Состав шихтового материала: титановая губка (марка ТГ100), стружка алюминия (марка А99), лигатура Al-Mo-Ti (марка АМТ-1), лигатура Al-Mo-V-Cr-Fe (К-5-1Д), лигатура V-Al (марка ВнАл-1), железо (марка Армко), стружка циркония (марка ЦрИ), хром (марка ЭРХ-1). Размер прессованного расходуемого электрода – Ø 90 × 450 мм. Размеры выплаваемого опытного слитка: Ø 150 мм, длина 250 мм и вес 16±1 кг.

Изготовление поковок из выплавленного слитка производили с помощью всестороннейковки с чередованием деформации в β - и $(\alpha+\beta)$ -областях, заключительная стадияковки заключалась в деформации с нагрева ($T_{\text{пл}} - 30$)°С, уков не менее 2,5. Окончательные размеры поковки 260 x 90 x 50 мм.

Готовые поковки подвергали термической обработке с температурой нагрева 870°С, продолжительностью выдержки 60 мин и охлаждением на воздухе.

Принципиальная технология изготовления опытных плит, аналогичная промышленной технологии, включала выплавку слитков, изготовление кованого сляба, прокатку, термическую обработку и механическую зачистку.

Выплавка слитка, как было описано выше, происходит методом вакуумно-дуговой плавки с трехкратным переплавом. Полученный слиток отправляют наковку для изготовления сляба. Производится всесторонняяковка с чередованием направления деформации. Ковка в размер производится за 2–4 перехода, причем последняя стадияковки производится без промежуточного подогрева с степенью деформации не менее 15 %. Далее определяют температуру полиморфного превращения и отправляют на прокатку.

Прокатка производится на стане «Кватро 2000» с нагрева ($T_{\text{пл}}+100$)°С. Суммарная степень деформации не менее 25 %. Прокатка производится в 2–3 этапа. После прокатки полуфабрикат отправляется на отжиг для снятия остаточных напряжений. Его температура и время выдержки зависят от толщины полуфабриката и $T_{\text{пл}}$. Затем производится механическая зачистка, правка и травление по необходимости.

Типичная структура плиты (*a*) и поковки (*б*) композиции Ti-Al-V представлена на рисунке 2.1, наблюдается характерная пластинчатая структура. Структура поковки более крупнозернистая и детально проработанная. Температура полиморфного превращения данной композиции $(990\pm 10)^\circ\text{C}$.

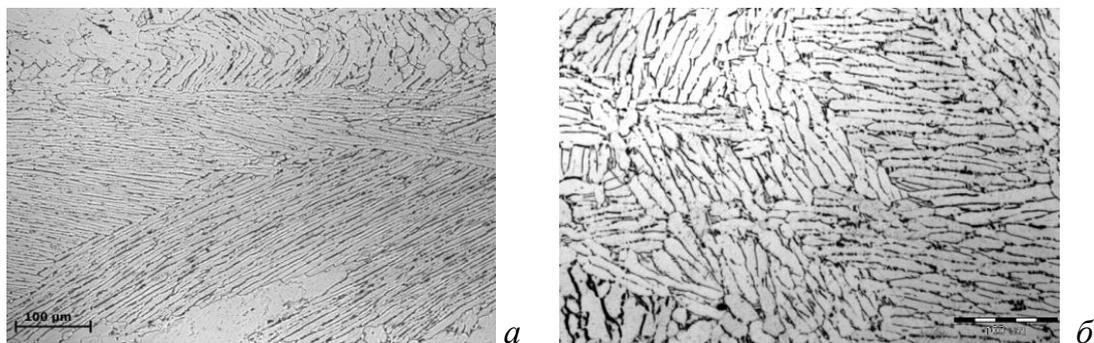


Рисунок 2.1 – Микроструктура в продольном направлении: плиты (*a*); поковки (*б*) композиции Ti-Al-V, $\times 200$

Типичная структура плиты (*a*) и поковки (*б*) композиции Ti-Al-V-Mo представлена на рисунке 2.2, для них характерна в основном структура переходного (бимодального) типа. Температура полиморфного превращения – $(1040\pm 10)^\circ\text{C}$.

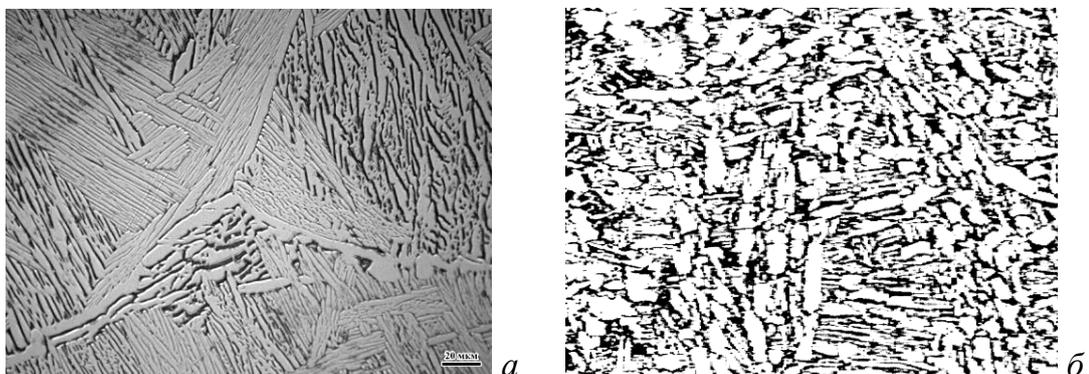


Рисунок 2.2 – Микроструктура в продольном направлении: плиты (*a*) и поковки (*б*) композиции Ti-Al-V-Mo, $\times 500$

Типичная структура плиты (*a*) и поковки (*б*) композиции Ti-Al-V-Mo-Nb представлена на рисунке 2.3, для них характерна в основном также структура переходного (бимодального) типа. Температура полиморфного превращения – $(1060\pm 10)^\circ\text{C}$.

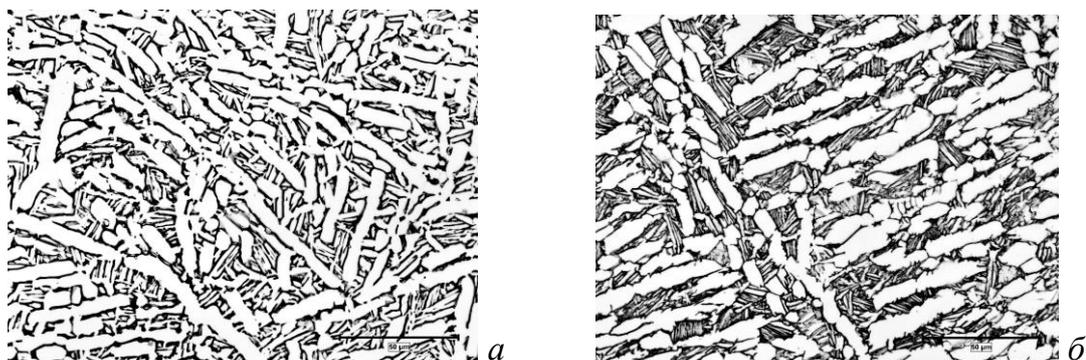


Рисунок 2.3 – Микроструктура в продольном направлении плиты (а) и поковки (б) композиции Ti-Al-Mo-Nb, $\times 500$

Сплав системы Ti-Al-Zr применяется в судовых трубопроводных системах и в теплообменном оборудовании и поставляется в основном в виде горячекатаных, холоднокатаных ребристых труб.

Сплав системы Ti-Al-V относится к сплавам средней прочности (гарантированный предел текучести ≥ 588 МПа). Поставляется в виде листовых полуфабрикатов, поволоков и штамповок различной конфигурации, профильного проката и прессованных заготовок.

Сплавы систем Ti-Al-V-Mo и Ti-Al-Mo-Nb разработаны для корпусных конструкций глубоководной техники, выпускаются в виде листового проката, листовых штампованных заготовок, цельнокатаных колец, поволоков, катаных и кованных прутков и имеют соответственно гарантированный предел текучести не менее 735 МПа и 785 МПа.

Стоит отметить, что рассматриваемые α - и псевдо- α -сплавы с повышением легирования соответственно увеличивают прочностные свойства. При этом может иметь место снижение сопротивления коррозионному растрескиванию в морской воде, что делает актуальным разработку технологических методов повышения этого показателя [2].

В работе были исследованы существующие морские титановые сплавы, в которых потенциально возможно возникновение коррозионных повреждений (Ti-Al-Zr) или КР (Ti-Al-V-Mo, Ti-Al-Mo-Nb).

В РФ разработаны коррозионно-стойкие титановые сплавы, в том числе легированные элементом платиновой группы (сплав 4200 с 0.2% Pd), но они предназначены для химического машиностроения и для морских конструкций и

соответствующих условий эксплуатации плохо применимы. Механические свойства некоторых из них приведены в таблице 2.5.

Данные титановые сплавы являются коррозионно-стойкими конструкционными материалами и широко применяются для изготовления химического оборудования, аппаратуры гидролизного производства, труб глубокого и сверхглубокого бурения. Работают сплавы в агрессивных условиях эксплуатации в основном при повышенной температуре [7].

Таблица 2.5 – Механические свойства коррозионно-стойких сплавов, разработанных в России

Марка сплава	Химический состав	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
4200	Ti – (0,15 – 0,30)Pd	471	402	25	55
4201	Ti – (31,0 – 35,0)Mo	863	765	16	28
AT3	Ti – 3Al – (Cr – Sn – Fe)	588÷735	539	15	40
AT6	Ti – 6Al – (Cr – Sn – Fe)	981÷1079	932	10	25

Большинство коррозионно-стойких материалов представляют собой известные промышленные сплавы титана, дополнительно легированные небольшими количествами палладия или рутения, т.е. представляют собой так называемые катодно-модифицированные сплавы.

Метод катодного модифицирования титановых сплавов, как показано в главе 1, малыми добавками рутения, палладия и других благородных металлов является в настоящее время наиболее эффективным средством повышения коррозионных характеристик титановых сплавов. В связи с этим данный метод был выбран для модификации и исследования отечественных сплавов с повышенной коррозионной стойкостью в агрессивных средах.

В качестве базовых сплавов были выбраны вышерассмотренные титановые сплавы энергетического и морского применения систем легирования Ti-Al-Zr, Ti-Al-V, Ti-Al-V-Mo и Ti-Al-Mo-Nb.

2.2. Выбор элементов платиновой группы для микролегирования исследуемых титановых α и псевдо- α сплавов

Как уже отмечалось в главе 1, для повышения стойкости металлов и сплавов против электрохимической коррозии, как это следует из теоретического рассмотрения проблемы, может быть использовано катодное модифицирование сплавов.

При микролегировании катодными модификаторами в исходный сплав вводят добавки из следующего ряда (по возрастанию катодной эффективности) элементов Cu, Ni, Re, Ru, Pd, Pt [49, 50]. Наиболее эффективными являются катодно-модифицирующие добавки (до 0,1–0,5 % масс.) элементов из ряда Pt, Pd, Ru. Существенное значение для практического использования имеет тот факт, что столь малые добавки этих элементов не изменяют, как правило, условий металлургического получения сплавов, их технологических и механических свойств и поэтому проще в последующем использовании, хотя этот метод повышения коррозионной стойкости и связан с дополнительными затратами на дорогостоящие присадки.

Эффективность различных металлов в качестве катодных присадок различна [7]. В кислых средах основным катодно-поляризующим процессом является выделение водорода, поэтому, как правило, катодная эффективность компонента тем выше, чем ниже перенапряжение выделения водорода. Этому условию более всего удовлетворяют родий, рений, рутений, платина, палладий, т.е. главным образом благородные (электрохимически положительные) металлы.

Хорошие перспективы применения катодного модифицирования именно для титана и его сплавов связаны с тем, что самопассивируемость титана обычно достигается при меньшем проценте легирования его благородными компонентами. Катодные добавки палладия или платины дают значительный эффект при введении в количестве нескольких десятых долей процента.

Как показали исследования [35], катодное модифицирование может повысить кислотостойкость не только чистого титана, но и ряда его более прочных сплавов. Во всех случаях катодное модифицирование присадками 0,15 % Pd значительно повышает коррозионную стойкость сплавов в растворах хлоридов при обычной и повышенной температурах.

В работе [7] также установлено, что катодное легирование небольшими добавками Pd значительно повышает коррозионную стойкость сплавов Ti-4Al-4V, Ti-

6Al-4V и Ti-9Al-3V в растворах 20 %-ной соляной кислоты с небольшими добавками азотной кислоты. Было проведено также сравнительное исследование титановых сплавов, легированных рутением и палладием, в растворах соляной и серной кислоты при температурах 25–100°C. Установлено, что рутений, введенный в титан (от 0,05 до 2,00 масс. %), также значительно повышает коррозионную стойкость сплавов [7, 46].

В растворах серной кислоты поведение сплавов Ti-Ru и Ti-Pd практически идентично. В растворах 5- и 10 %-ной соляной кислоты сплавы Ti-Ru были несколько более устойчивы. Также при наличии палладия наблюдалось снижение наводороживания титана. Рутений в этом отношении действовал даже более эффективно, чем палладий [46].

Анализ экономических показателей и доступности металлов платиновой группы представлен в таблице 2.6 [49–52]. На основании полученных данных следует отметить, что из представленной линейки элементов платиновой группы рутений не самый эффективный катодный модификатор, но этот элемент наиболее дешевый и в то же время достаточно доступный.

Таблица 2.6 – Сопоставление характеристик эффективности и доступности элементов платиновой группы [49–52]

Элемент	Объем добычи в мире, (т/год)	Эффективность катодного легирования от 1 до 5, (1 – самая низкая, 5 – самая высокая)	Стоимость, \$/г	Доступность (добыча в РФ), т/год
Платина (Pt)	183	3	28,3	26
Палладий (Pd)	200	2	56,8	120
Рутений (Ru)	30	1	8	1
Рений (Re)	5	4	90	0,2
Родий (Rh)	7	5	174	0,5

В данной работе, в качестве катодного модификатора был выбран рутений, как наиболее дешевый и доступный из металлов платиновой группы, а также как металл, хорошо повышающий коррозионную стойкость в агрессивных средах эксплуатации при повышенных температурах в аэрируемых растворах.

Для повышения коррозионной стойкости исследуемых морских сплавов был выбран классический метод легирования микродобавками катодно-модифицирующих элементов.

Морские титановые сплавы широко распространены в промышленности и хорошо себя зарекомендовали в отечественном производстве, однако сплавов, катодно-модифицированных рутением, пока не производится.

Таким образом, выполненный анализ продемонстрировал, что для решения поставленных задач наиболее целесообразно в качестве опытных выбрать следующие композиции модифицированных титановых сплавов:

1) для теплопрочных сплавов:

- на базе композиции Ti-Al-Zr с рутением 0,05 и 0,15 %;
- на базе композиции Ti-Al-Zr с палладием 0,05 и 0,15 %;

2) для морских сплавов:

- на базе композиции Ti-Al-V с содержанием рутения 0,05 и 0,1 %;
- на базе композиции Ti-Al-V-Mo с содержанием рутения 0,15%;
- на базе композиции Ti-Al-Mo-Nb с содержанием рутения 0,15 %.

Данное количество рутения и палладия при микролегировании титановых сплавов выбрано на основе анализа имеющихся литературных данных и связано с высокой катодно-модифицирующей способностью металлов платиновой группы даже в небольших количествах, а также необходимостью сохранения без изменения структуры, механических свойств и технологии изготовления базовых составов.

2.3. Особенности технологии выплавки опытных составов исследуемых титановых сплавов с микролегированием элементами платиновой группы и изготовление полуфабрикатов из них

Для выплавки экспериментальных модифицированных элементами платиновой группы слитков из сплавов систем легирования Ti-Al-Zr и Ti-Al-Mo-V использовали стандартные для данных сплавов шихтовые материалы и еще рутений или палладий в виде порошка.

Технология выплавки слитков включала подготовку шихтовых материалов: сушку губчатого титана по режиму – температура (180÷190)°С, выдержка в течение (3÷4) часов, охлаждение с печью до комнатной температуры; измельчение алюминия, циркония и лигатур на стружку размерами (толщина × ширина) не более (0,5÷1) × (10÷12) мм, измельчение лигатуры АМТ-1 и хрома дроблением.

Навеска легирующих элементов с массой шихты на один прессуемый электрод составляла 8 кг.

Порошок рутения являлся долегирующим элементом. Расходуемые электроды составлялись из пластин, между которыми в средней части по всей длине сборки помещали легирующие добавки рутения, завернутые в тонкую фольгу из алюминия. Содержание рутения, как легирующего элемента, в сплавах – 0,05–0,15 % вес.

Прессование расходуемых электродов размером $\varnothing 100 \times 450$ мм проводили на гидравлическом прессе при удельных манометрических давлениях (180–220) кг/см² методом непрерывного проходного прессования.

Выплавку слитков проводили методом вакуумно-дуговой плавки с трехкратным переплавом в ФГУП «ВИАМ». Плавку прессованных расходуемых электродов и слитков проводили в вакуумно-дуговых печах ВД7, ALDVARL200 с вакуумом не ниже 1×10^{-3} мм рт. ст. (0,133 Па). Перед плавкой проверяли герметичность печи: натекание в ней за 5 мин не превышало величины 25 л мм рт. ст./с (0,325 Па·л/с). Зазор между электродом/слитком и кристаллизатором при плавке составлял не менее 15 мм.

Первый переплав прессованных слитков на диаметр $\varnothing 100$ мм осуществлялся при силе тока 2000 А и напряжении 28–30 В.

Второй переплав на диаметр $\varnothing 125$ мм осуществляли при тех же параметрах дуги, а третий – на диаметр слитка $\varnothing 150$ мм – при пониженной плотности тока:

- плавка – сила тока: 1500 А, напряжение: 30–32 В;
- выведение усадочной раковины – 1000 А, напряжение 26 В.

Трехкратный переплав используется для получения равномерной, однородной, хорошо переплавленной структуры слитка.

После окончания плавки выплавленный слиток охлаждался в плавильной печи в течение не менее 3,5 часов. Плавку слитков на каждом переплаве вели короной вниз. Выплавленные слитки имели диаметр $\varnothing 150$ мм, длину 250 мм и вес 16 ± 1 кг.

Макроструктура прибыльной части слитка сплава системы Ti-Al-V-Mo с рутением в зоне усадочной раковины представлена столбчатыми кристаллами, в рабочей части слитка плотная мелкозернистая структура с размерами макрозерна не более 5 мм, что говорит о правильно выбранной схеме выплавки слитков [53].

Всего выплавлено 10 опытных слитков из титановых сплавов систем легирования Ti-Al-Zr и Ti-Al-V-Mo с микродобавками рутения.

Проведена обточка и обрезка слитка, во время которой были удалены корона с усадочной раковиной и донная, пористая часть слитка толщиной 20 мм.

Химический состав определяли рентгенофлуоресцентным методом на установке «S4 Explorer» на образцах, вырезанных из слитков. Полученные результаты полностью удовлетворяют по базовому составу ГОСТ 19807-91 [5] и представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Химический состав опытной партии слитков

Сплав системы	Маркировка образца	Содержание элементов, масс.%							
		Al	Zr	V	Mo	Fe	Ru	Pd	Ti
Ti-Al-Zr	1	2,15	2,44	–	–	–	–	–	Остальное
Ti-Al-Zr- Ru	1 РУТ	2,17	2,43	–	–	–	0,15	–	
Ti-Al-Zr- Ru	2 РУТ	2,16	2,40	–	–	–	0,05	–	
Ti-Al-Zr- Pd	1ПАЛ	2,17	2,45	–	–	–	–	0,15	
Ti-Al-Zr- Pd	2ПАЛ	2,14	2,42	–	–	–	–	0,05	
Ti-Al-Zr по ГОСТ 19807-91	–	1,8–2,5	2,0–3,0	–	–	0,25	–	–	
Ti-Al-V	2	3,8	–	1,9	–	–	–	–	
Ti-Al-V-Ru	3 РУТ	4,0	–	2,1	–	–	0,15	–	
Ti-Al-V-Ru	4 РУТ	3,9	–	2,3	–	–	0,05	–	
Ti-Al-V по ГОСТ 19807-91	–	3,5–5,0	–	1,2–2,5	–	–	–	–	
Ti-Al-V-Mo	1	5,4	–	1,1	1,2	0,03	–	–	
Ti-Al-V-Mo- Ru	1	5,76	–	1,01	0,78	–	0,15	–	
	2	5,78	–	1,00	0,74	–	0,14	–	
	3	5,81	–	1,05	0,73	–	0,15	–	
	4	5,79	–	1,01	0,75	–	0,14	–	
Ti-Al-V-Mo по ГОСТ 19807-91	–	4,7–6,3	–	0,5–2,5	0,7–2,0	0,01–0,25	–	–	

С целью разработки технологических режимов изготовления полуфабрикатов из титановых сплавов систем Ti-Al-Zr-Ru и Ti-Al-V-Mo-Ru были определены температуры фазовых превращений методом металлографического анализа.

Определение температур фазового перехода является необходимым условием для выбора технологических режимов изготовления полуфабрикатов. Температура нагрева слитков под первичную деформацию должна быть на $(150\div 200)^\circ\text{C}$ выше температуры перехода в β -область. Это обусловлено тем, что β -фаза с высоко симметричной ОЦК кристаллической решеткой обладает высокой технологической пластичностью, что позволяет осуществить проработку крупной литой структуры и обеспечить получение бездефектной заготовки. Дальнейший деформационный передел заготовок, по мере проработки и измельчения зерна, осуществляется с постепенным снижением температуры до температуры перехода из однофазной β -области в двухфазную $(\alpha+\beta)$ -область [54].

Определение температуры фазовых превращений проводили методом металлографического анализа на закаленных образцах, вырезанных из осаженных литых заготовок (степень деформации 50 %) с шагом по температуре через каждые 20°C . Установлено, что температура полиморфного превращения составляет:

- для сплава системы легирования Ti-Al-Zr – $920\pm 10^\circ\text{C}$;
- для сплава системы легирования Ti-Al-V-Mo – $1040\pm 10^\circ\text{C}$;
- для сплава системы легирования Ti-Al-V – $990\pm 10^\circ\text{C}$.

С учетом установленных температур фазовых превращений были разработаны технологические режимы изготовления прутков и поковок из титановых сплавов систем Ti-Al-Zr, Ti-Al-V и Ti-Al-V-Mo, модифицированных металлами платиновой группы.

Изготовление поковок из сплавов систем легирования Ti-Al-V-Mo и Ti-Al-V, модифицированных металлами платиновой группы, включает следующие технологические режимы и операции:

- нагрев слитков до температуры 1100°C ;
- всесторонняя ковка со сменой оси с одного нагрева и вытяжкой на высоту 230 мм, охлаждение на воздухе до температуры 900°C ;
- нагрев до температуры 980°C ;
- осадка на высоту 110 мм ($\varepsilon = 55\%$);
- ковка на плиту (высота 50 мм), охлаждение на воздухе;
- окончательные размеры поковок 250 x 90 x 50 мм.

Изготовление поковок из сплава системы Ti-Al-Zr, модифицированного металлом платиновой группы, включает следующие технологические режимы и операции:

- нагрев слитков до температуры 1000°C;
- осадка и вытяжка на высоту 230 мм, охлаждение на воздухе до температуры 860°C;
- подогрев 30 минут до температуры 920°C;
- всесторонняя ковка со сменой оси, охлаждение на воздухе;
- нагрев до температуры 860°C
- ковка на плиту (высота 90 мм), охлаждение на воздухе;
- обточка заготовок по торцу до полного удаления дефектов;
- нагрев до температуры 840°C;
- ковка на плиту (высота 50 мм), охлаждение на воздухе;
- окончательные размеры поковок 250 x 90 x 50 мм.

Изготовление прутков из сплава системы Ti-Al-Zr, модифицированного металлами платиновой группы, включает следующие технологические режимы и операции:

- нагрев слитков до температуры 1000°C;
- осадка и вытяжка на высоту 230 мм, охлаждение на воздухе до температуры 860°C;
- подогрев 30 минут до температуры 920°C;
- всесторонняя ковка со сменой оси, охлаждение на воздухе;
- нагрев до температуры 860°C;
- ковка на плиту (высота 90 мм), охлаждение на воздухе;
- обточка заготовок по торцу до полного удаления дефектов;
- нагрев до температуры 840°C;
- обкатка на заготовку под пруток, охлаждение на воздухе;
- окончательные размеры прутков: Ø 60 мм, длина 150 мм (сплав системы Ti-Al-Zr с рутением) и длина 220 мм (сплав системы Ti-Al-Zr).

В соответствии с разработанными режимами были изготовлены опытные партии прутков и поковок.

Термическую обработку (отжиг для снятия остаточных напряжений) прутков и поковок из титановых сплавов систем Ti-Al-Zr-Ru и Ti-Al-V-Mo-Ru проводили в печи электросопротивления на заготовках в необточенном состоянии. Термическую обработку прутков и поковок проводили в соответствии с режимами НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»:

– сплавы систем Ti-Al-V-Ru и Ti-Al-V-Mo-Ru – температура нагрева 870°C, продолжительность выдержки 60 мин и охлаждение на воздухе;

– сплав системы Ti-Al-Zr-Ru – температура нагрева 670°C, продолжительность выдержки 40 мин и охлаждение на воздухе.

После проведения термической обработки заготовки (прутки и поковки) подвергали механической обработке (поковки – обточка по торцу до полного удаления дефектов; прутки – обточка на Ø 60 мм) и маркировали.

Композиции Ti-Al-Zr, Ti-Al-V и Ti-Al-V-Mo (без модифицирования металлами платиновой группы) изготавливались по аналогичным режимам.

Таким образом, в результате проделанной работы были получены качественные, экспериментальные слитки и затем деформированные полуфабрикаты из сплавов систем легирования Ti-Al-Zr, Ti-Al-V, Ti-Al-Mo-V, Ti-Al-Zr-Ru, Ti-Al-V-Ru, Ti-Al-Mo-V-Ru, Ti-Al-Zr-Pd, которые в дальнейшем подверглись исследованиям.

Как упоминалось выше, на АО «ЧМЗ» также изготавливали полуфабрикаты для исследования. Технология изготовления аналогична вышеизложенной, но из выплавленных слитков изготавливали холоднодеформированные трубы, которые будут исследованы в главе 4 данной работы. Выплавка слитков производилась из шихтового материала: титановая губка (марка ТГ-90м), порошок железа, крупка алюминия, фольга алюминия, стружка циркония (Э11ОП). Прессуется расходный электрод ($\approx \text{Ø } 200 \text{ мм}$) и далее в вакуумно-дуговой печи осуществляется трехкратный переплав (слиток с первого переплава $\text{Ø } 280 \text{ мм}$, со второго – $\text{Ø } 320 \text{ мм}$ и с третьего – $\text{Ø } 360 \text{ мм}$). После полной выплавки получили слиток массой 520 кг и $\text{Ø } 360 \text{ мм}$.

Таким образом, для использования в работе были изготовлены по одинаковой технологии титановые полуфабрикаты сплавов Ti-Al-Zr, Ti-Al-V и Ti-Al-Mo-V с элементами платиновой группы и базового состава.

2.4. Технологии нанесения на титановые сплавы защитных коррозионно-стойких покрытий, содержащих элементы платиновой группы

Катодное легирование может производиться разными способами, традиционным легированием в объеме титановых сплавов (раздел 2.3) или модифицированием поверхности титанового сплава. Формировать поверхность титанового сплава можно с помощью гальванического осаждения металла платиновой группы, электроискровой обработки поверхности, электрохимического нанесения покрытия с благородными металлами и др. [55].

Второй способ – модифицирование поверхности – наиболее привлекателен с точки зрения локальности обработки поверхности и удешевления процесса катодного модифицирования. Наиболее технологичными и простыми в исполнении способами нанесения катодно-модифицирующих покрытий следует считать гальванический, химический и шликерный [35, 55].

Гальваническое осаждение металлической фазы (катодного модификатора поверхности)

Гальваническое осаждение новой металлической фазы на обрабатываемой детали (катоде) в первую очередь происходит в местах с наименьшим электрическим сопротивлением в системе электролит – металл [35]. Под гальваническим осаждением в данной работе мы будем понимать микродуговое оксидирование (МДО).

Нанесение защитного рутениевого покрытия с помощью МДО проводилось по стандартной схеме нанесения покрытия методом МДО, но дополнительно в состав электролита вводили металлический порошок рутения, предварительно измельченный в дезинтеграторной установке [56–58].

Обработка осуществляется в два этапа:

Первый этап – получение оксидного покрытия $[\text{TiO}_2 + \text{RuO}_2]$:

– обрабатываемая деталь помещается на токопроводе в автоклав из титанового сплава, автоклав снабжен манометром и запорным клапаном для контроля внутреннего давления;

– электролитом служит $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + ультрамелкодисперсная фракция 100–500 нм RuO_2 ;

- автоклав подвергают нагреву и при давлении более 105 ± 1 атм. покрытие получают с увеличенной пористостью, что и необходимо на первом этапе обработки;
- толщина покрытия – 5–10 мкм.

Второй этап – формирование катодно-модифицированной поверхности [(TiO₂ + RuO₂)+Ru]:

- электролитом служит Ru(SO₄)₂ H₂O + сульфаминовая кислота;
- введение в электролит наноразмерных частиц окисленного порошка рутения размером 20–40 нм, который можно считать оптимальным, так как поры после первого этапа имеют размер 30–45 нм;
- после завершения первого этапа, обрабатываемую деталь помещают в автоклав с электролитом для второго этапа при избыточном давлении 1–2 атм;
- толщина получаемого покрытия – 10–15 мкм.

Проверка эффективности метода гальванического осаждения рутения с помощью МДО не позволила рассматривать его в качестве перспективного, главным образом, из-за низкой адгезии покрытия с поверхностью [46].

Химическое осаждение металлической фазы катодного модификатора на поверхность

Известно, что рутений можно осадить химическим путем из раствора с активным восстановителем [35, 59]. Растворы-восстановители выбраны на основе боргидрида натрия [60].

Нанесение защитного рутениевого покрытия с помощью высаживания металлического рутения химическим способом проводили в несколько этапов.

В начале была проведена предварительная обработка поверхности образцов титанового сплава, которая заключалась в обезжиривании в растворе двууглекислого натрия в ультразвуковой ванне в течение 15 минут с дальнейшей промывкой в воде. Далее проводили травление в растворе фтористоводородной кислоты (2 %) в течение 10 минут, и затем промывали водой и хранили до момента проведения осаждения рутения на поверхности титана.

Рутениевое покрытие пробовали осаждать из двух разных предварительно приготовленных растворов следующего состава:

- 1 Хлоридный раствор рутения, куда входили хлорид рутения (в пересчете на металл) – 1,4–1,6 г/л, гидроксилламин солянокислый – 14–16 г/л и боргидрид натрия – 2–4 г/л.
- 2 Сульфатный раствор рутения, куда входили сульфат рутения (в пересчете на металл) – 0,5–0,7 г/л, гидроксилламин сернокислый – 13–15 г/л и боргидрид натрия – 2–4 г/л.

По окончании процесса рутенирования поверхность образцов промывали водой и сушили при температуре 100°C [60]. Получали два образца с рутениевым покрытием.

Формируются покрытия толщиной 40–70 нм равномерно по всей поверхности [46].

Проверка эффективности химического осаждения рутения также не позволила рассматривать его в качестве перспективного метода из-за низкой адгезии с поверхностью [46].

Шликерное осаждение металлической фазы катодного модификатора поверхности

Защитное покрытие ($\text{TiO}_2 - \text{RuO}_2$) наносили на поверхность титановых образцов шликерным методом. Состав водного раствора термически неустойчивой соли, наносимой на поверхность образцов для формирования покрытий, содержал: рутений гидроксихлорид ($\text{Ru} \sim 18\%$), титан треххлористый и четыреххлористый ($\text{Ti} \sim 15\%$), гексахлоридиновую кислоту ($\text{Ir} \geq 13\%$), изопропиловый спирт и остальное – соляная кислота. Термическую обработку после нанесения покрытия, выполняли при $(460 \pm 10)^\circ\text{C}$, время прокаливания каждого слоя 20–30 минут. Рекомендуется завершающая прокаливание при $(460 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение до 40 минут [61, 62]. Толщина слоя покрытия составляла 10 мкм.

За одну покраску наносилось не менее 0,4 г и не более 1,3 г рутения на один квадратный метр рабочей поверхности образца.

Требования по подготовке поверхности:

1. До нанесения раствора образцы из титана подвергаются обезжириванию в растворе, содержащем едкий натрий (5÷10) г/л, тринатрийфосфат (30÷40) г/л, углекислый натрий (25÷30) г/л, температура (70÷80)°C. В случае необходимости

допускается добавление поверхностно-активных веществ и эмульгаторов.

2. Дробеметная обработка осуществляется стальной дробью колотой (ДК 0,5–0,8), стальной литой (ДСЛ 0,5–0,8) в отношении 3:1 по массе.

3. Травление осуществляется в растворе серной кислоты (57÷58) % при температуре (80÷90)°С или в растворе соляной кислоты 25 % при температуре (80÷100)°С. Время травления составляет 10–20 минут, но может быть увеличено при высокой степени окисления титановой основы.

Допускается предел шероховатости после обработки основы дробью и травления (5÷30) мкм.

4. После обезжиривания и травления поверхность титана тщательно освобождается от растворов промывкой водой. При наличии остаточных жировых пленок рабочая поверхность образцов дополнительно обрабатывается этиловым спиртом, расход 10 см³ на 1 м² поверхности образца.

5. После нанесения формируется покрытие толщиной (10÷20) мкм равномерное по всей поверхности, которое имеет хорошую адгезию с образцом [63].

Таким образом, рассмотренные выше способы модифицирования поверхности рутением титановых сплавов являются эффективными и технически возможными для повышения коррозионной стойкости титановых сплавов в локальных районах. В работе в дальнейшем будут исследованы модельные образцы титановых сплавов с покрытиями, содержащими рутений.

Выводы по главе 2

1. Рассмотрение титановых сплавов, используемых в кораблестроении и атомной энергетике, показало, что для определенных условий эксплуатации повышение коррозионной стойкости целесообразно для сплавов композиций Ti-Al-Zr, Ti-Al-V, Ti-Al-V-Mo, Ti-Al-Mo-Nb.

2. Анализ эффективности элементов платиновой группы, повышающих коррозионную стойкость титановых сплавов, по комплексу показателей (собственно повышение коррозионной стойкости, стоимости, доступности в РФ и др.) продемонстрировал, что наиболее рациональным для микролегирования является использование рутения, также возможно применение палладия.

3. На базе существующих технологий вакуумно-дуговой плавки осуществлено изготовление опытных слитков с трехкратным переплавом сплавов Ti-Al-Zr, Ti-Al-V, Ti-Al-V-Mo с микролегированием рутением и палладием, определены температура полиморфного превращения ($T_{\text{пн}}$) и по соответствующей технологии изготовлены опытные поковки и прутки.

4. Рассмотренные технологии нанесения на титановые сплавы защитных покрытий, содержащих элементы платиновой группы, показали, что наиболее эффективным и технологически реализуемым является шликерный метод модифицирования поверхности, обеспечивающий необходимое качество и адгезию покрытия.

ГЛАВА 3. Исследование коррозионной стойкости титановых сплавов, микролегированных элементами платиновой группы

3.1 Экспериментальное исследование сопротивления щелевой коррозии и питтингообразования титановых сплавов разных классов в исходном состоянии и после микролегирования элементами платиновой группы

Одной из важных эксплуатационных проблем трубных систем судового и теплообменного оборудования является питтинговая и щелевая коррозии, возникающие при температуре и агрессивных условиях воздействия среды. Для решения поставленных в работе задач по изучению коррозионной стойкости исследуемых сплавов в условиях щелевой и питтинговой коррозии необходимы разработка и модернизация соответствующих методик испытаний.

3.1.1 Разработка методики испытания титановых сплавов на щелевую и питтинговую коррозию

3.1.1.1 Процессы, контролирующие питтингообразование в титановых сплавах и существующие критерии оценки

Питтинговая коррозия – это электрохимический процесс, один из наиболее опасных и распространенных видов локального коррозионного разрушения пассивирующихся металлов. Отдельные ограниченные участки металла растворяются с высокой скоростью, в то время как вся остальная поверхность может оставаться в пассивном состоянии и практически не подвергаться коррозии. Такой вид коррозии возникает только в пассивирующих растворах, в которых имеются одновременно и окислительные, и активирующие анионы [64].

Основное условие образования питтинга – некоторое смещение электрохимического потенциала в положительную сторону за счет окислителя (или анодной поляризации) при одновременном присутствии активирующих ионов в растворе. Таким образом, питтинг является анодом и разрушается с высокой

скоростью за счет контакта с большой поверхностью, находящейся в пассивном состоянии и являющейся почти неполяризуемым катодом [65].

Склонность сплавов к возникновению питтинга обычно определяется по потенциалам питтингообразования ($E_{\text{ПО}}$), полученным при анодной поляризации образцов потенциостатическим или гальваностатическим методами. Установлено, что в концентрированных растворах галогенидов сплавы титана могут подвергаться питтинговой коррозии в двух различных областях потенциалов:

- при анодной поляризации, когда $E > E_{\text{ПО}}$;
- в случае отсутствия внешней поляризации в условиях саморастворения при потенциале коррозии ($E = E_{\text{кор}}$).

Между этими областями потенциалов питтинговой коррозии может быть интервал до 2–3 В, где сохраняется устойчивое пассивное состояние.

Из известных критериев питтинговой коррозии, определяемых электрохимическими методами [64, 66], в разрабатываемой методике используются три:

- потенциал питтинговой коррозии $E_{\text{ПК}}$, определяется гальванически и соответствует зарождению питтинга, который происходит в местах дефектов пассивной пленки (царапины, разрывы) или ее слабых местах (если имеет место неоднородность сплава). Ионы-активаторы вытесняют адсорбированный на поверхности кислород или при взаимодействии разрушают оксидную защитную пленку.

- потенциал питтингообразования $E_{\text{ПО}}$ определяется потенциодинамическим методом и является условием роста питтинга, который происходит по электрохимическому механизму, вследствие интенсивного растворения пассивной оксидной пленки. Из-за активного растворения пленки происходит усиление анодного процесса в самом питтинге (активационный рост питтинга). Со временем, когда питтинг будет увеличиваться в размере, активационный рост замедляется, начинается диффузионный режим роста питтинга.

- потенциал репассивации питтингов $E_{\text{РП}}$ определяется также потенциодинамическим методом и характеризуется условиями, при которых рост питтинга прекращается. Основной причиной репассивации можно считать сдвиг потенциала поверхности в отрицательную сторону, т.е. сторону пассивации. Но

питтинг с диффузионным режимом роста (постепенно, стабильно растущий питтинг) не может перейти в стадию репассивации.

Наиболее известным в практическом отношении критерием является E_{RP} [64]. Указанная характеристика определяется путем построения прямого и обратного хода поляризационной кривой ($I=f(E)$). Существует прямая зависимость между величиной $\Delta E = E_{ПО} - E_{RP}$ и склонностью сплавов титана к питтинговой коррозии [64]. Величина E_{RP} практически не зависит от состояния поверхности металла, в то время как при определении $E_{ПО}$ необходимо учитывать состояние поверхности.

При анодной поляризации в области питтинговой коррозии или при положительном потенциале среды в присутствии активных ионов отдельные питтинги растут во времени, при этом общая поверхность питтингов изменяется, что затрудняет, а часто делает невозможным прямое определение скорости процесса.

Как показал анализ существующих данных [64], устойчивость сплавов титана к питтинговой коррозии определяется малой областью активного растворения ($E_{КОР}$) и высоким потенциалом питтингообразования ($E_{ПО}$), которые практически не наблюдаются в хлоридсодержащих растворах, даже в присутствии сильных окислителей.

Склонность к питтинговой коррозии определяется природой сплавов, температурой (с повышением температуры растет количество питтингов), состоянием поверхности (хорошо отполированная поверхность более стойкая, чем шероховатая), рН среды (чаще возникают питтинги в кислых средах), примесями в среде (наличием ионов-активаторов).

Защита сплавов от питтинговой коррозии осуществляется следующими методами [64, 66]:

- электрохимическая катодная и анодная защита (иногда вместе с ингибиторами);
- подбор специальных материалов, которые не подвергаются питтинговой коррозии, также повышению стойкости способствует введение в состав сплава хрома, молибдена, кремния и др. стойких металлов;
- ингибирование замкнутых систем (применение нитратов, щелочей, хроматов, сульфатов).

3.1.1.2 Существующие и используемые в работе методики оценки склонности титановых сплавов к питтингообразованию

В инженерной практике используется несколько стандартов по оценке склонности к питтинговой коррозии материалов.

Стандарт для определения и оценки питтинговой коррозии – ASTM G46-2018 [67] охватывает выбор процедур, которые могут использоваться в идентификации и экспертизе питтингов и в оценке питтинговой коррозии для определения степени ее влияния на материал. В данном стандарте используют плоские образцы с отверстием в центре и толщиной 3–5 мм, которые собирают в сборки. После испытания определяют глубину и плотность питтинга, а также изменение массы. Но следует отметить, что в этом стандарте не учитываются характеристики и особенности испытываемого материала.

Отечественный стандарт на проведение ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии ГОСТ 9.912-89 [68] предназначен для испытаний нержавеющей сталей, железо-никелевых сплавов в водных растворах с ионами хлора при комнатной температуре. По данному стандарту испытывают плоские прямоугольные образцы размерами 20 на 30 мм и толщиной от 0,8 до 5 мм с отверстием для фиксации диаметром 3 мм. После испытаний определяют изменение массы, среднюю скорость питтинговой коррозии, максимальную глубину питтинга, питтингостойкость и потенциал.

Существует ряд работ [66, 69], в которых наиболее четко представлена общая физическая картина развития питтингов, а именно зарождение, рост и взаимодействие. Представлены математические модели расчета зарождения питтинга, модель описания закономерностей роста питтинга и плотности тока растворения. Представлено определение следующих характеристик питтингов: вероятности появления и отсутствия на поверхности, вероятности репассивации, глубины, вероятности достижения заданной глубины, скорости иницирования.

При разработке методики испытаний на питтинговую коррозию был учтен существующий опыт из литературных данных, который адаптирован для титановых сплавов. Подготовку образцов для испытаний проводили согласно ГОСТ Р 9.905-2007 [70].

Описание методики оценки сопротивления питтинговой коррозии титановых сплавов.

Для испытаний на питтинг применяли плоские прямоугольные образцы размером 10×10 мм и толщиной 3,0 мм с приваренным контактной сваркой токоподводом длиной 200 мм (Рисунок 3.1).

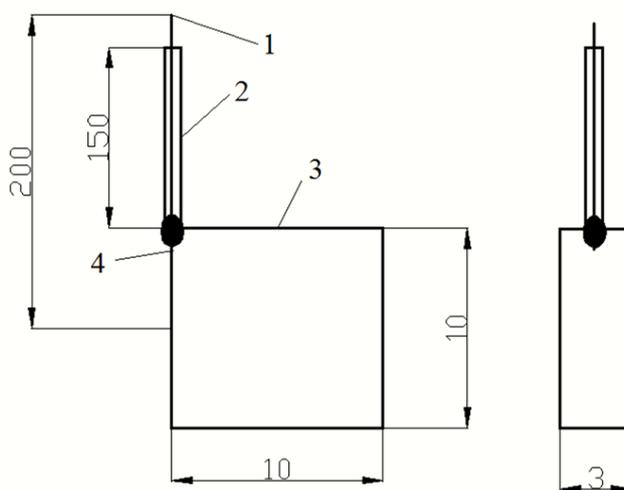


Рисунок 3.1 – Схема образца для испытаний на питтинговую коррозию: 1 – токоподвод из титанового сплава; 2 – фторопластовый изолятор; 3 – испытываемый образец из титанового сплава; 4 – место контактной сварки

От каждой плавки (партии) материала или вида его обработки отбирают и испытывают параллельно не менее пяти образцов. Поверхность образцов шлифуют до придания поверхности гладкого блестящего вида, шероховатость $R_a = 0,4$. После шлифовки образцы промывают и обезжиривают.

Испытательный раствор должен максимально соответствовать предельным или форс-мажорным эксплуатационным условиям. Для изделий морской техники в качестве испытательной среды должен применяться 3,5 %-ный водный раствор хлористого натрия по ГОСТ 4233-77 [71], являющийся в коррозионном отношении близким аналогом морской воды средней солености. Но для снижения базы испытаний и увеличения агрессивности среды на питтинговую коррозию используется либо 20 %-ный раствор NaCl, либо более агрессивный раствор 20 % NaCl+0,5% KMnO₄.

Испытания проводятся в стеклянных сосудах, термостатированных при температуре раствора $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$. Объем раствора – не менее 100 см^3 на 1 см^2 площади поверхности образцов в соответствии с со схемой, представленной на рисунке 3.2.

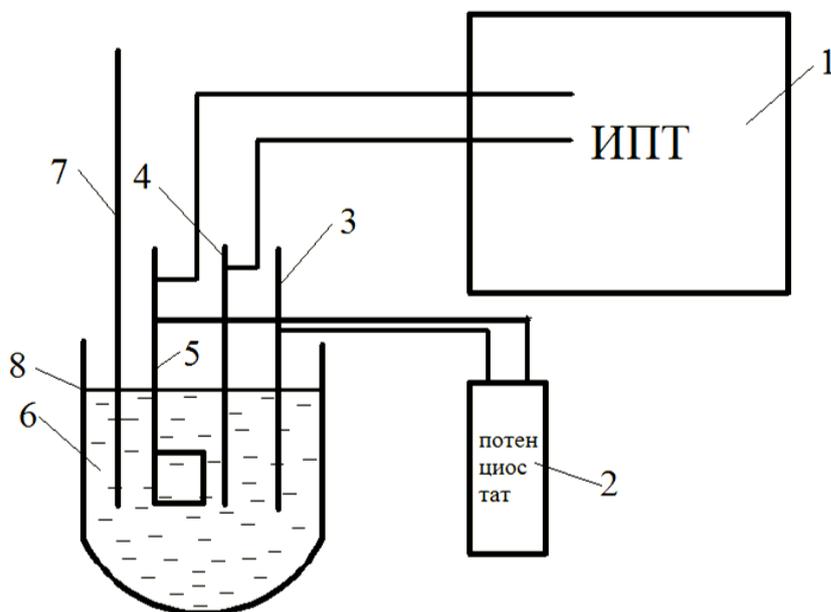


Рисунок 3.2 – Схема испытания титановых образцов на питтинговую коррозию: 1 – источник постоянного тока; 2 – измеритель разности потенциалов; 3 – электрод сравнения; 4 – вспомогательный (платиновый) электрод; 5 – испытываемый образец; 6 – стеклянная ячейка с испытательным раствором; 7 – термометр; 8 – пенопластовая крышка с отверстиями

Образцы, термометр и электроды вставляются в пенопластовую крышку с отверстиями, которая закрывает стеклянную ячейку с испытательным раствором так, чтобы верхняя и нижняя кромки образцов, термометра и электродов отстояли не менее чем на 20 мм соответственно от уровня раствора и дна испытательного сосуда. Расстояние между соседними образцами, термометром и электродами должно быть не менее 5 мм. В одной ячейке испытывают образцы только одного титанового сплава (одного вида обработки). Не допускается испытывать в одном сосуде различные титановые сплавы (различных видов обработки). Источник постоянного тока обеспечивает непрерывную поляризацию при измерении. Испытуемый образец подключают к источнику постоянного тока и к измерителю разности потенциалов между образцом и электродом сравнения. Начинают варьировать уровень постоянного тока от 0 до 100 мА с шагом 5 мА, фиксируя разность потенциалов прямого хода, затем осуществляют снижение уровня тока от 100 до 0 мА с шагом

5 мА, фиксируя разность потенциалов обратного хода. Изменение уровня тока осуществляется после того, как разность потенциалов приняла установившееся значение ($\pm 0,1$ мВ) в течение 1 мин. Вспомогательный электрод имеет площадь рабочей поверхности не менее 2 см^2 и изготовлен из платиновой проволоки. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Хлорсеребряный электрод насыщен хлоридом калия (KCl) и имеет потенциал $E = + 200$ мВ по стандартному водородному электроду. Продолжительность испытания составляет от 3 до 4 ч. После испытания образцы промывают и высушивают фильтровальной бумагой или теплым воздухом. Во время проведенного испытания фиксируют значения тока, разности потенциалов и время. По полученным данным строят зависимости изменения тока от разности потенциала и разности потенциала от времени испытания.

Оценить качественно склонность сплава к питтинговой коррозии можно по зависимостям тока от разности потенциалов, пример такой зависимости представлен на рисунке 3.3.

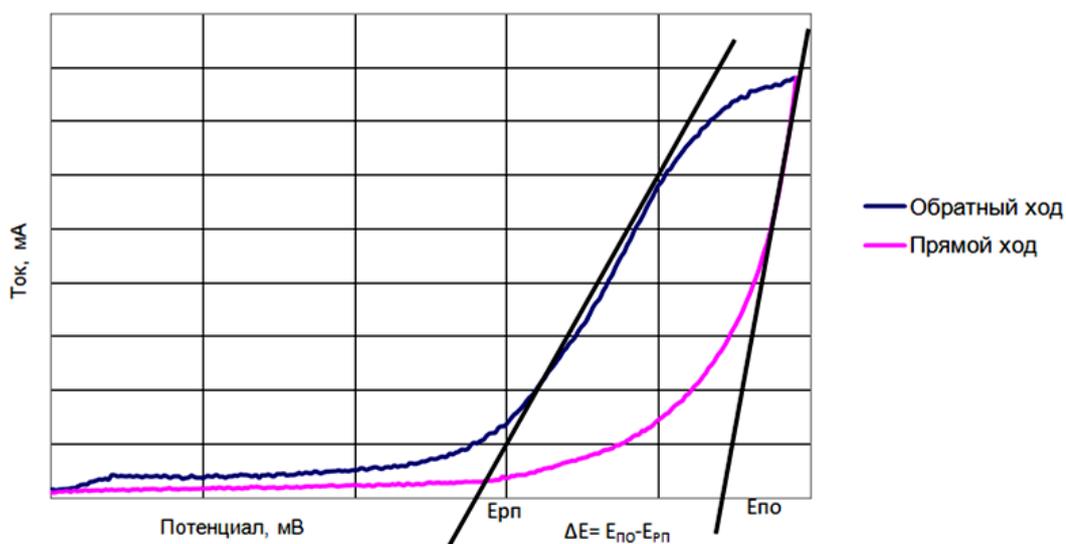


Рисунок 3.3 – График зависимости тока от разности потенциалов

Увеличение анодной поляризации сопровождается переходом из области малой зависимости тока от разности потенциала в область с резким увеличением анодного тока. Изменение характера зависимости тока позволяет определить потенциал питтингообразования ($E_{п0}$) по пересечению прямой, описывающей восходящую ветвь кривой с горизонтальной осью. Обратный ход анодной поляризации сопровождается уменьшением тока, экстраполяция ниспадающей ветви кривой на горизонтальную ось

позволяет определить потенциал репассивации (E_{rp}), при котором питтинг прекращает активный рост. Величина разницы электрохимических потенциалов при прямом и обратном ходе испытания и определяет склонность сплава к питтинговой коррозии. Чем меньше разница потенциалов между потенциалом питтингообразования прямого и потенциалом репассивации обратного хода, тем сплав более стоек к питтинговой коррозии.

Визуальное исследование поверхности сплава после коррозионного воздействия среды, проводится при обычном освещении с использованием или без использования оптического увеличителя, лупы или микроскопа с увеличением от 3 до 5 раз для определения характера коррозии и видимого расположения питтингов. Рекомендуется выполнение фотографии поверхности до удаления продуктов коррозии с помощью микроскопа. Если образцы металла подверглись сильному разрушению в ходе испытания, то продукты коррозии должны быть собраны для последующего анализа (химический, структурный и др.) с целью установления причин коррозии. При этом необходимо следовать рекомендуемому способу по удалению частиц коррозионных продуктов и их сохранению для дальнейшей идентификации по ГОСТ 9.908-85 [72]. Для того чтобы максимально полно выявить повреждение необходимо удалить продукты коррозии, используя моющие средства и/или растворы, которые не должны быть агрессивны по отношению к основному металлу. Формы обнаруженных питтингов в предлагаемой методике описывают в соответствии с типовыми повреждениями по ASTM G46-2018 [67] и показанными на рисунке 3.4.

Обследование очищенной поверхности металла следует проводить для определения приблизительного размера и распространения питтингов. Необходимо определить размер, форму и плотность питтингов. Для точного определения формы необходимо измерить поперечное сечение питтинга, чтобы определить истинную форму и глубину.

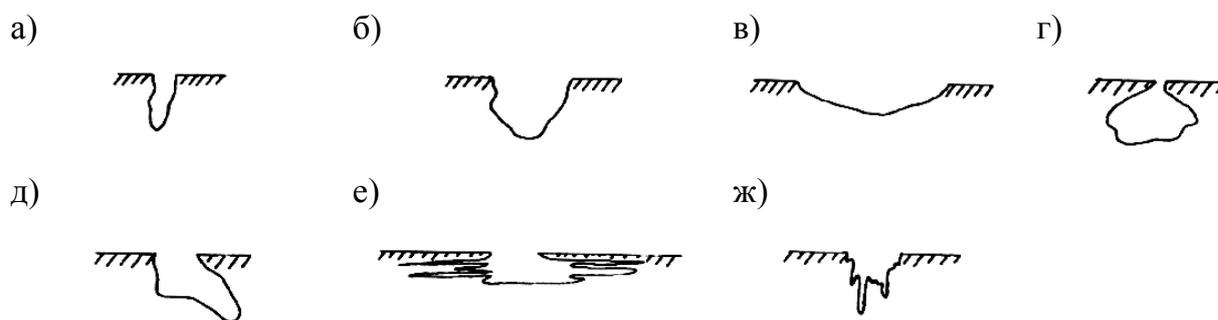


Рисунок 3.4 – Типичные формы питтинговых разрушений, приведенные в ASTM G46-2018 [67]

Плотность питтинга обычно устанавливается визуально с использованием микроскопа. Для установления взаимосвязи между питтингом и макро и/или микроструктурой проводят металлографические исследования, что позволяет установить не только взаимосвязь между питтингом и микро и/или макроструктурой, но также классифицировать обнаруженное нарушение поверхности с учетом других видов коррозии (межкристаллитной коррозии, коррозионного растрескивания, избирательного растворения и др.).

Глубина питтинга измеряется на плоской, отполированной поверхности с использованием микроскопа с регулируемым фокусным расстоянием. Метод высокоточный, однако требует специальных критериев при выборе объекта из массива, а также эффективного способа очистки питтинга перед его измерением.

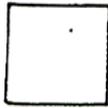
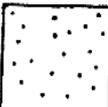
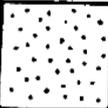
Другим способом определения глубины является механический способ, заключающийся в последовательном контролируемом удалении металла с питтингом до момента, пока на обрабатываемой поверхности не останется его следов. По результатам измерения толщины до и после удаления слоя металла с питтингом можно судить о максимальной глубине дефекта. Точность метода понижается в случае работы с пластичными сплавами, когда вполне реальна опасность «замазывания» следов питтинга в процессе механического удаления металла режущим инструментом. Данный метод используется для выявления плотности питтингов разной глубины. Для этого необходимо определить плотность / количество питтинга титанового сплава.

Существует несколько способов, с помощью которых питтингообразование может быть описано. В предлагаемой методике за основу использован подход, изложенный в ASTM G46-2018 [67].

Классификация питтинга осуществляется по нескольким параметрам: А – плотности (концентрации) на единицу площади, В – площади видимой части и С – глубины, с использованием стандартной (эталонной) таблицы (таблица 3.1).

Регистрация повреждения металла от питтинговой коррозии может иметь вид, в качестве примера: А – 3, В – 2, С – 3, что означает плотность 5×10^4 питтингов/м², площадь поверхности питтинга – 2,0 мм², глубина - 1,6 мм.

Таблица 3.1 – Стандартная таблица классификации питтингов по некоторым параметрам [67]

№ п/п	А плотность на единицу площади	В площадь видимой части	С глубина
1	 $2,5 \cdot 10^3/\text{м}^2$	 0,5 мм ²	 0,4 мм
2	 $1 \cdot 10^4/\text{м}^2$	 2,0 мм ²	 0,8 мм
3	 $5 \cdot 10^4/\text{м}^2$	 8,0 мм ²	 1,6 мм
4	 $1 \cdot 10^5/\text{м}^2$	 12,5 мм ²	 3,2 мм
5	 $5 \cdot 10^5/\text{м}^2$	 24,5 мм ²	 6,4 мм

Будут ли питтинги образовываться на поверхности конкретного сплава, зависит от многих внутренних и внешних факторов, главными из которых являются химический состав, структурные особенности, состояние поверхности, агрессивность раствора, температура, время экспозиции, наличие растягивающих напряжений и др.

Вероятность питтингообразования (P), после того как некоторое количество образцов было подвергнуто воздействию в определенных коррозионных условиях, может быть вычислена по формуле:

$$P = \frac{N_p}{N} \times 100, \quad (3.1)$$

где N_p – количество образцов, пораженных питтингом; N – общее количество испытанных образцов.

Отношения между глубиной и площадью или временем возникновения могут существенно различаться в зависимости от среды, условий испытаний, марки сплава, термической обработки и других переменных.

3.1.1.3 Процессы, происходящие при щелевой коррозии, и критерии определения склонности титановых сплавов к ней

Щелевая коррозия – это усиленное разрушение в зазорах, щелях, трещинах, в условиях близости расположения двух поверхностей (то есть в местах возникновения застоя коррозионной среды). Является одним из видов электрохимической местной коррозии. Чаще всего щелевая коррозия наблюдается в местах, где прокладочные материалы неплотно прилегают к поверхности основного металла.

Особенностью протекания щелевой коррозии является наличие малого количества окислителя, либо его полное отсутствие, так как в узких зазорах подход окисляющего элемента к стенкам затруднен. Со временем в щели скапливаются продукты коррозии, которые могут изменять значение pH электролита внутри зазора и оказывать влияние на протекание анодного и катодного процессов. Повышение pH электролита способствует разрушению защитных пленок, которые образуются внутри щели. Щели и зазоры на основной поверхности металла являются макропарами, так как металл снаружи щели является катодом, а внутри – анодом.

Основной фактор, способствующий щелевой коррозии, – это повышение температуры среды.

Процесс щелевой коррозии проходит с кислородной депольризацией, но в некоторых случаях может проходить с водородной. При этом увеличивается ток коррозии.

Наиболее чувствительны к щелевой коррозии пассивирующиеся металлы и сплавы, в том числе титановые сплавы. В результате плохого доступа кислорода в

щель, подкисления электролита, затруднений в протекании катодного процесса существует вероятность перехода металла из пассивного состояния в активное.

Основные способы защиты от щелевой коррозии: уплотнение щелей и зазоров; использование материалов, не склонных к данному виду коррозии; ингибирование окружающей среды; рациональное конструирование; электрохимическая защита [64].

Таким образом, локальное нарушение поверхности титана и его сплавов может также иметь место и происходить весьма интенсивно в некоторых средах при наличии щелевого зазора.

Природа многостадийных электрохимических процессов щелевой и питтинговой коррозии одинакова, поэтому при разработке методики и критериев оценки результатов испытаний на щелевую коррозию применяют визуальный осмотр, сравнительный анализ образцов после испытаний, определяют изменение массы, плотности и глубины поражений.

3.1.1.4 Разработка методики оценки склонности титановых сплавов к щелевой коррозии

Как таковых стандартов испытаний на щелевую коррозию титановых сплавов нет, но имеются литературные данные [20], где частично представлены способы испытаний и методы оценки характеристик.

С учетом существующих подходов была разработана методика для испытаний на щелевую коррозию. Образцами являются пластины квадратной или восьмиугольной формы толщиной порядка (1,0÷5,0) мм исследуемого сплава с отверстием в центральной части, рисунок 3.5 (б), которые собираются в сборку, рисунок 3.5 (а). Поверхность единичных образцов шлифуется для удаления газонасыщенного слоя и создания воспроизводимых условий, шероховатость $R_a = 0,4$ (если нет каких-либо специальных требований). Поверхности образцов – пластин и прокладок (контртел) обезжириваются, а прокладки дополнительно подвергаются дегазации при температуре от 150°C до 200°C.

Для более рационального использования внутреннего объема испытательного оборудования (автоклава по ГОСТ 14249-89 [73]) испытываются не единичные

образцы, а «многощелевая сборка» в специальном приспособлении. Рекомендуемые размеры и форма приспособления показаны на рисунке 3.5 (а).

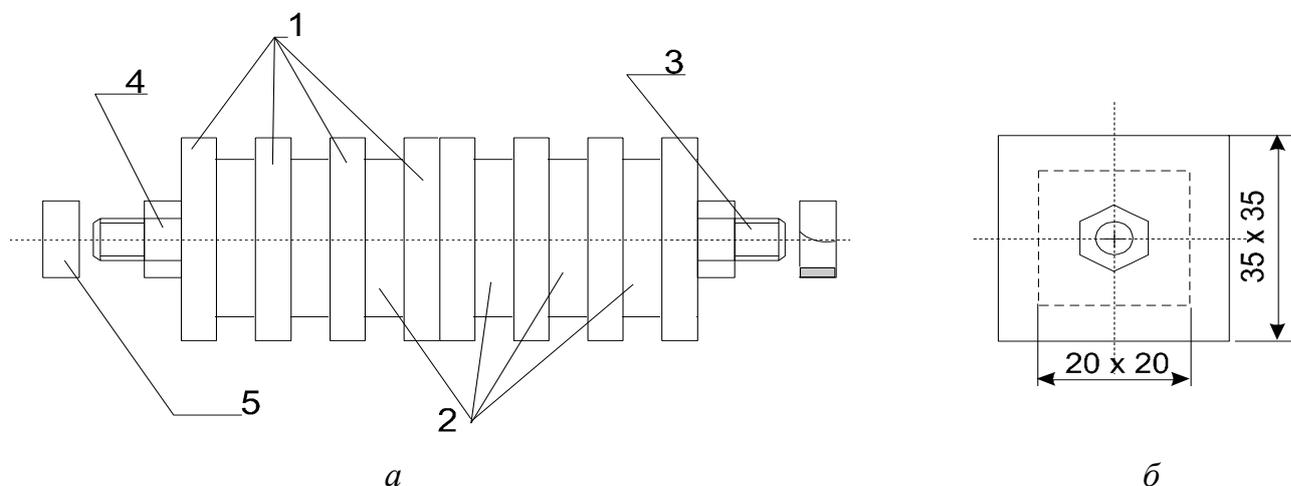


Рисунок 3.5 – Схема сборки титановых образцов для автоклавных испытаний на щелевую коррозию: 1 – образец из листового металла (1÷5)х35х35мм; 2 – контртело из тефлона; 3 – шпилька М8 х 70 мм (титан); 4 – гайка М8 (титан); 5 – предохранительная электроизоляционная втулка

Количество параллельных щелевых образцов (Ti – Ti или Ti – тефлоновая прокладка) может меняться от 2 до 10 и более штук в зависимости от толщины используемых пластин-образцов и длины стягивающей шпильки.

Испытательный раствор для проведения исследований на щелевую коррозию должен максимально соответствовать предельным или форс-мажорным эксплуатационным условиям. Для изделий морской техники в качестве испытательной среды должен применяться 3,5 %-ный водный раствор хлористого натрия по ГОСТ 4233-77 [71], являющийся в коррозионном отношении близким аналогом морской воды средней солености. Но для снижения базы испытаний и увеличения агрессивности среды при испытаниях на щелевую коррозию применяется 20 % NaCl с рН от 2 до 4. Требуемое значение рН достигается введением соляной кислоты.

Испытания на щелевую коррозию проводятся в специальном автоклавном оборудовании, методика автоклавных испытаний была разработана совместно с к.т.н. Щербининым В.Ф. Схема автоклава для испытаний представлена на рисунке 3.6.

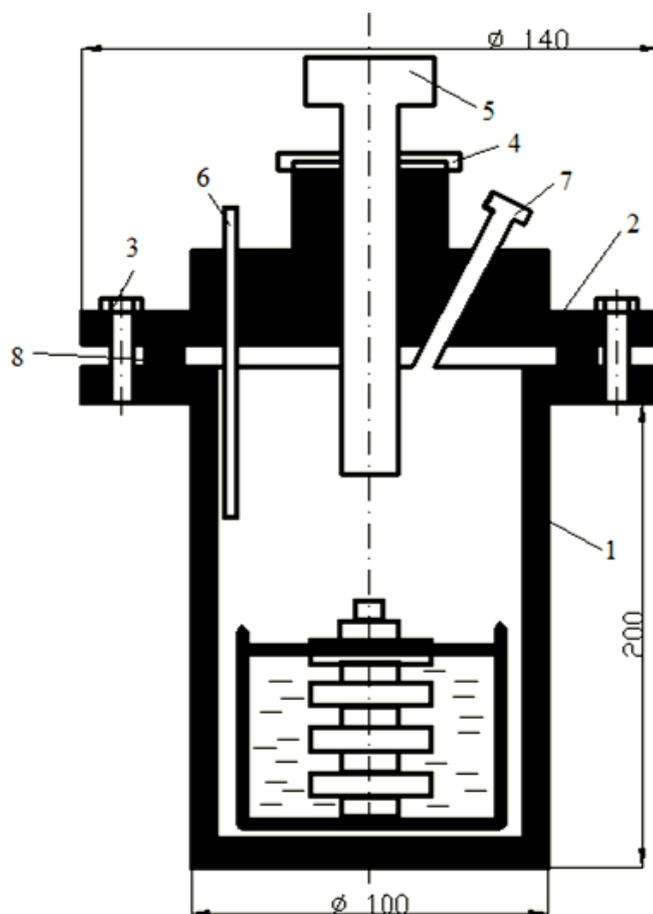


Рисунок 3.6 – Схема автоклава: 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – болты (8 шт.); 4 – узел уплотнения (фторопласт); 5 – манометр; 6 – термомпара; 7 – штуцер для подсоединения клапанов для сброса избыточного давления; 8 – уплотнения (фторопласт)

Все образцы, помещенные в автоклав, должны быть покрыты электролитом. Уровень раствора в автоклаве, содержащем образцы, не должен быть более 2/3 полного объема. Корпус и крышка автоклава изготовлены из технически чистого титана. Автоклав также снабжен манометром для непрерывного контроля внутреннего давления среды в соответствии с ГОСТ 2405-88 [74], а также предохранительным клапаном для сброса избыточного давления и термомпарами для определения температуры во время испытания в соответствии с ГОСТ Р 8. 585-2005 [75].

Полностью подготовленный автоклав с образцами помещают в печь, где поддерживается температура до $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$. Каждый образец в отдельности взвешивают на весах в начале опыта и во время каждого осмотра с точностью, позволяющей обнаружить потерю массы. После каждого осмотра и/или замены образцов, подготовку автоклавов повторяют в полном объеме. Должно быть

испытано статистически обоснованное количество образцов одного типа (более 7 шт.), одной марки и одной обработки титанового сплава. Массу всех взвешенных образцов заносят в специальную таблицу, в которой фиксируется маркировка и марка сплавов, начальная и конечная масса, общая поврежденная площадь и оценка склонности к коррозии (есть/нет).

Ниже дана рекомендуемая форма и условия проведения сравнительных испытаний на щелевую коррозию титановых сплавов (Таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Программа сравнительных испытаний на щелевую коррозию титановых сплавов

Цель исследования	Условия испытаний	Тип и количество образцов
Определение сопротивляемости титановых сплавов к коррозии в щели, образованной по типу: Ti/Ti и Ti/Тефлон	Состав среды: 20 % раствора NaCl, (pH=2), (O ₂) от 5 до 10 мг/л, (CO ₂) – 6 кгс/см ² , Температура: 150°С и 250°С Длительность: 60, 120 ч.	«Многощелевая сборка» по одной сборке (6 образцов) на каждое условие по температуре и длительности (4 шт.)

После проведения испытаний на щелевую коррозию оценивается внешний вид образцов из титановых сплавов, учитывается общая площадь образца и площадь повреждения. Принимается аналогично стандарту ASTM G46-2018 [67], если отношение общей площади к площади поврежденной поверхности образца больше 196, то процесс щелевой коррозии проходил локально и данное повреждение считается питтингом. Если отношение общей площади к площади поврежденной поверхности образца меньше 196, то оценить повреждение необходимо визуальным осмотром и дать оценку «есть – нет».

На основании проделанной работы по испытаниям на питтинговую и щелевую коррозии были разработаны методики и создан документ РД5.АЕИШ.3623-2013 «Определение стойкости к щелевой и питтинговой коррозии титановых сплавов. Методика» [76].

3.1.2 Результаты исследования микролегирования титановых сплавов элементами платиновой группы на питтинговую коррозию

В соответствии с разработанной методикой были выполнены испытания исследуемых деформированных полуфабрикатов (поковок) системы Ti-Al-V, в исходном состоянии и с микролегированием элементами платиновой группы (рутением). Испытания образцов проводили по разрабатываемой методике в растворе 20 % NaCl+0,5 % KMnO₄, pH=1 при температуре раствора (80±2)°C¹⁾.

С помощью потенциостата марки IPC-ProM были зарегистрированы поляризационные кривые (Рисунок 3.7).

По полученным данным можно отметить, что разность потенциалов (ΔE) у сплава системы Ti-Al-V-Ru существенно меньше, чем у сплава системы Ti-Al-V. Это демонстрирует, что сплав с добавками рутения более стоек к питтинговой коррозии.

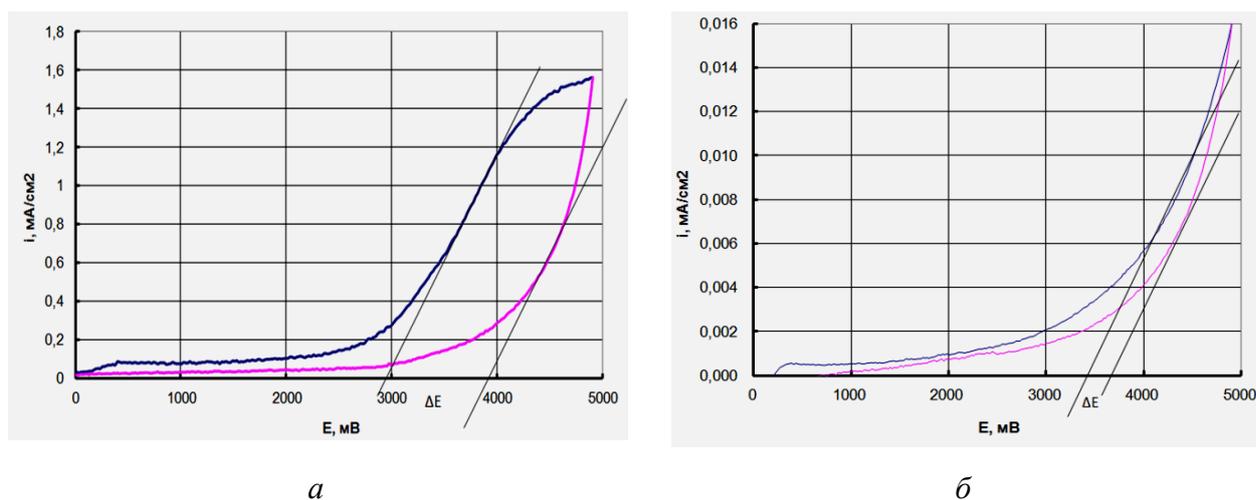


Рисунок 3.7 – Поляризационные кривые титановых сплавов: состав Ti-Al-V (а) и состав Ti-Al-V-Ru (б)

Количественные результаты испытаний на питтинговую коррозию представлены в таблице 3.3.

¹⁾ Исследования выполнены с участием к.х.н. А.В. Красикова и А.Ф. Васильева

Таблица 3.3 – Данные по сопротивлению питтинговой коррозии исследуемых сплавов

Наименование параметра	Ед. изм.	Измеренное значение на опытных образцах	
		Ti-Al-V	Ti-Al-V-Ru
Потери массы образца	г/м ² час	0,9470	3 10 ⁻⁴
Средняя плотность питтингов	шт./см ²	7	нет
Максимальная глубина питтингов	мм	0,33	<10 ⁻²
Средняя площадь единичного поражения	мм ²	7,06	нет

Согласно представленной классификации (таблица 3.1) результаты испытаний данных составов сплава соответствуют: Ti-Al-V (А-2, В-2, С-1), Ti-Al-V-Ru (А-1, В-0, С-0).

По полученным данным можно однозначно констатировать, что псевдо- α -сплав титана с добавками рутения более стоек к питтинговой коррозии по сравнению с стандартным аналогом.

3.1.3 Результаты исследования микролегирования титановых сплавов элементами платиновой группы на щелевую коррозию

В соответствии с разработанной методикой были выполнены испытания исследуемых деформированных полуфабрикатов (поковок, прутков) выбранных составов, в исходном состоянии и с микролегированием элементами платиновой группы. Данный вид коррозии наиболее характерен для титановых сплавов, работающих в условиях, описанных в главе 1.

3.1.3.1 Проведение испытаний на поковке из титановых сплавов составов Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru на щелевую коррозию²⁾

Данный вид коррозионных испытаний проводили с целью оценки склонности к щелевой коррозии сплавов титана в агрессивных хлорсодержащих средах и при повышенных температурах.

²⁾ Испытания проведены совместно с к.т.н. М.Д. Фукс и Л.А. Чернышовой

Испытания проводили на α -титановых сплавах. Условия испытания выбраны с учетом рассмотренных особенностей их эксплуатации, представленных в главах 1 и 2.

Для проведения ускоренных испытаний использовали концентрированный водный раствор 20 % NaCl с pH=2, в который специально вводили добавки HCl. Испытания проводили при температуре 150°C и 250°C на базе 120 часов в специально изготовленных автоклавах в соответствии с методикой раздела 3.1.1.

Оценку склонности к щелевой коррозии поверхности титановых сплавов проводили по результатам сравнительных автоклавных испытаний образцов из сплава в исходном состоянии и с рутением.

Программа сравнительных испытаний на щелевую коррозию представлена в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Программа сравнительных испытаний на щелевую коррозию композиций Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru

Цель исследования	Условия испытаний	Композиция	Тип и количество образцов
Определение сопротивляемости титановых сплавов к коррозии в щели, образованной по типу Me/ Me, Me/Тефлон	Состав среды: 20% раствор NaCl, (pH=2,0), (O ₂) – 5–10 мг/л, Температура: 150 и 250°C, Длительность: 120 часов	Ti-Al-Zr, Ti-Al-Zr-Ru	«Многощелевая сборка» по одной сборке на каждое условие по температуре

Результаты коррозионных испытаний, в соответствии с таблицей 3.4, в 20 %-ном растворе NaCl при наличии щелевого зазора представлены в таблице 3.5. Внешний вид образцов после испытаний представлен на рисунках 3.8–3.9.



0 % Ru (Me/Tf)

0 % Ru (Me/Me)

0,15 % Ru (Me/Tf)

0,15 % Ru (Me/Me)

Рисунок 3.8 – Внешний вид образцов композиций Ti-Al-Zr, Ti-Al-Zr-Ru после испытаний на щелевую коррозию при температуре 150°C



0 % Ru (Me/Tf)

0 % Ru (Me/Me)

0,15 % Ru (Me/Tf)

0,15 % Ru (Me/Me)

Рисунок 3.9 – Внешний вид образцов композиций Ti-Al-Zr, Ti-Al-Zr-Ru после испытаний на щелевую коррозию при температуре 250°C

Таблица 3.5 – Результаты испытаний на щелевую коррозию композиций Ti-Al-Zr, Ti-Al-Zr-Ru

Наименование параметра	Ед. изм.	Измеренное значение на опытных образцах							
		150°C				250°C			
		Ti-Al-Zr		Ti-Al-Zr-Ru		Ti-Al-Zr		Ti-Al-Zr-Ru	
		Me/Tf	Me/Me	Me/Tf	Me/Me	Me/Tf	Me/Me	Me/Tf	Me/Me
Потери массы образца	г	0,0141	0,0110	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,2054	0,1096	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Средняя плотность язвенных поражений по фронту щели	шт/см ²	утонение образца по всей поверхности	утонение образца по всей пов-ти	нет	нет	утонение образца по всей пов-ти	утонение образца по всей пов-ти	нет	нет
Максимальная глубина язвенного поражения	мм	0,2630	0,4235	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	1,0325	0,9022	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$

Как видно из таблицы 3.5 и рисунков 3.8–3.9, при температуре 150°C и 250°C композиция Ti-Al-Zr показала себя менее стойкой к щелевой коррозии, чем сплав, легированный рутением (изменение массы композиции Ti-Al-Zr при температуре испытания 150°C около 0,01 г, а при температуре испытания 250°C около 0,2 г, а изменение массы композиции Ti-Al-Zr-Ru составило 10⁻⁴ г). Соответственно, глубина язвенных поражений также выше у композиции Ti-Al-Zr: при температуре 250°C – около 1 мм, а при температуре 150°C – около 0,4 мм, тогда как максимальная глубина язвенных поражений у композиции Ti-Al-Zr-Ru меньше 10⁻⁴ мм.

Если сравнивать разные виды щели, а именно Me/Me и Me/Tf, то хоть и считается, что наиболее агрессивным является соединение Me/Tf, но в данном эксперименте они демонстрируют сопоставимые результаты.

Полученные данные полностью подтверждают тот факт, что катодное микролегирование положительно влияет на стойкость к щелевой коррозии α-сплава титана композиции Ti-Al-Zr за счет пассивации поверхности сплава.

3.1.3.2 Проведение испытаний титановых композиций Ti-Al-Mo-Nb, Ti-Al-Mo-V, Ti-Al-Mo-Nb-Ru, Ti-Al-Mo-V-Ru на щелевую коррозию

Ниже представлены результаты и детальное рассмотрение испытания на щелевую коррозию псевдо-α-сплавов высокой прочности. Объем и условия испытаний приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Объем и условия сравнительных испытаний на щелевую коррозию титановых псевдо-α-сплавов высокой прочности

Цель исследования	Условия испытаний	Композиции	Тип и количество образцов
Определение сопротивляемости сплавов к коррозии в щели, образованной по типу Me/Me, Me/Тефлон	Состав среды: 20 % раствор NaCl, (pH=2,0), (O ₂) – 5–10 мг/л, (CO ₂) – 5–16 атм; температура: 150 и 250°C; длительность: 120 час	Ti-Al-Mo-Nb, Ti-Al-Mo-V, Ti-Al-Mo-Nb-Ru, Ti-Al-Mo-V-Ru	«Многощелевая сборка», по одной сборке на каждое условие по температуре

После проведения испытаний образцы исследовали с целью обнаружения возможных местных поражений под оксидными пленками. Внешний вид образцов после испытаний показан на рисунках 3.10–3.12.



0 % Ru (Me/Tf)

0,15 % Ru (Me/Tf)

Рисунок 3.10 – Внешний вид образцов композиций Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru после испытаний на щелевую коррозию при температуре 250°C



0 % Ru (Me/Tf)

0 % Ru (Me/Me)

0,15 % Ru (Me/Tf)

0,15 % Ru (Me/Me)

Рисунок 3.11 – Внешний вид образцов композиций Ti-Al-Mo-Nb и Ti-Al-Mo-Nb-Ru после испытаний на щелевую коррозию при температуре 150°C



0% Ru (Me/Tf)

0% Ru (Me/Me)

0,15% Ru (Me/Tf)

0,15% Ru (Me/Me)

Рисунок 3.12 – Внешний вид композиций Ti-Al-Mo-Nb и Ti-Al-Mo-Nb-Ru после испытаний на щелевую коррозию при температуре 250°C

Анализ результатов испытаний показал отсутствие каких-либо коррозионных поражений на всех исследованных сплавах с добавками рутения.

В таблице 3.7 представлены результаты исследований после испытаний на щелевую коррозию на примере сплава композиции Ti-Al-Mo-V. Результаты

измерений потери массы образца и максимальной глубины язвенных поражений показали, что дополнительное легирование рутением на 2–3 порядка повышает коррозионную стойкость сплава при заданных условиях испытаний.

Таблица 3.7 – Результаты исследования коррозионных поражений при испытаниях на щелевую коррозию композиций Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru (температура испытаний 250°C, Me/Tf)

Наименование параметра	Ед. изм.	Измеренное значение	
		Ti-Al-Mo-V	Ti-Al-Mo-V-Ru
Потеря массы образца	г/м ² час	0,1562	2 · 10 ⁻⁴
Средняя плотность язвенных поражений по фронту щели	шт/см ²	утонение образца по всей поверхности	нет
Максимальная глубина язвенного поражения	мм	0,2237	< 10 ⁻⁴

Таким образом, результаты испытаний материалов на щелевую коррозию показали, что микролегированные катодными добавками рутения промышленные сплавы псевдо- α -титана имеют более высокую коррозионную стойкость в кислых средах при температурах до 250°C в сравнении со сплавами обычных составов.

Сопоставляя результаты испытаний на щелевую коррозию по разработанной методике псевдо- α -сплавов и α -сплавов в одинаковых условиях можно заметить, что их стойкость к щелевой коррозии несколько выше по сравнению с α -сплавами. Это связано с влиянием легирующих компонентов, таких как молибден, ванадий, ниобий, которые присутствуют в псевдо- α -сплавах.

Внешний вид образцов псевдо- α -сплавов, у которых коррозионные поражения выявлены недостаточно четко, демонстрирует, что и эффект катодной защиты в них не так ярко представлен.

Таким образом, выполненные испытания и корректность полученных результатов для высокотемпературных условий эксплуатации, в основном характерных для трубных систем парогенераторов, могут быть распространены на α -сплавы титана.

Необходимо учитывать агрессивные условия эксплуатации данных сплавов при повышенных температурах, поэтому представляется целесообразным рассмотреть еще один вид коррозии – солевую коррозию, описание которой было дано в главах 1 и 2. Методика испытаний на горячую солевую коррозию разработана АО «ОКБМ Африкантов» и применяется для титановых труб, в данной работе она была опробована на полуфабрикатах (прутках) из титановых сплавов с целью выявления влияния рутения при данном виде коррозионного воздействия.

3.1.4 Влияние легирования металлами платиновой группы на сопротивление солевой коррозии в титановых сплавах

Данный вид коррозионных испытаний проводили с целью оценки сопротивления горячей солевой коррозии сплавов титана в агрессивных средах и при повышенных температурах. Испытания проводили на α -титановых сплавах композиций Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru.

Условия испытания выбраны с учетом особенностей работы теплопередающих элементов, работающих в составе транспортных парогенерирующих устройств с водным теплоносителем, при эксплуатации которых отмечаются случаи засоления воды второго контура и возникновение условий горячей солевой коррозии, которые были рассмотрены в главах 1 и 2.

В процессе эксплуатации парогенераторов транспортных АЭУ в условиях засоления воды второго контура на поверхности трубных систем в эксплуатационных отложениях может образовываться смесь кристаллических хлоридов и бромидов щелочных металлов, близких по соотношению к содержанию в морской воде. Температура трубных систем парогенераторов под эксплуатационными отложениями может варьироваться в широком интервале температур от 200°C до 300°C.

С учетом изложенного, в соответствии с методикой АО «ОКБМ Африкантов», испытания проводят в смеси кристаллических солей NaCl и KBr в соотношении 300:1. Температура испытаний составляет 250°C, с созданием избыточного давления паров воды 3,3-4,0 МПа исходя из расчетного количества дистиллированной воды. База для испытаний 500 часов с промежуточным осмотром после 250 часов.

Схема установки в НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» и АО «ОКБМ Африкантов» для испытания на солевую коррозию приведена на рисунке 3.13.

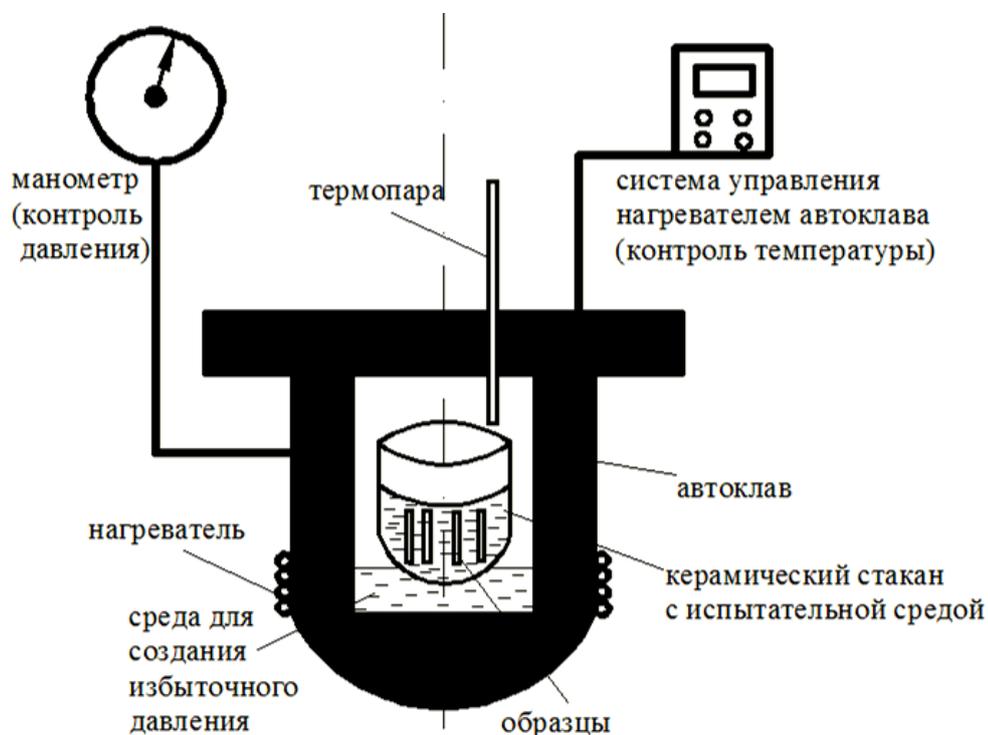


Рисунок 3.13 – Схема испытаний титановых сплавов на горячую солевую коррозию

Образцами для испытаний являются трубки внешним диаметром 15 мм, толщиной стенки 2,5 мм и длиной 30 мм. Количество образцов в одну закладку варьируется от 2 до 5 и более штук. Контакт между образцами не допускается.

Оценку склонности к горячей солевой коррозии титановых сплавов проводили по результатам сравнительных автоклавных испытаний образцов. Причем испытания проводились под избыточным давлением и при повышенной температуре.

Программа сравнительных испытаний на горячую солевую коррозию представлена в таблице 3.8.

Результаты коррозионных испытаний в соответствии с таблицей 3.8 представлены в таблице 3.9. Испытания проводились на базе НИЦ «Курчатовский институт» – «ЦНИИ КМ «Прометей».

Таблица 3.8 – Программа сравнительных испытаний на горячую солевую коррозию композиций Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru

Цель исследования	Условия испытаний	Композиции	Тип и количество образцов
Определение сопротивляемости титановых сплавов к горячей солевой коррозии	Состав среды: кристаллическая смесь NaCl и KBr в соотношении 300:1. Температура: 250°C. Длительность: 500ч. Осмотр: 250 и 500 ч	Ti-Al-Zr Ti-Al-Zr-Ru	Специальный образец внешним Ø 15 мм, толщиной стенки 2,5 мм и длиной 30 мм. По два образца на каждый сплав.

Внешний вид образцов после испытаний представлен на рисунке 3.14.

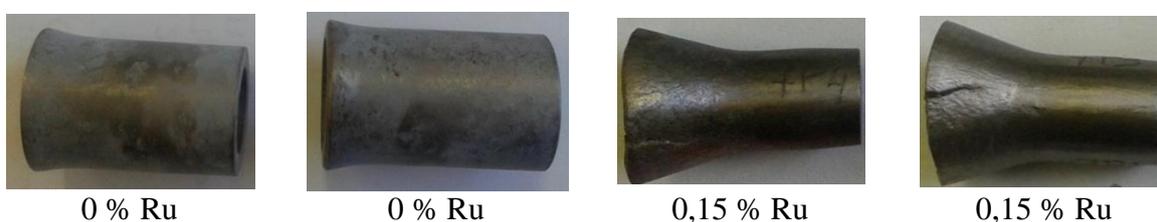


Рисунок 3.14 – Внешний вид образцов композиций Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru после испытаний при температуре 250°C и длительности 500 часов

Таблица 3.9 – Результаты испытаний на горячую солевую коррозию после базы испытаний 500 часов

Наименование параметра	Ед. изм.	Измеренное значение на опытных образцах			
		250°C			
		Ti-Al-Zr		Ti-Al-Zr-Ru (0,15 % Ru)	
		Образец 1	Образец 2	Образец 1	Образец 2
Потери массы образца	г	0,0672	0,1542	0,0006	0,0053
Максимальная глубина язвенного поражения	мм	0,43	0,50	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$

На основании полученных данных необходимо отметить, что образцы композиции Ti-Al-Zr в большей степени подвержены горячей солевой коррозии (изменение массы 0,0672 г и 0,1542 г), в отличие от композиции Ti-Al-Zr-Ru (изменение массы 0,0006 г и 0,0053 г). Таким образом, положительное влияние

рутения, как катодного модификатора для титановых сплавов хорошо подтверждено при данном достаточно жестком виде испытаний.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности применения катодной добавки рутения в исследуемых сплавах в борьбе с локальной коррозией в концентрированных хлорсодержащих водных растворах, что хорошо соответствует имеющимся данным [77].

Как показали проведенные испытания при исследованных температурах, состояние поверхности металла на образцах из катоднелегированных сплавов оказывается не поврежденным как внутри щели, так и по ее периметру. При аналогичных условиях испытаний металл образцов из стандартного сплава (без рутения) получает катастрофические повреждения.

Представляет интерес экспериментально оценить эффективность защитных покрытий, созданных на основе элементов платиновой группы, которые рассматривались ранее. Необходимо исследовать коррозионную стойкость данных покрытий в аналогичных условиях.

3.1.5 Влияние защитных антикоррозионных покрытий на базе элементов платиновой группы на питтингообразование и щелевую коррозию.

В главе 2 были рассмотрены специальные покрытия, повышающие коррозионную стойкость титановых сплавов и методики их нанесения, ниже исследуется влияние покрытий, содержащих элементы платиновой группы, на разные виды коррозии, а именно щелевую и общую коррозии.

Нанесение защитного рутениевого покрытия с помощью микродугового оксидирования проводилось по стандартной схеме методом МДО (см. главу 2), при этом дополнительно в состав электролита вводили металлический порошок рутения, предварительно измельченный в дезинтеграторной установке, до фракционного состава от 2 до 200 мкм.

Средний объемный диаметр порошка рутения, измерялся на установке Malvern Zetasizer и составил 144 мкм.

Коррозионную стойкость образцов оценивали по величине K_m - скорости коррозии, которую рассчитывали из соотношения

$$K_m = \frac{(m_1 - m_2)}{S \cdot \tau}, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{час}), \quad (3.2)$$

где m_1 и m_2 – соответственно масса образцов до и после испытания, г;

S – площадь поверхности образцов, м^2 ;

τ – время испытания, час.

Результаты испытаний на общую коррозию представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Результаты коррозионных испытаний композиций из Ti с покрытиями в агрессивной среде 10 % HCl при температуре 100°C на базе 60 мин

Композиции	Изменение массы, г	Скорость коррозии, г/(м ² час)
Ti	1,1605	11,6
Ti с МДО	0,1076	10,76
Ti с МДО+Ru	0,0684	6,84

В результате коррозионные испытания показали более высокую коррозионную стойкость титана с покрытием МДО+Ru. Стойкость к коррозии увеличилась примерно в 1,5 раза в сравнении с Ti+МДО. Но данный способ нанесения покрытия характеризуется плохой адгезией, и покрытие отслаивается при долгом нахождении в коррозионной среде.

Второй способ создания покрытия рутения заключается в его осаждении химическим путем из раствора с активным восстановителем (см. главу 2).

После нанесения рутениевого покрытия химическим методом была определена его толщина с помощью дифрактометра ДАРТ-УМ1 и пакета прикладных программ обработки результатов измерения. По результатам расчета толщина покрытия рутения составила порядка 40–70 нм. Разброс полученных значений определяется наличием неровностей на поверхности образца с покрытием.

Коррозионную стойкость образцов оценивали так же по величине K_m – скорости коррозии. Результаты испытаний на общую коррозию представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Результаты коррозионных испытаний образцов титана с химическим покрытием в агрессивной среде 10 % – HCl при температуре 100°C на базе 60 мин.

Композиции с разной обработкой	Изменение массы, г	Скорость коррозии, г/(м ² час)
Ti	1,1605	11,6
Ti с осаждением рутения из раствора RuCl ₃	0,0774	0,77
Ti с осаждением рутения из раствора Ru ₂ (SO ₄) ₃	0,1393	1,39

Коррозионные испытания показали значительное повышение стойкости образцов с покрытием, особенно на образцах с химическим осаждением рутения из хлорида рутения, скорость коррозии в 10 раз ниже, чем у чистого титанового сплава.

Испытания данных видов покрытий на коррозию свидетельствуют о том, что положительный эффект от катодного модифицирования поверхности сохраняется, но недолгое время, т.к. покрытия имеют не достаточную адгезию и уже спустя 80 мин могут удаляться агрессивным испытательным раствором с поверхности титанового образца.

Третьим способом нанесения покрытия на поверхность титанового образца является шликерный (см. главу 2). В качестве состава покрытия, нанесенного на поверхность, использовались: рутений гидрооксихлорид (рутения до 18%), титан треххлористый и четыреххлористый, гексахлориридиевая кислота.

Образцы титана со шликерным покрытием имеют достаточно высокую адгезию и показали себя хорошо на общую коррозию, поэтому были проведены более агрессивные температурные испытания на щелевую коррозию. По автоклавным температурным коррозионным испытаниям образцов объемнолегированных, стандартных и со шликерным покрытием была проведена качественная оценка состояния поверхности образцов, которая показала, что стандартные сплавы композиций Ti-Al-V и Ti-Al-Mo-V имели большое число язвенных поражений, а образцы объемнолегированные и покрытые рутением не имели заметных повреждений для всех исследованных сплавов, что представлено на рисунках 3.15–3.16.



Рисунок 3.15 – Состояние поверхности образцов из сплава композиции Ti-Al-V после автоклавных испытаний. Образец без покрытия и без объемного легирования (а), со шликерным покрытием из окислов рутения (б), объемнолегированный рутением сплав (в)



Рисунок 3.16 – Состояние поверхности образцов из сплава композиции Ti-Al-Mo-V после автоклавных испытаний. Образец без покрытия и без объемного легирования (а), со шликерным покрытием из окислов рутения (б), объемнолегированный рутением сплав (в)

После визуального осмотра были зафиксированы основные характеристики язвенных поражений, представленные в таблице 3.12.

По данным таблицы 3.12 можно отметить, что титановые образцы со шликерным покрытием показали хорошую стойкость к коррозии на уровне объемнолегированных рутением титановых образцов; адгезия данного покрытия значительно выше, чем у первых двух способов нанесения покрытия (образцы отстояли более 60 ч).

Таблица 3.12 – Результаты испытаний на щелевую коррозию в 20 % NaCl при $pH = 2,0$ и температуре 200°C (60 ч)

Наименование параметра	Измеренное значение на опытных образцах					
	Ti-Al-V-Ru	Ti-Al-Mo-V-Ru	Ti-Al-V	Ti-Al-Mo-V	Ti-Al-V с шликерным покрытием	Ti-Al-Mo-V с шликерным покрытием
Потеря массы образца, г/м ² ч	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,9470	0,1562	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Средняя плотность язвенных поражений по фронту щели, шт/см ²	нет	нет	утонение образца по всей поверхности	утонение образца по всей поверхности	нет	нет
Максимальная глубина язвенного поражения, мм	$< 10^{-2}$	$< 10^{-2}$	0,26	0,22	$< 10^{-2}$	$< 10^{-2}$

Можно с уверенностью отметить, что шликерное покрытие на титановых сплавах имеет перспективу практического использования в отличие от покрытий методами МДО с добавкой рутения и химическим осаждением и может быть использовано в определенных элементах конструкций.

3.2 Экспериментальное исследование сопротивления коррозионному растрескиванию титановых сплавов базовых составов и с микролегированием рутением

Другим важным направлением исследований по повышению коррозионной стойкости титановых сплавов, рассмотренным в главах 1 и 2, является сопротивление коррозионному растрескиванию (КР). Данный вид разрушения материалов в агрессивных средах достаточно подробно рассмотрен в ряде работ для сталей [21, 78–82], титановых [21, 22, 79, 80, 83] и алюминиевых сплавов [80, 83]. Для сталей различных классов существуют хорошо опробованные методики испытаний КР [84–89], а также ASTM E399-09 [90], ASTM E1290-08 [91], ASTM E1681-03 [92], ASTM

1820-09 [93], BS 7448-4:1997 [94], однако применительно к титановым сплавам, методику исследования необходимо уточнять, в связи с особенностью структурных и технологических характеристик, а также влиянием временных факторов.

3.2.1 Корректировка существующих методик испытаний титановых сплавов на коррозионное растрескивание

Разработанная методика устанавливает общие требования к порядку и процедуре проведения испытаний по определению характеристик коррозионного растрескивания титановых сплавов при медленном деформировании методом трехточечного изгиба. По данной методике определяется стойкость к КР титановых сплавов, устанавливаются требования к изготовлению и подготовке образцов, приготовлению испытательных растворов, длительности испытаний, выбору контролируемых параметров эксперимента и оценке полученных результатов, для количественной характеристики поведения титановых сплавов.

Процедура проведения испытаний по предлагаемой методике по алгоритму и основным параметрам соответствует ГОСТ 25.506-85 [95]. По отношению к вышеперечисленным нормативным документам данная методика содержит ряд дополнений, ограничений и требований, соблюдение которых позволяет корректно определить характеристики сопротивления титановых сплавов коррозионному растрескиванию при медленном нагружении в широком диапазоне скоростей нагружения.

Основным назначением испытаний является получение характеристик сопротивления коррозионному разрушению титановых сплавов, что необходимо для выбора состава сплавов и технологии их изготовления, а также оценки допустимых условий эксплуатации.

Сущность метода испытания заключается в том, что призматические образцы, гладкие или с боковым надрезом, с предварительно выращенной усталостной трещиной нагружают трехточечным изгибом на воздухе или в коррозионной среде в диапазоне скоростей нагружения, чтобы выявить скорость нагружения, при которой материал обладает минимальным сопротивлением коррозионному разрушению. Затем

на данной скорости нагружения испытывают дополнительные образцы и определяют минимальные характеристики трещиностойкости в коррозионной среде.

В процессе испытаний записывают зависимости «усилие – раскрытие берегов надреза на поверхности образца» и «усилие – прогиб образца Δ ».

По результатам испытаний серии образцов определяют характеристики коррозионной трещиностойкости образца – критические значения КИН при выполнении условий корректности (в области применимости линейной механики разрушения ЛМР), критические значения СТOD и J-интеграла за пределами ЛМР.

Также строят зависимости КИН и J-интеграла от величины подраста трещины (так называемые R-кривые), которые являются интегральными характеристиками сопротивления материала развитию коррозионных трещин под напряжением.

Скорость нагружения при испытаниях в морской воде выбирают из условия наиболее интенсивного протекания процессов коррозионного разрушения, которая определяется на основании специальных испытаний образцов на растяжение (см. раздел 3.2.1.1).

В методике рекомендуется использовать методы измерения электрохимического потенциала или акустической эмиссии, позволяющие регистрировать момент начала и интенсивность роста коррозионной трещины.

3.2.1.1 Определение критической скорости нагружения для испытаний титановых сплавов

Для определения критической скорости нагружения титановых сплавов предварительно проводятся испытания образцов на одноосное растяжение с различными скоростями деформирования (10^{-7} 1/с, 10^{-6} 1/с, 10^{-5} 1/с, 10^{-4} 1/с и 10^{-3} 1/с) в морской воде и на воздухе.

Для испытаний на одноосное растяжение используют круглые образцы с постоянным поперечным сечением в соответствии с ГОСТ 9.901.4-84 [96]. Значения шероховатости поверхности по параметру R_a должны быть не более 1,25 мкм для поверхностей рабочей части.

Испытательный раствор для проведения исследований на коррозионное растрескивание должен соответствовать эксплуатационным условиям. Для изделий

морской техники в качестве испытательной среды применяется 3,5 %-ный водный раствор хлористого натрия, являющийся в коррозионном отношении близким аналогом морской воды средней солености.

Задачей данных предварительных испытаний является определение наиболее повреждающей скорости деформирования образца из титанового сплава. При испытании титановых сплавов в коррозионной среде при медленном деформировании возможно протекание двух механизмов повреждения, приводящих к снижению характеристик сопротивления деформированию и разрушению.

Первый – это разрушение (образование микротрещин) защитной окисной пленки, присутствующей на поверхности любого титанового сплава, в результате чего резко активизируются коррозионные процессы взаимодействия со средой ювенильной поверхности титана. При этой критической скорости деформации процессы пассивации поверхности не успевают протекать, образуется новая микротрещина, что снижает характеристики пределов текучести, прочности и удлинения сплава. При других скоростях деформирования, отличных от критической, процессы пассивации поверхности обеспечивают залечивание микротрещин, и снижение характеристик прочности и пластичности не наблюдается.

Другим процессом, возникающим в титановых сплавах при медленном деформировании, является холодная ползучесть. Характеристики прочности и пластичности сплава могут в определенных условиях снижаться в связи с релаксационными трещинами, возникающими во время деформации. Этот эффект будет зависеть от времени нагружения (скорости деформации), уровня действующих напряжений и, собственно, самого титанового сплава.

В соответствии с вышеизложенным, при определении критической скорости деформации для коррозионного процесса необходимо отойти от влияния холодной ползучести. При выполнении предварительных испытаний на одноосное растяжение образцов титановых сплавов с разной скоростью деформации регистрируются стандартные характеристики: предел текучести (фактический или условный); предел прочности; относительное удлинение и собственно диаграмма деформирования. Испытания проводятся в соответствии с ГОСТ 1497-84 [97].

Для оценки влияния холодной ползучести на характеристики предела прочности, предела текучести и относительного удлинения исследуемых титановых

сплавов были проанализированы существующие данные [1, 2, 98] при вышеуказанных скоростях деформирования гладких цилиндрических образцов.

При повышении скорости растяжения от 0,01 до 1,5 мм²/мин предел прочности повышается от 365 до 425 МПа, рисунок 3.17 [2]. Так же сильно зависит от скорости деформации и относительное удлинение. Эти данные демонстрируют влияние скорости деформирования на характеристики титанового сплава.

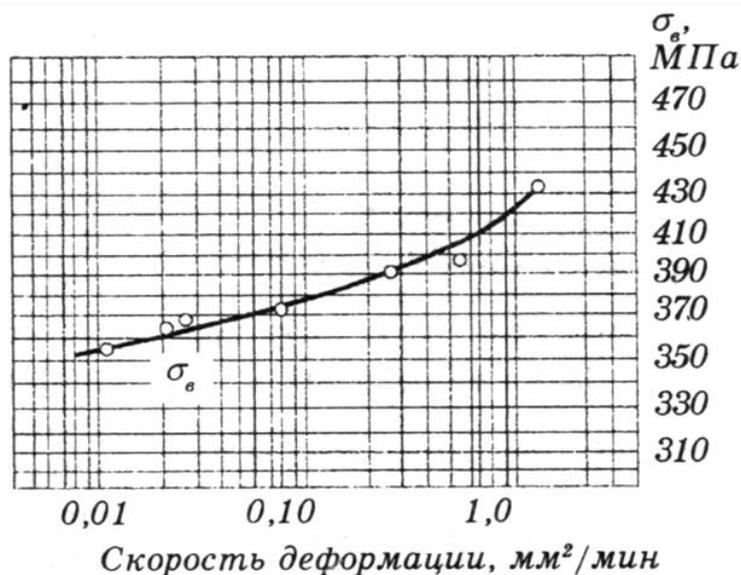


Рисунок 3.17 – Зависимость механических свойств чистого титана от скорости деформации при растяжении [2]

Рассмотрим более детально эффект ползучести в титановых сплавах. Несмотря на высокую температуру плавления, титан склонен к ползучести уже при комнатной температуре, что доказывают первичные кривые ползучести α -титанового сплава системы Ti-Al-Zr при длительном нагружении 2000 ч (Рисунок 3.18).

На рисунке 3.18 хорошо видны кривые, состоящие из двух участков: с начальной (неустановившейся) скоростью ползучести при длительности 100–200 ч. и с постоянной скоростью ползучести. Анализ изменения скорости установившейся ползучести от напряжения показывает, что скорость установившейся ползучести возрастает с увеличением напряжения. Накопление деформации на установившемся участке требует существенного увеличения продолжительности нагружения. При более низких напряжениях и значительных длительных нагружениях относительная доля деформации на установившемся участке ползучести увеличивается и становится преимущественной. Стоит отметить, что титан при низкотемпературной ползучести

не охрупчивается – образцы разрушаются только после достижения деформации, близкой к деформации при кратковременном разрушении [1, 2].

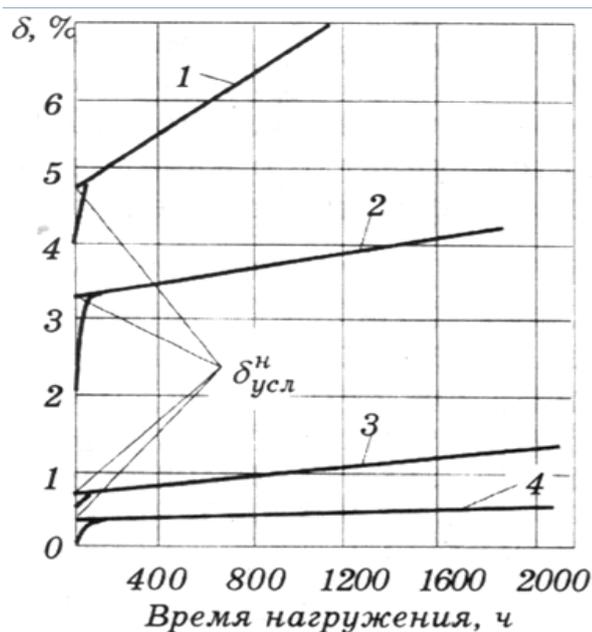


Рисунок 3.18 – Первичные кривые ползучести чистого титана при комнатной температуре:

1. – $\sigma_{\text{в}} = 480$ МПа, $\nu = 1,83 \cdot 10^{-3}$ %/ч; 2. – $\sigma_{\text{в}} = 450$ МПа, $\nu = 5,21 \cdot 10^{-4}$ %/ч; 3. – $\sigma_{\text{в}} = 430$ МПа, $\nu = 2,19 \cdot 10^{-4}$ %/ч; 4. – $\sigma_{\text{в}} = 360$ МПа, $\nu = 1,5 \cdot 10^{-6}$ %/ч [1, 2]

Таким образом, условный предел ползучести гладких образцов на базе $2 \cdot 10^4$ час при суммарной деформации 1 % для чистого титана $0,82 \sigma_{0,2}$, а для системы Ti-Al-Zr – $0,78 \sigma_{0,2}$ при комнатной температуре.

Для титановых сплавов системы Ti-Al-V и Ti-Al-V-Mo также характерна низкотемпературная ползучесть при напряжениях ниже предела текучести. Для системы Ti-Al-V условный предел ползучести на базе 500 ч с допуском на остаточную деформацию 0,05 % составляет $0,64 \sigma_{0,2}$ при скорости $(1,25-6,27) \cdot 10^{-6}$ %/ч. Для системы Ti-Al-V-Mo условный предел ползучести на базе 500ч с допуском на остаточную деформацию 0,05 % составляет $(0,6-0,65) \sigma_{0,2}$ при скорости $1,3 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-5}$ %/ч [98].

Обобщенные результаты особенностей титана и его сплавов по появлению ползучести при напряжениях ниже предела текучести при комнатной температуре представлены на рисунке 3.19, где уровень напряжений варьируется от 0,45 до 0,84 от предела прочности ($\sigma_{\text{в}} = 60$ кгс/см² и $\sigma_{0,2} = 48$ кгс/см²). Из рисунка 3.19 видно, что уже

при напряжении $0,45 \sigma_B$ наблюдается некоторая ползучесть [99]. Наиболее значимо эффект ползучести начинает проявляться при напряжениях более $0,7\sigma_B$ при скоростях деформации ($10^{-4} \div 10^{-5}$) %/ч.

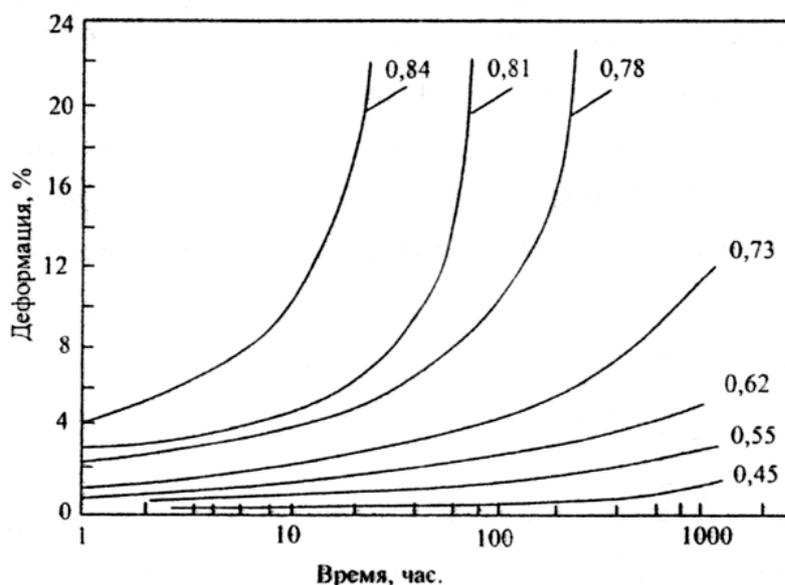


Рисунок 3.19 – Кривые ползучести титана при комнатной температуре при различных напряжениях [99]

Рассмотрим более детально влияние коррозионной среды. Влияние коррозионной среды при медленном деформировании на растяжение анализировалось при указанных выше скоростях нагружения для титановых сплавов системы Ti-Al-Mo-V [21, 22, 83].

Как известно, снижение коррозионно-механической прочности и/или пластичности в основном характерно на образцах с острым концентратором напряжений. Такими концентраторами для разных сплавов и разной их термической обработки могут быть усталостная трещина, надрез или хрупкая трещина поверхности пленки. В последнем случае определяющим становится толщина поверхностного, хрупкого слоя. Размер толщины пленки в большинстве случаев оценивается величиной $\sim (0,01 \div 0,05)$ мм. Изучение влияния скорости нагружения на прочность титанового сплава (Ti-Al-Mo-V) выполнялось на трех типах образцов: 1 – гладкий, 2 – галтельный, 3 – надрезанный.¹⁾

¹⁾ Исследования выполнены д.т.н. Ю.Д. Хесиним, М.Б. Бодуновой.

Гладкий образец

Снижение прочности наблюдалось при скоростях нагружения, характеризуемых скоростью роста относительных упругих деформаций в рабочей части образца $\dot{\epsilon}_{\text{упр}}$, равной $10^{-6} \div 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Исследования проводились на пятикратных образцах для осевого растяжения с диаметром рабочей части 10,0 мм.

Результаты испытаний образцов с гладкой рабочей частью, имеющих на поверхности хрупкий слой после термической обработки по режиму 750°C в течение 1,5 часов представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Результаты испытаний гладких образцов с хрупким окисленным слоем в насыщенном растворе NaCl.

№ п/п	$\dot{\epsilon}_{\text{упр}}$	σ_{max}	ϵ^*	$\sigma_{\text{акт}}^*$	P_{max}
	мин^{-1}	кгс/мм^2	%	кгс/мм^2	10^3 кгс
1	$2,3 \cdot 10^{-4}$	70	10,5	42	5,70
2	$2,5 \cdot 10^{-5}$	54	5,5	50	4,25
3	$2,6 \cdot 10^{-6}$	56	5,6	53	4,26
4	$6,8 \cdot 10^{-7}$	53	5,0	52	4,20

Примечание: * Значения соответствуют началу активного смещения электрохимического потенциала в отрицательную сторону, возникшему при разрушении пленки и образовании ювенильной поверхности титана.

Рассмотрим данные растяжения образцов, испытанные в насыщенном водном растворе NaCl. Испытания проводились при четырех значениях скорости $\dot{\epsilon}_{\text{упр}}$, отличающихся друг от друга примерно на порядок (Рисунок 3.20).

Из графических зависимостей (Рисунок 3.20) видно, что максимальные нагрузки, которые были достигнуты при испытании со скоростями $\dot{\epsilon}_{\text{упр}}$ от $6,8 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$ до $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, примерно одинаковы и равны $\sim 4200 \text{ кгс}$, а максимальная нагрузка, соответствующая скорости $\dot{\epsilon}_{\text{упр}} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ близка к нагрузке, которая была достигнута при испытании в 3,5 % растворе NaCl.

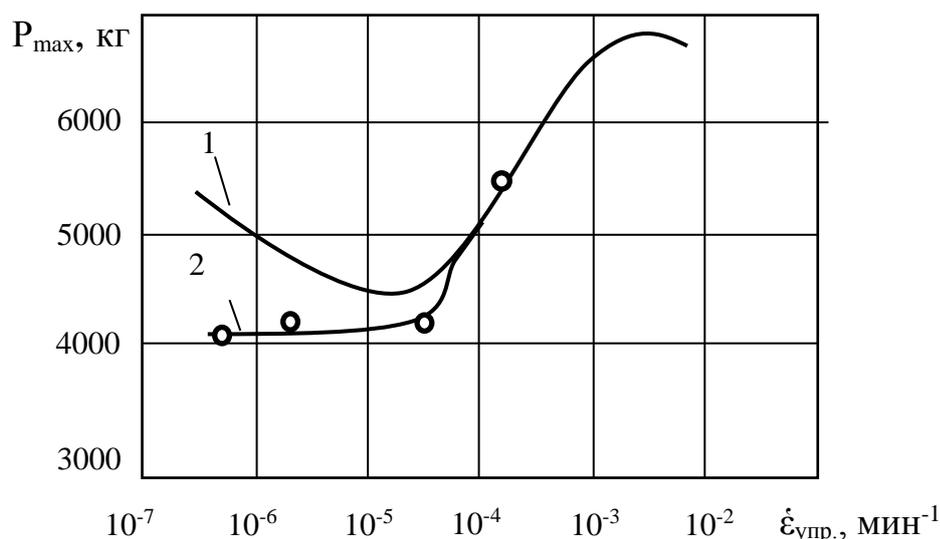


Рисунок 3.20 – Зависимость максимальной нагрузки от скорости роста относительной упругой деформации при растяжении гладких образцов: 1 – в 3,5 % водном растворе NaCl; 2 – в насыщенном водном растворе NaCl

Зависимости, представленные в координатах $\dot{\epsilon}_{упр} - P_{max}$, показывают, что уменьшение скорости $\dot{\epsilon}_{упр}$ от 10^{-2} мин⁻¹ до $2 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹ приводит к уменьшению максимальных нагрузок, при растяжении образцов в насыщенном растворе NaCl. При дальнейшем уменьшении скорости деформации до значений $6,8 \cdot 10^{-7}$ мин⁻¹ максимальная нагрузка остается постоянной и ее увеличения не наблюдается в отличие от испытаний в 3,5 % растворе NaCl.

Максимальное снижение прочности образцов в 3,5 % растворе NaCl и насыщенном растворе NaCl по сравнению с испытаниями на воздухе соответствуют 30 % и 35 % соответственно [1].

Таким образом, при испытаниях в коррозионной среде гладких образцов наиболее повреждающая скорость деформирования составляет $\approx (2 \div 5) \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹.

Влияние коррозионной агрессивности среды обнаруживается на этапе развития коррозионно-механической трещины. Более высокая коррозионная активность насыщенного раствора NaCl по сравнению с 3,5 % NaCl обусловлена с одной стороны повышенным содержанием депассиватора [Cl⁻], а с другой – малым содержанием пассиватора (O₂), т.к. с повышением концентрации NaCl уменьшается растворимость кислорода.

Образец с мягким галтельным концентратором

Испытывались образцы с галтельной выточкой радиусом 25 мм, диаметром в рабочей зоне 10 мм. Образцы подвергались термической обработке по режиму 750°C в течение 1,5 часов с охлаждением на воздухе для получения на поверхности охрупченной окисленной пленки. Результаты испытаний в насыщенном растворе NaCl представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Результаты испытаний образцов с галтельной выточкой и хрупким окисленным слоем в насыщенном растворе NaCl

№ п/п	$\dot{\epsilon}_{упр}$	σ_{max}	ϵ	P_{max}
	мин ⁻¹	кгс/мм ²	%	10 ³ кгс
1	$2,8 \cdot 10^{-4}$	79	1,80	6,24
2	$3,2 \cdot 10^{-5}$	57	0,75	4,47
3	$3,2 \cdot 10^{-5}$	59	0,90	4,69
4	$3,3 \cdot 10^{-6}$	51	0,65	4,00

Анализ результатов испытания образцов с галтельной выточкой свидетельствует о принципиальном сходстве их с результатами испытаний гладких образцов до скоростей $\dot{\epsilon}_{упр} > 10^{-4}$ мин⁻¹. Различий во влиянии 3,5 % NaCl и насыщенного NaCl не обнаружено.

При уменьшении скорости деформации $< 10^{-4}$ мин⁻¹ частичное восстановление прочностных свойств наблюдается только в 3,5 % NaCl. Характер изменения электрохимического потенциала образцов при нагружении и разрушении в насыщенном NaCl аналогичен характеру изменения потенциала при испытании с теми же скоростями в 3,5 % NaCl.

По сравнению с прочностью образца, испытанного на воздухе, наименьшая прочность образца в 3,5 % NaCl соответствует ~ 65 %, а в насыщенном NaCl ~ 55 %. Прочность образцов на воздухе определялась при $\dot{\epsilon}_{упр} = 3,3 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹.

Надрезанный образец

Испытывались образцы с V-образным концентратором напряжений. Образцы подвергались термической обработке по режиму 750°C в течение 1,5 ч с охлаждением

на воздухе для получения охрупченной окисленной пленки. Результаты испытаний в насыщенном растворе NaCl приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Результаты испытаний образцов с V-образным концентратором напряжений и хрупким окисленным слоем в насыщенном растворе NaCl

№ п/п	$\dot{\epsilon}_{\text{упр}}$	P_{max}	ϵ	P^*
	мин ⁻¹	кгс	%	кгс
1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	3440	–	1850
2	$1,5 \cdot 10^{-4}$	2160	–	1900
3	$1,5 \cdot 10^{-4}$	2130	–	1950
4	$1,5 \cdot 10^{-5}$	2250	–	1800

При скорости деформации $< 10^{-3}$ мин⁻¹ некоторое повышение прочностных свойств наблюдается только в 3,5% растворе NaCl, как и для других исследованных типов образцов.

Сравнение наименьшей прочности образцов в коррозионных средах с прочностью образцов на воздухе показало, что для 3,5 % водного раствора NaCl она составляет ~ 40 %, а для насыщенного раствора ~ 30 % от прочности образца на воздухе.

Испытания со скоростями $\dot{\epsilon}_{\text{упр}}$ в интервале $10^{-4} \div 10^{-3}$ мин⁻¹ показали отсутствие восстановления прочностных свойств в насыщенном водном растворе NaCl. При испытании в 3,5% растворе NaCl наблюдается слабая тенденция регенерации прочностных свойств, как уже отмечалось, это характерно для всех трех типов используемых образцов.

На рисунке 3.21 представлены зависимости снижения максимальной нагрузки от скорости роста относительной упругой деформации материала в рабочей части всех трех типов образцов.

Минимальная прочность гладких образцов в коррозионной среде наблюдается при монотонном нагружении со скоростью деформации $\dot{\epsilon}_{\text{упр}} \sim 2,5 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹, а для образцов с V-образным концентратором напряжений при скорости $\dot{\epsilon}_{\text{упр}} \sim 10^{-4} \div 10^{-3}$ мин⁻¹.

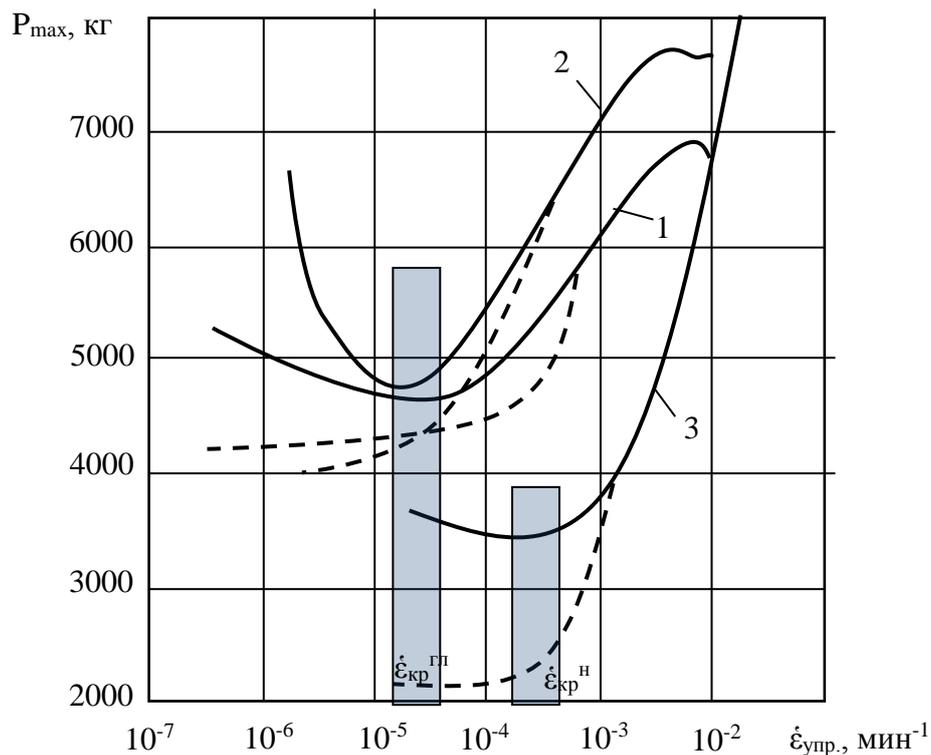


Рисунок 3.21 – Зависимость максимальной нагрузки от скорости роста относительной упругой деформации при растяжении образцов из титанового сплава разных типов:
 1 – гладкий образец, 2 – галтельный образец, 3 – надрезанный образец
 ————— – 3,5 % водном растворе NaCl,
 - - - - - в насыщенном водном растворе NaCl.

Таким образом, проведенный анализ влияния скорости деформирования исследуемых титановых сплавов на процессы ползучести и коррозионного повреждения (растрескивания), продемонстрировал, что в повреждающем диапазоне скоростей деформирования эти процессы могут накладываться друг на друга и снижать разрушающие напряжения или деформации. Однако, как показывают исследования холодной ползучести, этот процесс не проявляется в снижении предельной разрушающей деформационной способности материала и нагрузки. В то же время при воздействии коррозионной среды наблюдается значительное уменьшение максимальной нагрузки при критических скоростях деформации, что свидетельствует о повреждении окисленной пленки и активного протекания коррозионных процессов. В связи с этим, пренебрегая эффектом ползучести, можно считать, что скорости деформирования, определенные на гладких образцах исследуемых титановых сплавов в коррозионной среде (3,5 % раствор NaCl), приводящие к наибольшему снижению разрушающей нагрузки, являются критическими, т.е. наиболее повреждающими. Эти скорости деформирования должны

использоваться при определении параметров K_{ISCC} в данной коррозионной среде, 3,5 % раствор NaCl. Для другой среды или концентраций необходимо проведение специальных экспериментов по определению критической скорости деформации.

Для определения K_{ISCC} необходимо экспериментально получить критическую скорость нагружения. Критическую скорость при испытаниях на одноосное растяжение требуется пересчитывать на критическую скорость для призматических образцов с предварительно выращенной усталостной трещиной на трехточечный изгиб в соответствии с методикой, разработанной ФГУП «Крыловский ГНЦ»¹⁾ [89, 95].

Скорость увеличения коэффициента интенсивности напряжений в вершине трещины \dot{K} для призматического образца при испытаниях на изгиб должна соответствовать скорости изменения \dot{K} для гладкого образца с трещиной глубиной 0,1 мм, как максимально возможной при разрушении окисной пленки, при испытаниях на растяжение с медленной скоростью деформирования.

Исходя из соотношений линейной механики разрушения для растягиваемого цилиндрического образца диаметром $D = 10$ мм и принимая поверхностную трещину кольцевой с глубиной $a = 0,1$ мм коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины определяется соотношением $K = 1,133\sigma\sqrt{\pi a}$ [95].

При растяжении цилиндрического образца с постоянной скоростью деформации \dot{S} скорость увеличения коэффициента интенсивности напряжений должна соответствовать $\dot{K}_{кр.} = 1,133E\dot{S}\sqrt{\pi a}$, где E – модуль упругости.

Для призматического образца прилагаемая нагрузка вычисляется по формуле [95]:

$$P = \frac{Ktb^{3/2}}{Lf(\gamma_0)}, \quad (3.3)$$

$$\text{где } f(\gamma_0) = \frac{3(\gamma_0)^{0.5}(1.99 - \gamma_0(1 - \gamma_0)(2.15 - 3.93\gamma_0 + 2.7\gamma_0^2))}{2(1 + 2\gamma_0)(1 - \gamma_0)^{1.5}};$$

t – толщина образца, мм;

b – ширина образца, мм;

¹⁾ Разработка способа пересчета и методика испытаний выполнена совместно с О.П. Виноградовым и М.А. Гусевым

γ_0 – отношение средней начальной длины трещины к ширине образца, $\gamma_0 = a_0/b$;

a_0 – средняя начальная длина трещины, мм;

L – пролет между опорами при испытании изгибного образца, мм.

В данном расчете, согласно данным, полученным на рисунке 3.21 для титановых сплавов, берем критическую скорость деформации $\dot{S} = 2 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹.

Исходя из упругой податливости образца, определяем прогиб по формуле:

$$\Delta = C_{\Delta} P, \quad (3.4)$$

где C_{Δ} – упругая податливость образца, мм/Н;

P – прилагаемая нагрузка, Н.

Связь упругой податливости изгибного образца C_{Δ} с длиной трещины устанавливается по формуле:

$$C_{\Delta} = \frac{1}{E^* t} \left(\frac{L}{b-a} \right)^2 (1.193 - 1.98\gamma + 4.478\gamma^2 - 4.443\gamma^3 + 1.793\gamma^4), \quad (3.5)$$

где a – длина трещины, мм;

γ – отношение текущей длины трещины к ширине образца, $\gamma = a/b$.

Подставив в формулу (3.4) для прогиба выражения (3.3) и (3.5), получим

$$\Delta = \frac{Kb^{3/2}L}{E(b-a_0)^2} \frac{2(1+2\gamma_0)(1-\gamma_0)^{1.5} (1.193 - 1.98\gamma_0 + 4.478\gamma_0^2 - 4.443\gamma_0^3 + 1.793\gamma_0^4)}{3(\gamma_0)^{0.5} (1.99 - \gamma_0(1-\gamma_0)(2.15 - 3.93\gamma_0 + 2.7\gamma_0^2))} \quad (3.6)$$

Тогда скорость нагружения образца при испытании на трехточечный изгиб определяется по формуле

$$\Delta' = (\dot{K}_{кр} b^{3/2}L) / (E(b-a_0)^2) \frac{2(1+2\gamma_0)(1-\gamma_0)^{1.5} (1.193 - 1.98\gamma_0 + 4.478\gamma_0^2 - 4.443\gamma_0^3 + 1.793\gamma_0^4)}{3(\gamma_0)^{0.5} (1.99 - \gamma_0(1-\gamma_0)(2.15 - 3.93\gamma_0 + 2.7\gamma_0^2))}, \quad (3.7)$$

при $\gamma_0 = 0.5$

$$\Delta' = 1,20(\dot{K}L) / (E\sqrt{b}), \quad (3.8)$$

где Δ – перемещение точки приложения нагрузки (прогиб призматического образца под точкой приложения нагрузки), мм;

Δ' – скорость перемещения точки приложения нагрузки призматического образца с трещиной, мм/мин.

Таким образом, используя вышеизложенный алгоритм, можно обоснованно проводить испытания для определения параметра трещиностойкости в коррозионной среде при наиболее повреждающей скорости медленного деформирования образца.

При этой скорости деформирования регистрируется наименьшее значение показателя K_{ISCC} , гарантирующего исключение ошибки в опасную сторону.

Если условия эксплуатации конкретного титанового сплава определены по скорости нагружения, то определение критической скорости деформирования можно не проводить.

3.2.1.2 Образцы для испытаний на трехточечный изгиб в морской воде и на воздухе

В качестве объекта исследования используют призматические образцы с боковым надрезом и предварительно выращенной усталостной трещиной, которые будут испытаны по схеме трехточечного изгиба. Образцы соответствуют ГОСТ 25.506-85 [95] и вырезают из основного металла различных полуфабрикатов титановых сплавов. Типовой образец представлен на рисунке 3.22.

Для обеспечения прямолинейной траектории распространения трещины, а также выравнивания ее фронта при создании предварительной усталостной трещины и ее развития при испытании, на боковых поверхностях образца рекомендуется нанесение специальных канавок глубиной ~1,5 мм (суммарной глубиной от 8 % до 10 % толщины образца). При использовании метода упругой податливости для измерения подроста трещины боковые канавки обязательны.

Качество изготовления образцов, геометрия и способы нанесения иницирующих надрезов (прямого или шевронного) должны соответствовать требованиям ГОСТ 25.506-85 [95].

В процессе испытаний определяют следующие характеристики трещиностойкости титановых сплавов при медленном нагружении в коррозионной среде со скоростью нагружения, при которой сплав обладает наименьшей трещиностойкостью:

- значения коэффициента интенсивности напряжений K_I ;
- значения J_I – интеграла от величины подроста трещины (так называемые R-кривые), используя для определения величины подроста трещины метод упругой податливости.

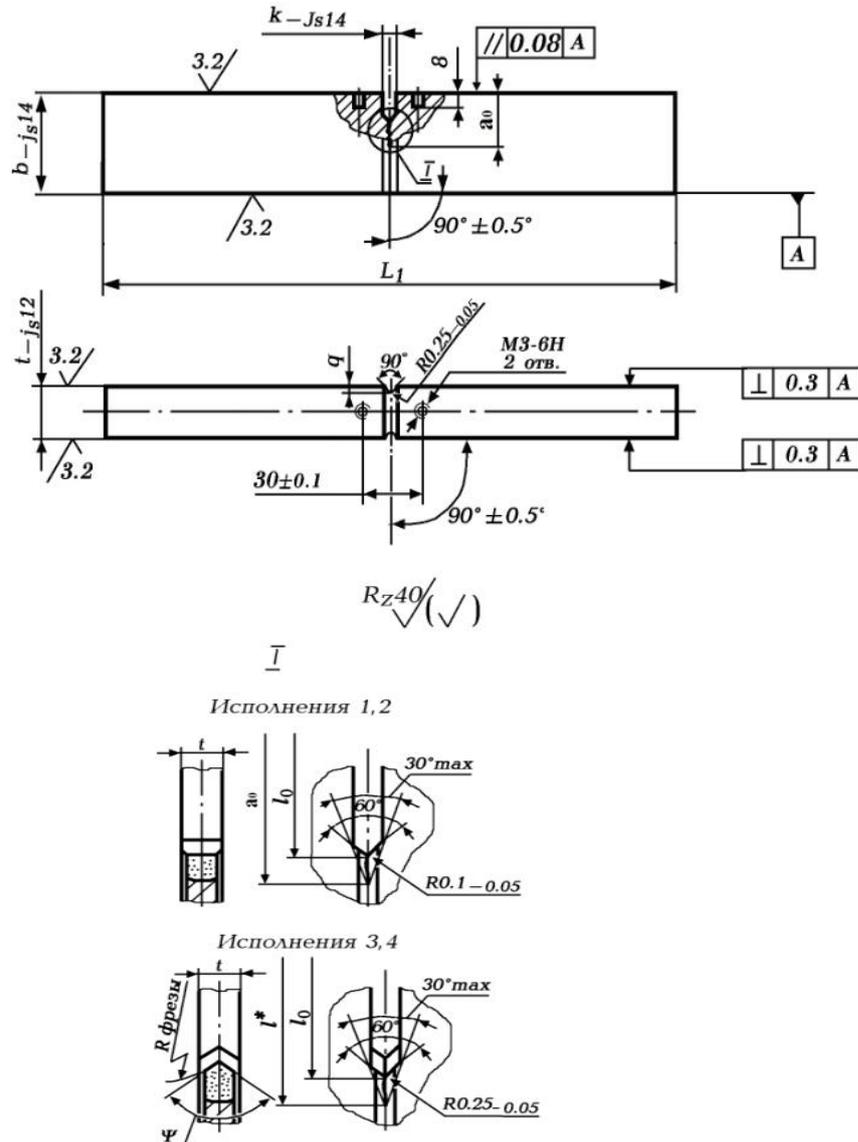


Рисунок 3.22 – Эскиз образца для испытаний в коррозионной среде

При корректности K_I в соответствии с требованиями ГОСТ 25.506-85 [95] – в качестве параметра используется критическое значение коэффициента интенсивности напряжений, соответствующее страгиванию стресс-коррозионной трещины (K_{ISCC}), критическое значение коэффициента интенсивности напряжений при плоской деформации (K_{IC}^{cor}) или при отклонениях от условий плоской деформации (K_C^{cor}).

При невыполнении условий корректности K_I по ГОСТ 25.506-85 [95] в качестве параметра используется критическое значение J-интеграла J_{ISCC} и расчетное значение коэффициента интенсивности напряжений ($(K_J)_{ISCC}$), соответствующие физическому страгиванию стресс-коррозионной трещины, определенные с использованием J-R-

кривых. Также получают инженерную оценку этих характеристик с допуском на подрост трещины, равный 0,2 мм без учета подраста, вызванного притуплением трещины ($J_{ISCC}^{0.2BL}$ и $(K_J)_{ISCC}^{0.2BL}$).

Для титановых сплавов, у которых отсутствуют срывы до достижения максимума нагрузки, определяют величины CTOD (δ_m^{cor}) и J-интеграла (J_m^{cor}) при максимальной нагрузке, которую выдержал образец при данных условиях испытания.

Также для материалов, подверженных быстрому разрушению за пределами корректности КИН, после предшествующего вязкого подраста трещины, могут определяться критические величины раскрытия трещины δ_c^{cor} , δ_u^{cor} и J-интеграла J_c^{cor} , J_u^{cor} (аналогично стандартам ГОСТ 25.506-85 [95], ASTM E 1290 [91] и ASTM E 1681 [92]).

Испытания на воздухе проводят при нормальных атмосферных условиях в соответствии с ASTM E399 [90], ASTM E 1290 [91].

В качестве коррозионной среды для испытаний используют 3,5%-ный водный раствор хлористого натрия. Образец в процессе испытаний находится в специальной ванне (Рисунок 3.23). Материал ванн и приспособлений, контактирующих с коррозионной средой, должен быть электрохимически нейтрален по отношению к испытываемому образцу. Рекомендуется использование в конструкции ванн из титановых сплавов или полимерных материалов.

В отдельных случаях, для исключения возможного поляризующего действия на образец испытательной ячейки или повышения точности регистрации электрохимического потенциала, допускается проведение испытания в ограниченном объеме коррозионной среды. Испытательную среду размещают во внутреннем объеме механической полости концентратора напряжений.

Уровень коррозионной среды поддерживается путем периодического добавления морской воды.

Испытания проводят на сервогидравлических или электромеханических испытательных машинах при заданной скорости перемещения плунжера. Испытательные машины должны быть оборудованы системой регистрации изменения во времени нагрузки P , перемещения берегов надреза v на поверхности образца, перемещения точки приложения нагрузки (прогиба) Δ , перемещения S траверсы или плунжера испытательной машины.

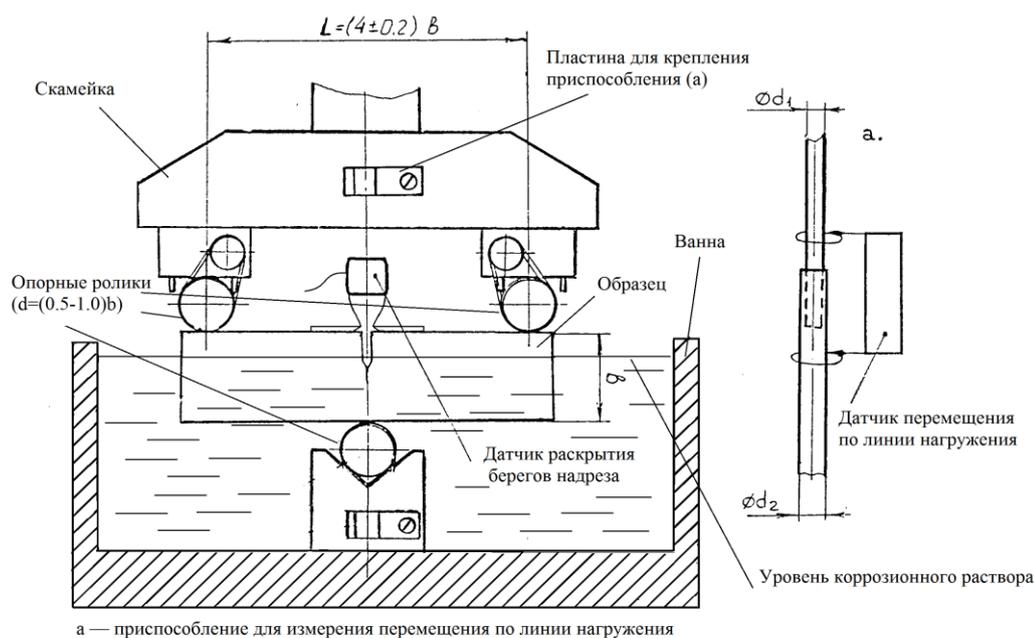


Рисунок 3.23 – Схема испытаний образцов на коррозионное растрескивание в морской воде

3.2.1.3 Порядок подготовки и проведения испытаний

Выращивание предварительной усталостной трещины на образцах из титановых сплавов необходимо осуществлять в условиях непосредственного воздействия коррозионной среды или с подачей ее в зону надреза и трещины специальным способом.

Допускается выращивание усталостной трещины на воздухе. В этом случае необходимо минимум на сутки перед испытанием поместить образец в коррозионную ванну таким образом, чтобы обеспечить затекание воды в область вершины трещины.

Создание предварительной усталостной трещины на образцах осуществляется в соответствии с требованиями ГОСТ 25.506-85 [95]. При этом на конечном участке усталостной трещины длиной $\sim 1,5$ мм максимальный коэффициент интенсивности напряжений в цикле не должен превышать следующих величин:

$$- \text{ для испытаний на воздухе } - K_f^{\max} < 0,6 K_{IC}, \quad (3.9)$$

$$- \text{ для испытаний в коррозионной среде } - K_f^{\max} < 0,6 K_{ISCC}, \quad (3.10)$$

(K_{IC} , K_{ISCC} – предполагаемое критическое значение коэффициентов интенсивности напряжений исследуемого материала).

Контроль текущей длины усталостной трещины проводится либо визуально, либо при возникновении сложностей для такого контроля рекомендуется применение метода контроля упругой податливости для определения длины трещины.

После завершения установочных нагружений, если испытания проводят в коррозионной среде, осуществляется измерение величины разности потенциалов с использованием потенциостата и добиваются его стабилизации. При необходимости выдерживают во времени образец в коррозионной среде до полной стабилизации разности потенциалов (скорость изменения разности потенциалов не должна превышать 50 мВ/мин).

В процессе испытаний производят непрерывную запись во времени оцифрованных сигналов усилия P , перемещения берегов надреза v , прогиба образца Δ и перемещения S траверсы или плунжера испытательной машины. Рекомендуется одновременная запись машинной диаграммы « $P - v$ » согласно ГОСТ 28840-90 [100].

Предварительно проводят испытание на воздухе с постоянной скоростью перемещения траверсы, обеспечивающей скорость увеличения КИН на линейном участке диаграммы от 0,3 до 3 МПа $\sqrt{м/с}$, с частичными разгрузками в соответствии со стандартом организации [84].

Испытания на воздухе должны быть проведены также при медленной скорости нагружения, той же, при которой проводят испытания в коррозионной среде. Эти испытания позволят установить степень влияния только коррозионной среды на результат определения значения K_{ISCC} .

При испытании в коррозионной среде в качестве критической скорости нагружения принимают значения, полученные по критической скорости нагружения при растяжении в морской воде гладких образцов (раздел 3.2.1.1).

Испытания проводят при постоянной скорости перемещения траверсы или плунжера, которая подбирается таким образом, чтобы обеспечить вышеуказанные значения $\dot{K}_{кр}$ и Δ' . Подбор скорости нагружения производят при предварительном нагружении образца в диапазоне нагрузок, не превышающих $0,6K_f$. В результате подбора получают требуемую скорость перемещения плунжера $\dot{S}=\dot{S}_{кр}$, соответствующую $\dot{K}_{кр}$.

Для проверки, является ли данная скорость нагружения критической, требуется провести испытание на данной скорости нагружения ($\dot{K}_{кр}$) и на двух других

скоростях, выше и ниже данной скорости. Необходимо испытать минимум по 2 образца на каждой скорости нагружения.

Если испытания показали, что критическая скорость находится за пределами диапазона выполненного при испытаниях, требуется проведение дополнительных испытаний при скоростях нагружения за пределами этого диапазона, если это позволят характеристики машины и установленная максимальная продолжительность испытаний.

На критической скорости нагружения испытывают еще не менее 3-х образцов для получения полноценной R-кривой. Для получения остальных характеристик трещиностойкости потребуется испытать еще 2–3 образца.

Скорость нагружения может быть задана спецификацией на испытание в соответствии с реальными скоростями нагружения материала в конструкции.

При испытании в морской воде необходимо производить измерение электрохимического потенциала ϕ и записывать его зависимость от времени с дискретностью не менее 1 измерения в секунду. По изменению ϕ определяют момент страгивания трещины.

После испытаний по записи цифровых сигналов строят диаграммы « $P - v$ », « $P - \Delta$ » и « $\phi - \Delta$ », которые используют для анализа результатов испытаний и определения характеристик трещиностойкости.

После окончательного разрушения образца при необходимости проводят фрактографические исследования [85].

3.2.1.4 Обработка данных и оформление результатов испытаний

Процедура обработки результатов испытаний определяется типом разрушения образца, в свою очередь обуславливаемым типом полученной диаграммы деформирования, видом излома (наличием или отсутствием участков стабильного подраста трещины) и результатами дополнительных проверок корректности.

В целом, обработка полученных экспериментальных диаграмм « $P - v$ » и « $P - \Delta$ » осуществляется в соответствии с ГОСТ 25.506-85 [95]. Кроме этого обрабатываются диаграммы « $\phi - \Delta$ » и по данным диаграммы определяют момент страгивания трещины. Пример данной диаграммы представлен на рисунке 3.24.

По данным диаграммы $\varphi = f(\Delta)$, рисунок 3.24, в точке срыва значения потенциала на величину $0,05 \varphi_{\max}$ фиксируется момент страгивания трещины и начала разрушения образца. По кривой $P = f(\Delta)$ определяется величина критической нагрузки $P_{кр}$ в момент инициирования коррозионной трещины.

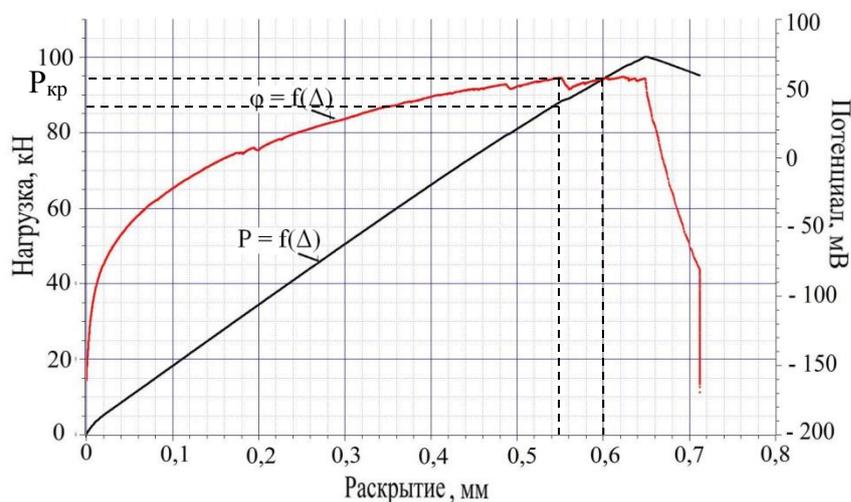


Рисунок 3.24 – Пример диаграммы нагрузка – раскрытие берегов надреза, совмещенной с диаграммой электрохимического потенциала

Величины CTOD (δ_c , δ_u , δ_m) и J-интеграл при необходимости определяются по формулам представленным в ГОСТ 25.506-85 [95].

На основании разработанной методики коррозионных испытаний титановых сплавов совместно с ФГУП «Крыловский научный центр» и специалистами НПК-3 НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» был создан документ РД5.АЕИШ.3649-2013 «Определение стойкости титановых сплавов к коррозионному растрескиванию методом трехточечного изгиба при медленном деформировании. Методика» [101]. По разработанной методике были испытаны исследуемые деформированные полуфабрикаты (поковки) выбранных составов.

3.2.2 Исследование влияния микролегирования элементами платиновой группы на сопротивление коррозионному растрескиванию титановых сплавов

3.2.2.1 Сопротивление коррозионному растрескиванию α -титановых сплавов композиций Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru

а) Определение механических характеристик исследованного сплава Ti-Al-Zr-Ru и Ti-Al-Zr продемонстрировало, что сплавы имеют практически одинаковые

свойства (Таблица 3.16) и их сопоставление при коррозионных испытаниях корректно.

Таблица 3.16 – Механические свойства исследованных α -титановых сплавов

Сплав	Механические свойства при температуре 20°C				
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	КСУ, Дж/см ²
Ti-Al-Zr	453	523	21,4	45,7	122,1
Ti-Al-Zr-Ru	501	554	22,4	47,1	127,4

б) Согласно данным, описанным в разделе определения критической скорости (п. 3.2.1.1) для сплава системы Ti-Al-V-Mo, критическая скорость на гладких образцах составляет $\approx 2 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹. Полученное значение пересчитывали в соответствии с методикой в задаваемую скорость для испытаний на КР призматических образцов. Это значение составило 0,012 мм/мин и в дальнейшем использовалось при испытаниях как сплавов системы Ti-Al-V-Mo, так и системы Ti-Al-Zr.

Определение критической скорости деформации для α -сплавов системы не представляется возможным, т.к. согласно литературным данным [2, 99], данный класс сплавов не склонен к КР. В рамках данной работы вопрос определения значения коррозионно-механической прочности для сплавов систем Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru был интересен в связи с сопоставлением результатов для сплавов с добавкой рутения и без нее.

в) В процессе испытаний на КР как на воздухе, так и в 3,5 % NaCl регистрировались следующие параметры: диаграммы «нагрузка – раскрытие берегов трещины» и «потенциал в районе трещины – раскрытие берегов трещины». Испытания останавливались после достижения нагрузкой максимальных значений и выхода на постоянный уровень. Характерные диаграммы представлены на рисунке 3.25, а вид изломов образцов, разрушенных после достижения максимальной нагрузки на рисунке 3.26. Измерение потенциала в процессе испытаний не позволило оценить момент активного страгивания трещины и разрушение пассивирующей пленки в ее вершине, т.к. данный сплав разрушался медленно с пластической деформацией и график зависимости потенциала от раскрытия трещины представляет

собой прямую линию, что связано с постоянным пассивированием поверхности микротрещин в процессе испытания.

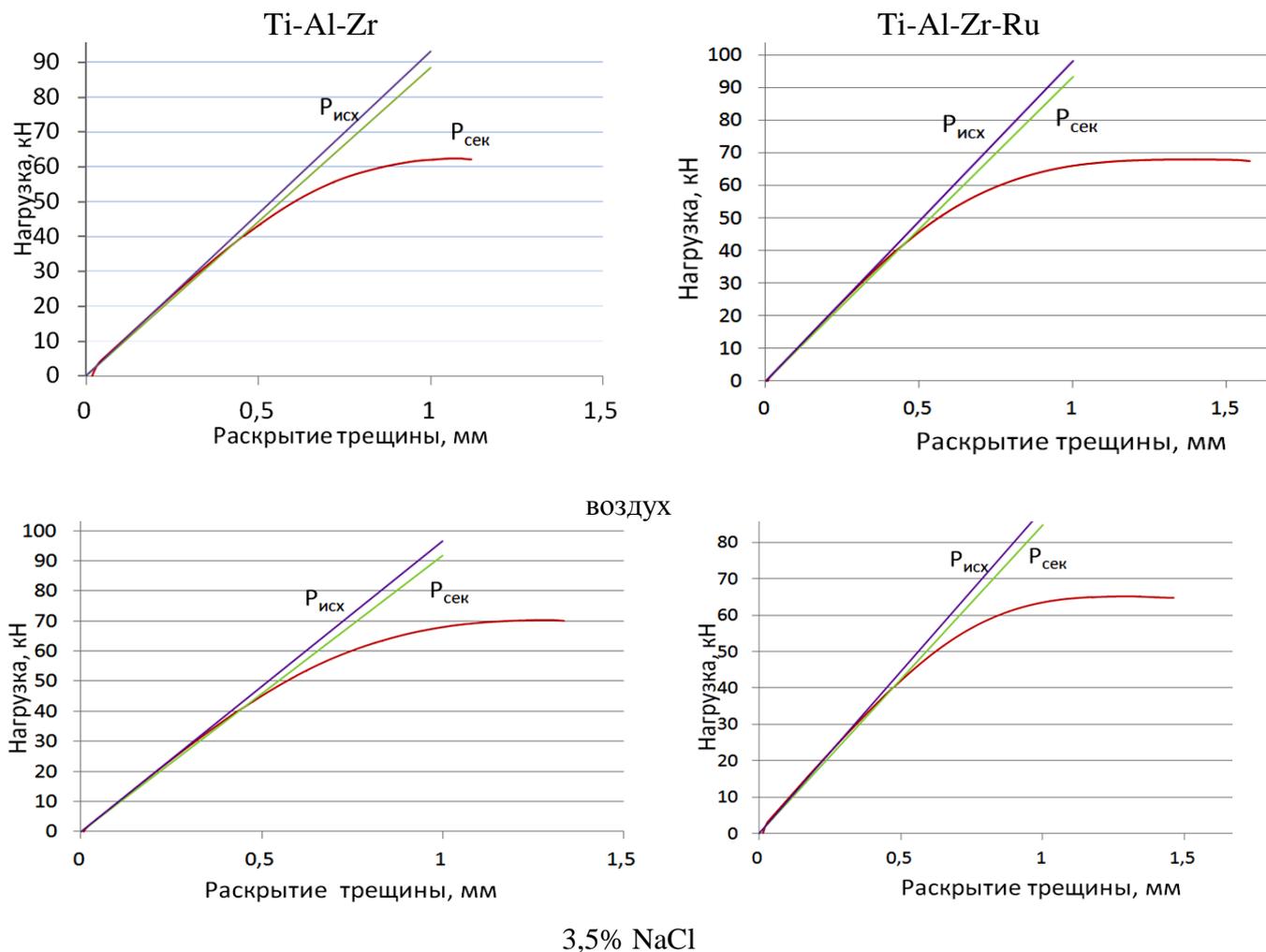


Рисунок 3.25 – Диаграммы изменения нагрузки от раскрытия трещины для исследуемых α -сплавов титана

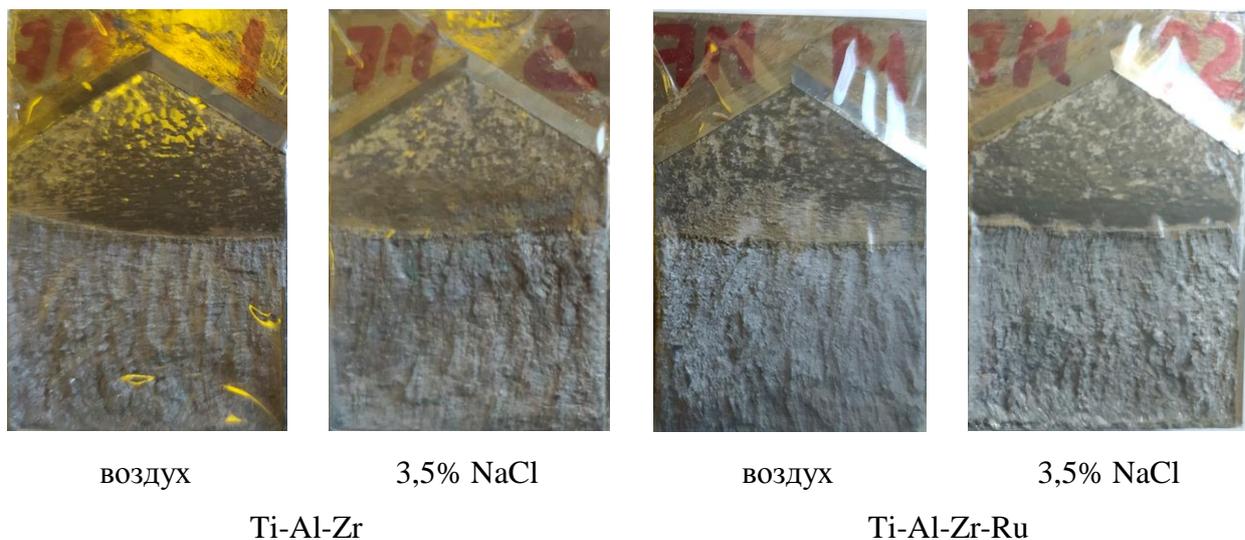


Рисунок 3.26 – Характерные виды изломов образцов исследованных сплавов на воздухе и в 3,5 % NaCl после достижения максимальной нагрузки

Полученные данные позволяют осуществить расчет K_Q по 5 %-ной секущей для этого сплава. Результаты расчета значения K_Q , K_C , Δa (подрост трещины) приведены в таблице 3.17.

Подрост трещины определяют по излому, на рисунке 3.26 – это граница между механически раскаченной трещиной и доломом.

Для всех образцов характерен вязкий характер разрушения с максимумом нагрузки. Особенностью исследуемой композиции, является медленный подрост вязкой трещины до достижения максимума нагрузки.

Таблица 3.17 – Результаты определения коэффициентов интенсивности напряжений на воздухе и в 3,5 % NaCl для исследованных α -сплавов титана

Сплав	Среда испытания	K_Q , $МПа\sqrt{м}$	K_C ,* $МПа\sqrt{м}$	Подрост трещины при P_{max} , мм	$\frac{K_C^{Ru}}{K_C^{исх}}$	$\frac{J_C^{Ru}}{J_C^{исх}}$	$\frac{\Delta a^{Ru}}{\Delta a^{исх}}$
		Без учета подраста трещины					
Ti-Al-Zr	воздух	51,8	84,9	0,89	–	–	–
	3,5%NaCl	58,5	98,1	1,15	–	–	–
Ti-Al-Zr-Ru	воздух	60,4	95,1	0,78	1,12	1,26	0,88
	3,5%NaCl	54,7	88,9	0,95	0,91	0,86	0,83

Примечание: * Условия корректности K_{IC} не выполняются.

Для каждого образца вычислялось значения коэффициента интенсивности напряжений K_Q . Данный коэффициент определяется в точке пересечения диаграммы деформирования с 5 % секущей. Также определяли значение коэффициента интенсивности K_C^* в точке соответствующей максимуму нагрузки и определен энергетический критерий J_C .

По полученным данным стоит отметить, что значения K_Q , K_C , J_C для сплавов композиций Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru близки и находятся в пределах разброса как в 3,5 % водном растворе NaCl, так и при испытании на воздухе.

Чувствительность к коррозионной среде (3,5 % NaCl) исследуемых сплавов, оценивается по отношению коэффициентов интенсивности напряжений для данных композиций и составляет в синтетической морской воде 0,91. При этом на воздухе это отношение равно 1,12. Стоит отметить, что рутений не оказал влияния на коррозионную прочность композиции Ti-Al-Zr. Она не склонна к коррозионному растрескиванию в морской воде. Но, тем не менее, для композиции с рутением

фиксируется несколько меньший подрост трещины при достижении максимальной нагрузки.

Впервые выполненное сравнительное испытание на статическую трещиностойкость композиций Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru на воздухе и в морской воде не выявило значительного влияния добавок рутения на их склонность к коррозионному растрескиванию.

3.2.2.2 Сопротивление коррозионному растрескиванию псевдо- α -титановых сплавов композиций Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru

а) Определение механических характеристик исследованного сплава Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru продемонстрировало, что сплавы имеют практически одинаковые свойства (Таблица 3.18), и сопоставление их по коррозионным испытаниям корректно.

Таблица 3.18 – Механические свойства исследованных псевдо- α -титановых сплавов

Сплав	Механические свойства при температуре 20 °С				
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	КСУ, Дж/см ²
Ti-Al-Mo-V	810	860	13,5	34,5	73,5
Ti-Al-Mo-V-Ru	864	886	13,4	40	65,1

б) Согласно данным описанным в разделе определения критической скорости (п. 3.2.1.1) для сплава системы Ti-Al-V-Mo критическая скорость на гладких образцах составляет $2 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹. Полученное значение пересчитывали в соответствии с методикой в задаваемую скорость для испытаний на КР призматических образцов. Это значение составило 0,012 мм/мин.

Металлографические исследования поверхности гладких образцов (Рисунок 3.27), испытанных на воздухе и в 3,5 % NaCl продемонстрировали, что при критической скорости деформации на поверхности образцов, испытанных в среде, образуются многочисленные поверхностные трещины. Это позволяет принять эту скорость деформации как наиболее повреждающую.

в) В процессе испытаний на КР как на воздухе, так и в 3,5 % NaCl регистрировались следующие параметры: диаграммы «нагрузка – раскрытие берегов трещины» и «потенциал в районе трещины – раскрытие берегов трещины».

Испытания останавливались после достижения нагрузкой максимальных значений и выхода на постоянный уровень. Характерные диаграммы представлены на рисунке 3.28, а вид изломов образцов, разрушенных после достижения максимальной нагрузки на рисунке 3.29. Измерение потенциала в процессе испытаний позволяет оценить момент активного страгивания трещины и разрушение пассивирующей пленки в ее вершине. Сопоставление диаграммы «Р – V» и «φ – t» демонстрирует, что оценка момента страгивания трещины по 5 %-ой секущей в соответствии с ГОСТ 25.506-85 [95] приблизительно соответствует изменению потенциала в вершине трещины при ее страгивании и не дает ошибки в опасную сторону.

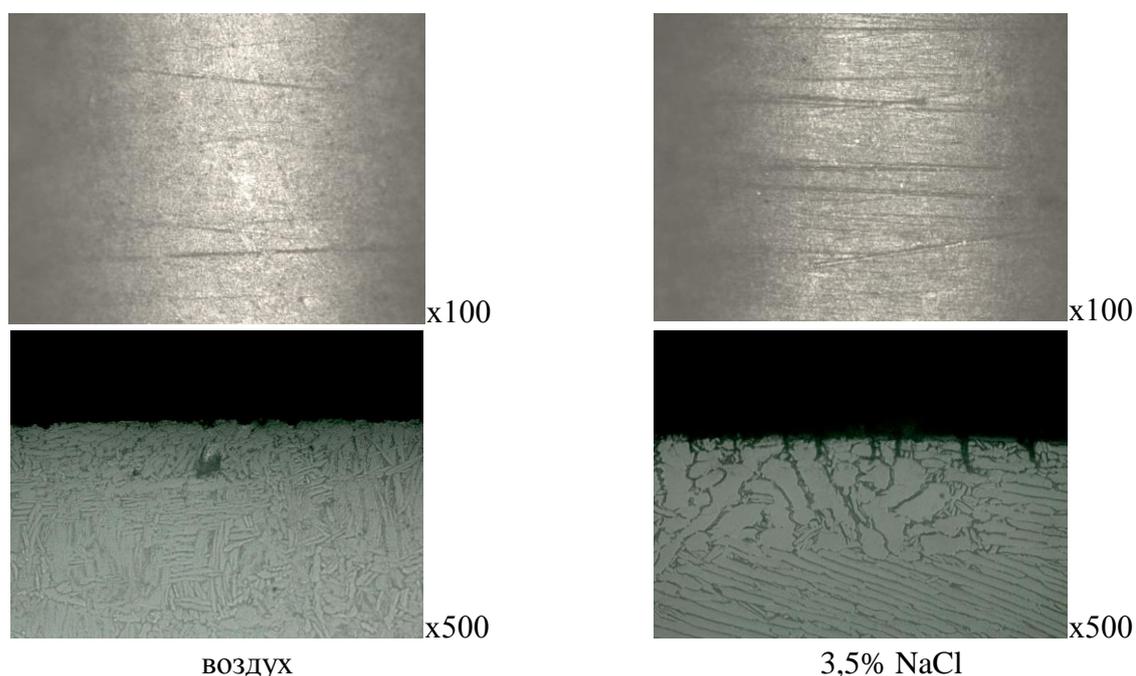


Рисунок 3.27 – Металлографическое изображение поверхности образцов сплава системы Ti-Al-V-Mo после испытаний на растяжение с критической скорости деформации $2 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ (деформация 0,4 %) на воздухе и в 3,5 % NaCl.

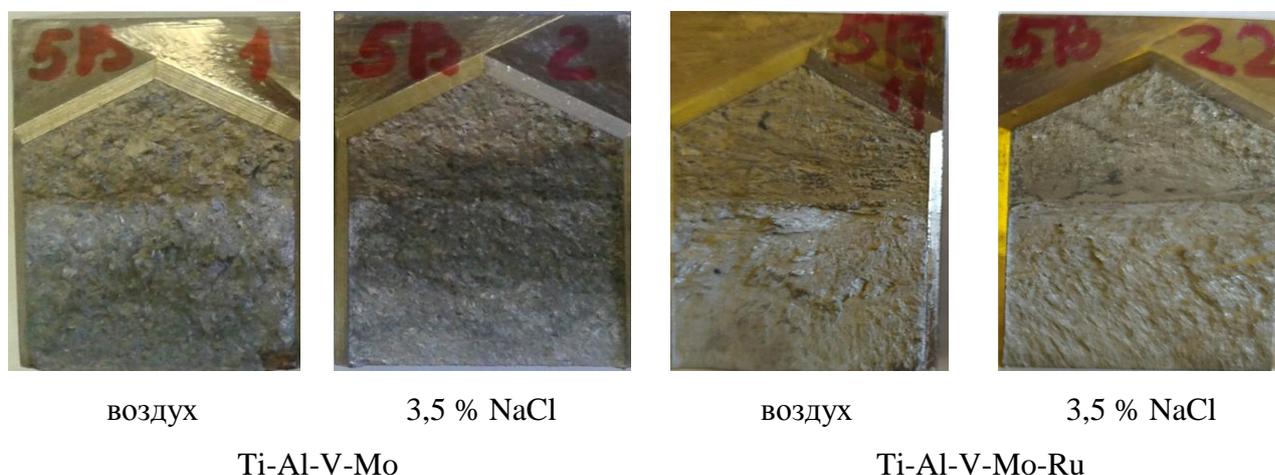
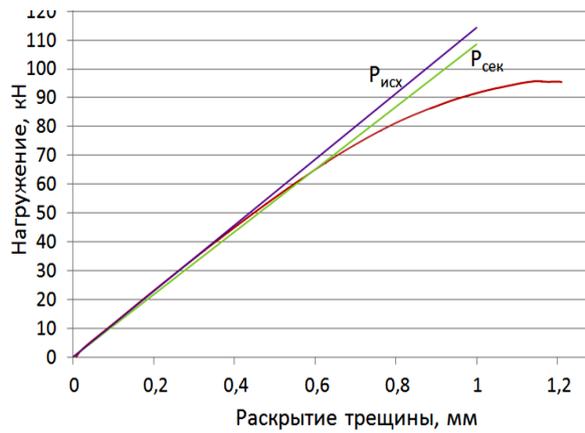
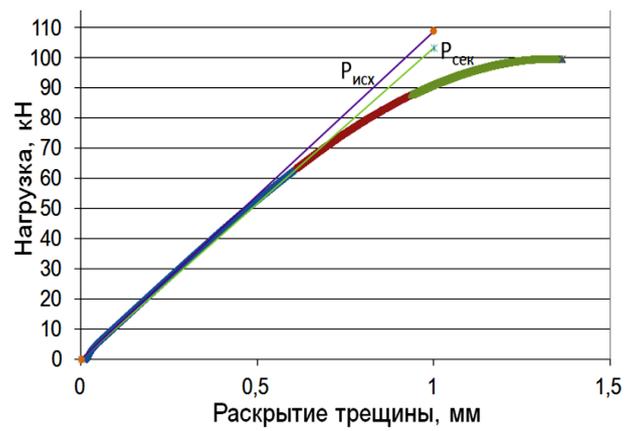


Рисунок 3.29 – Характерные виды изломов образцов исследованных сплавов на воздухе и в 3,5 % NaCl после достижения максимальной нагрузки

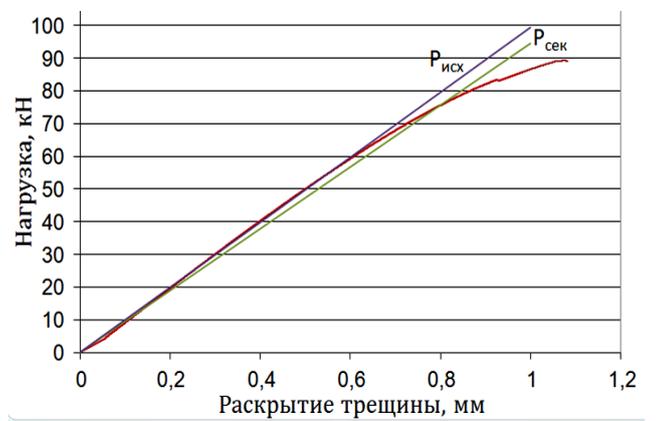
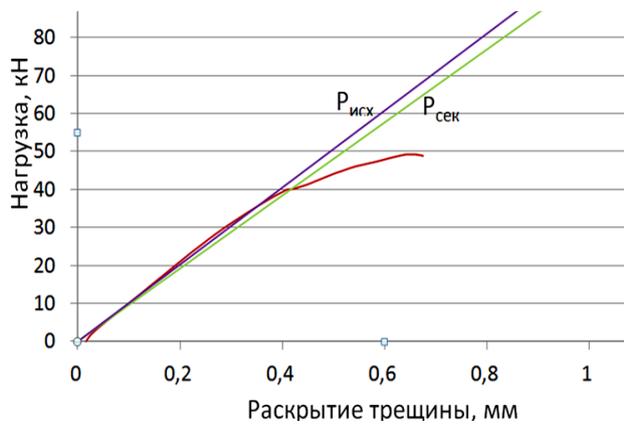
Ti-Al-V-Mo



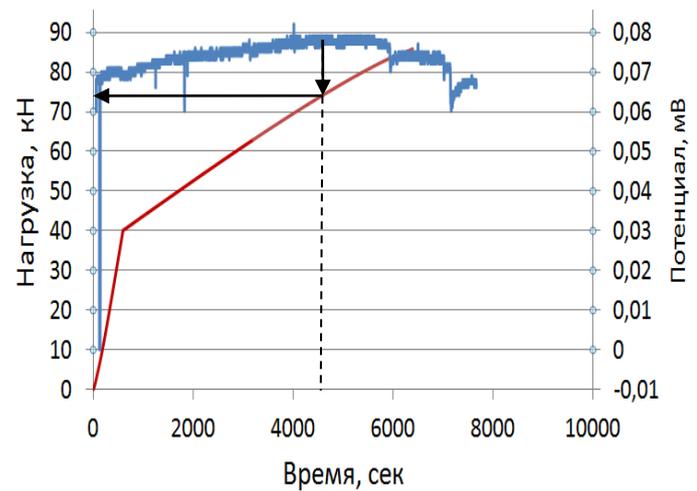
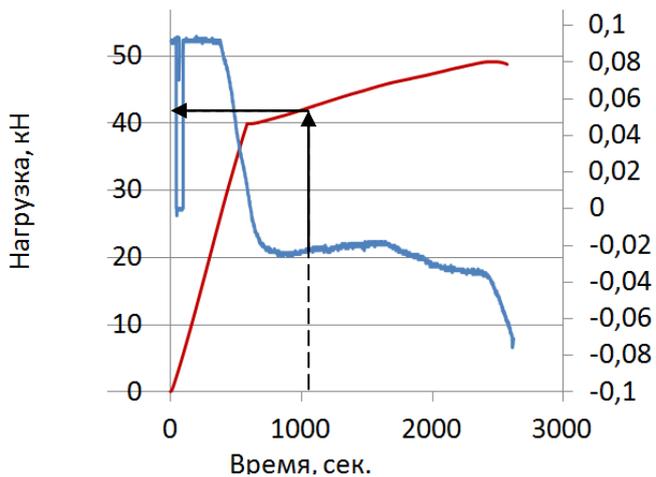
Ti-Al-V-Mo-Ru



ВОЗДУХ



3,5% NaCl



3,5% NaCl

Рисунок 3.28 – Диаграммы изменения нагрузки от раскрытия трещины и потенциала от времени для исследуемых псевдо- α -сплавов титана

Полученные данные позволяют осуществить расчет K_Q по 5 %-ой секущей для этого сплава. Результаты расчета значения K_Q , K_C , Δa (подрост трещины), приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Результаты определения коэффициентов интенсивности напряжения на воздухе и в 3,5 % NaCl для исследованных поковок псевдо- α -сплавов титана

Сплав	Среда испытания	K_Q , $МПа\sqrt{м}$	K_C ,* $МПа\sqrt{м}$	Подрост трещины при P_{max} , мм	$\frac{K_C^{Ru}}{K_C^{исх}}$	$\frac{J_C^{Ru}}{J_C^{исх}}$	$\frac{\Delta a^{Ru}}{\Delta a^{исх}}$
		Без учета подроста трещины					
Ti-Al-Mo-V	воздух	89,7	132,5	1,35	–	–	–
	3,5%NaCl	53,6	65,7	1,58	–	–	–
Ti-Al-Mo-V-Ru	воздух	97,4	154,3	0,90	1,16	1,23	0,66
	3,5%NaCl	108,4	128,2	0,84	1,95	1,53	0,53

Примечание: * Условия корректности K_{IC} не выполняются.

Обработка результатов испытаний производилась в соответствии с разработанной методикой. Для каждого образца вычислялись значения коэффициента интенсивности напряжений K_Q , соответствующего моменту существенного отклонения от линейно-упругого характера деформирования образца. Данный коэффициент определяется в точке пересечения диаграммы деформирования с 5 % секущей и соответствовал страгиванию коррозионной трещины. Также определялось значение коэффициента интенсивности K_C^* в точке соответствующей максимуму нагрузки. Также рассчитывалось значение J_C . Результаты расчетов приведены в таблице 3.19.

По полученным данным стоит отметить, что значения K_Q и K_C для композиции Ti-Al-Mo-V-Ru выше, чем для композиции Ti-Al-Mo-V как в 3,5 % водном растворе NaCl, так и при испытании на воздухе. Это связано с воздействием рутения, который дополнительно пассивирует сплав в вершине трещины.

Полученный результаты демонстрируют положительное воздействие рутения в псевдо- α -сплаве при данном коррозионном воздействии. Для изучения действия рутения на сопротивление КР в коррозионной среде различных классов сплавов целесообразно рассмотреть композицию псевдо- β -титанового сплава, в данном случае композицию Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr, где β -фаза является основной, а сам сплав высокопрочным.

3.2.2.3 Сопротивление коррозионному растрескиванию псевдо- β -титановых сплавов композиций Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr и Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru

а) Определение механических характеристик исследованного сплава Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr и Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru продемонстрировало, что сплавы также имеют практически одинаковые свойства (Таблица 3.20) и сопоставление их по коррозионным испытаниям корректно. Образцы для исследования были подвергнуты термообработке по схеме закалка при 780–800°C и старение при 450–520°C и 10 часах выдержки.

Таблица 3.20 – Механические свойства исследованных псевдо- β -титановых сплавов

Сплав	Механические свойства при температуре 20°C				
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	KCU,
Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr	1093	1138	12,6	33,2	41,3
Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru.	1032	1103	9,6	28,7	43,7

б) Для определения скорости нагружения при испытаниях на коррозионное растрескивание было проведено металлографическое исследование поверхности образцов (рисунок 3.30), испытанных на растяжение на воздухе и в 3,5 % NaCl при скорости деформации $2 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$. При данной скорости деформации на поверхности образцов, испытанных в среде, образуются многочисленные поверхностные трещины. Это позволяет принять эту скорость деформации как наиболее повреждающую.

в) В процессе испытаний на КР как на воздухе, так и в 3,5 % NaCl в соответствии с методикой регистрировались параметры: диаграммы «нагрузка – раскрытие берегов трещины» и «потенциал в районе трещины – раскрытие берегов трещины». Испытания останавливались после достижения нагрузкой максимальных значений и выхода на постоянный уровень.

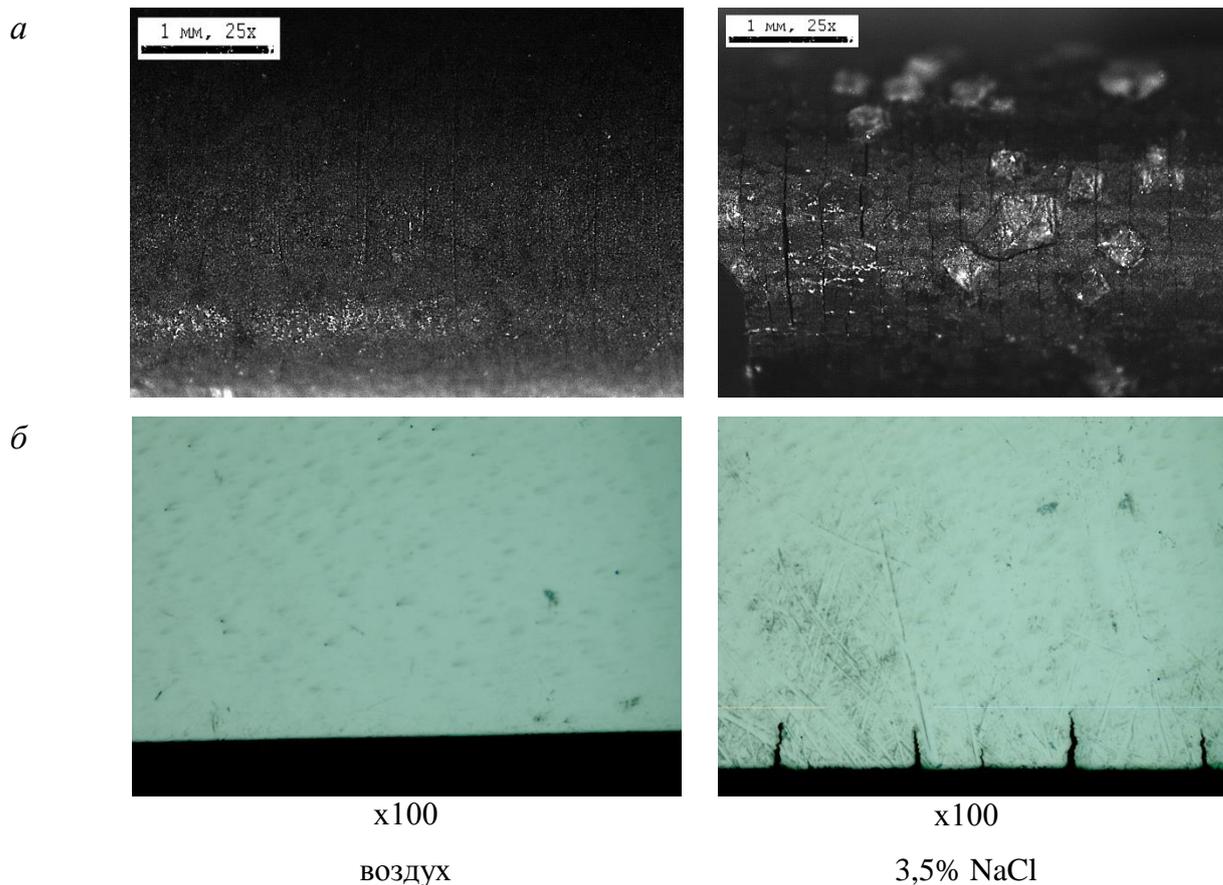
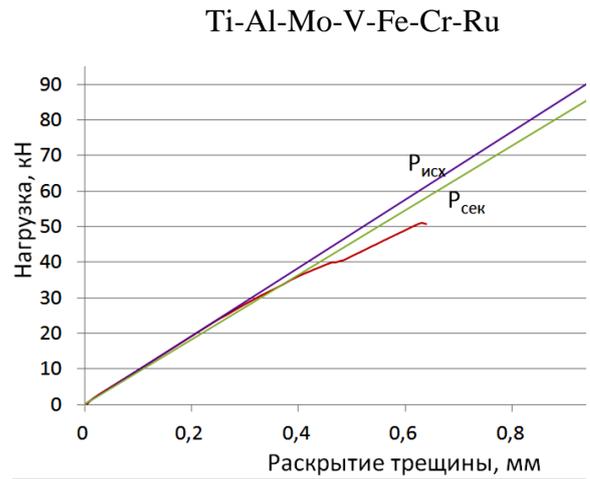
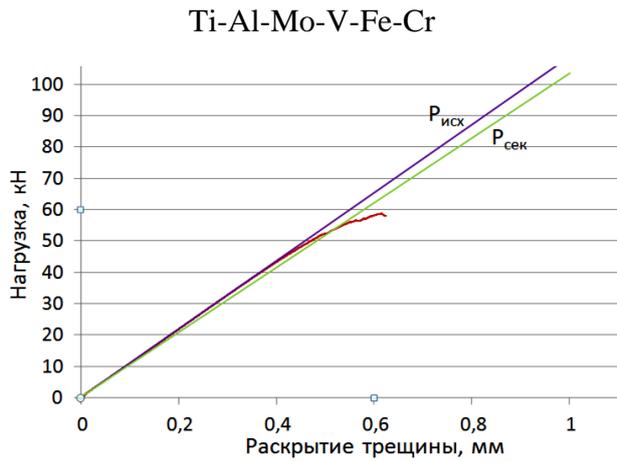
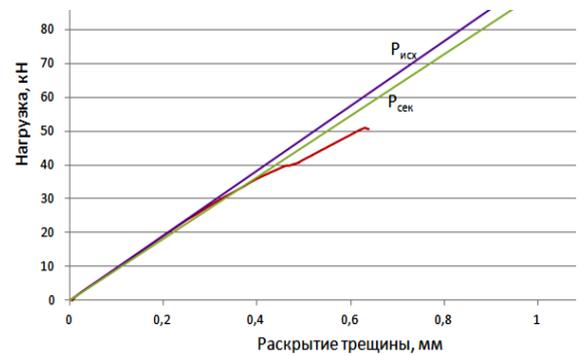
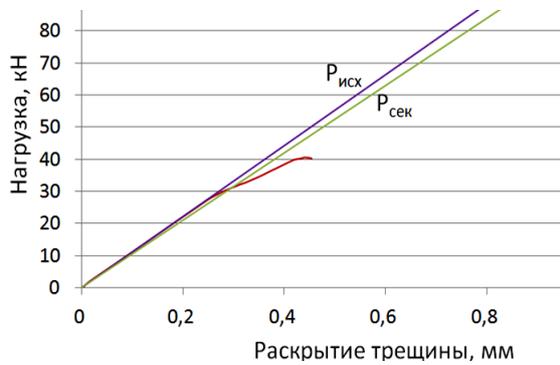


Рисунок 3.30 – Металлографическое изображение поверхности (а) и шлифа (б) образцов сплава системы Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr после испытаний на растяжение с критической скорости деформации $2 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ (деформация до разрушения) на воздухе и в 3,5 % NaCl

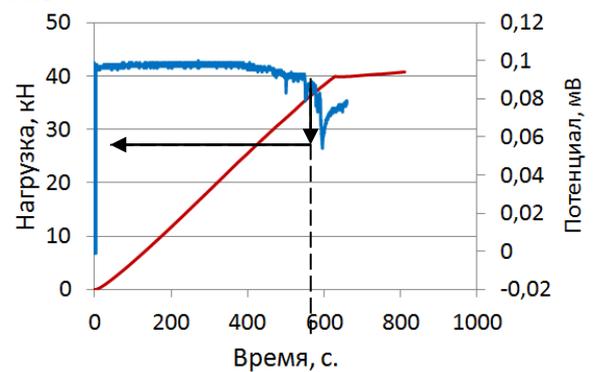
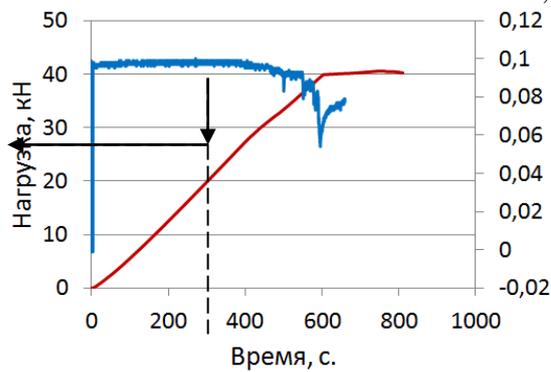
Характерные диаграммы представлены на рисунке 3.31, а вид изломов образцов, разрушенных после достижения максимальной нагрузки на рисунке 3.32. Измерение потенциала в процессе испытаний позволяет оценить момент активного страгивания трещины и разрушение пассивирующей пленки в ее вершине. Сопоставление диаграммы «Р – V» и «φ – t» демонстрирует, что оценка момента страгивания трещины приближенно возможна по 5 %-ой секущей в соответствии с ГОСТ 25.506-85 [95] и это соответствует изменению потенциала в вершине трещины.



ВОЗДУХ



3,5 % NaCl



3,5 % NaCl

Рисунок 3.31 – Диаграммы изменения нагрузки от раскрытия трещины и потенциала от времени для исследуемых псевдо- β -сплавов титана



воздух

3,5 % NaCl

воздух

3,5 % NaCl

Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr

Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr Ru

Рисунок 3.32 – Характерные виды изломов образцов исследованных сплавов на воздухе и в 3,5 % NaCl после достижения максимальной нагрузки

Полученные данные позволяют осуществить расчет K_Q по 5 %-ной секущей для этого сплава. Результаты расчета значения K_Q , K_C , Δa (подрост трещины), приведены в таблице 3.21. Также рассчитывалась величина J_C по фактическому подрастанию трещины.

Таблица 3.21 – Результаты определения коэффициентов интенсивности напряжений на воздухе и в 3,5 % NaCl для исследованных поковок псевдо- β -сплавов титана

Сплав	Среда испытания	K_Q , $M\text{Па}\sqrt{m}$	K_C ,* $M\text{Па}\sqrt{m}$	Подрост трещины при P_{\max} , мм	$\frac{K_C^{Ru}}{K_C^{\text{исх}}}$	$\frac{J_C^{Ru}}{J_C^{\text{исх}}}$	$\frac{\Delta a^{Ru}}{\Delta a^{\text{исх}}}$
		Без учета подраста трещины					
Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr	воздух	75,5	82,5	1,27	–	–	–
	3,5%NaCl	42,4	56,1	2,70	–	–	–
Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru	воздух	71,9	83,1	1,25	1,01	1,44	0,98
	3,5%NaCl	43,7	65,6	1,98	1,17	1,23	0,73

Примечание: * Условия корректности K_{IC} не выполняются.

Значения коэффициентов K_Q , K_C и J_C для композиций Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr и Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru в ходе испытаний на воздухе, превышают полученные в морской воде, что говорит о чувствительности этой композиции к коррозионно-активной среде.

Микролегирование композиции Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru не повлияло существенно на результаты. Образец с рутением ведет себя на воздухе так же, как и образец без

рутения. В морской воде максимальная нагрузка для образца с рутением выше, чем в образце без рутения. Однако для образцов, испытанных в морской воде, коэффициент K_Q не различается, а коэффициент K_C незначительно выше для сплава с рутением. Как и предполагалось, незначительное различие в значениях коэффициентов интенсивности напряжений для сплавов с рутением и без него для псевдо- β -сплавов, связано со структурой данных образцов и предположительно не высокой концентрацией микродобавок рутения в β -фазе, что будет более подробно рассмотрено ниже.

Проанализировав полученные результаты испытаний на КР различных классов титановых сплавов, можно утверждать, что добавка рутения не изменяет данных свойств в α -сплавах, в псевдо- α -сплавах повышает сопротивление коррозионному растрескиванию в 3,5% растворе NaCl, а в псевдо- β -сплавах титана эффект от микролегирования рутением оказывается весьма незначительным.

3.3 Сопротивление циклической прочности титановых сплавов, микролегированных рутением

Одним из важных повреждающих факторов для рассматриваемых конструкций является циклический режим нагружения, что приводит к необходимости исследования циклической прочности титановых сплавов [102]. Методика определения долговечности титановых сплавов при малоциклового усталости соответствовала ГОСТ 25.502-85 [103].

Оборудование для испытания – машина марки УМЭ-10. Испытания выполнялись как на воздухе, так и в морской воде (3,5 %-ный водный раствор NaCl) по «мягкому», отнулевому циклу нагружения растяжением с частотой 100 циклов/час.¹⁾

Образцы имели концентратор напряжения V-образной геометрии с радиусом 0,25 мм и обеспечивающие коэффициент концентрации напряжения 3,5.

¹⁾ В испытаниях участвовала Л.А. Чернышова.

3.3.1 Результаты исследования влияния микролегирования рутением на циклическую прочность при комнатной температуре

Испытания проводились при температуре окружающей среды 21°C, атмосферном давлении 102 кПа и относительной влажности воздуха 68 %.

Уровень размаха напряжений выбирался необходимым для сопоставления долговечности исследуемых составов сплавов. Для композиций Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru – это $0,85\sigma_T$, $1,0\sigma_T$, $1,1\sigma_T$. Для композиций Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru – это $0,7\sigma_T$, $0,8\sigma_T$, $0,9\sigma_T$.

Результаты испытаний опытных поковок композиций Ti-Al-Zr-Ru и Ti-Al-Mo-V-Ru на малоцикловую усталость приведены на рисунках 3.33–3.34. Для сравнения были испытаны промышленные сплавы тех же композиций, но без добавок рутения.

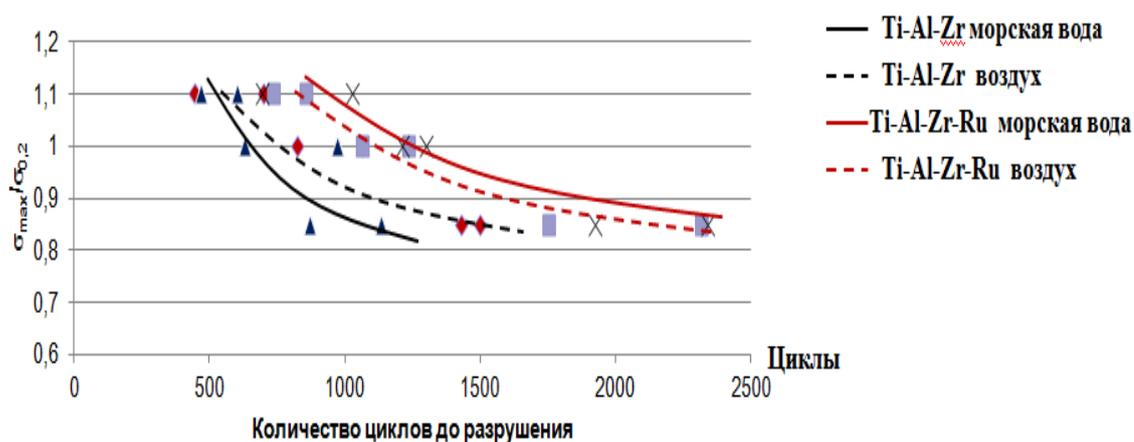


Рисунок 3.33 – Зависимость количества циклов до разрушения от размаха напряжений для композиций Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru при испытаниях на воздухе и в морской воде

Испытания для композиций Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru (рисунок 3.33) показали, что как в морской воде, так и на воздухе композиция Ti-Al-Zr-Ru в 2 раза более долговечна, чем композиция Ti-Al-Zr. Эта закономерность связана также со спецификой расположения рутения в структуре α -сплава, который, видимо, располагается на границах зерен, пассивирует поверхность, тем самым существенно улучшая показатели долговечности при малоциклового усталости.

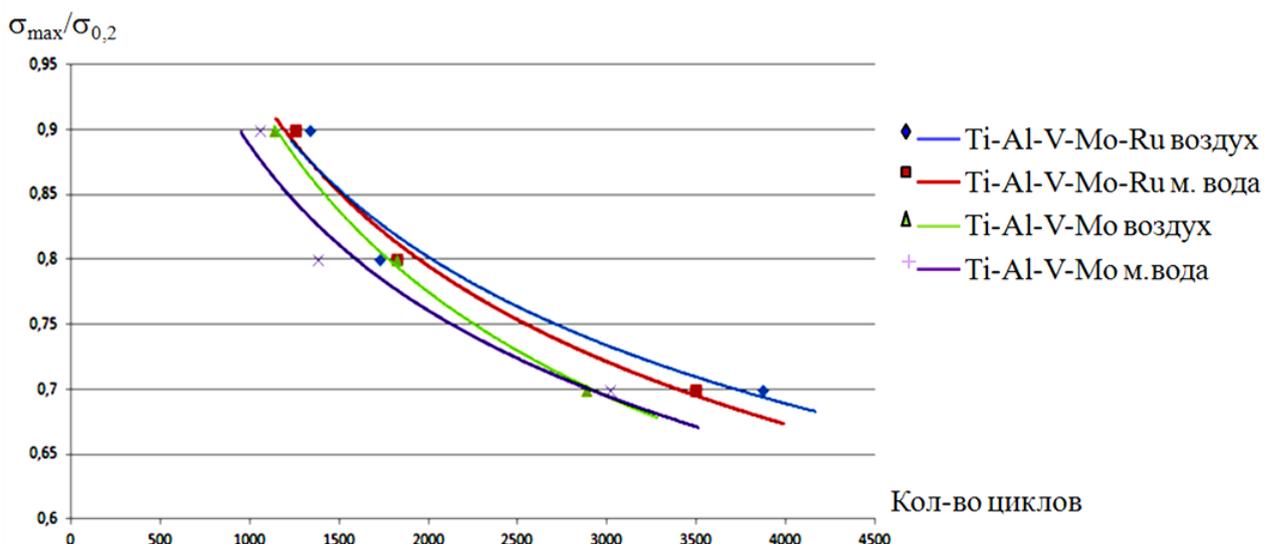


Рисунок 3.34 – Зависимость количества циклов до разрушения от размаха напряжений для композиций Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru при испытаниях на воздухе и в морской воде

Результаты испытаний композиций Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru выявили аналогичную α -сплаву тенденцию влияния рутения на характеристики долговечности при малоциклового усталости при комнатной температуре, как на воздухе, так и морской воде, хотя и с несколько меньшим эффектом. Этот факт подтверждает предположение о разном действии рутения в структуре различных классов сплавов, а именно в псевдо- α -сплавах. В них рутений распределяется по структуре в прослойках β -фазы, его концентрация снижается в локальном объеме и тем самым эффективность действия становится меньше. Интерес представляет также рассмотрение действия рутения на малоциклового усталость при повышенных температурах.

3.3.2 Результаты исследования влияния микролегирования рутением на циклическую прочность и механические свойства при повышенных температурах

Композиции для исследования – это псевдо- α -титановые сплавы составов Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru. Испытания проводились при температурах 200°C и 250°C в автоклаве под давлением.

На рисунках 3.35–3.36 представлены зависимости количества циклов до разрушения от размаха напряжений при различных условиях испытаний.

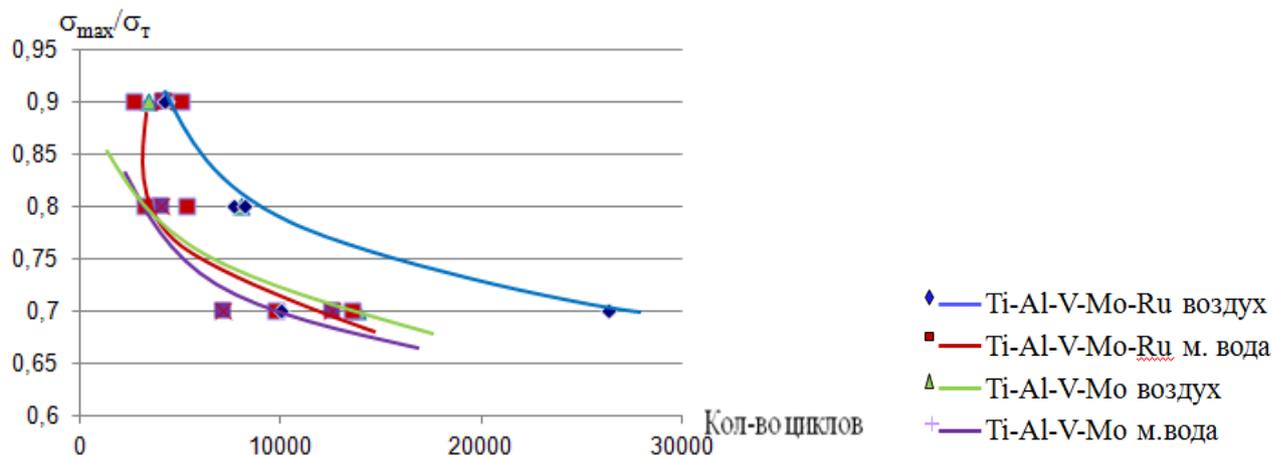


Рисунок 3.35 – Зависимость количества циклов до разрушения от размаха напряжений для композиций Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru при температуре 200°C.

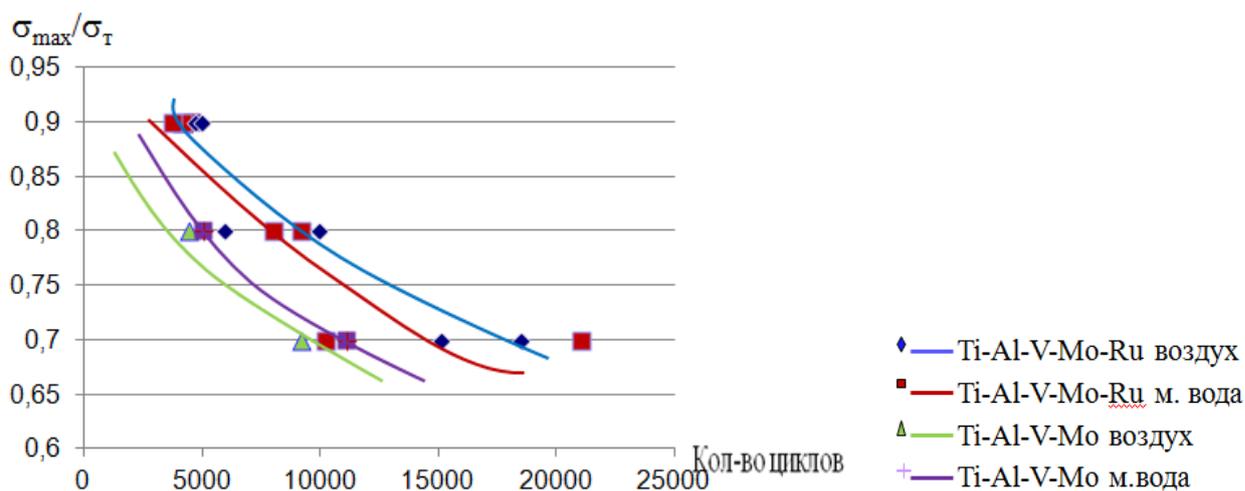


Рисунок 3.36 – Зависимость количества циклов до разрушения от размаха напряжений для композиций Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru при температуре 250°C

Результаты испытания при 200°C и 250°C близки по значению как для сплава с рутением, так и без него и располагаются в одной полосе разброса. Вероятнее всего, эффект действия рутения при таких испытаниях не проявляется в значительной степени.

Проведенные эксперименты показывают, что рутений не ухудшает долговечность псевдо- α -сплавов при повышенных температурах, при этом механизм влияния рутения на титановые сплавы разных классов, вероятно, отличается.

С целью уточнения влияния рутения на свойства сплава при повышенных температурах были выполнены экспериментальные исследования стандартных

механических характеристик данных сплавов при повышенных температурах. Испытания проводили на пятикратных цилиндрических образцах в соответствии с ГОСТ 1497 [97]. Результаты испытания представлены в таблице 3.22 .

Таблица 3.22 – Механические свойства композиций Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru при повышенных температурах

Композиции	Характеристики механических свойств*				
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	δ_p
1	2	3	4	5	6
Температура испытания 20°C					
Ti-Al-Mo-V	860	810	13,5	34,5	–
Ti-Al-Mo-V-Ru	886	864	13,4	40	4,3
Температура испытания 200°C					
Ti-Al-Mo-V	632	537	18,3	45,3	8,9
Ti-Al-Mo-V-Ru	657	572	17,5	63	7,5
Температура испытания 250°C					
Ti-Al-Mo-V	603	509	18,6	44,5	8
Ti-Al-Mo-V-Ru	642	556	19,1	57,7	7,6
Температура испытаний 300°C					
Ti-Al-Mo-V	566	460	19,9	46,9	9,8
Ti-Al-Mo-V-Ru	616	515	16,9	55,1	7,5

Примечание: * – Представлены средние значения по испытаниям трех образцов.

Как следует из полученных данных, микролегирование рутением существенно не изменяет как прочностных, так и пластических характеристик псевдо- α -сплава. Эта тенденция сохраняется и при повышенных температурах. Максимальное различие характеристик находится в пределе 10 %.

Таким образом, получено экспериментальное подтверждение положительного влияния рутения при коррозионных, механических и циклических испытаниях α - и псевдо- α -титановых сплавов. Необходимо более детально рассмотреть вопрос механизма влияния рутения на поведение титановых сплавов в коррозионной среде.

3.4 Исследование механизмов воздействия микролегирующих добавок металлов платиновой группы на коррозионные процессы в титановых сплавах

Если принцип действия катодного легирования пассивируемых металлов и титановых сплавов достаточно детально описан [35], то схема взаимодействия корродирующей поверхности с катодным модификатором не столь очевидна.

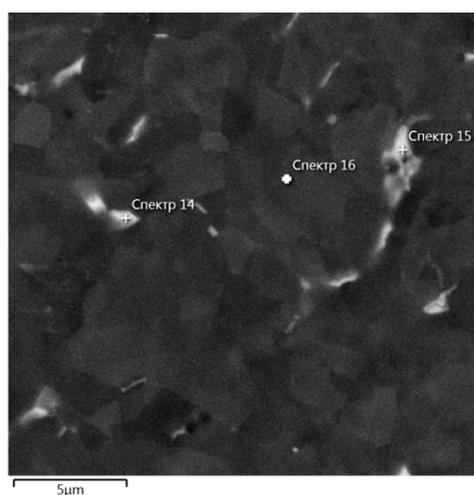
Для разработки модели взаимодействия с коррозионной средой катодно-модифицированного титанового сплава, в первую очередь, необходимо знать, как в разных классах сплавов по структуре распределяется рутений.

3.4.1 Особенности структуры и распределения микролегирующих добавок в титановых сплавах при объемном легировании ¹⁾

3.4.1.1 Распределение в α -сплаве

Для изучения характера распределения рутения в титановом α -сплаве – на примере системы Ti-Al-Zr-Ru – использовали рентгеноспектральный микроанализ распределения фаз и химических элементов.

Схема расположения точек определения фаз и химических элементов в титановом α -сплаве системы Ti-Al-Zr-Ru после пластической деформации и конечной термической обработки (отжиг) представлена на рисунке 3.37.



Спектр	Al	Zr	Ru	Фаза
	масс. %			
14	1,40	3,04	3,60	β
15	1,33	3,13	3,27	β
16	2,20	2,57	$\leq 0,1$	α

Рисунок 3.37 – Микроструктура участка шлифа и результаты определения химического состава в сплаве системы Ti-Al-Zr-Ru

¹⁾ Исследования с помощью EBSD и рентгеноспектрального микроанализа выполнены совместно с Центром коллективного пользования НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» под руководством к.т.н. С.Н. Петрова, исполнители А.В. Цеменко и Е.А. Васильева.

Анализ полученных результатов демонстрирует, что в сплаве системы Ti-Al-Zr-Ru рутений, как элемент β -стабилизатор, преимущественно находится в дисперсных выделениях β -фазы по границам α -зерен. При этом величина локального предельного содержания рутения достигает значения (3,27–3,60) %, это многократно превышает среднее содержание микролегирования (0,05÷0,15) %. Фактические значения содержания рутения могут быть и выше, поскольку размеры агломераций выделений β -фазы и рутения несколько меньше размеров области анализа. Тем не менее, содержание рутения в α -фазе либо близко к нулю, либо соответствует десятым долям процента, что на порядок меньше, чем в β -фазе.

Микроструктура и фазовая карта сплава системы Ti-Al-Zr-Ru представлены на рисунках 3.38.

Количество β -фазы в данном составе 0,48 %, рисунок 3.38 (б).

Расположение основных легирующих элементов в сплаве системы Ti-Al-Zr-Ru представляет наибольший интерес. На рисунке 3.39. представлены карты распределения фаз и основных легирующих элементов в данной композиции.

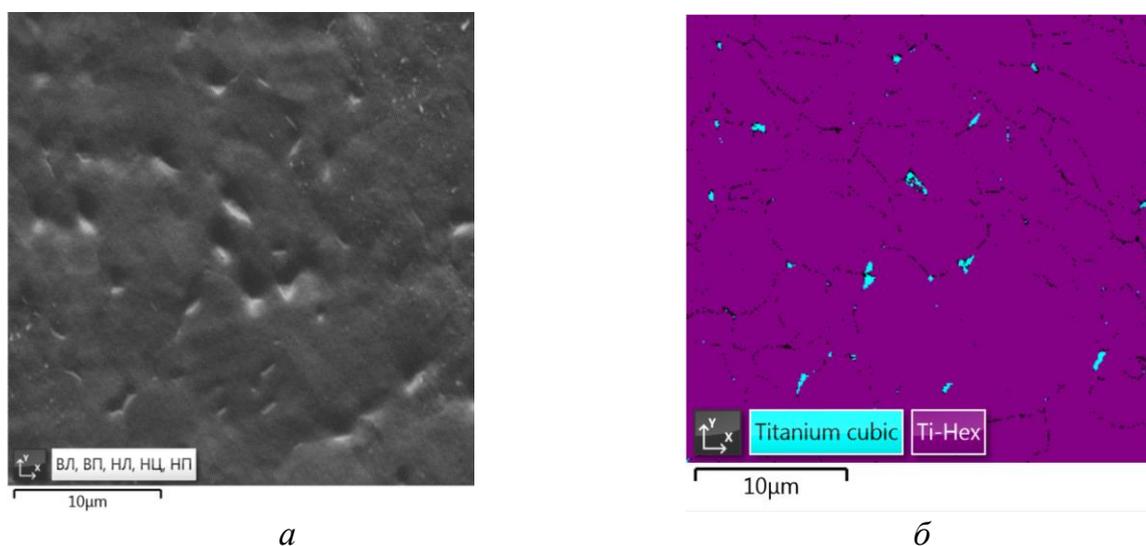


Рисунок 3.38 – Микроструктура участка (а), карта фаз (б), где α -фаза – фиолетовый цвет, β -фаза – бирюзовый цвет в титановом сплаве системы Ti-Al-Zr-Ru

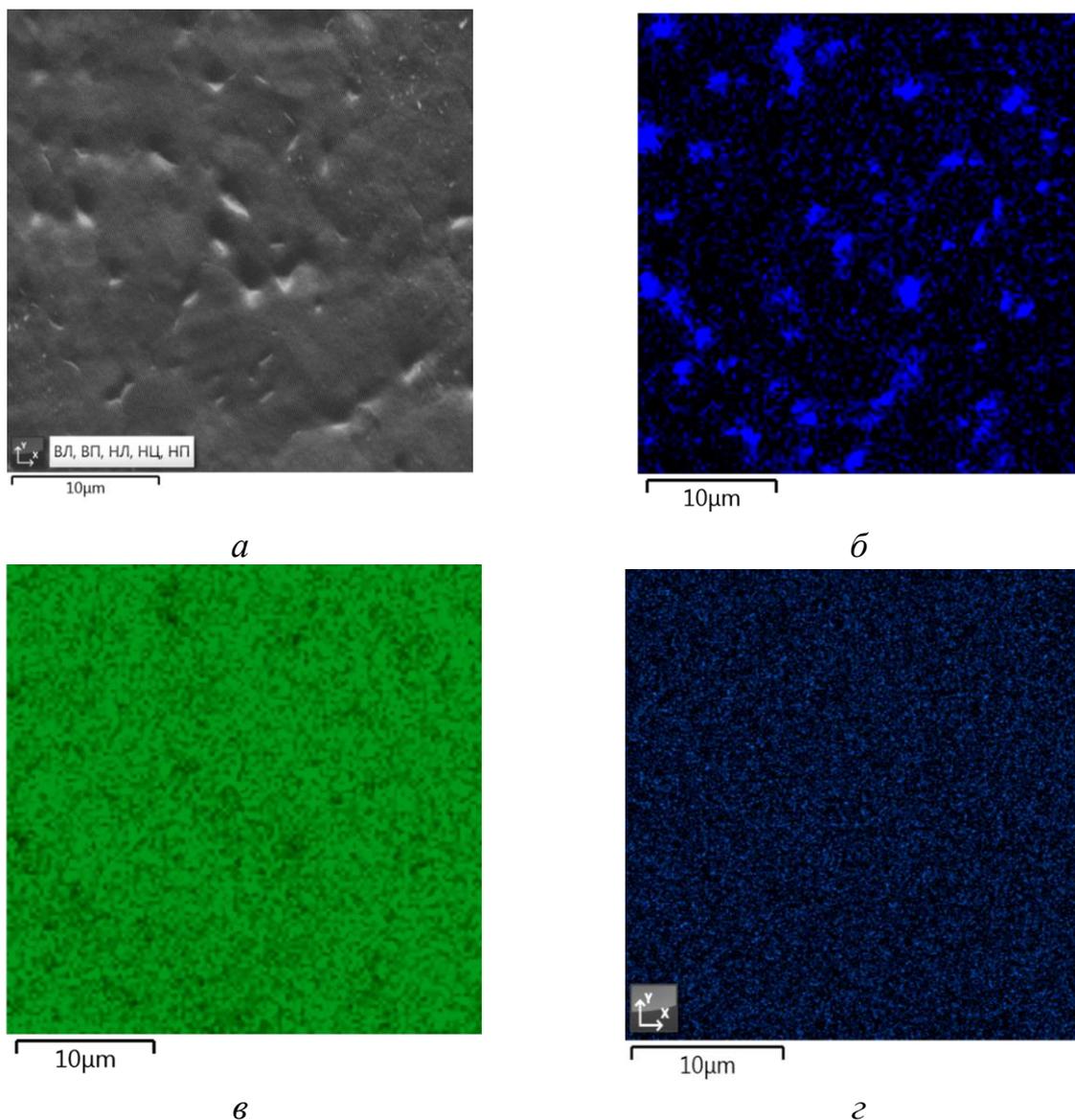


Рисунок 3.39 – Микроструктура участка (*а*) и карты распределения основных легирующих элементов по структуре (*б, в, г*): *б* – рутений, *в* – алюминий, *г* – цирконий в титановом сплаве системы Ti-Al-Zr-Ru

Рутений как β -стабилизирующий легирующий элемент стремится, в основном, расположиться в выделениях или окрестности β -фазы по границам зерен (Рисунок 3.39 б). Цирконий (Рисунок 3.39 г) расположен по всей поверхности образца, т.к. является нейтральным легирующим элементом. А алюминий распределен равномерно в α -фазе (Рисунок 3.39 в), т.к. является α -стабилизирующим легирующим элементом. Увеличение размеров кластеров рутения по сравнению с размерами β -фазы обусловлено большими размерами области анализа при определении локального содержания рутения.

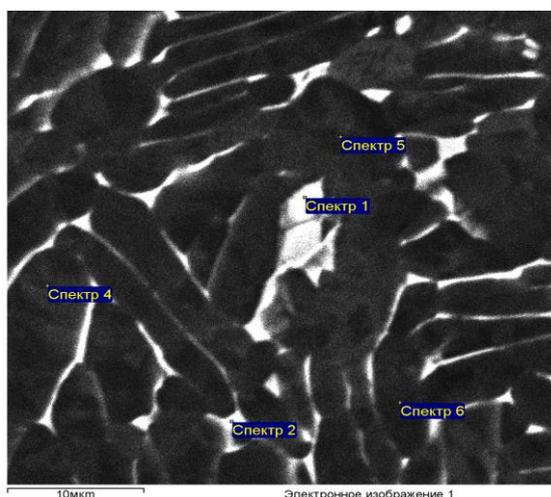
Для данного класса сплава характерно концентрирование рутения в

глобулярных выделениях β -фазы и, как видно из рисунка 3.39 б, их размеры составляют 0,5–2,0 мкм.

3.4.1.2 Распределение в псевдо- α -сплаве

Для изучения характера распределения рутения в титановом псевдо- α -сплаве был исследован сплав системы Ti-Al-V-Mo-Ru при использовании рентгеноспектрального микроанализа.

Результаты локального анализа состава фаз в титановом сплаве системы Ti-Al-V-Mo-Ru послековки и термической обработки (по режиму отжига) представлены на рисунке 3.40.



Спектр	Al	Mo	V	Ru	фаза
	масс. %				
1	3,78	4,43	2,90	1,21	β
2	4,88	2,17	1,64	0,49	β
4	6,84	0,25	0,27	0,19	α
5	6,13	0,49	0,67	0,24	α
6	6,42	0,72	0,68	-	α

Рисунок 3.40 – Микроструктура участка шлифа и результаты определения химического состава в сплаве системы Ti-Al-V-Mo-Ru

Из данных на рисунке 3.40 видно, что для сплава системы Ti-Al-V-Mo-Ru характерно перераспределение химических элементов по структурным составляющим. Об этом, в первую очередь, можно судить по содержанию молибдена и ванадия, которые являются β -стабилизаторами (спектр 1 и 2) и соответственно находятся в этой фазе. Рутений также преимущественно находится в β -фазе. Содержание молибдена, ванадия, рутения в α -фазе значительно меньше.

Микроструктура и фазовая карта сплава системы Ti-Al-V-Mo-Ru представлены на рисунке 3.41.

Как видно из рисунка 3.41 *a*, структура достаточно однородная, переходного типа. Количество β -фазы, рисунок 3.41 *б* – 10,08 %.

Распределение основных легирующих элементов по структуре наиболее интересно в сплаве системы Ti-Al-V-Mo-Ru и представлено на рисунке 3.42.

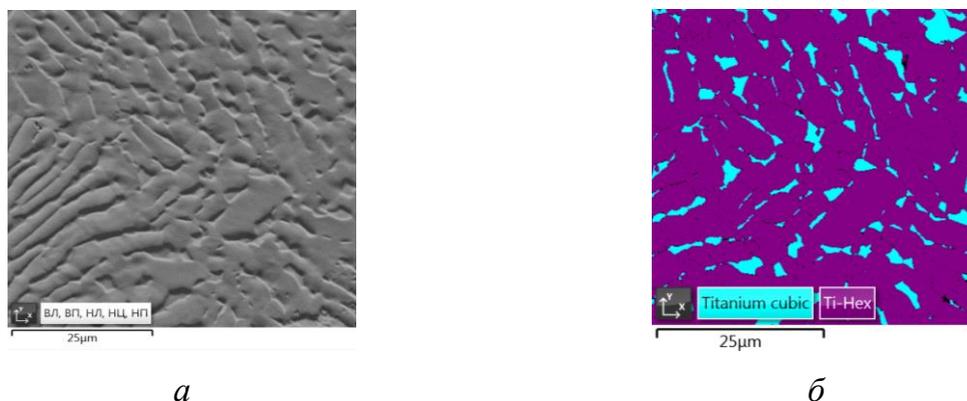


Рисунок 3.41 – Микроструктура участка (*a*), карта фаз (*б*), где α -фаза – фиолетовый цвет, β -фаза – бирюзовый цвет в титановом сплаве системы Ti-Al-V-Mo-Ru

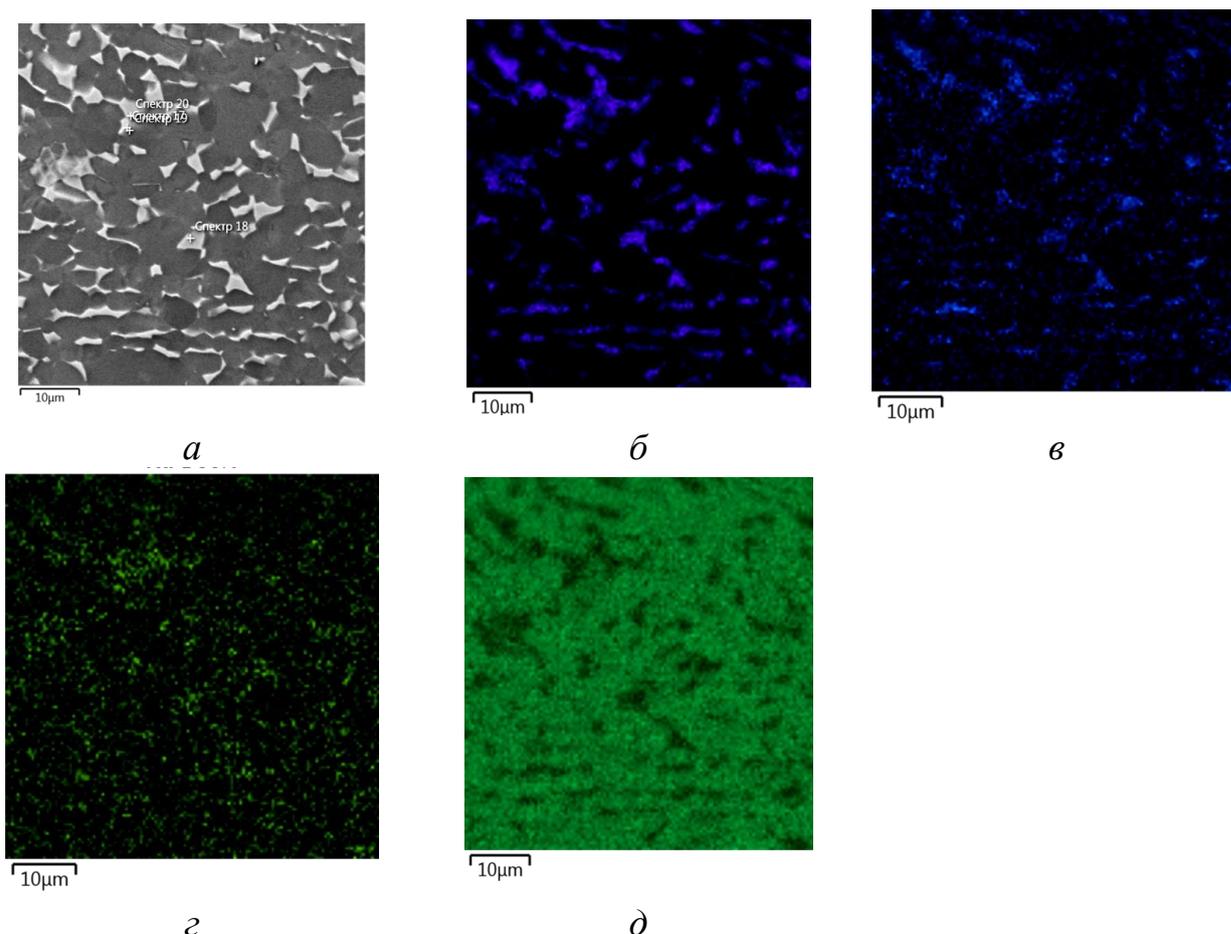


Рисунок 3.42 – Микроструктура участка (*a*) и карты распределения основных легирующих элементов по структуре (*б, в, г, д*): *б* – молибден, *в* – ванадий, *г* – рутений, *д* – алюминий, в титановом сплаве системы Ti-Al-Mo-V-Ru

Как следует из рисунка 3.42, все β -стабилизирующие легирующие элементы (молибден, ванадий, рутений) в основном расположены в области, обогащенной β -фазой. Причем ванадий и молибден более явно располагаются в β -фазе, а рутений скапливается размыто, повторяя очертания пластины β -фазы, вероятно, это связано с минимальным количеством легирования рутением [23, 63].

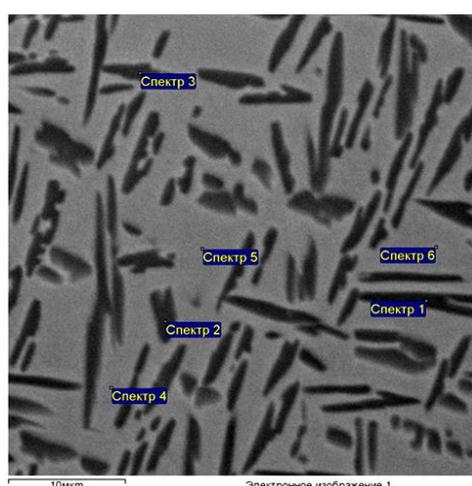
Таким образом, стоит отметить, что рутений, которым в небольшом количестве легируют титановые сплавы, ведет себя как типичный β -стабилизатор, что соответствует существующим данным [7, 35, 36].

Также можно отметить, что псевдо- α -сплав исследованной композиции Ti-Al-Mo-V-Ru, состоит в основном из α -фазы с 4–10 % β -фазы, что хорошо видно на рисунке 3.42 д, где показано распределение α -стабилизирующего элемента алюминия.

Таким образом, для данного класса сплава характерно распределение рутения в пластинах β -фазы с небольшой локальной концентрацией.

3.4.1.3 Распределение в псевдо- β -сплаве ¹⁾

Расположение точек определения фаз и химических элементов в титановом сплаве системы Ti-Al-V-Cr-Fe-Mo-Ru послековки и термической обработки (по режиму закалка + старение) представлено на рисунке 3.43.



Спектр	Al	V	Cr	Fe	Mo	Ru	Фаза
	масс. %						
1	5.52	2.19	0.31	0.23	2.11	0.06	α
2	5.76	2.21	0.33	0.16	1.82	0.02	α
3	5.61	2.22	0.29	0.34	2.01	0.08	α
4	3.72	5.99	1.10	1.42	6.91	0.25	β
5	3.76	6.05	1.04	1.24	6.71	0.29	β
6	3.75	6.24	1.01	1.40	6.87	0.05	β

Рисунок 3.43 – Микроструктура участка шлифа и результаты определения химического состава в сплаве системы Ti-Al-V-Cr-Fe-Mo-Ru

¹⁾Исследования выполнены совместно с Третьяковой Н.В.

Из данных рисунка 3.43 видно, что для псевдо- β -сплава системы Ti-Al-V-Cr-Fe-Mo-Ru характерно распределение химических элементов по структурным составляющим, как и для псевдо- α -сплава. Рутений, как и полагается β -стабилизирующим элементом, находится преимущественно в β -фазе. Номинальная концентрация рутения в β -фазе невелика (до 0,29 %) в сравнении с α - и псевдо- α -сплавами. Рутений равномерно распределяется по структуре.

Более показательна картина распределения основных структурных составляющих в сплаве системы Ti-Al-V-Cr-Fe-Mo-Ru представлена на рисунке 3.44.

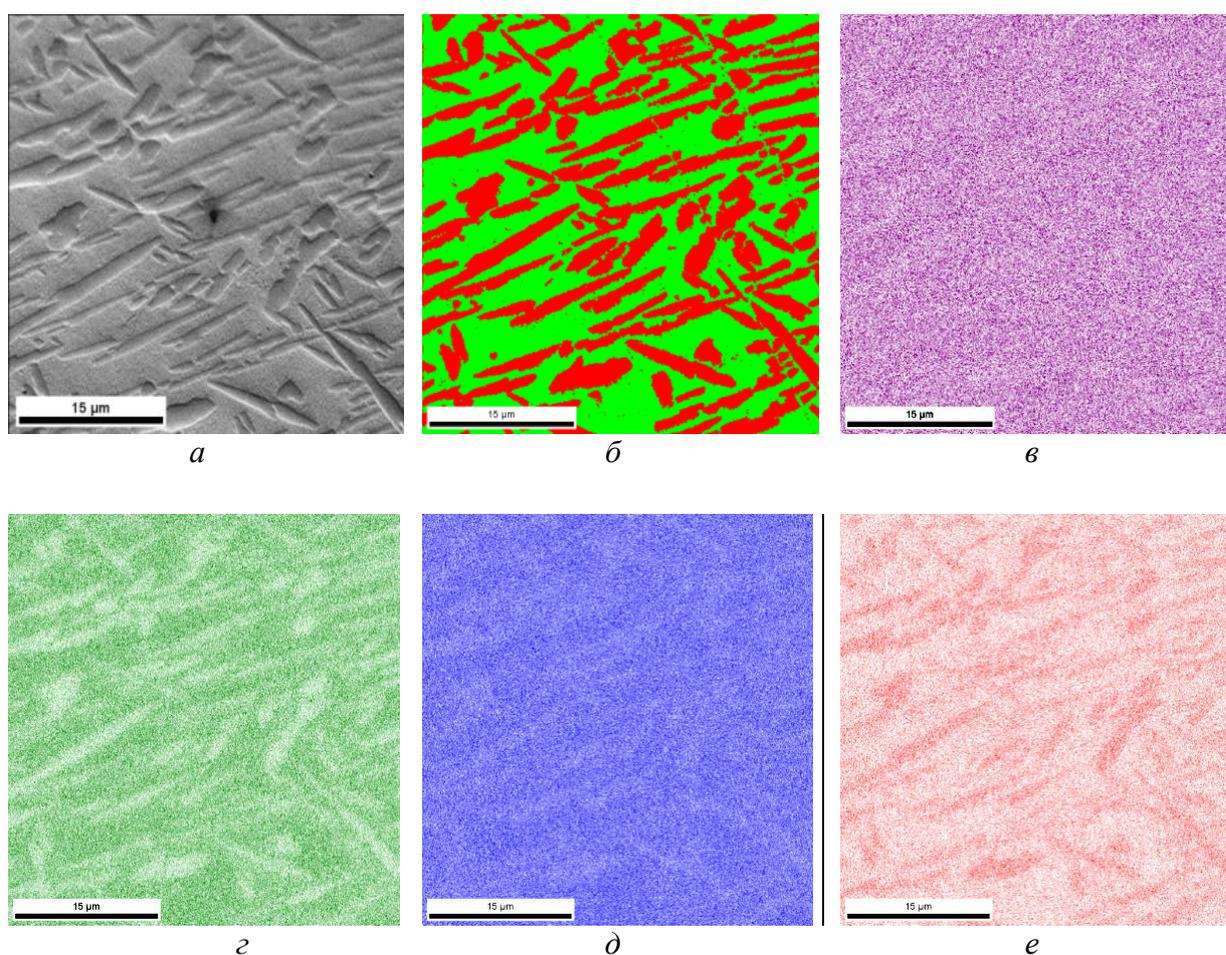


Рисунок 3.44 – Микроструктура участка (*a*), карта фаз (*b*), где α -фаза – красный цвет, β -фаза – зеленый цвет, карта распределения легирующих элементов по структуре (*в, г, д, е*): рутений (*в*), молибден (*г*), ванадий (*д*), алюминий (*е*) в титановом сплаве системы Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru

Как видно из рисунка 3.44, структура однородная и количество β -фазы 56 % (Рисунок 3.44 *b*). Алюминий, относящийся к α -стабилизирующим легирующим

элементам, достаточно четко выявляется в теле зерен и расположен равномерно в α -фазе (Рисунок 3.44 *е*). Рутений, молибден и ванадий, являясь β -стабилизирующими легирующими элементами, в основном расположены в областях, обогащенных β -фазой (Рисунки 3.44 *в-д*). Как и в псевдо- α -сплаве, ванадий (Рисунок 3.44 *д*) и молибден (Рисунок 3.44 *з*), более явно располагаются в β -фазе, а рутений скапливается размыто, повторяя очертания пластины β -фазы.

Полученные результаты исследования распределения рутения в сплаве с большим количеством β -фазы продемонстрировали, что рутений распределяется идентично псевдо- α -сплаву с минимальным количеством β -фазы в сплаве. Однако процентное локальное содержание рутения в β -фазе псевдо- β -сплава значительно ниже, чем у других исследованных сплавов.

В таблице 3.23 обобщены результаты описанных выше исследований.

Таблица 3.23 – Обобщение результатов особенностей структуры и распределения микролегирующих добавок в титановых сплавах с рутением

Тип сплава	Среднее содержание рутения в сплаве, %	Максимальное локальное содержание рутения, масс. %	Расположение рутения
α -сплав	0,15	3,60	граница зерен
псевдо- α -сплав		1,21	β -фаза, пластины
псевдо- β -сплав		0,29	β -фаза, матрица

Таким образом, мы рассмотрели и экспериментально подтвердили распределение рутения по структуре в исследуемых сплавах. Как следует из полученных данных, распределение рутения в псевдо- α - и псевдо- β -сплавах похоже, однако оно отличается от распределения рутения в α -сплавах. Для композиции Ti-Al-Zr-Ru микролегирование рутением приводит к концентрации рутения на границе α -зерен в виде компактных агломераций с очень высоким содержанием рутения (до 3,6 масс. %) по сравнению с усредненным легированием (0,05–0,15) масс. %. В то же время, для композиций Ti-Al-V-Mo-Ru рутений концентрируется в прослойках β -фазы. При этом являясь элементом замещения, рутений концентрируется в β -фазе, где также находится молибден, и его массовое содержание существенно ниже, чем в композиции Ti-Al-Zr-Ru. Что же касается сплава композиции Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru, то количество рутения в β -фазе еще более низкое по сравнению с псевдо- α сплавом композиции Ti-Al-V-Mo-Ru и тем более α -сплавом композиции Ti-Al-Zr-Ru.

3.4.2 Модель воздействия микролегирующей добавки рутения на коррозионные процессы в титановых сплавах

В ходе проделанной работы по структурным исследованиям различных классов титановых сплавов с рутением был разработан механизм влияния рутения в титановых α -, псевдо- α - и псевдо- β -сплавах на изменение коррозионных свойств.

Данная модель описывает действие рутения в титановых сплавах при испытаниях на щелевую или солевую коррозии.

Из полученных данных следует, что распределение рутения в разных классах титановых сплавов несколько отличается. Для α -сплавов композиции Ti-Al-Zr-Ru микролегирующее рутением приводит к концентрации рутения на границе α -зерен в виде компактных агломераций с высоким содержанием рутения (до 3,6 масс. %) по сравнению с уровнем микролегирующего (0,15 масс. %). В то же время, для псевдо- α -сплавов композиции Ti-Al-V-Mo-Ru рутений концентрируется в прослойках β -фазы. При этом являясь элементом замещения, рутений концентрируется в β -фазе, где максимально сосредоточен молибден и его массовое содержание существенно ниже (до 1,2 масс. %), чем в композиции Ti-Al-Zr-Ru. В псевдо- β -сплаве композиции Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru рутений распределяется равномерно по многочисленной β -фазе (более 50 %), и его массовое содержание сопоставимо (до 0,29 масс. %) с уровнем микролегирующего (0,15 масс. %).

Исходя из различий в распределении рутения в исследуемых композициях сплавов, можно предложить следующее модельное представление о его влиянии на коррозионную стойкость сплавов. Во всех классах сплавов при воздействии раствора NaCl (с добавкой HCl) преимущественное стравливание при повреждении оксидной пленки (переход в раствор ионов Ti^{+2}) происходит с α -зерен. В результате на поверхности образуются зоны выхода рутения, которые для α -сплава (композиции Ti-Al-Zr-Ru) сконцентрированы в агломерациях, отстоящих друг от друга на некотором расстоянии, а для псевдо- α -сплава (композиции Ti-Al-V-Mo-Ru) – в прослойках β -фазы в сочетании с молибденом (Рисунки 3.45–3.46). При воздействии коррозионной среды, на поверхности катодно-модифицированных сплавов в начальной стадии активного процесса, происходит концентрация катодного элемента – рутения. Поскольку агломерации рутения будут иметь более положительный равновесный потенциал (ϕ_{Ru}) по сравнению со стационарным

потенциалом титана (ϕ_{Ti}), то на определенном участке поверхности возникает защитный эффект (Рисунок 3.45 а). Зона пассивации поверхности сплава определяется величиной потенциала ϕ_{Ru} , точнее разницей потенциала ($\phi_{Ru} - \phi_{Ti}$), массой рутения в агломерации и взаимным расположением агломераций рутения (Рисунок 3.45 б).

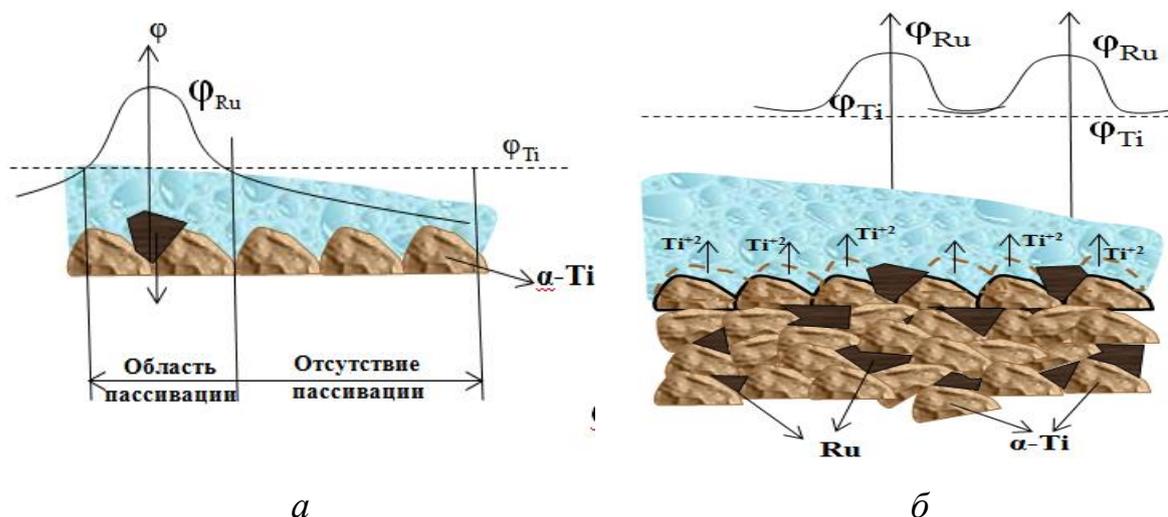


Рисунок 3.45 – Схема влияния катодного модификатора на пассивацию поверхности α -титанового сплава

При исследовании процессов самопассивации и накопления рутения на поверхности титановых сплавов было выявлено, что размер накопленных частиц составляет порядка 0,5–2,0 мкм, причем, чем больше содержание рутения, тем больше размер частиц и тем больше пассивирующее действие рутения и соответственно выше коррозионная стойкость.

Точный состав агломераций рутения в структуре α -сплава титана в настоящем исследовании установить не представилось возможным. Вероятно, эти агломерации включают в себя элементы β -фазы, оксиды рутения и другие его соединения.

При равномерном расположении агломераций рутения зоны пассивации могут перекрывать всю поверхность сплава, подвергающегося воздействию коррозионной среды (Рисунок 3.45 б), и в этом случае наблюдается полная защита от среды. При удаленном расположении агломераций рутения (Рисунок 3.45 а) могут возникать области отсутствия пассивации. Характер распределения β -фазы на поверхности и в

объеме сплава Ti-Al-Zr-Ru имеет вероятностный характер и в значительной степени определяется технологией выплавки слитков и распределением в них рутения.

Для псевдо- α - и псевдо- β -сплавов (композиций Ti-Al-V-Mo-Ru и Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru) с характерной структурой и наличием β -фазы (Рисунок 3.46) принципиальная схема влияния рутения на пассивацию поверхности сохраняется с той лишь разницей, что вместо агломераций рутения эффективное влияние создается прослойками β -фазы содержащих рутений, которые имеют существенно меньший размер и локальную концентрацию рутения.

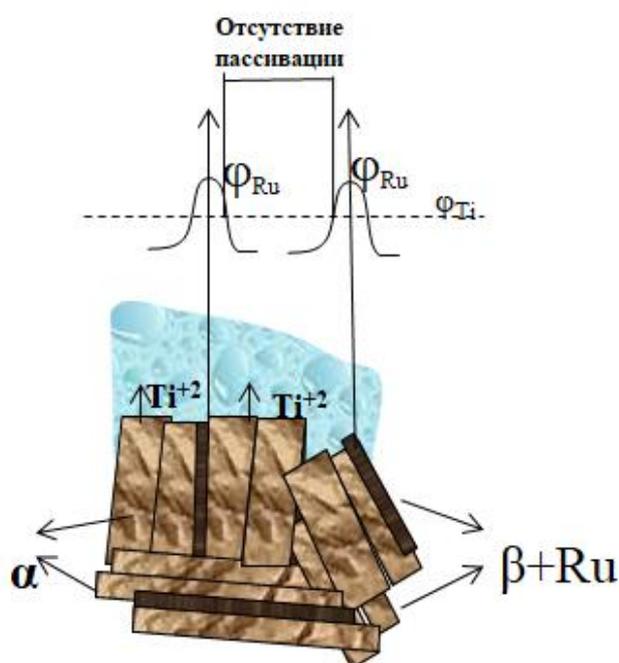


Рисунок 3.46 – Схема влияния катодного модификатора на пассивацию поверхности псевдо- α - и псевдо- β -титановых сплавов

Рутений, находящийся в β -фазе, замещает атомы титана вместе с другими β -образующими элементами легирования, такими как Mo, V, и пассивирующее воздействие оказывается существенно слабее. Схематично эффект пассивации в псевдо- α - и псевдо- β -сплавах показан на рисунке 3.46.

Таким образом, в соответствии с распределением рутения в α -, псевдо- α - и псевдо- β -сплавах титана и предложенной моделью пассивации их поверхности при воздействии коррозионной среды можно предположить, что эффект от модификации сплавов рутением будет более явно проявляться в α -сплавах и с увеличением β -фазы в сплаве коррозионная стойкость будет снижаться.

Подтверждением изложенной выше модели влияния рутения на коррозионную стойкость титановых сплавов могут служить специальные эксперименты по определению изменения потенциала исследуемых сплавов в коррозионной среде, а также по определению концентрации рутения в среде.

3.4.3 Особенности изменения коррозионной среды при испытании микролегированных рутением сплавов ¹⁾

Косвенным подтверждением сделанных предположений по модели влияния рутения на коррозионную стойкость могут быть результаты проведенных испытаний образцов с композицией Ti-Al-V-Mo-Ru в среде, содержащей рутений в растворенном виде с концентрацией, превышающей «критическую». Такую концентрацию может содержать среда испытания после (4,0÷5,0) часов пребывания в ней образцов системы Ti-Al-V-Mo-Ru, когда образец переходит в устойчивое пассивное состояние, а скорость коррозии не превышает $0,2 \cdot 10^{-4}$ г/ (см² мин) [46, 63].

Для оценки величины «критической» концентрации катодного модификатора, растворенного в 10% HCl при температуре 100°C, и уточнения схемы его накопления были выполнены специальные опыты с одновременным анализом содержания титана и рутения за разные промежутки времени пребывания образца системы Ti-Al-V-Mo-Ru в среде испытания.

Концентрацию титана и рутения в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 7300 DV (Perkin Elmer, США). Аналитические линии для определения титана 334,940 нм и рутения 240,272 нм.

Данные анализа изменения содержания в растворе титана и рутения за разные промежутки времени испытания представлены на рисунке 3.47. Отношение концентрации титана к рутению ($R = C_{Ti}/C_{Ru}$) в испытательной среде по мере увеличения базы испытания увеличивается во всем исследованном временном интервале [46, 63].

¹⁾ Исследование выполнялось совместно с к.х.н. А.В. Вячеславовым.

Представлено, что содержание титана по отношению к рутению (R) в испытуемой среде больше 1,0 и увеличивается от 1,5 до 2,0–2,4 за время экспозиции от 0,5 до 4,5–5,0 часов соответственно. При этом концентрация и титана, и рутения в растворе растет.

По полученным данным можно предположить, что идет преимущественное растворение титана (концентрация титана выше, чем рутения), когда стравливание образца сопоставимо с размером зерна, а рутений остается на поверхности и пассивирует титановый сплав.

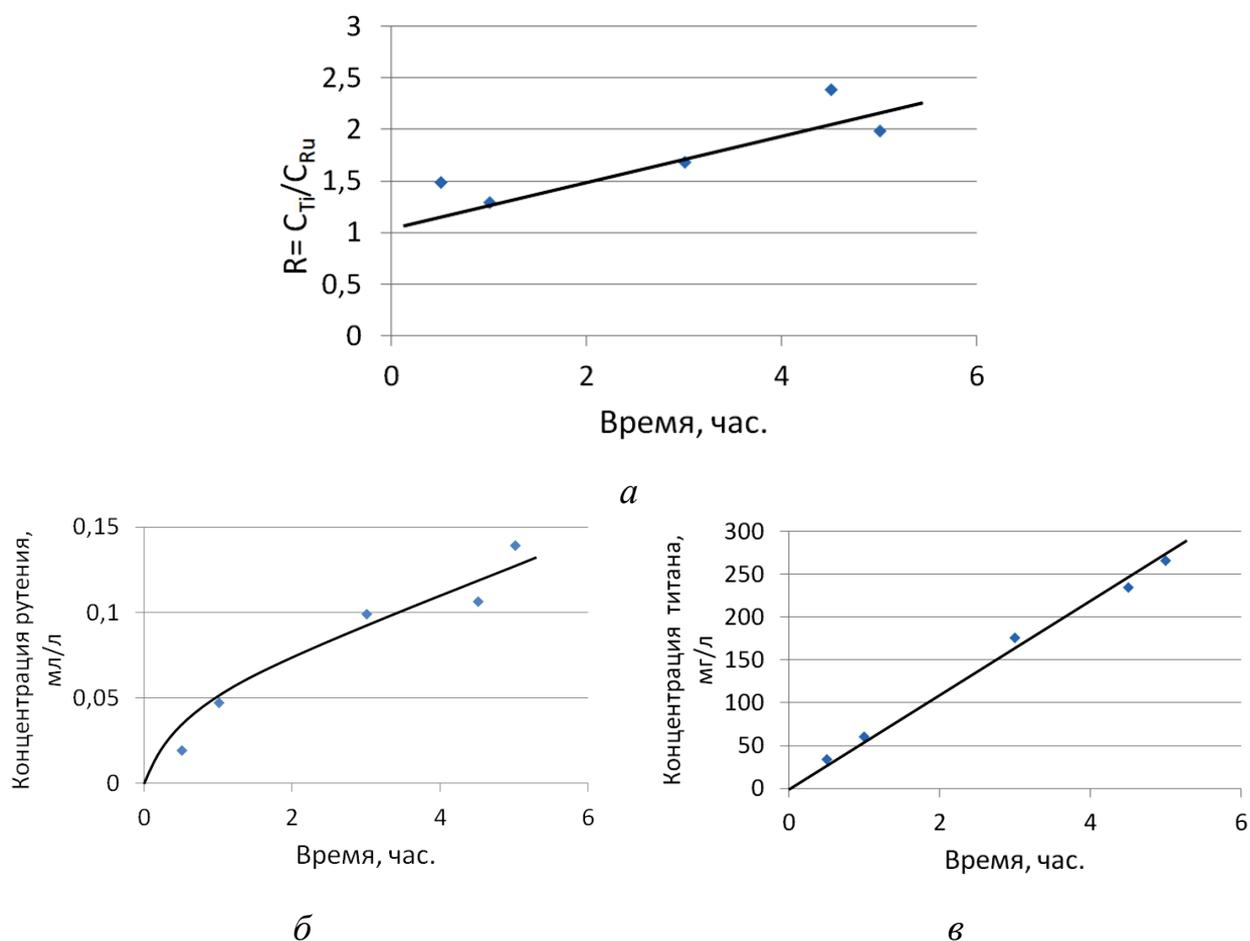


Рисунок 3.47 – Зависимости растворения элементов в 10 % HCl при температуре 100°C от времени: *а* – отношение концентраций титана к рутению (R) при разной длительности испытаний; *б* – зависимость концентрации рутения от времени испытания; *в* – зависимость концентрации титана от времени испытания

Таким образом, выполненный эксперимент по анализу перехода в коррозионный раствор титана и рутения косвенно доказывают предложенную модель взаимодействия модификатора рутения с коррозионной средой. Это позволяет

констатировать эффективность использования рутения как пассивирующего элемента в титановых α - и псевдо- α -сплавах при коррозионном воздействии морской воды [24].

3.4.4 Особенности поляризации различных титановых сплавов при микролегировании рутением

Для изучения поляризации титановых сплавов с целью подтверждения предложенной модели выполнялись специальные эксперименты с измерением разности потенциалов прибором Константа ИП 1. Исследования проводились на композициях Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru, Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru, Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr и Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru.

При измерениях при комнатной температуре в 3,5 % NaCl различия в потенциалах между одинаковыми композициями, легированными и не легированными рутением, не выявляются. Пассивность обеспечивается матрицей сплава (титаном). На поверхности сплава формируется высококачественная пленка, и ее толщина не сказывается на значении потенциала.

С повышением агрессивности раствора (20 % NaCl, pH=1, при температуре 85°C) у композиций, легированных рутением, электрохимический потенциал, который свидетельствует об активности металла, приобретает через некоторое время более положительное значение, чем у не легированных рутением композиций (Рисунок 3.48). Но в зависимости от легирования (количество β -фазы) разница электрохимического потенциала не однозначна.

Если сравнивать разные композиции, то по мере легирования и снижения пассивной способности разница между ними уменьшается в следующей последовательности Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru \rightarrow Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru \rightarrow Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr и Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru, что подтверждает вышеизложенную модель влияния катодного модификатора. Сплавы высоколегированные элементами, которые обладают меньшей пассивационной способностью, чем титан (молибден, хром, ванадий, железо и прочее), для них катодное модифицирование менее эффективно, о чем и говорят результаты, представленные на рисунке 3.48.

Обобщая полученные результаты, можно проанализировать зависимость изменения разности потенциалов от количества β -фазы в исследуемых титановых композициях (Рисунок 3.49).

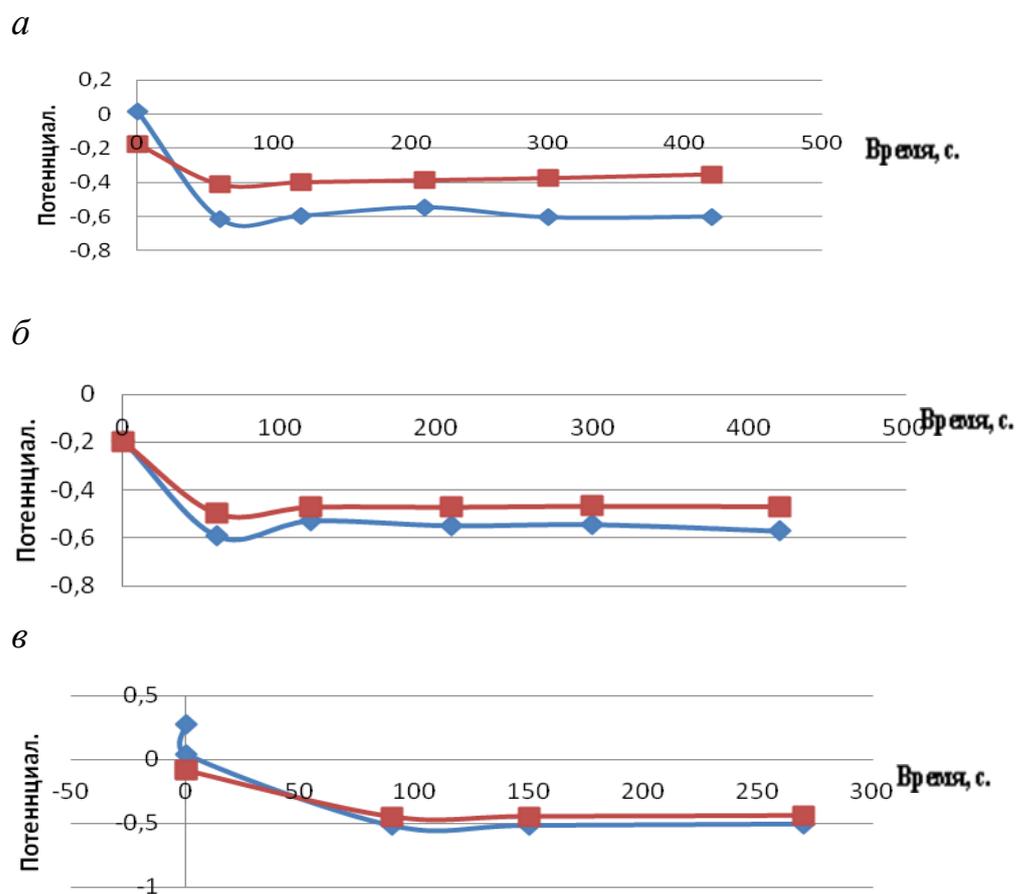


Рисунок 3.48 – Изменение значений разности потенциалов от времени для различных композиций в агрессивной коррозионной среде, где синим цветом представлена композиция без рутения, а красным цветом – композиция с рутением: *а* – композиции Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru; *б* – композиции Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru, *в* – композиции Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr и Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru

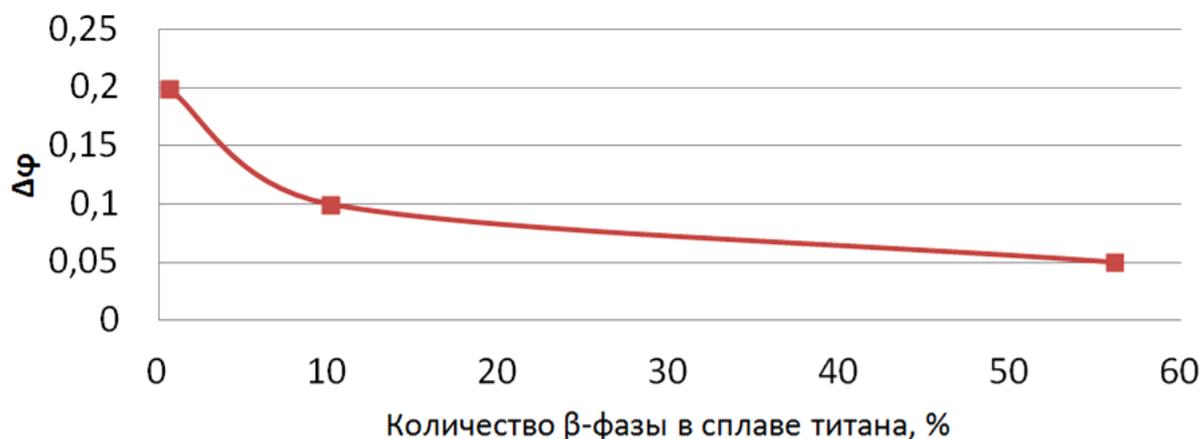


Рисунок 3.49 – Зависимость разницы потенциалов от количества β -фазы в титановых сплавах исследуемых композиций

Согласно полученным данным, можно отметить, что с увеличением β -фазы разность потенциалов снижается. Полученная зависимость разницы потенциалов от количества β -фазы хорошо коррелирует с данными таблицы 3.23, где представлено максимальное локальное содержание рутения в исследуемых сплавах. Чем выше соответственно содержание рутения, тем больше эффект поляризации и пассивирующей способности добавки. Таким образом, данный эксперимент так же является подтверждением предложенной модели действия рутения на разные классы сплавов.

3.4.5 Особенности распределения рутения в поверхностном защитном покрытии на титановом сплаве

Выше (глава 2) было рассмотрено три основных способа поверхностного легирования рутением титановых сплавов, а именно шликерное покрытие, химическое осаждение и покрытие с помощью микродугового оксидирования.

По результатам испытаний на общую и щелевую коррозию установлено, что наиболее перспективным является шликерное покрытие, которое имеет хорошую адгезию по сравнению с остальными способами нанесения покрытий. По технологии нанесения шликерного покрытия на последнем этапе используется термическая обработка для фиксации покрытия на поверхности.

Необходимо также рассмотреть структуры покрытий, нанесенных разными методами, распределение и локальное содержание рутения на их поверхности.

Структурные особенности поверхности титанового сплава с химически осажденным рутением

Рутений является металлом с выраженными свойствами стабилизатора β -фазы и в основном концентрируется в β -фазе или на границе зерен. Было исследовано распределение рутения в покрытиях по поверхности образцов рентгеноспектральным микроанализом, рисунок 3.50 и таблица 3.24. Результаты исследования продемонстрировали, что в действительности даже при химическом осаждении, рутений в большей степени располагается по границам зерен или в прослойках β -фазы для композиции Ti-Al-Mo-V. Сопоставление характера распределения рутения

при объемном легировании сплава Ti-Al-Mo-V-Ru (Рисунок 3.50 а) с подобными данными для покрытий, полученных с использованием $Ru_2(SO_4)_3$ и $RuCl_3$, дает схожие результаты. При этом в покрытии наблюдаются области с относительно невысоким содержанием рутения и с повышенным, что свидетельствует о неравномерности распределения рутения. Такое распределение рутения может не лучшим образом сказываться на эффективности его пассивирующего воздействия.

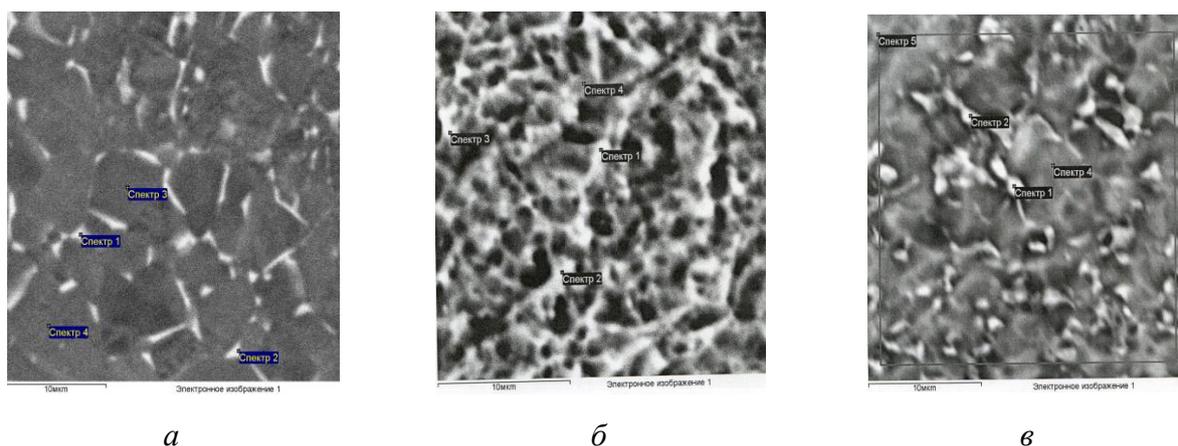


Рисунок 3.50 – Микрорентгеноспектральный анализ содержания фаз и рутения для композиции Ti-Al-Mo-V с объемным легированием (а), Ti-Al-Mo-V с покрытием $Ru_2(SO_4)_3$ (б) и Ti-Al-Mo-V с покрытием $RuCl_3$ (в)

Таблица 3.24 – Исследование содержания рутения в β- и α- фазах для данных сплавов в соответствии с рисунком 3.50, масс. %

Композиции	Ti-Al-Mo-V с объемным легированием	Ti-Al-Mo-V с осаждением рутения из раствора $RuCl_3$	Ti-Al-Mo-V с осаждением рутения из раствора $Ru_2(SO_4)_3$
№ спектра	Ru (фаза)	Ru	Ru
спектр 1	0,44 (β)	1,90	1,62
спектр 2	0,56 (β)	2,33	1,36
спектр 3	0,01 (α)	–	1,75
спектр 4	0,01 (α)	0,59	0,99
спектр 5	–	1,23	–

Структурные особенности поверхности титанового сплава с шликерным покрытием

Структура и химическое распределение рутения на поверхности титанового сплава с шликерным покрытием представлена на рисунке 3.51. При данном способе

нанесения покрытия из водного раствора происходит более однородное распределение рутения по поверхности. Формируется равномерная пленка с рутением, которая фиксируется последующей термической обработкой.

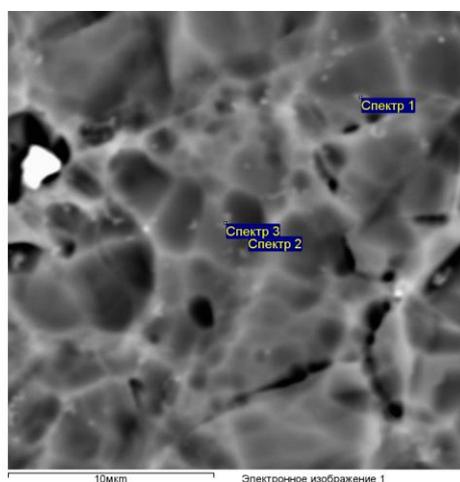


Рисунок 3.51 – Микрорентгеноспектральный анализ химических элементов для композиции Ti-Al-Mo-V с шликерным покрытием рутения

Таблица 3.25 – Содержание рутения в композиции Ti-Al-Mo-V с шликерным покрытием по рисунку 3.51, масс. %

Композиция	Ti-Al-Mo-V с шликерным покрытием
№ спектра	Ru
спектр 1	1,32
спектр 2	2,03
спектр 3	0,66

Результаты исследования показали, что при данном способе нанесения покрытия рутений не распределяется конкретно по фазам, а более равномерно распределяется на поверхности титанового сплава композиции Ti-Al-Mo-V и эффективность его пассивирующего действия будет выше.

Структурные особенности поверхности титанового сплава с микродуговым покрытием

Типичный вид прилегающего к металлу слоя пленки микродугового оксидирования (МДО) на титановой композиции Ti-Al-Mo-V показан на рисунке 3.52.

На рисунке 3.53 представлена структура и распределение рутения по поверхности композиции Ti-Al-Mo-V.

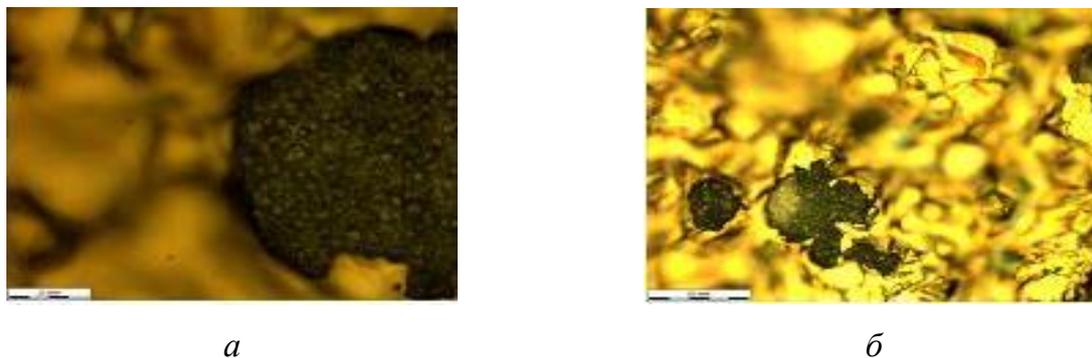


Рисунок 3.52 – Структура МДО покрытия с рутением на композиции Ti-Al-Mo-V $\times 1000$ (а) и $\times 500$ (б)

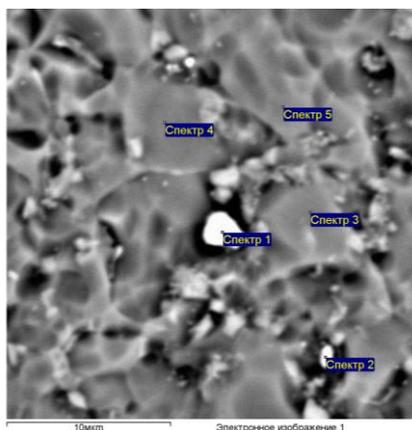


Рисунок 3.53 – Микрорентгеноспектральный анализ химических элементов для композиции Ti-Al-Mo-V с МДО покрытием рутения

Таблица 3.26 – Содержание рутения в композиции Ti-Al-Mo-V с МДО покрытием по рисунку 3.53, масс. %

Композиция	Ti-Al-Mo-V с покрытием МДО с рутением
№ спектра	Ru
спектр 1	2,32
спектр 2	2,00
спектр 3	0,06
спектр 4	0,12
спектр 5	0,09

Поверхность представляет собой однородную структуру из плотно расположенных ячеек с каналами, основания которых блокированы более светлыми частицами рутения, характерный размер которых составляет ~ 100 нм.

При этом характер распределения рутения не является достаточно равномерным, есть области с малым его содержанием, что снижает эффективность такого покрытия.

Таким образом, по полученным результатам рентгеноспектрального микроанализа на образцах с различными покрытиями можно отметить, что рутений стремится расположиться также по границам зерен или в прослойках β -фазы, если ее количество значительное в рассматриваемой композиции. Рутений в покрытиях можно рассматривать также как катодный поляризатор. Все покрытия достаточно хорошо распределяются по поверхности образцов, но качественная адгезия и равномерность распределения рутения на поверхности образца наблюдается только на образцах со шликерным покрытием. Использование данного покрытия целесообразно в определенных условиях эксплуатации для защиты титановых элементов от повышенной коррозии.

Выводы по главе 3

1. Разработаны и усовершенствованы методики испытаний титановых сплавов на щелевую и питтинговую коррозии, а также на сопротивление коррозионному растрескиванию в морской воде. Методика испытаний на питтинговую коррозию гармонизирована с существующими зарубежными стандартами, на щелевую коррозию – является авторской разработкой. Усовершенствована методика испытаний на коррозионное растрескивание при медленном деформировании с учетом особенностей титановых сплавов, в части определения критической повреждающей скорости деформирования на гладких образцах и регистрации изменения потенциала в вершине трещины. Разработаны нормативные документы на эти виды испытаний титановых сплавов РД5.АЕИШ.3623-2013 и РД5.АЕИШ.3649-2013.

2. Изучение влияния микролегирования рутением исследованных титановых сплавов и покрытий, содержащих рутений, продемонстрировало существенное повышение их сопротивления питтинговой и щелевой коррозии, что позволяет повысить надежность эксплуатации морских конструкций и теплообменного оборудования.

3. Микролегирование рутением титанового сплава системы Ti-Al-Zr-Ru продемонстрировало повышение сопротивления горячесолевой коррозии этой композиции более чем на порядок по сравнению с аналогичным сплавом без катодного модифицирования. Использование данного сплава в элементах транспортных парогенераторов позволит повысить их надежность в экстремальных условиях эксплуатации.

4. Сопротивление коррозионному растрескиванию в 3,5 % растворе NaCl (синтетической морской воде) титановых: α -(системы Ti-Al-Zr)-сплава, псевдо- α -(Ti-Al-Mo-V)-сплава и псевдо- β -(Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr)-сплава, микролегированных рутением, повышается в различной степени в сопоставлении с их аналогами без катодного модифицирования. Исследованный α -сплав не чувствителен к морской воде и эффект от рутения не проявляется, псевдо- α -сплав повышает сопротивление КР почти в два раза, а псевдо- β -сплав – на 17%. Данное различие может быть связано как с различным структурным состоянием сплавов, так и с отличием распределения катодного модификатора (рутения) по фронту трещины.

5. Циклическая прочность титановых сплавов Ti-Al-Zr-Ru и Ti-Al-Mo-V-Ru, микролегированных рутением, при комнатной и повышенной температурах оказывается выше или на том же уровне, как на воздухе, так и в морской воде, в сопоставлении со сплавами без рутения.

6. Совокупность выполненных испытаний титановых сплавов в коррозионных условиях на сопротивление питтинговой, щелевой коррозий, коррозионному растрескиванию и циклической прочности демонстрирует положительное влияние микролегирования рутением на их характеристики разрушению.

7. Предложена модель взаимодействия коррозионной среды (3,5 % раствор NaCl и добавка HCl) с поверхностью титановых сплавов при наличии модификатора – рутения, в сплавах Ti-Al-Zr-Ru и Ti-Al-Mo-V-Ru, объясняющая эффекты их различной пассивации и повышения коррозионной стойкости. Проведенные эксперименты по переходу в коррозионный раствор титана и рутения, а также измерение поляризации исследованных титановых сплавов в зависимости от содержания β -фазы подтверждают разработанную модель влияния рутения на коррозионную стойкость сплавов.

8. Показано, что для повышения коррозионной стойкости титановых сплавов наиболее перспективным является шликерное покрытие из раствора гидрооксихлорида рутения, которое имеет хорошую адгезию и равномерное распределение по поверхности, что обеспечивает максимальный защитный эффект. Разработанные покрытия и технологии их нанесения защищены патентами РФ № 2451771 [62], 2471021 [57] и 2476627 [56].

ГЛАВА 4. Практическое применение микролегированных рутением и палладием титановых сплавов. Внедрение результатов работы

В предыдущих разделах работы были представлены результаты исследований модификации рутением существующих морских титановых сплавов, в том числе, повышение коррозионной стойкости в различных условиях, особенности распределения рутения в структуре сплавов различных классов и модели их пассивации при воздействии коррозионной среды. Экспериментально показана эффективность влияния рутения на коррозионную стойкость титановых сплавов и отсутствие изменения их технологичности при введении микролегирующей добавки. Возникает необходимость подтверждения этих результатов на опытно-промышленных полуфабрикатах исследованных сплавов титана. С этой целью был выбран α -титановый сплав композиции Ti-Al-Zr, который дополнительно микролегировали рутением и палладием, – из него изготавливались опытно-штатные партии труб.

4.1 Разработка ТУ и изготовление опытно-штатной партии труб из модифицированного трубного α -титанового сплава

Метод катодного модифицирования титановых сплавов малыми добавками рутения, палладия и других благородных металлов является в настоящее время наиболее эффективным средством повышения коррозионных характеристик титановых сплавов ввиду преимуществ, описанных выше. В связи с этим данный метод был выбран для разработки модифицированных сплавов с повышенной коррозионной стойкостью в агрессивных средах.

В качестве базового сплава был выбран титановый сплав системы Ti-Al-Zr. Сплав разработан НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» и широко применяется не только в судостроении, но и в других отраслях промышленности.

Сплав системы Ti-Al-Zr применяется в судовых системах и в теплообменном оборудовании и поставляется в основном в виде горячекатаных, холоднокатаных ребристых труб.

Для повышения коррозионной стойкости сплава был выбран классический метод микролегирования сплавов катодными модификаторами, наиболее часто из которых используют рутений и палладий.

В процессе выполнения диссертации были разработаны технические условия на холоднодеформированные трубы из модифицированного трубного сплава.

На промышленном оборудовании АО «Чепецкий механический завод» была изготовлена партия холоднодеформированных труб из модифицированных сплавов титана на базе промышленной композиции Ti-Al-Zr, дополнительно легированных рутением и палладием в количестве от 0,05 до 0,15 %.

На основании опытных работ по изготовлению труб из опытных сплавов были разработаны технические условия ТУ 1825-156-07516250-2015 «Трубы бесшовные холоднодеформированные из титановых сплавов, легированных рутением и палладием. Технические условия»¹⁾ [104], которые были согласованы с заводом-изготовителем (АО «ЧМЗ»).

Для изготовления опытно-штатной партии труб на АО «ЧМЗ» были изготовлены тройным вакуумно-дуговым переплавом (ВДП) два слитка композиции Ti-Al-Zr Ø 360 мм и расчетной массой по 520 кг каждый.

Плавки осуществляли последовательно в изложницы Ø 280, 320, 360 мм. Один из этих слитков дополнительно легирован микродобавками рутения (слиток № 5663-14), другой – палладием (слиток № 5673-14), причем слитки, легированные рутением и палладием, делились пополам, часть их легировалась 0,05 масс. %, а часть – 0,15 масс. % рутения и палладия соответственно.

После механической обработки слитков третьего ВДП был осуществлен пробоотбор на содержание легирующих и примесных элементов от двух торцов (верхний – ВТ, нижний – НТ) и в трех сечениях по высоте слитка (пояс 1 – 1 п, пояс 2 – 2 п, пояс 3 – 3 п). Результаты определения химического состава представлены в таблицах 4.1–4.2. Из представленных данных видно, что уровень содержания легирующих элементов соответствует расчетному.

¹⁾ ТУ 1825-156-07516250-2015 разработаны под руководством Л.П. Ртищевой и совместно с Мартыновым К.Г. и Мартыновой Т.А.

Таблица 4.1 – Химический состав по основным легирующим элементам слитка композиции Ti-Al-Zr № 5663-14, легированного рутением

Элемент	Место пробоотбора					ГОСТ 19807-91	Расчет
	ВТ	1 п	2 п	3 п	НТ		
Al	2,29	2,30	2,31	2,31	2,28	1,8–2,5	2,3
Zr	2,54	2,49	2,51	2,52	2,54	2,0–3,0	2,5
Fe	0,077	0,074	0,073	0,073	0,075	<0,25	0,07
O	0,13	–	–	–	0,13	<0,15	0,1
Ru	0,046	0,046	0,12	0,12	0,11	–	0,05–0,15

Таблица 4.2 – Химический состав по основным легирующим элементам слитка композиции Ti-Al-Zr № 5673-14, легированного палладием

Элемент	Место пробоотбора					ГОСТ 19807-91	Расчет
	ВТ	1п	2п	3п	НТ		
Al	2,21	2,31	2,29	2,26	2,24	1,8–2,5	2,3
Zr	2,47	2,46	2,45	2,45	2,43	2,0–3,0	2,5
Fe	0,072	0,066	0,069	0,071	0,071	<0,25	0,07
O	0,11	–	–	–	0,12	<0,15	0,1
Pd	0,053	0,061	0,14	0,14	0,13	-	0,05–0,15

Наблюдается несколько повышенное содержание кислорода. Распределение легирующих элементов по высоте слитка однородное. Характер распределения рутения и палладия соответствует запланированному распределению. Уровень содержания примесных элементов находится на минимальном уровне и соответствует химическому составу исходных шихтовых компонентов.

В целом слитки отвечают требованиям ГОСТ 19807-91 [5] по химическому составу с учетом заданного микролегирования рутением и палладием.

Далее слитки были переданы на изготовление труб $\varnothing 8 \times 1,5$ мм. Изготовление труб осуществлялось по маршрутно-деформационной схеме, которая включала в себя следующие основные операции:

- горячую прокатку слитков на стане СВП-500 в размер $\varnothing 115$ мм;
- изготовление трубных заготовок $\varnothing 109 \times 26$ мм;
- горячее выдавливание и механическую обработку гильз в размер $\varnothing 48 \times 26$ мм;
- три этапа холодной прокатки в размер $\varnothing 17 \times 3,7$ мм на стане ХПТ- 32/55;
- холодную прокатку на стане ХПТ8-15М в размер $\varnothing 12 \times 2,4$ мм;
- два этапа холодной прокатки на роликовых станах 2ХПТР6-15 в размер $\varnothing 8 \times 1,5$ мм.

В процессе изготовления опытно-штатной партии труб проблемных моментов по технологическим параметрам в сравнении с серийным производством отмечено не было.

Были изготовлены четыре партии труб, которые отличались содержанием микролегирующих элементов:

- партия 5663-14-1-3, с содержанием рутения 0,12 масс. %;
- партия 5663-14-1-4, с содержанием рутения 0,05 масс. %;
- партия 5673-14-1-3, с содержанием палладия 0,14 масс. %;
- партия 5673-14-1-4, с содержанием палладия 0,05 масс. %.

Трубы в состоянии поставки контролировались по штатной схеме. По результатам контроля УЗК и внешнего вида каждой партии были отобраны трубы каждого варианта химического состава, которые в дальнейшем пошли на испытания.

4.2 Испытания опытно-штатной партии труб

Испытания опытно-штатной партии труб из титанового сплава Ti-Al-Zr, дополнительно микролегированного рутением и палладием, осуществлялось на экспериментальной базе АО «ОКБМ Африкантов». Были проведены следующие испытания:

1. испытания на щелевую, общую и горячесолевую коррозии;
2. испытания на циклическую прочность.

4.2.1 Испытания коррозионной стойкости труб из титанового сплава, микролегированного рутением и палладием

Для коррозионных испытаний использовали образцы труб из титанового сплава композиции Ti-Al-Zr-Ru с содержанием $0,05 \pm 0,01$ масс. % Ru и с содержанием $0,12 \pm 0,01$ масс. % Ru.

Для сравнения испытывали образцы труб композиции Ti-Al-Zr штатной поставки. Эскиз образца для испытаний представлен на рисунке 4.1 а. Чистота поверхности образцов соответствовала условиям поставки и специально не обрабатывалась.

Испытания проводили на специализированном стенде, предназначенном для коррозионных испытаний образцов, изготовленных из различных сталей и сплавов, в коррозионно-агрессивных жидких и кристаллических средах при повышенных температуре и давлении.

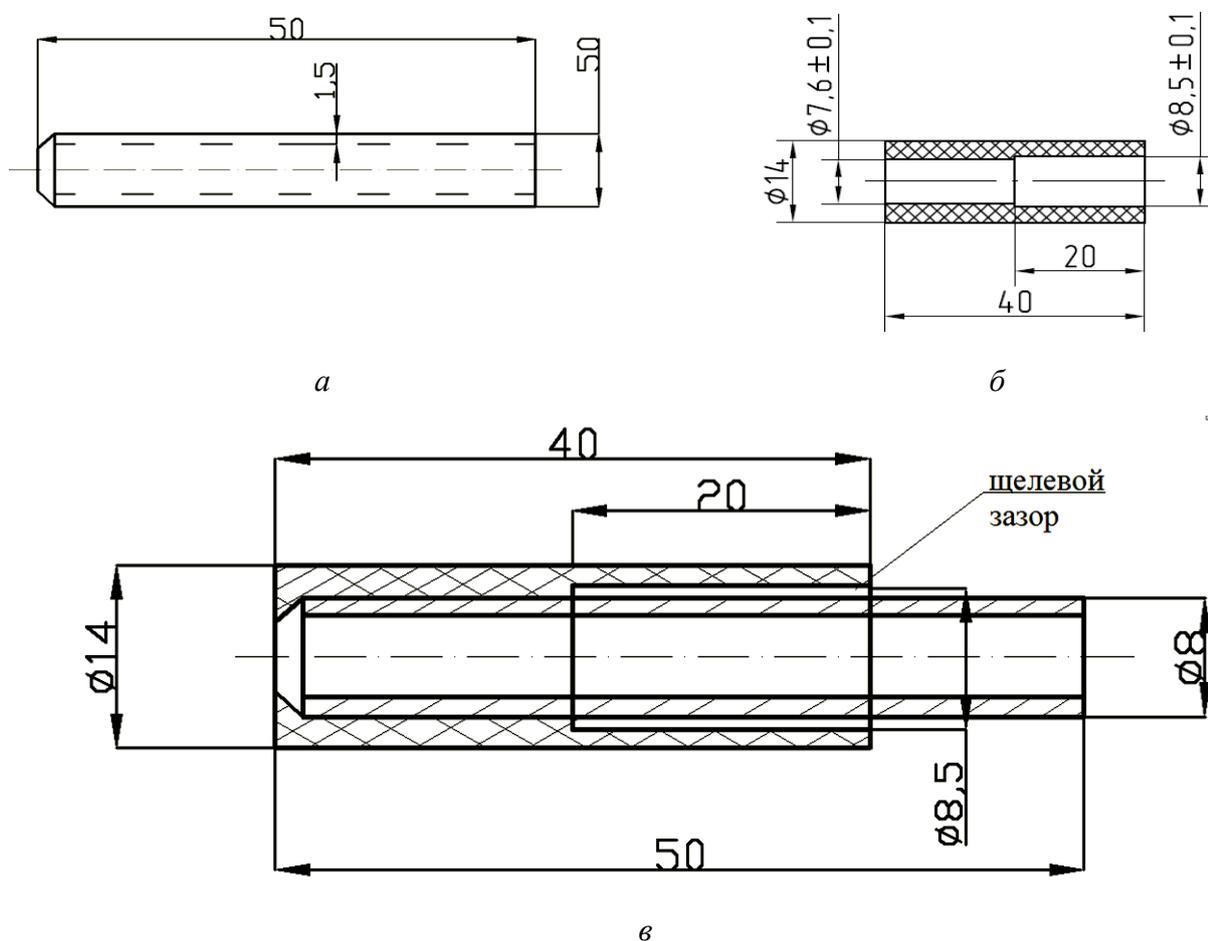


Рисунок 4.1 – Эскизы образца (а), фторопластовой втулки (б) и образца в сборе (в) для испытаний на щелевую коррозию

Стенд включает в себя следующие составные части:

- автоклавы для проведения испытаний при повышенных температурах и давлении;
- информационно-измерительную систему (электро-контактные манометры, предохранительные датчики давления, термопары, регистрирующая аппаратура);
- электрооборудование (внешние электронагреватели, внутренние нагреватели для подогрева специальных трубчатых образцов изнутри, ручная и автоматическая

регулировка нагрева, система предупредительной и аварийной сигнализации и аварийного отключения при незапланированном росте температуры или давления).

Основные технические характеристики стенда представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Основные технические характеристики стенда

Параметр	Максимальное значение
Максимальное расчетное давление в автоклавах, МПа	19,6
Максимальная температура среды в автоклавах, °С	320
Вместимость автоклава, л	3,0
Мощность внешних нагревателей, кВт	2,50
Мощность внутренних нагревателей образцов, кВт	0,25

Испытаниям подвергали образцы труб диаметром 8×1,5 мм общим количеством 95 шт. Часть образцов (50 шт) проходили испытания на щелевую и общую коррозии в 3,5 % водном растворе хлористого натрия и бромистого калия (NaCl + KBr в соотношении 300:1). Другая часть образцов (45 шт) подвергалась испытаниям на стойкость к «горячесолевой» коррозии в кристаллической смеси солей хлористого натрия и бромистого калия (NaCl + KBr) в том же массовом соотношении.

При проведении испытаний на щелевую коррозию на каждые два образца вышеперечисленных модификаций титанового сплава Ti-Al-Zr крепили специальные фторопластовые втулки (Рисунок 4.1 б) для создания щелевых зазоров (Рисунок 4.1 в).

Состав испытательных сред, время выдержки образцов и другие условия испытаний представлены в таблице 4.4.

Перед началом испытаний образцы подвергались визуальному осмотру с исследованием поверхности под микроскопом.

Схема испытаний приведена на рисунке 4.2. Образцы полностью погружаются в испытательную среду, находящуюся в фарфоровом стакане и выдерживаются при заданной температуре соответствующее время. На рисунке 4.3 представлен внешний вид образца перед испытаниями.

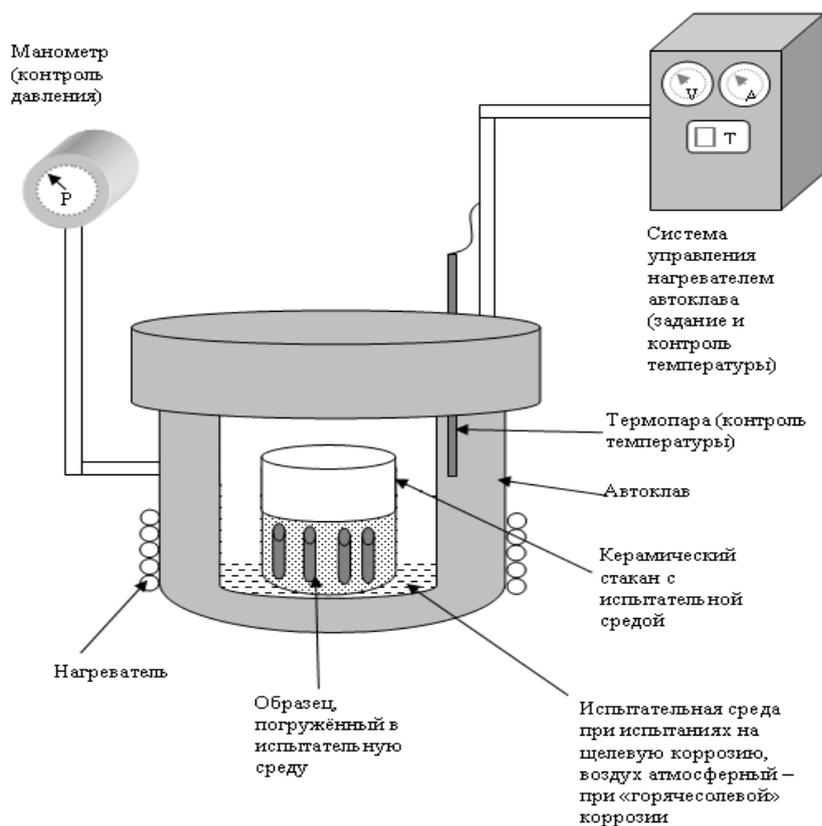


Рисунок 4.2 – Схема проведения испытаний на стенде АО «ОКБМ Африкантов»



Рисунок 4.3 – Внешний вид образца перед коррозионными испытаниями

После испытаний на щелевую и общую коррозию при температурах в 250°C и 310°C целостность поверхности всех образцов не нарушена, отличий между образцами не обнаружено независимо от содержания рутения или палладия, но образцы потеряли металлический блеск, появились цвета побежалости (Рисунок 4.4).

Таблица 4.4 – Условия проведения коррозионных испытаний

Вид испытаний	Состав среды	Температура, °С	Давление, МПа	Количество и вид образцов состава					Время осмотра, ч
				Ti-Al-Zr	Ti-Al-Zr с 0,05 масс. % Ru	Ti-Al-Zr с 0,12 масс. % Ru	Ti-Al-Zr с 0,05 масс. % Pd	Ti-Al-Zr с 0,14 масс. % Pd	
Щелевая коррозия	3,5 % водный раствор NaCl + KBr в соотношении 300:1	250	3–4	2 шт. с втулкой + 3 шт. без втулки	2 шт. с втулкой + 3 шт. без втулки	2 шт. с втулкой + 3 шт. без втулки	2 шт. с втулкой + 3 шт. без втулки	2 шт. с втулкой + 3 шт. без втулки	100, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000
		310	9–10	2 шт. с втулкой + 3 шт. без втулки	2 шт. с втулкой + 3 шт. без втулки	2 шт. с втулкой + 3 шт. без втулки	2 шт. с втулкой + 3 шт. без втулки	2 шт. с втулкой + 3 шт. без втулки	
Горяче-солевая коррозия	Соль NaCl + KBr в соотношении 300:1	250	0,1	4 шт.	100, 250, 500				
		310		5 шт.					

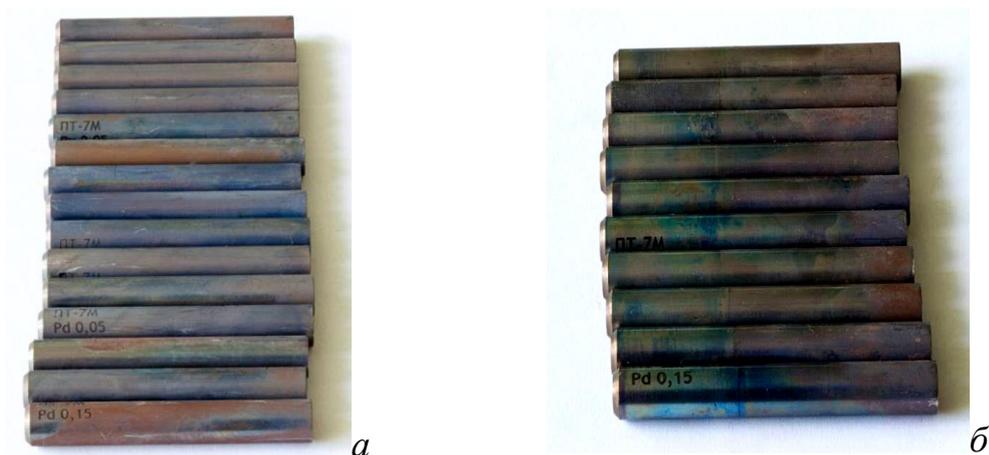


Рисунок 4.4 – Образцы сплавов Ti-Al-Zr, Ti-Al-Zr-Ru и Ti-Al-Zr-Pd после испытаний на общую (а) и щелевую (б) коррозию после 3000 ч при температуре 310°C

Сопоставляя состояние поверхности образцов (Рисунок 4.5) после испытаний на щелевую коррозию из сплавов Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru можно заметить, что при наличии рутения формируется более выраженная оксидная пленка не подверженная повреждению. Эффект влияния рутения не проявляется в среде близкой к нейтральной столь ярко, как это имело место при испытаниях в более кислой среде (раствор HCl), представленных в главе 3.



Рисунок 4.5 – Поверхность образцов после испытаний на щелевую коррозию после 3000 ч при температуре 310°C ($\times 50$) сплава титана Ti-Al-Zr-Ru (а) и Ti-Al-Zr (б)

Таким образом, в исследованных вариантах коррозионного воздействия – общая и щелевая коррозии в 3,5 % растворе NaCl на базе 3000 часов, композиция титанового сплава Ti-Al-Zr как при наличии рутения, так и без него, демонстрирует высокую коррозионную стойкость, при этом для щелевой коррозии по состоянию поверхности отмечается некоторое преимущество сплава с рутением.

Испытания на наиболее агрессивное воздействие, возникающее в ряде случаев в транспортных парогенераторах при попадании морской воды в среду 2-го контура, осуществляли так же на титановом сплаве композиции Ti-Al-Zr микролегированном рутением и палладием. Испытания проводились по описанной выше методике при температуре 250°C и 310°C.

При испытаниях после 100 ч на горячесолевую коррозию на всех образцах сплавов Ti-Al-Zr, Ti-Al-Zr-Ru и Ti-Al-Zr-Pd видны цвета побежалости и частично наносные продукты коррозии (Рисунок 4.6). Коррозионных поражений (питтинги, язвы) в явном виде не обнаружено ни на одном образце, что объясняется высокой стойкостью исследуемых титановых сплавов к данному виду коррозии.



Рисунок 4.6 – Образцы после испытаний на горячесолевую коррозию после 100 ч при температуре 250°C (а) 310°C (б) (сплавы Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru)

Состояние поверхности трубчатых образцов из сплавов Ti-Al-Zr, Ti-Al-Zr-Ru и Ti-Al-Zr-Pd после 500 ч испытаний представлено на рисунке 4.7. Видно, что сплавы микролегированные рутением и палладием имеют значительно меньшие повреждения поверхности по количеству и глубине язв. В этих условиях микролегирование рутением и палладием исследованного сплава оказывается эффективным методом повышения коррозионной стойкости.

После испытаний на горячесолевую коррозию при высокой температуре 310°C целостность поверхности была нарушена в разной степени на всех исследованных сплавах. Образцы потеряли металлический блеск. На рисунках 4.7 *г–е* показана поверхность образцов при увеличении $\times 50$ после испытаний на горячесолевую коррозию в течение 500 ч, поверхность поражения

сплава Ti-Al-Zr наиболее глобальна и представлена большими линейными дефектами (язвами) со значительной глубиной.

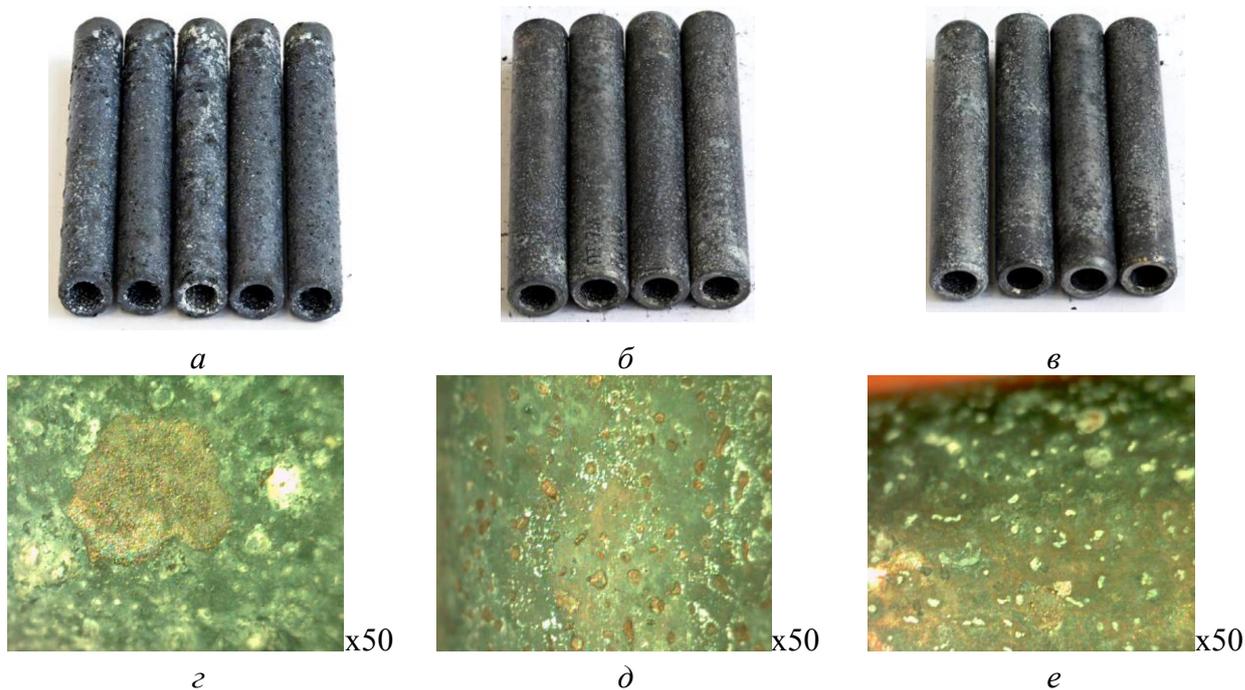


Рисунок 4.7 – Образцы после испытаний на горячесолевую коррозию после 500 ч при температуре 310°C титановых сплавов Ti-Al-Zr (а, з), Ti-Al-Zr-Ru (б, д) и Ti-Al-Zr-Pd (в, е)

Количественные исследования средней плотности коррозионных язв (количество язв на единицу поверхности) и их глубины позволяют оценить степень эффективности микролегирования рутением и палладием сплава Ti-Al-Zr (Рисунки 4.8–4.9).

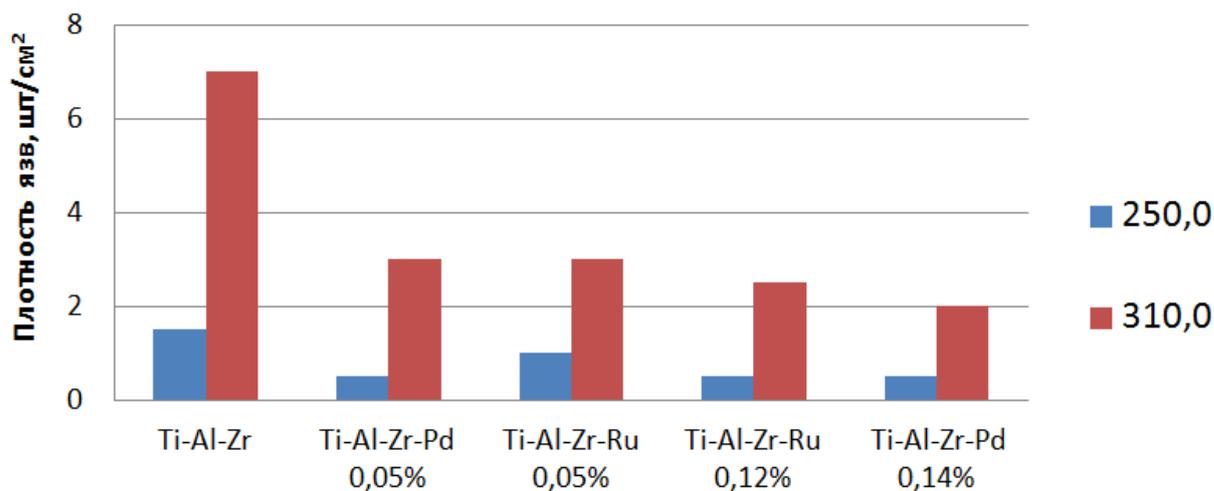


Рисунок 4.8 – Влияние температуры и легирования на плотность коррозионных язв при испытаниях на горячесолевую коррозию исследованных вариантов сплава

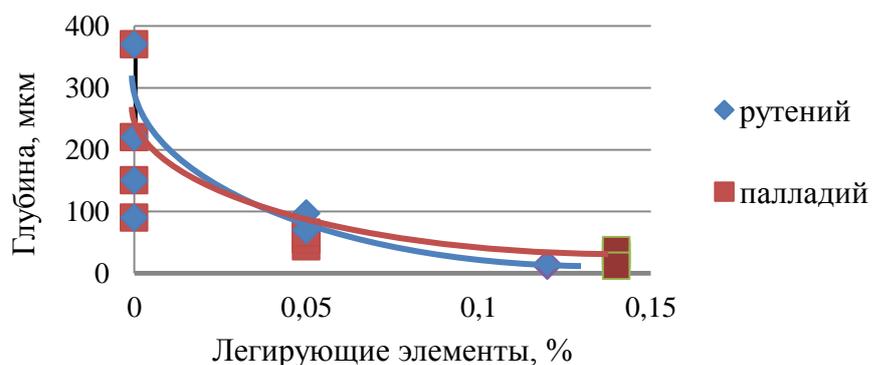


Рисунок 4.9 – Влияние степени легирования рутением и палладием на максимальную глубину язв при горячесолевой коррозии (температура испытания 310°C)

Как следует из полученных данных, и рутений, и палладий по степени уменьшения коррозионных поражений сплава Ti-Al-Zr действуют практически одинаково. Средняя плотность образовавшихся коррозионных язв при микролегировании рутением и палладием уменьшается практически в три раза и более, а глубина максимально глубоких язв снижается с 370 мкм до 50 мкм. Изменение содержания рутения и палладия при микролегировании с 0,05 масс. % до (0,12–0,14) масс. % существенно не сказывается на коррозионной стойкости исследуемого титанового сплава, что позволяет считать достаточным введение в модифицируемый сплав именно такого количества этих элементов. Полученные данные соответствуют существующим зарубежным аналогам.

Это позволяет утверждать, что трубные системы парогенераторов, изготовленные из сплава Ti-Al-Zr, микролегированного рутением или палладием, в условиях засоления второго контура могут работать более длительный период времени до осуществления ремонтно-восстановительных операций.

Таким образом, анализ коррозионных разрушений при испытаниях на горячесолевую коррозию показал положительное влияние катодных добавок (рутения, палладия) на сопротивляемость сплава к данному виду коррозии. Катодное легирование снижает как среднее количество язвенных разрушений, так и их глубину.

Выполненные испытания опытно-штатной партии труб, изготовленных из сплава Ti-Al-Zr, микролегированного рутением и палладием, продемонстрировали повышение их коррозионной стойкости при общей, щелевой и горячесолевой коррозии.

4.2.2 Исследования циклической прочности опытно-штатной партии труб титанового сплава, микролегированного рутением

Испытания проводили в соответствии с «Методикой проведения усталостных испытаний образцов труб из титанового сплава Ti-Al-Zr с повышенной коррозионной стойкостью», разработанной совместно с АО «ОКБМ Африкантов».

Для испытаний были выбраны образцы труб, изготовленные из титанового сплава композиций Ti-Al-Zr в исходном состоянии; Ti-Al-Zr с $0,05 \pm 0,01$ масс. % Ru; Ti-Al-Zr с $0,12 \pm 0,01$ масс. % Ru. В испытаниях использовались образцы труб типоразмером $\varnothing 8 \times 1,5$ мм. Эскиз образца трубы из титанового сплава представлен на рисунке 4.10. Данная форма образцов труб обеспечивала однородное распределение поля напряжений и деформаций в рабочей части.

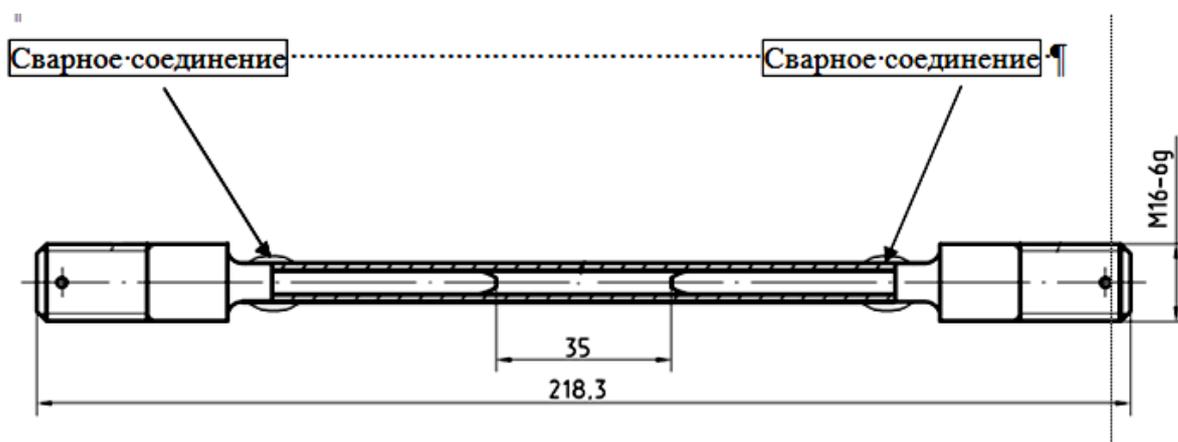


Рисунок 4.10 – Эскиз образца из титанового сплава, изготовленного из трубы $\varnothing 8 \times 1,5$ мм для циклических испытаний

Испытания на усталость образцов труб $\varnothing 8 \times 1,5$ мм из титановых сплавов проводились по ГОСТ 25.502-79 [103] и ГОСТ 25.505-85 [105] при циклическом пульсирующем (коэффициент асимметрии $R = 0$) «мягком» нагружении образцов с заданными размахами напряжений при температурах 20°C , 250°C , 300°C . Нагружение осуществлялось при трех уровнях размахов напряжений: $0,85 \sigma_{0,2}$, $1,0 \sigma_{0,2}$, $1,1 \sigma_{0,2}$, где $\sigma_{0,2}$ – предел текучести исследованных композиций. По результатам испытаний на статическое растяжение определены значения предела текучести для всех типов образцов при соответствующих температурах 20°C , 250°C , 300°C по ГОСТ 10006-80 [106] и ГОСТ 19040-81 [107]. Механические

характеристики трубы $\varnothing 8 \times 1,5$ мм из исследуемых сплавов представлены в таблице 4.5.

По полученным данным таблицы 4.5 можно отметить, что при увеличении температуры испытаний значения механических характеристик труб из одного и того же сплава закономерно снижаются. Причем для сплавов композиции Ti-Al-Zr +0,05 % Ru и Ti-Al-Zr +0,12 % Ru падение предела текучести наблюдается почти на 40 %, а для сплава композиции Ti-Al-Zr снижение предела текучести происходит только на 25 %. Причину более сильного снижения предела текучести при температурах 250°C и 300°C у сплавов с рутением однозначно определить не представляется возможным. Можно предположить, что концентрируясь в основном по границам зерен, Ru влияет на сопротивление межзеренному скольжению, тем самым облегчая наступление текучести. При этом по характеристикам прочности и пластичности трубы из сплавов композиции Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr+Ru удовлетворяют нормативным требованиям.

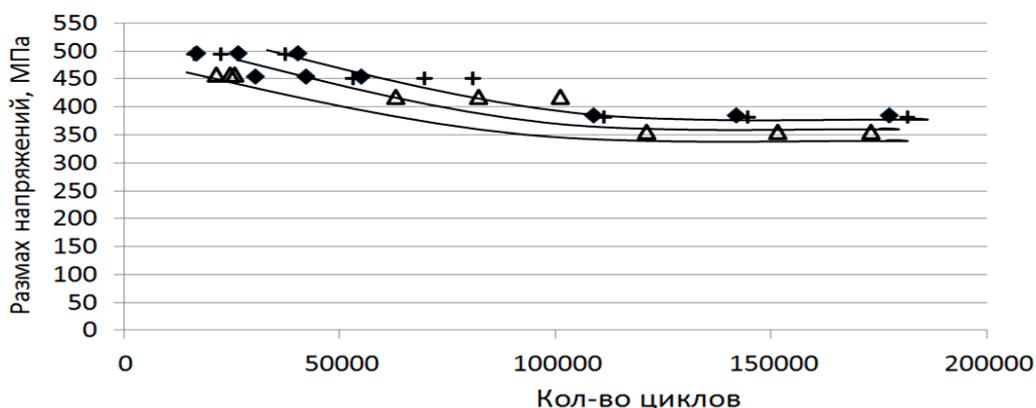
Таблица 4.5 – Значения механических характеристик трубы $\varnothing 8 \times 1,5$ мм при повышенных температурах

Марка сплава	Температура, °C	Предел текучести* $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности* σ_B , МПа	Относительное удлинение* δ , %
Ti-Al-Zr в исходном состоянии	20	456	593	26
	250	347	452	15
	300	340	441	14
Ti-Al-Zr с 0,05±0,01 масс. % Ru	20	453	598	26
	250	278	422	19
	300	253	372	19
Ti-Al-Zr с 0,12±0,01 масс. % Ru	20	419	555	27
	250	280	395	19
	300	245	357	20

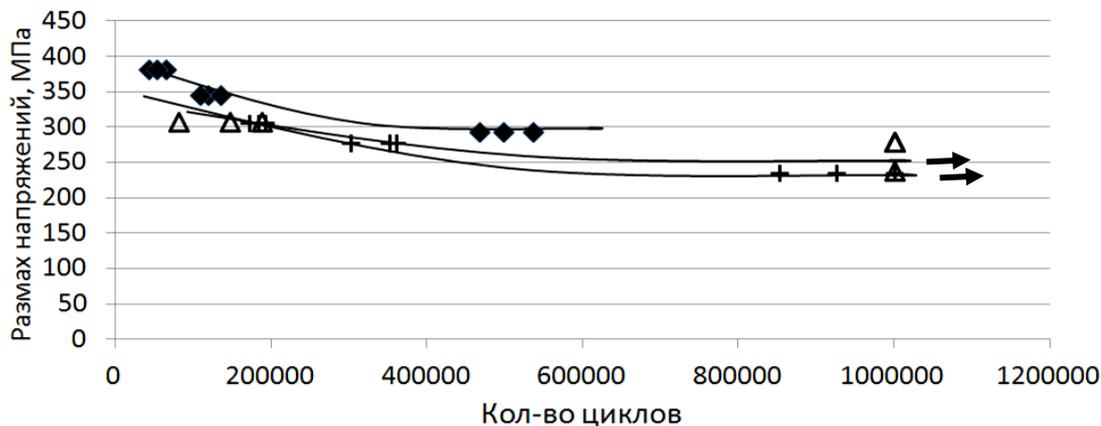
Примечание: * – среднее значение по результатам испытаний трех образцов.

Испытания на усталость проводились при частоте нагружения 3 Гц, исключаяющей саморазогрев образцов более чем на 30°C, на испытательных машинах INSTRON 8802, МИУ-200.1КТ. Нагружение осуществлялось до разрушения образцов либо до достижения количества циклов равного 10^6 . Результаты испытаний исключались из дальнейшего рассмотрения при разрушении образца за пределами его рабочей части.

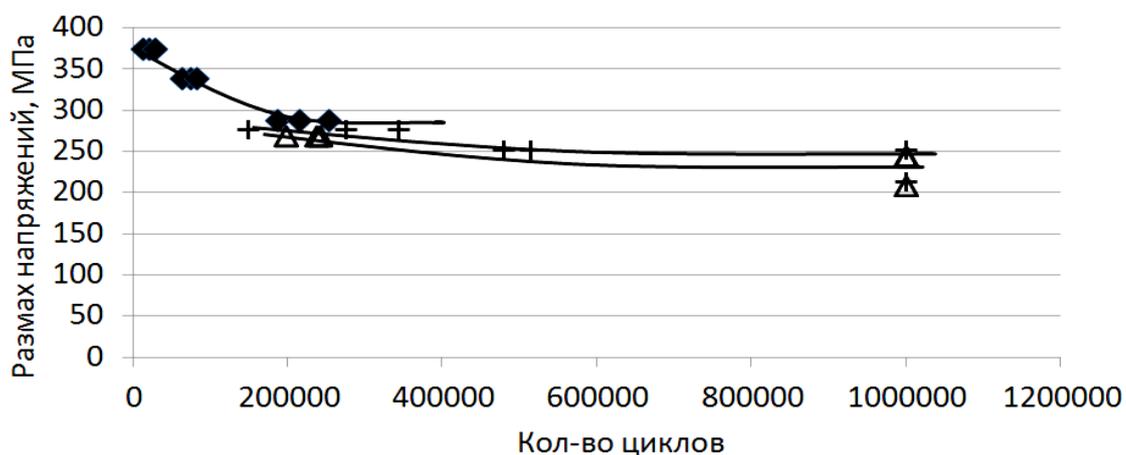
Представленные на рисунке 4.11 данные о циклической прочности сплавов композиции Ti-Al-Zr, Ti-Al-Zr +0,05 % Ru и Ti-Al-Zr +0,12 % Ru при различных температурах (20°C, 250°C, 300°C) демонстрируют попадание результатов практически в одну полосу разброса. При выбранных уровнях размаха напряжений, в относительных величинах $1,1\sigma_T$, $1,0\sigma_T$, $0,85\sigma_T$ при температуре 20°C долговечность до разрушения трубных образцов находится в диапазоне до 200 000 циклов. При температуре 250°C и 300°C трубные образцы становились более долговечными и для сплавов Ti-Al-Zr + 0,05 % Ru, и для Ti-Al-Zr + 0,12 % Ru достигали базы 10^6 циклов без разрушения (значения, указанные со стрелочкой). Существенного различия в сопротивлении разрушению при циклическом нагружении исследуемые сплавы с рутением по отношению исходного титанового сплава Ti-Al-Zr не продемонстрировали. Необходимо отметить, что образцы из сплава композиции Ti-Al-Zr при выбранных уровнях нагружения не достигли базу 10^6 циклов без разрушения.



а



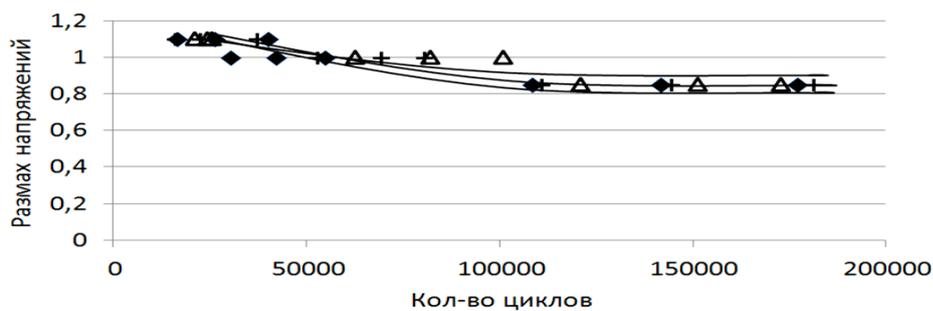
б



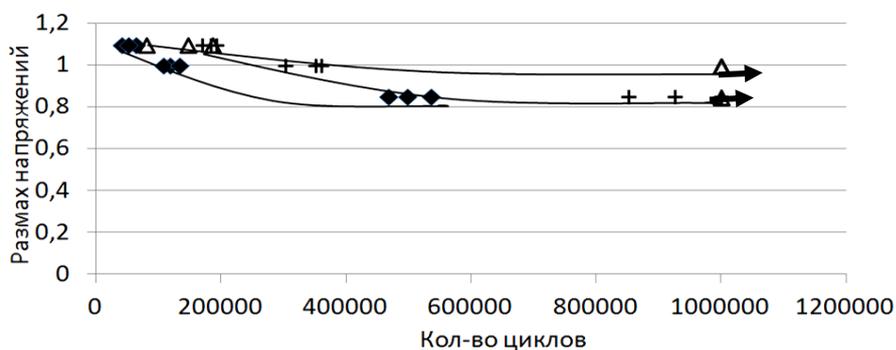
в

Рисунок 4.11 – Зависимость долговечности от размаха напряжений до разрушения трубных образцов; при температурах 20°C (а), 250°C (б) и 300°C (в), где \blacklozenge – Ti-Al-Zr, $+$ – Ti-Al-Zr + 0,05 % Ru, \blacktriangle – Ti-Al-Zr + 0,12 % Ru

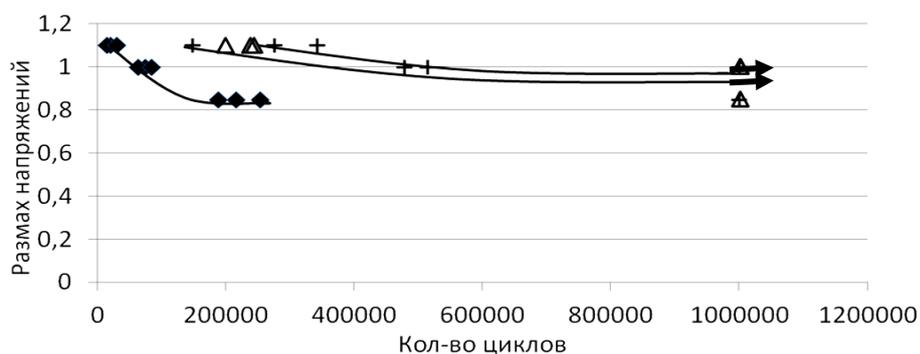
Те же экспериментальные результаты, перестроенные в относительных координатах, в долях от соответствующего предела текучести показаны на рисунке 4.12. При комнатной температуре экспериментальные точки располагаются в одной полосе разброса. При температурах 250°C и 300°C результаты для сплавов Ti-Al-Zr + 0,05 % Ru и Ti-Al-Zr + 0,12 % Ru располагаются выше значений для сплава композиции Ti-Al-Zr. Это не говорит о том, что трубы из сплавов с рутением обладают большей долговечностью, поскольку эксплуатационные напряжения назначаются в зависимости от нормативного предела текучести трубы, а он будет одинаков для Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru и, соответственно, одинаковы будут абсолютные значения действующих напряжений. Тем не менее, необходимо отметить, что предел ограниченной выносливости на базе 10^6 циклов находится для сплавов Ti-Al-Zr с рутением при температурах 250°C и 300°C на уровне предела текучести (Рисунок 4.12) или относительно предела прочности $0,68 \div 0,7$. Обычно для титановых сплавов это соотношение колеблется в пределах $0,47 \div 0,63$ согласно ГОСТ 25.502-79 [103]. Возможно, более высокие значения предела ограниченной выносливости в данном случае связаны с тем, что испытываются образцы из титановых холоднодеформированных труб, которые имеют мелкозернистую структуру после холодной деформации и отжига.



a



б



в

Рисунок 4.12 – Зависимости долговечности до разрушения трубных образцов от размаха напряжений, отнесенного к пределу текучести сплава при температурах 20°C (а), 250°C (б) и 300°C (в): \blacklozenge – Ti-Al-Zr, $+$ – Ti-Al-Zr + 0,05 %Ru, \blacktriangle – Ti-Al-Zr + 0,15 % Ru

Таким образом, выполненные экспериментальные исследования циклической прочности при повышенных температурах опытно-штатной партии труб из трубного титанового сплава Ti-Al-Zr и модифицированных сплавов этой же композиции микролегированием рутением продемонстрировали высокие характеристики усталости. Введение рутения в трубный сплав в количестве 0,05–0,12 % масс. не сказывается на кривых усталости, которые располагаются в единой полосе разброса данных, несмотря на некоторое различие пределов текучести при повышенной температуре [108].

Комплекс выполненных технологических разработок для изготовления опытно-промышленной партии титановых холоднодеформированных труб из модифицированных микролегированием элементами платиновой группы (рутением, палладием) и исследование их работоспособности при коррозионном воздействии и циклическом нагружении показали отсутствие снижения технологичности сплава с рутением или палладием и высокие характеристики коррозионной и усталостной прочности. Наибольший эффект от введения рутения или палладия в титановые трубы для парогенераторов наблюдается при возникновении условий горячесолевой коррозии. Это позволяет рекомендовать их для практического внедрения в элементах транспортных парогенераторов, что потребует промышленного освоения необходимой номенклатуры и предоставление результатов МВК.

4.3 Модифицирование микролегированием рутением морских высокопрочных титановых сплавов. Разработка технических условий.

Как указывалось в работе ранее, высокопрочные сплавы с повышенной коррозионной стойкостью могут найти широкое применение в оффшорной технике для изготовления высоконагруженных деталей и узлов, работающих при повышенных температурах и давлениях в коррозионных средах, а так же для элементов конструкций глубоководной техники.

В НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» разработаны высокопрочные сплавы морского применения систем легирования Ti-Al-V-Mo и Ti-Al-Mo-Nb [2]. Сплав системы Ti-Al-V-Mo разработан для корпусных конструкций, выпускается в виде листового проката, листовых штампованных заготовок, цельнокатаных колец, поковок, катаных и кованных прутков и имеет гарантированный предел текучести не менее 735 МПа. Сплав Ti-Al-Mo-Nb выпускается в виде кованных заготовок, катаных и кованных прутков с гарантированным пределом текучести не менее 785 МПа. Оба сплава освоены отечественной промышленностью и нашли широкое применение в судостроении.

В качестве опытных-штатных составов высокопрочных титановых сплавов были выбраны следующие:

- сплав на базе композиции Ti-Al-V-Mo с содержанием рутения 0,15 %;
- сплав на базе композиции Ti-Al-Mo-Nb с содержанием рутения 0,15 %.

Базовые составы соответствуют ГОСТ 19807-91 [5].

По результатам технологических проработок по изготовлению и на базе исследований опытных партий полуфабрикатов из высокопрочных титановых сплавов были разработаны и оформлены технические условия ТУ 1825-163-07516250-2015 «Поковки из титановых сплавов марок 5Вкс и 37кс. Технические условия. Опытная партия»¹⁾ [109].

Технические условия распространяются на опытную партию кованных заготовок из высокопрочных титановых сплавов с повышенной коррозионной стойкостью марок 5Вкс и 37кс, предназначенных для изготовления высоконагруженных малогабаритных деталей и узлов оффшорной техники из титановых сплавов с содержанием рутения 0,10– 0,16 %.

На промышленном оборудовании ФГУП «ВИАМ» была изготовлена партия поковок из опытных сплавов титана с рутением по ТУ 1825-163-07516250-2015 [109].

Химический состав опытных поковок представлен в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Химический состав поковок из сплавов марки 5Вкс и 37кс

Марка сплава	Массовая доля легирующих элементов, %								Массовая доля примесей, %, не более				
	Al	V	Mo	Zr	Nb	O	C	Ru	Si	Fe	N	H	Сумма прочих примесей*
5Вкс (ТУ)	4,7–6,0	1,0–1,9	0,7–2,0	–	–	0,13	0,06–0,14	0,10–0,16	0,12	0,25	0,04	0,008	0,30
5Вкс (факт)	5,5	1,5	1,5	–	–	0,09	0,1	0,15	0,1	0,2	0,03	0,006	–
37кс (ТУ)	4,3–6,0	–	1,5–2,5	0,2–1,0	≤ 1,0	0,14	0,05–0,14	0,10–0,16	0,12	0,25	0,04	0,008	0,30
37кс (факт)	5,5	–	2,0	0,5	0,8	0,12	0,1	0,15	0,1	0,2	0,02	0,005	–

Примечание: * В число прочих примесей входят марганец, хром, олово, медь, никель и др. элементы, не входящие в состав сплава.

¹⁾ ТУ 1825-163-07516250-2015 разработаны под руководством к.т.н. А.С. Кудрявцева.

Полученный химический состав поковок полностью соответствует требованиям ТУ 1825-163-07516250-2015 [109] и ГОСТ 19807-91 [5].

Уровень механических свойств поковок соответствует требованиям, указанным в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Механические свойства поковок из сплавов марки 5Вкс и 37кс

Марка сплава	Временное сопротивление разрыву, σ_b	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$	Относительное удлинение, δ	Относительное сужение, ψ	Ударная вязкость, КСЧ
	МПа (кгс/мм ²)	МПа (кгс/мм ²)	%	%	МДж/м ² (кгс·м/см ²)
		не менее			
5Вкс (ТУ)	833-1000 (85-102)	785 (80)	10	25	0,43 (4,3)
5Вкс (факт)	863	793	12	28	0,55
37кс (ТУ)	882-1000 (90–102)	833 (85)	10	25	0,43 (4,3)
37кс (факт)	890	843	13	30	0,56

По механическим свойствам поковки из сплавов 5Вкс и 37кс полностью соответствуют требованиям ТУ 1825-163-07516250-2015 [109].

Кроме требований по химическому составу и уровню механических свойств, в технических условиях на опытные поковки из сплавов 5Вкс и 37кс определены:

- максимальные габаритные размеры поковок,
- требования к макро- и микроструктуре,
- требования по качеству поверхности,
- требования к маркировке,
- правила приемки и методы контроля,
- требования по безопасности и охране окружающей среды,
- гарантии поставщика.

Исследования характеристик работоспособности металла опытных поковок из титановых сплавов 5Вкс и 37кс с рутением продемонстрировали более высокую коррозионную стойкость в 3,5 % растворе NaCl в сопоставлении с аналогичными

сплавами без рутения. Сопротивление щелевой коррозии сплавов 5Вкс и 37кс по результатам автоклавных испытаний повышается значительно и на временной базе 500 часов коррозионных поражений не наблюдается [24]. Сопротивление коррозионному растрескиванию в 3,5 % растворе NaCl исследуемых сплавов также оказывается выше, чем у их аналогов без рутения, но эффективность пассивирующего влияния рутения ниже [110]. Это связано, как это отмечалось в главе 3, с тем, что данные базовые титановые сплавы относятся к псевдо- α -титановым сплавам и в них содержится 5–10 % β -фазы в виде тонких прослоек. Оказываясь в β -фазе рутений менее эффективно воздействует как пассивирующий элемент. Тем не менее, экспериментально подтверждена эффективность микролегирования рутением морских высокопрочных титановых сплавов. Разработанные технические условия на полуфабрикаты из сплавов 5Вкс и 37кс могут в дальнейшем использоваться для изготовления малогабаритных деталей и изделий морской техники, требующих повышенной коррозионной стойкости.

4.4 Новые методики испытаний титановых сплавов на щелевую коррозию и коррозионное растрескивание

В рамках диссертационной работы потребовалось выполнение прецизионных коррозионных испытаний титановых сплавов. Если для стальных материалов существует достаточное количество методик коррозионных испытаний в различных средах, в том числе и гостированных (ГОСТ 25.506-85 [95], ГОСТ 9.903-81 [111], ASTM 1820-20 [93], ASTM E399-20 [90], BS 7448-4:1997 [94], ASTM G46-2018 [67]). Использование их для титановых сплавов встречает целый ряд трудностей в связи с их спецификой. В связи с этим были разработаны специальные методики испытания титановых сплавов на щелевую коррозию и коррозионное растрескивание, основные положения которых изложены в главе 3.

Рассмотренные ранее новые методики испытаний были оформлены в виде руководящих документов (РД) на следующие виды испытаний:

– определение стойкости к щелевой и питтинговой коррозии титановых сплавов;

– определение стойкости титановых сплавов к коррозионному растрескиванию методом трехточечного изгиба при медленном деформировании.

4.4.1 Методика определения стойкости к щелевой и питтинговой коррозии титановых сплавов (РД5.АЕИШ. 3623-2013)

В процессе работы была разработана методика определения стойкости к щелевой и питтинговой коррозии титановых сплавов виде руководящего документа РД5.АЕИШ. 3623-2013 [76].

Настоящий руководящий документ регламентирует определение стойкости к щелевой и питтинговой коррозии титановых сплавов и устанавливает требования к изготовлению и подготовке образцов, приготовлению испытательных растворов, длительности испытаний, выбору контролируемых параметров эксперимента и оценке полученных результатов, направленных на определение и характеристику поведения титановых сплавов в различных коррозионных средах.

Настоящий документ устанавливает методы, применяемые для идентификации и исследования коррозионных язв-питтингов при оценке склонности титановых сплавов к питтинговой коррозии, позволяет оценить склонность титана и его сплавов к щелевой коррозии в водных растворах хлоридов при повышенных температурах (до 100°C).

Методика определения стойкости титановых сплавов к щелевой и питтинговой коррозии РД5.АЕИШ. 3623 -2013 [76] внедрена в НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» при выполнении испытаний по государственным контрактам № 11411.1000400.09.005 от 02.12.2011 года (шифр «Реконструкция»), № 14411.1879999.09.009 от 07.03.2014 года (шифр «Титан») и успешно применяется в институте в настоящее время.

4.4.2 Методика определения стойкости титановых сплавов к коррозионному растрескиванию методом трехточечного изгиба при медленном деформировании (РД5.АЕИШ.3649-2013)

В процессе совместной работы НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» и ФГУП «Крыловский ГНЦ» была разработана методика определения

стойкости титановых сплавов к коррозионному растрескиванию методом трехточечного изгиба при медленном деформировании в виде руководящего документа РД5.АЕИШ.3649-2013 [101].

Настоящий руководящий документ (РД) содержит методику определения стойкости к коррозионному растрескиванию (КР) титановых сплавов. Данная методика устанавливает требования к изготовлению и подготовке образцов, приготовлению испытательных растворов, длительности испытаний, выбору контролируемых параметров эксперимента и оценке полученных результатов для определения характеристики K_{ISCC} .

Настоящий документ устанавливает общие требования к порядку и процедуре проведения испытаний по определению характеристик коррозионного растрескивания титановых сплавов K_{ISCC} при медленном деформировании методом трехточечного изгиба.

Отличительной особенностью данной методики от аналогов для стальных материалов является использование дополнительных процедур:

1. Процедура испытания гладких цилиндрических образцов из титана в исследуемой среде при различных скоростях деформирования с целью определения критической скорости деформирования, соответствующей возникновению срывов на диаграмме деформирования или достижению минимальных значений характеристик относительного удлинения и предела прочности, или образованию на поверхности образца сетки микротрещин.

2. Процедура пересчета критической скорости деформирования гладкого образца из титанового сплава в критическую скорость деформирования металла в вершине трещины для изгибного образца, нагруженного по трехточечной схеме, и определения критической скорости нагружения образца при испытаниях в коррозионной среде.

3. Процедура потенциостатических измерений при испытаниях изгибного образца с трещиной для регистрации момента страгивания трещины в процессе медленного деформирования и определения критической нагрузки для расчета значения K_{ISCC} .

В остальных требованиях методика РД5.АЕИШ. 3649 -2013 [101] базируется на проверенных требованиях и рекомендациях существующих стандартов (ГОСТ 25.506-85 [95], ASTM E399-20 [90] и пр.).

Методика определения стойкости титановых сплавов к коррозионному растрескиванию при медленном деформировании РД5.АЕИШ.3649-2013 [101] внедрена в НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» при выполнении государственных контрактов № 11411.1000400.09.005 от 02.12.2011 г. (шифр «Реконструкция»), № 14411.1879999.09.009 от 07.03.2014 г. (шифр «Титан»), а также в ФГУП «Крыловский ГНЦ» при проведении испытаний титановых сплавов на коррозионное растрескивание при выполнении работ по аттестации сплавов по Программе МВК.

Выводы по главе 4

1. Практическое применение микролегированных элементами платиновой группы титановых сплавов позволяет значительно повысить характеристики их коррозионной стойкости, не изменяя их технологических свойств.

2. Для опытно-промышленного освоения модифицированных рутением и палладием трубного титанового сплава композиции Ti-Al-Zr разработаны ТУ 1825-156-07516250-2015 «Трубы бесшовные холоднодеформированные из титановых сплавов, легированных рутением и палладием. Технические условия», согласованные с заводом-изготовителем АО «ЧМЗ». Изготовлена опытно-промышленная партия холоднодеформированных труб диаметром 8 мм с толщиной стенки 1,5 мм объемом 500 кг, для чего были выплавлены слитки сплава Ti-Al-Zr с дополнительным легированием рутением и палладием.

3. Технология изготовления опытно-промышленной партии труб из сплава Ti-Al-Zr с добавками рутения и палладия соответствовала штатной технологии производства труб диаметром 8 на 1,5 мм и не выявила каких-либо особенностей или проблемных моментов процессов холодного деформирования полуфабрикатов. Качество изготовленных труб полностью соответствовало требованиям технических условий.

4. Комплексные исследования характеристик сопротивления изготовленных труб из сплава с рутением и палладием коррозионному воздействию среды – 3,5 % раствора NaCl, а именно общей коррозии, щелевой коррозии и горячесолевого коррозии (в солях NaCl и KBr) продемонстрировали их высокие показатели. Наибольший эффект от введения в сплав Ti-Al-Zr рутения и палладия наблюдается при горячесолевого коррозии, при этом количество коррозионных язв и их глубина уменьшается в 3–4 раза. Эффективность рутения и палладия находится примерно на одинаковом уровне.

5. Циклические испытания труб из исследованного сплава с рутением при повышенных температурах продемонстрировали, что их долговечность находится в одной полосе разброса экспериментальных данных, несмотря на то, что микролегирование рутением приводит к некоторому снижению предела текучести при температурах 250°C и 310°C.

6. Модификация микролегированием рутением морских высокопрочных сплавов продемонстрировала возможность повышения их характеристик сопротивления коррозионному растрескиванию. Поскольку эти сплавы относятся к псевдо- α -сплавам титана и содержат до 10 % β -фазы, то, как показано в главе 3, положительный эффект от введения рутения несколько ниже. Тем не менее, применение микролегированных рутением морских титановых сплавов целесообразно для элементов и деталей, работающих в повышенных агрессивных условиях. Для практического использования этих сплавов разработаны и выпущены технические условия ТУ 1825-163-07516250-2015 «Поковки из титановых сплавов марок 5Вкс и 37кс. Технические условия». Изготовлена и аттестована опытная партия поволоков из этих сплавов.

7. Для проведения прецизионных испытаний титановых сплавов на щелевую коррозию и коррозионное растрескивание разработаны и выпущены специальные методики, учитывающие специфику титановых сплавов: РД5.АЕИШ. 3623-2013 «Методика определения стойкости к щелевой и питтинговой коррозии титановых сплавов» и РД5.АЕИШ. 3649-2013 «Методика определения стойкости титановых сплавов к коррозионному растрескиванию методом трехточечного изгиба при медленном деформировании». Методики внедрены в НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» при выполнении испытаний по

государственным контрактам № 11411.1000400.09.005 от 02.12.2011 года (шифр «Реконструкция»), № 14411.1879999.09.009 от 07.03.2014 года. (шифр «Титан») и ФГУП «Крыловский ГНЦ» при проведении аттестационных испытаний титановых сплавов по Программе МВК.

Заключение и общие выводы по работе

Морские титановые сплавы композиций Ti-Al-Zr, Ti-Al-V, Ti-Al-V-Mo, разработанные НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», успешно эксплуатируются на протяжении многих лет в составе морских конструкций. Тем не менее, с увеличением прочности в отдельных случаях наблюдаются их коррозионные повреждения. Сопоставление химического состава отечественных и зарубежных титановых сплавов демонстрирует, что коррозионно-стойкие зарубежные сплавы, как правило, дополнительно легированы элементами платиновой группы.

Влияние эксплуатационных воздействий, характерных для морских конструкций: статических, циклических и динамических на титановые сплавы, хорошо исследовано. Надежность морских титановых сплавов подтверждена успешным опытом эксплуатации целого ряда морских конструкций. Тем не менее, исследования коррозионного растрескивания при различных режимах (длительное статическое, медленное деформирование) осуществлены в недостаточном объеме.

Эксплуатация титановых трубных систем ПГ транспортных АЭУ при нарушении режимов (засоление воды 2-го контура) может приводить к повышенной коррозии и образованию питтингов, также в отдельных местах к щелевой коррозии, что в сочетании с вибрационными нагрузками снижает работоспособность ПГ.

Одним из перспективных путей повышения коррозионной стойкости морских и теплостойких титановых сплавов является модификация их состава элементами платиновой группы. При этом катодная модификация сплавов возможна как в объемном варианте (дополнительное микролегирование), так и путем поверхностного нанесения специальных катодных покрытий.

Рассмотрение титановых сплавов, используемых в кораблестроении и атомной энергетике, продемонстрировало, что для определенных условий эксплуатации повышение коррозионной стойкости целесообразно для сплавов композиций Ti-Al-Zr, Ti-Al-V, Ti-Al-V-Mo, Ti-Al-Mo-Nb.

Анализ эффективности элементов платиновой группы, повышающих коррозионную стойкость титановых сплавов, по комплексу показателей

(собственно повышение коррозионной стойкости, стоимости, доступности в РФ и др.) продемонстрировал, что наиболее рациональным для микролегирования является использование рутения, также возможно применение палладия.

На основании комплекса исследований коррозионной стойкости титановых сплавов, модифицированных элементами платиновой группы, можно сделать следующие заключения и выводы:

1 Стандартные механические характеристики исследованных титановых сплавов при микролегировании элементами платиновой группы в пределах до 0,15% не изменяют своих показателей, находятся для каждого сплава в пределах статистического разброса и соответствуют действующим ТУ.

2 Разработаны и усовершенствованы методики испытаний титановых сплавов на щелевую и питтинговую коррозии, а также на сопротивление коррозионному растрескиванию в морской воде. Методика испытаний на питтинговую коррозию гармонизирована с существующими зарубежными стандартами, на щелевую коррозию – является авторской разработкой. Усовершенствована методика испытаний на коррозионное растрескивание при медленном деформировании с учетом особенностей титановых сплавов, в части определения критической повреждающей скорости деформирования на гладких образцах и регистрации изменения потенциала в вершине трещины. Разработаны нормативные документы на эти виды испытаний титановых сплавов РД5.АЕИШ.3623-2013 и РД5.АЕИШ.3649-2013.

3 Изучение влияния микролегирования рутением исследованных титановых сплавов и покрытий на них, содержащих рутений, продемонстрировало существенное повышение их сопротивления питтинговой и щелевой коррозии, что позволяет повысить надежность эксплуатации морских конструкций и теплообменного оборудования. Микролегирование рутением титанового сплава системы Ti-Al-Zr-Ru продемонстрировало повышение сопротивления горячесолевого коррозии этой композиции более чем на порядок по сравнению с аналогичным сплавом без катодного модифицирования. Использование данного сплава в элементах транспортных парогенераторов позволит повысить их надежность в экстремальных условиях эксплуатации.

4 Сопротивление коррозионному растрескиванию в 3,5 % растворе NaCl (синтетической морской воде) титановых: α (системы Ti-Al-Zr) сплава, псевдо- α (Ti-Al-Mo-V) сплава и псевдо- β (Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr) сплава, микролегированных рутением, повышается в различной степени в сопоставлении с их аналогами без катодного модифицирования. Исследованный α -сплав не чувствителен к морской воде и эффект от рутения практически не проявляется, псевдо- α сплав – повышает сопротивление КР почти в два раза, а псевдо- β сплав – на 17%. Данное различие может быть связано как с различным структурным состоянием сплавов, так и с отличием распределения катодного модификатора (рутения) по фронту трещины.

5 Циклическая прочность титановых сплавов Ti-Al-Zr-Ru и Ti-Al-Mo-V-Ru микролегированных рутением при комнатной и повышенной температурах оказывается соизмеримой, как на воздухе, так и в морской воде в сопоставлении со сплавами без рутения.

6 Совокупность выполненных испытаний титановых сплавов в коррозионных условиях на сопротивление питтинговой и щелевой коррозии, коррозионному растрескиванию и циклической прочности демонстрирует положительное влияние микролегирования рутением на их характеристики разрушению.

7 Предложена модель взаимодействия коррозионной среды с поверхностью титановых сплавов при наличии модификатора – рутения, которая заключается в пассивации поверхности и объясняет эффекты различной пассивации и повышения коррозионной стойкости. Проведенные эксперименты по переходу в коррозионный раствор титана и рутения, а также измерение потенциала титановых сплавов в зависимости от содержания β -фазы подтверждают влияния рутения на коррозионную стойкость сплавов.

8 Показано, что для повышения коррозионной стойкости титановых сплавов наиболее перспективным является шликерное покрытие из раствора гидрооксихлорида рутения, которое имеет хорошую адгезию и равномерное распределение по поверхности, что обеспечивает максимальный защитный эффект. Разработанные покрытия и технологии их нанесения защищены патентами РФ № 2451771 опубл. 27.05.2012 г., 2471021 опубл. 27.12.2012 г. и 2476627 опубл. 27.02.2013г.

9 Для опытно-промышленного освоения модифицированного рутением или палладием трубного титанового сплава композиции Ti-Al-Zr разработаны ТУ 1825-156-07516250-2015 «Трубы бесшовные холоднодеформированные из титановых сплавов, легированных рутением и палладием. Технические условия», согласованные с заводом - изготовителем АО «ЧМЗ». Изготовлена опытно-промышленная партия холоднодеформированных труб диаметром 8 мм с толщиной стенки 1,5 мм объемом 500 кг, для чего были выплавлены слитки сплава Ti-Al-Zr с дополнительным легированием рутением и палладием (Акт внедрения АО ЧМЗ).

10 Комплексные исследования характеристик сопротивления изготовленных труб из сплава с рутением и палладием коррозионному воздействию среды – 3,5 % раствора NaCl, а именно общей коррозии, щелевой коррозии и горячесолевой коррозии (в солях NaCl и KBr) продемонстрировали их высокие показатели. Наибольший эффект от введения в сплав Ti-Al-Zr рутения или палладия наблюдается при горячесолевой коррозии, при этом количество коррозионных язв и их глубина уменьшается в 3-4 раза. Эффективность рутения и палладия находится примерно на одинаковом уровне (Акт внедрения АО «ОКБМ Африкантов»).

11 Модификация микролегированием рутением морских высокопрочных сплавов продемонстрировала возможность повышения их характеристик сопротивления коррозионному растрескиванию. Применение микролегированных рутением морских титановых сплавов целесообразно для элементов и деталей, работающих в повышенных агрессивных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1990. – 400 с.
2. Горынин И.В., Ушков С.С., Хатунцев А.Н., Лошакова Н.И. Титановые сплавы для морской техники. – СПб: Политехника. – 2007. – 387 с.
3. Александров А.В. Развитие рынка титана // Титан. – 2019. – № 1(63), С. 4–6.
4. Ушков С.С. Подводная лодка пр.661 – первая в мире цельнотитановая субмарина // По пути созидания / под ред. акад. И.В. Горынина, ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». – 2009. – Т. 1. – 253 с.
5. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформированные. Марки. – М.: Издательство стандартов, 2011, С. 4.
6. Гольденберг И.З., Асланьян О.И., Дымов А.С. Пути повышения надежности и сроков службы судовых трубопроводов // Судоремонт флота рыбной промышленности. – 1981. – № 2.
7. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав. Структура. Свойства. Справочник. – М.: ВИЛС-МАТИ. – 2009. – 520 с.
8. Grauman J. Titanium and titanium alloy environmental behaviour aspects for application to offshore oil & gas production // Titanium risers and flowlines. Trondheim, 1999.
9. Климов Ю.С., Сердюк О.Ф. Повышение надежности паротурбинной установки атомного ледокола при использовании замкнутой водовоздушной системы охлаждения // Судостроение. – 1992. – № 2. – С. 17–18.
10. Макаров В.Г., Калистратов Н.Я., Никитин В.С. Судовые трубопроводы и особенности их ремонта // Технология судоремонта. – 1995. – № 1.
11. Чечулин Б.Б. Парогенераторы – борьба за ресурс // По пути созидания / под ред. акад. И.В. Горынина. – СПб: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 2009. – Т. 1. – 255 с.
12. Леонов В.П., Копылов В.Н., Ртищева Л.П., Штуца М.Г., Смирнов В.Г., Карпов Ю.С. Разработка и освоение производства холоднодеформированных труб из титановых сплавов в ОАО «ЧМЗ» // Титан. – 2014. – № 3(45). – С. 77–96.

13. Леонов В.П., Копылов В.Н., Лукьянова Т.А., Мартынов К.Г., Ртищева Л.П., Штуца М.Г., Карпов Ю.С. Освоение производства горячедеформированных труб из титановых сплавов в АО «ЧМЗ» // Титан. – 2015. – № 4 (50). – С. 37–40.
14. Орыщенко А.С., Леонов В.П., Копылов В.Н., Ртищева Л.П., Мартынов К.Г. Современное состояние производства и применение труб из титановых сплавов в атомной энергетике и судостроении // Титан. – 2018. – № 3 (61). – С. 21–32.
15. Проект «Добыча природного газа на шельфе» от АО «ПО «Севмаш», АО «СПО «Арктика», ПАО НПО «Искра». Школа. Конференция инженерно-управленческого кадрового резерва оборонно-промышленного комплекса России «Техноспецназ-2016».
16. Московская международная выставка «Нефть и газ-94».
17. Производители нефтегазового оборудования. Журнал «Нефть и газ в СНГ», спецвыпуск 1994.
18. Пашин В.М. Проблемы, требующие неотложного решения // Судостроение. – 2010. – № 6. – С. 3–8.
19. Чечулин Б.Б., Хесин Ю.Д. Циклическая и коррозионная прочность титановых сплавов. – М.: Metallurgy, 1987. – 207 с.
20. Schutz R.W. Stress corrosion resistance of Grade 23 and 29 titanium riser pipe in aqueous glycol drill fluids // Ti-2007 Science and Technology. – The Japan Institute of Metals, 2007. – V. 2. – P. 1217–1220.
21. Браун У., Сроули Дж. Испытания высокопрочных металлических материалов на вязкость разрушения при плоской деформации. – М.: Мир. – 1972. – 246 с.
22. Дроздовский Б.А., Проходцева Л.В., Новосилцева Н.И. Трещиностойкость титановых сплавов. – М.: Metallurgy, 1983. – 192 с.
23. Глазунов С.Г., Колачев Б.А. Metallography of titanium alloys. – М.: Metallurgy, 1980. – 464 с.
24. Scherbinin, V.F., Leonov, V.P., Malinkina, Yu.Yu., Increase in corrosion resistance of titanium alloy in concentrated aqueous solutions of chlorides at high

temperatures // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2013. – V. 4. – Issue 6. – P. 537–541.

25. Леонов В.П., Чудаков Е.В., Кулик В.П., Малинкина Ю.Ю., Третьякова Н.В. Влияние коррозионно-активной среды на вязкость разрушения титановых сплавов псевдо- β -класса // *Новости материаловедения. Наука и техника*. – 2015. – № 6. – С. 9

26. Сокол И.Я., Ульянин Е.А. Структура и коррозия металлов и сплавов: атлас. – М.: Металлургия, 1989. – 400 с.

27. Чечулин Б.Б., Малышев В.Н. Коррозионная стойкость титановых сплавов. – ЦНИИ «Румб», 1988. – 80 с.

28. Андреев П.А., Гремилов Д.И., Федорович Е.Д. Теплообменные аппараты ядерных энергетических установок. – Л.: Судостроение, 1969. – 352 с.

29. Бахметьев А.М., Сандлер Н.Г., Былов И.А., Бакланов А.В., Кашка М.М., Филимошкин С.В. Анализ возможных причин и механизмов отказов трубных систем парогенераторов атомных судов // *Арктика: экология и экономика*. – 2013. – № 3(11). – С. 97–101.

30. Кашка М.М., Мантула Н.В., Пономатенко А.В. Опыт и перспективы эксплуатации в Арктике атомного ледокольного флота России // *Арктика: экология и экономика*. – 2012. – № 3(7). – С. 84–91.

31. Никитин В.С., Половинкин В.Н., Симонов Ю.А., Устинов В.С., Кузнецов В.П., Макаров В.И. Атомная энергетика в арктическом регионе // *Арктика: экология и экономика*. – 2015. – № 4(20). – С. 86–95.

32. Томашов Н.Д., Альтовский Р.М. Коррозия и защита титана. – М.: Машгиз, 1963. – 168 с.

33. Рускол Ю.С. Титановые конструкционные сплавы в химических производствах. – М.: Химия, 1989. – 139 с.

34. Антропов Л.Н., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. – Киев: Техника, 1986. – 125 с.

35. Томашов Н.Д. Титан и коррозионно-стойкие сплавы на его основе. – М.: Металлургия, 1985. – 80 с.

36. Раевская М.В., Соколовская Е.М. Физикохимия рутения и его сплавов. – М.: Издательство Московского университета, 1979. – 229 с.

37. Томашов Н.Д. Развитие теории структурной электрохимической коррозии металлов и сплавов // Защита металлов. – 1986. – Т. 22. – № 6. – С. 865–878.
38. Скалли Дж. Основы учения о коррозии и защите металлов. – М.: Мир, 1978. – 224 с.
39. Ti-2007. Science and Technology // Proceedings of the 11th World Conf. on Titanium Held at Kyoto International Conf. Center. Kyoto, Japan, 3–7 June, 2007. – 1756 с.
40. Ti-2011. Science and Technology // Proceedings of the 12th World Conf. on Titanium. China National Convention Center, Beijing, June 19–24, 2011. – 2272 с.
41. Report 2-5 Crevice corrosion test of titanium alloys for risers and flowlines. Tests in the temperature range 110–150°C by Institute for Energy Technology // Research project titanium risers and flowlines. – 1997. – 20 с.
42. Сорокина Б.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение галлиевых покрытий, служащих смазкой в узлах трения // Гальванические и химические покрытия драгоценными и редкими металлами: Материалы семинара. – М., 1978. – 175 с.
43. Николаев А.В., Марков Г.А., Пещевицкий Б.И. Новое явление в электролизе // Изв. СО АН СССР. Серия: Хим. науки. – 1977. – Т. 5. – № 12. – С. 32–34.
44. Малышев В.Н., Петросянц А.А. Исследование триботехнических характеристик покрытий, формируемых методом микродугового оксидирования // Труды Московского института нефтехимической и газовой промышленности им. И.М. Губкина. – 1985. – Т. 185. – С. 39–54.
45. Досоян М.А., Пальмская И.А., Сахаров Е.В. Технология электрохимических покрытий. – Л.: Машиностроение. – 1989. – 391 с.
46. Малинкина Ю.Ю., Вячеславов А.В. Повышение коррозионной стойкости в агрессивных средах титановых сплавов путем катодного модифицирования поверхности // Сб. докладов международной конференции «Ti-2011 в СНГ». – Львов, 2011. – С. 81–92.
47. ТУ 5.961-11916-2007. Трубы бесшовные холоднодеформированные из титановых сплавов марок ПТ-1М, ПТ-7М и ВТ1-0. Технические условия. СПб: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 2014. – 24 с.

48. ОСТ В5Р.9325-2005. Поковки и прутки, кованные из сплавов марок ПТ-3В, 3М, 5В, 37 и 19. Технические условия. – СПб.: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». – 28 с.
49. Ширяев А.А. Влияние редкоземельных элементов и параметров термомеханической обработки на структуру, фазовый состав и механические свойства листовых полуфабрикатов из высокопрочного псевдо- β -титанового сплава. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2019. – 23 с.
50. Грушин И.А. Влияние легирования редкоземельными металлами на структуру и свойства α и псевдо- α -титановых сплавов. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2018. – 22 с.
51. Электронные ресурсы: URL: <https://www.metaltorg.ru/>, <http://gold-silver.ru/> (дата обращения 15.08.2020)
52. Ночовная Н.А., Панин П.В., Алексеев Е.Б., Боков К.А. Современные экономнолегированные титановые сплавы: применение и перспективы развития // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2016. – № 9(735). – С. 8–15.
53. Хорев А.И. Комплексное легирование и термомеханическая обработка титановых сплавов: учеб. пособие. – М.: Машиностроение. – 1979. – 228 с.
54. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. – М.: Машиностроение, 1997. В 3-х т.
55. Коррозия и защита от коррозии: сб. ст. / АН СССР, ВИНТИ. – М., 1971–1974. В 3-х т.
56. Орыщенко А.С., Фармаковский Б.В., Щербинин В.Ф., Васильев А.Ф., Малинкина Ю.Ю. Способ нанесения покрытий на титан и его сплавы методом электроискрового легирования в водных растворах при повышенных давлениях: Патент на изобретение № 2476627 (RU). Оpubл. 27.02.2013, МКП С25D 11/26.
57. Леонов В.П., Малинкина Ю.Ю., Молчанова Н.Ф., Чудаков Е.В., Щербинин В.Ф. Способ получения нанокomпозитных покрытий: Патент на изобретение № 2471021 (RU). Оpubл. 27.12.2012, МКП С25D 11/20, МКП С25D 15/00.
58. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. О плазменном электрохимическом оксидировании в боратных электролитах // *Защита металлов*. – 2006. – Т. 42. – № 1. – 61 с.

59. Норгайлайте А.Ю., Вальсюнене Я.И. Химическое рутенирование с применением борогидрида натрия // Гальванические и химические покрытия драгоценными и редкими металлами: Материалы семинара. – М.: Московский дом научно-технической пропаганды им. Ф.Э. Дзержинского, 1978. – 178 с.
60. Мальцева Н.Н., Хайн В.С. Борогидрид натрия. – М.: Наука, 1985. – 325 с.
61. Томашов Н.Д., Заливалов Ф.П. Некоторые закономерности толстослойного анодирования алюминия и его сплавов // Анодная защита металлов. – 1964. – С. 183–203.
62. Кудрявцев А.С., Леонов В.П., Малинкина Ю.Ю., Молчанова Н.Ф., Чудаков Е.В., Щербинин В.Ф. Способ формирования коррозионно-стойкого покрытия на изделиях из титановых сплавов: Патент на изобретение № 2451771 (RU). Оpubл. 27.05.2012, МКП С25С 26/00.
63. Малинкина Ю.Ю. Использование рутения для повышения коррозионной стойкости в агрессивных средах промышленных сплавов титана // Вопросы материаловедения. – 2011. – № 1(65). – С. 162–166.
64. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия. – 1976. – 473 с.
65. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения металлов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 4. – С. 38–52.
66. Колотыркин Я.М., Попов Ю.В., Алексеев Ю.В. Основы теории развития питтингов // Итоги науки и техники. – 1982. – Т. 9.
67. ASTM G46-2018. Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion.
68. ГОСТ 9.912-89. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. – М.: Издательство стандартов. – 1993. – 18 с.
69. Таранцева К.Р. Модели и методы прогноза питтинговой коррозии // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – № 1. – Т. 46. – С. 98–106.

70. ГОСТ Р 9.905-2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования. – М.: Стандартинформ. – 17 с.
71. ГОСТ 4233-77. Реактивы. Натрий хлористый. – М.: Издательство стандартов, 1983. – 19 с.
72. ГОСТ 9.908-85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. – М.: Издательство стандартов. – 2018. – 17 с.
73. ГОСТ 14249-89. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. – М.: Издательство стандартов. – 2018. – 53 с.
74. ГОСТ 2405-88. Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ. – 2018. – 30 с.
75. ГОСТ Р 8.585-2001. Государственная система обеспечений единства измерений. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования. – М.: Стандартинформ. – 2018. – 80 с.
76. РД5.АЕИШ.3623-2013. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». Определение стойкости к щелевой и питтинговой коррозии титановым сплавам. Методика. СПб.: 2013.
77. Шрайер Л.Л. Коррозия: Справочник. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
78. Ковчик С.Е., Морозов Е.М. Характеристики кратковременной трещиностойкости материалов и методы их определения. – Киев: Наукова Думка, 1988. – 434 с.
79. Логан Х.Л. Коррозия металлов под напряжением. – М.: Металлургия, 1970. – 339 с.
80. Швечков Е.И. Анализ российских и зарубежных методов испытаний на статическую трещиностойкость авиационных материалов // Металловедение. – 2016. – № 1. – С. 99–106.
81. Орлов М.Р., Наприенко С.А. Разрушение двухфазных титановых сплавов в морской воде // Труды ВИАМ. – 2017. – № 1(49). – С. 83–91.

82. Орлов М.Р., Наприенко С.А. Статическая трещиностойкость двухфазного титанового сплава ВТЗ-1 в морской воде // Материаловедение. – 2015. – № 12. – С. 13–18
83. Мелехов Р.К. Коррозионное растрескивание титановых и алюминиевых сплавов. – Киев: Техника. – 1978. – 128 с.
84. СТО-07516250-233-2012. Стандарт организации. Определение параметров вязкости разрушения (трещиностойкости) при статическом нагружении стали и сварных соединений. Методика испытаний. СПбПУ Петра Великого, 2012.
85. РД 50-672-88. Методические указания. Расчеты и испытания на прочность. Классификация видов изломов металла. М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1989.
86. СТП УЕИА. 233-2007. Стандарт предприятия. Определение параметров вязкости разрушения (трещиностойкости) при статическом нагружении стали и сварных соединений. ЦНИИ КМ «Прометей», 2007.
87. Р-50-54-37-88. Рекомендации, Расчеты и испытания на прочность. Методы испытания на коррозионное растрескивание с постоянной скоростью деформирования. ВНИИНМАШ, 1988.
88. МР-185-86. Методические рекомендации. Расчеты и испытания на прочность. Методы испытаний на склонность к коррозионному растрескиванию сталей и сплавов в жидких средах. ВНИИНМАШ, 1986.
89. ИМЯН 32-210-96 МИ, вып. 38361. Испытания металлических материалов при статическом нагружении. Методика оценки статической трещиностойкости (вязкости разрушения). ФГУП «Крыловский государственный научный центр», 1996.
90. ASTM E399-20. Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials.
91. ASTM E1290-08. Standard Test Method for Crack-Tip Opening Displacement (CTOD) Fracture Toughness Measurement (Withdrawn 2013).
92. ASTM E1681-2013. Standard Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials.
93. ASTM E1820-20. Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness.

94. BS 7448-4:1997. Fracture mechanics toughness tests. Method for determination of fracture resistance curves and initiation values for stable crack extension in metallic materials. London, 1997.
95. ГОСТ 25.506-85. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. – М.: Издательство стандартов. – 2020. – 180 с.
96. ГОСТ 9.901.4-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Испытания на коррозионное растрескивание образцов при одноосном растяжении. – М.: Издательство стандартов. – 2018. – 40 с.
97. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. – М.: Издательство стандартов. – 2018. – 22 с.
98. Чечулин Б.Б., Ушков С.С., Суздальев И.В., Гольдфайн В.Н., Хесин Ю.Д., Филин Ю.А., Федоренко З.К. Титановые сплавы в судостроении. – СПб.: ЦНИИ «Румб», ЦНИИ КМ «Прометей», 1990. – 120 с.
99. Хесин Ю.Д. Титановые сплавы. Свойства и области применения. – СПб: Лекции для научных работников и инженеров. – 2010. – 180 с.
100. ГОСТ 28840-90 Машины для испытания металлов на растяжение, сжатие и изгиб. Общие технические требования. – М.: Издательство стандартов. – 2018. – 6 с.
101. Определение стойкости титановых сплавов к коррозионному растрескиванию методом трехточечного изгиба при медленном деформировании. Методика, Руководящий документ. – СПб: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». – 2013. – № РД5, АЕИШ.3649-2013.
102. Орлов М.Р., Оспенникова О.Г., Наприенко С.А., Карачевцев Ф.Н. Механизм малоциклового усталостного разрушения титанового сплава ВТ3-1 в коррозионно-активных средах // Деформация и разрушение материалов. – 2017. – № 4. – С. 2–8.
103. ГОСТ 25.502-79. Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металла. Методы испытаний на усталость. – М.: Издательство стандартов. – 2018. – 50 с.

104. ТУ 1825-156-07516250-2015. Трубы бесшовные холодно-деформированные из титановых сплавов, легированных рутением и палладием. Технические условия. – СПб: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» . – 2015. – 24 с.
105. ГОСТ 25.505-85. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Методы испытаний на малоцикловую усталость при термомеханическом нагружении. Методы испытаний на усталость. – М.: Издательство стандартов. – 2018. – 142 с.
106. ГОСТ 10006-80. Трубы металлические. Метод испытаний на растяжение. – М.: Стандартинформ. – 2018. – 206 с.
107. ГОСТ 19040-81. Трубы металлические. Метод испытаний на растяжение при повышенных температурах. – М.: Стандартинформ. – 2018. – 216 с.
108. Leonov V.P., Chudakov E.V., Malinkina Yu.Yu. The influence of microadditives of Ru on the structure, corrosive-mechanical strength and fractography of destruction of pseudo-alpha-Ti alloys // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2017. – V. 8. – Issue 4. – P. 556–565.
109. ТУ 1825-163-07516250-2015. Поковки из титановых сплавов марок 5Вкс и 37кс. Технические условия. Опытная партия. – СПб.: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». – 2015. – 17 с.
110. Леонов В.П., Чудаков Е.В., Малинкина Ю.Ю. Влияние микродобавок рутения на структуру, коррозионно-механическую прочность и фратографию разрушения псевдо- α -титановых сплавов // *Материаловедение*. – 2017. – № 1. – С. 3–11.
111. ГОСТ 9.903-81. Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы высокопрочные. Методы ускоренных испытаний на коррозионное растрескивание. – М.: Издательство стандартов. – 2018. – 21 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального
директора - Технический
директор АО «ЧМЗ»
[Signature] С.В. Чинейкин
2020г.

АКТ

**внедрения результатов диссертационной работы ведущего инженера
НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»
Малинкиной Ю.Ю. на тему:
«Повышение коррозионных характеристик титановых сплавов для
морской техники модифицированием (микролегированием) элементами
платиновой группы»
на соискание ученой степени кандидата технических наук**

В течение 2014-2015гг. на АО «Чепецкий механический завод» по договору № 19/5124-Д/293-2014 от 15.09.2014г. и при участии ведущего инженера Малинкиной Юлии Юрьевны в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 Материаловедение (машиностроение) выполнено изготовление опытной партии труб из титановых сплавов следующих систем легирования: Ti-Al-Zr, Ti-Al-Zr-Ru и Ti-Al-Zr-Pd, предназначенных для дальнейших стендовых испытаний.

Основные размеры титановых труб – диаметр 8 мм, толщина стенки 1,5 мм и длина 2600 мм. Общее количество - 50 шт.

Механические свойства и химический состав опытных титановых труб полностью соответствуют нормативной документации на базовый состав сплава с микродобавками рутения и палладия и ТУ 5.961-11916-2007.

[Signature] Главный технолог - начальник ТС

[Signature]
С.В. Лоцицкий



УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального
директора- генерального
конструктора

АО «ОКБМ Африкантов», д.т.н.

В.В. Петрунин

10.09.2020г.

АКТ

**внедрения результатов диссертационной работы ведущего инженера
НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»**

Малинкиной Ю.Ю. на тему:

**«Повышение коррозионных характеристик титановых сплавов для
морской техники модифицированием (микролегированием) элементами
платиновой группы»**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

В течение 2015-2016 г.г. в АО «ОКБМ Африкантов» по договору № 20/1691/347-2015 от 07.04.2015 г. при личном участии ведущего инженера Малинкиной Юлии Юрьевны в рамках выполнения диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 Материаловедение (машиностроение) проведены коррозионные и усталостные испытания модельных образцов теплообменных труб из титановых сплавов систем легирования Ti-Al-Zr, Ti-Al-Zr-Ru и Ti-Al-Zr-Pd.

Результаты комплексных испытаний образцов теплообменных труб на стойкость к щелевой, горячесолеванной коррозии и коррозионной усталости показали повышение коррозионной стойкости и эксплуатационных характеристик теплообменных труб при изготовлении их из сплавов, микролегированных рутением и палладием. Это позволяет рассматривать трубы из микролегированных рутением и палладием титановых сплавов в качестве кандидатных для изготовления трубных систем парогенераторов с повышенными требованиями к ресурсным характеристикам и надежностью для перспективных транспортных ЯЭУ, плавучих АЭС проектируемых АО «ОКБМ Африкантов».

Начальник подразделения 160, к.т.н.


10.09.2020г. П.В. Тряев

Начальник подразделения 62


10.09.2020 С.В. Трофимук