

На правах рукописи



УДК 669.295:669.7.017  
ГРНТИ 53.49.15

**МАЛИНКИНА ЮЛИЯ ЮРЬЕВНА**

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

Специальность: 05.16.09 – материаловедение (машиностроение)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Санкт-Петербург  
2020

Работа выполнена в федеральном государственном унитарном предприятии  
«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных  
материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального  
исследовательского центра «Курчатовский институт»

**Научный руководитель:**

**Леонов Валерий Петрович** Доктор технических наук, старший научный сотрудник

**Официальные оппоненты:**

**Ланин Александр Алексеевич** Доктор технических наук, старший научный сотрудник

Открытое Акционерное Общество «Научно-производственное объединение по исследованию и проектированию энергетического оборудования им. И.И. Ползунова», Заведующий отделом

**Александров Андрей  
Валентинович**

Кандидат технических наук  
Закрытое Акционерное Общество  
«Межгосударственная Ассоциация Титан»,  
Генеральный директор

**Ведущая организация**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского)

Защита диссертации состоится « 17 » февраля 2021 г. в 11 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д411.006.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 191015, г. Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»  
<http://dissovet.crisim.ru/ThesisDetails.aspx?id=36>

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 411.006.01

доктор технических наук, профессор

Е.И. Хлусова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Совершенствование элементов конструкций морской техники и теплообменного оборудования требует создания и освоения производства новых конструкционных материалов, обладающих повышенными характеристиками работоспособности. Таким материалом является титан и сплавы на его основе.

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 были широко использованы в 60–80-х г.г. прошлого века для подводной морской техники.

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 механических свойств.

По мере увеличения эксплуатационных параметров глубоководных, автономных и длительно эксплуатирующихся морских систем возросла необходимость и перспективность применения титановых сплавов для изготовления подводного оборудования. Большинство компаний, занимающихся нефтегазодобычей, констатируют, что глубина разрабатываемых горизонтов в акватории Мирового океана растет и сейчас достигает 2,5 км.

Существует ряд проблем в трубных системах парогенераторов (ПГ) транспортных ядерных энергетических установок (ЯЭУ), которые в определенных экстремальных условиях работы могут быть подвержены коррозионным повреждениям. Эксплуатация титановых трубных систем при нарушении водно-химических режимов приводит к повышенной локальной коррозии, что в сочетании с вибрационными нагрузками снижает работоспособность ПГ.

Таким образом, анализ применения титановых сплавов в конструкциях морской техники и в парогенераторах транспортных ЯЭУ демонстрирует, что данный материал широко используется в ответственных конструкциях. 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  $\alpha$  или псевдо- $\alpha$  классу. Также имеется опыт использования в морской технике и высокопрочных ( $\alpha+\beta$ ) титановых сплавов Ti-6Al-4V, анализируется возможность применения и псевдо- $\beta$  титановых сплавов. Сопоставление отечественных композиций морских титановых сплавов с аналогичными зарубежными сплавами демонстрирует, что последние в целом ряде случаев дополнительно легируются катодными модификаторами (элементами платиновой группы) рутением и палладием, с целью повышения коррозионной стойкости.

В НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» катодное модифицирование и повышение за счет этого коррозионной стойкости изучали доктор техн. наук В.Н. Малышев и канд. техн. наук В.Ф. Щербинин.

В связи с вышесказанным определена **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)  $\alpha$  и псевдо- $\alpha$  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  $\alpha$ , псевдо- $\alpha$  и псевдо- $\beta$  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.

**Объектами исследования** являются композиции титановых  $\alpha$ -сплавов Ti-Al-Zr-Ru, Ti-Al-Zr-Pd, псевдо- $\alpha$  сплава Ti-Al-V-Mo-Ru и псевдо- $\beta$  сплава Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru и их базовые композиции без рутения, изготовленные на металлургических предприятиях, а также титановые  $\alpha$  и псевдо- $\alpha$  сплавы базовых композиций с различными покрытиями, содержащими рутений на поверхности, изготовленные в лабораторных условиях НИЦ «Курчатовский институт»-ЦНИИ КМ «Прометей».

**Научная новизна** работы определяется следующим:

1. Установлены особенности распределения в микроструктуре катодного модификатора и определены значения локального содержания рутения в разных классах сплавов титана: в  $\alpha$  сплаве – в виде агломераций на границах зерен в районах остаточной  $\beta$ - фазы (до 3,6 %); в псевдо- $\alpha$  сплаве – в прослойках  $\beta$ -фазы (до 1,21 %) и в псевдо- $\beta$  сплаве – распределенным в матрице  $\beta$ -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:  $\alpha$  сплав - не чувствителен к коррозионному растрескиванию и эффект не проявляется; для псевдо- $\alpha$  сплава коэффициент

интенсивности напряжения ( $K_{QSCC}$ ) повышается почти в два раза; для псевдо- $\beta$  сплава - на 17 %, что обусловлено различной структурой сплавов, а также отличием в распределении катодного модификатора (рутения) по фронту трещины.

**Практическая значимость:**

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»).

**На защиту выносятся следующие основные положения и результаты:**

1. Особенности распределения рутения в  $\alpha$ , псевдо- $\alpha$  и псевдо- $\beta$  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.

**Достоверность результатов** 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».

**Личный вклад автора** заключается в:

- выборе наиболее перспективного катодного модификатора платиновой группы (рутения), изучении и освоении методов модифицирования титановых сплавов (микролегирование и нанесение защитных покрытий);

- разработке и уточнение 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.

**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 международная 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 и структура диссертации.** Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 202 страницах машинописного текста, содержит 80 рисунков и 44 таблицы. Список использованной литературы отечественных и зарубежных авторов включает 111 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи проведенных исследований, научная новизна и практическая значимость, описан личный вклад соискателя, а также приводятся основные положения, выносимые на защиту, достоверность и апробация полученных результатов.

**Первая глава** посвящена аналитическому обзору научных публикаций по изучению титановых сплавов, их применению, химическому составу и механическим свойствам. Рассмотрены известные конструкции, в которых используют сплавы титана и обозначены основные проблемы, связанные с работоспособностью этих конструкций. Изучены основные воздействия при эксплуатации морских конструкций и коррозионные повреждения в ПГ.

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. 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 делает необходимым повышение его коррозионной стойкости. 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 катодных покрытий.

**Во второй главе** обоснован выбор материалов и методик для дальнейших исследований. В качестве титанового сплава, применяемого в ПГ, используется хорошо известная композиция Ti-Al-Zr. Титановый сплав данной композиции имеет в основном чисто  $\alpha$ -структуру, в которой по границам зерен расположено минимальное количество  $\beta$ -фазы (не более  $1,0 \div 1,5$  %). В конструкциях морской техники широко применяется титановый сплав композиции Ti-Al-V-Mo, который относится к псевдо- $\alpha$  сплавам (количество  $\beta$ -фазы – до  $8 \div 10$  %). Химический состав данных композиций соответствует ГОСТ 19807, а механические свойства представлены в таблице 1 и они полностью удовлетворяют требованиям нормативной документации на данный сплав в отожженном состоянии, как для сплава с микродобавкой рутения, так и для базового состава.

Таблица 1 – Механические свойства титановых сплавов

Сплав	Механические свойства при температуре 20 °С				
	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	КСУ, Дж/см <sup>2</sup>
Ti-Al-Zr	453	523	21,4	45,7	122,1
Ti-Al-Zr-Ru	501	554	22,4	47,1	127,4
<b>Требования к механическим свойствам для сплава Ti-Al-Zr в отожженном состоянии</b>					
<b>Ti-Al-Zr</b>	-	<b><math>\geq 500</math></b>	<b><math>\geq 20</math></b>	<b><math>\geq 40</math></b>	<b><math>\geq 80</math></b>
Ti-Al-V-Mo	810	860	13,5	34,5	73,5
Ti-Al-V-Mo-Ru	864	886	13,4	40	65,1
<b>Требования к механическим свойствам для сплава Ti-Al-V-Mo в отожженном состоянии (толщина св. 26 до 50 вкл. мм)</b>					
<b>Ti-Al-V-Mo</b>	<b><math>\geq 785</math></b>	<b><math>\leq 981</math></b>	<b><math>\geq 9</math></b>	<b><math>\geq 20</math></b>	<b><math>\geq 49</math></b>

Структура анализируемых композиций морских титановых сплавов отличается друг от друга в первую очередь количеством  $\beta$ -фазы, содержание которой увеличивается по мере увеличения легирования. Она определяется видом полуфабрикатов, характером и режимами пластической обработки, также термической обработкой.

Выплавку опытных слитков производили методом вакуумно- дуговой плавки с трехкратным переплавом. Из полученных слитков изготавливали поковки с помощью всестороннейковки с чередованием деформации в  $\beta$ - и  $(\alpha+\beta)$ -областях. Окончательные размеры поковки 260 x 90 x 50 мм.

Рутений вводили с помощью алюминиевой фольги в чистом виде, т.е. без применения лигатур, при прессовании расходуемого электрода. Результаты определения химического состава показали, рутений равномерно распределялся по объему слитка, а также не усложнял технологию изготовления поволоков.

Анализ экономических показателей и доступности металлов платиновой группы представлен в таблице 2. На основании полученных данных, необходимо отметить, что из представленной ленточки элементов платиновой группы рутений, как представляется, не самый эффективный катодный модификатор, но он наиболее дешевый элемент и в тоже время достаточно доступный.

Таблица 2 – Сопоставление характеристик эффективности и доступности элементов платиновой группы.

Элемент	Объем добычи в мире, (т/год)	Эффективность катодного легирования от 1 до 5, где 1-самая низкая, а 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

Катодное легирование может производиться разными способами, традиционным легированием в объеме титановых сплавов или модифицированием поверхности титанового сплава. 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 катодномодифицирующих покрытий следует считать: гальванический, химический и шликерный. В работе, как основной, в дальнейшем рассматривался шликерный метод нанесения покрытия в связи с наилучшей адгезией.

**В третьей главе** изложены механизмы протекания питтинговой и щелевой коррозии, основные положения методики испытаний на щелевую и питтинговую коррозию и результаты коррозионных испытаний разных классов титановых сплавов, в том числе и сплавов с покрытием.

Разработанная методика испытаний на щелевую коррозию предусматривает автоклавные испытания при повышенных температурах и давлении в коррозионной среде на специальных щелевых сборках в течение заданного времени (120, 500, 1000 часов). Вид образцов, которые собираются в щелевые сборки и автоклава представлены на рисунке 1 а, б.

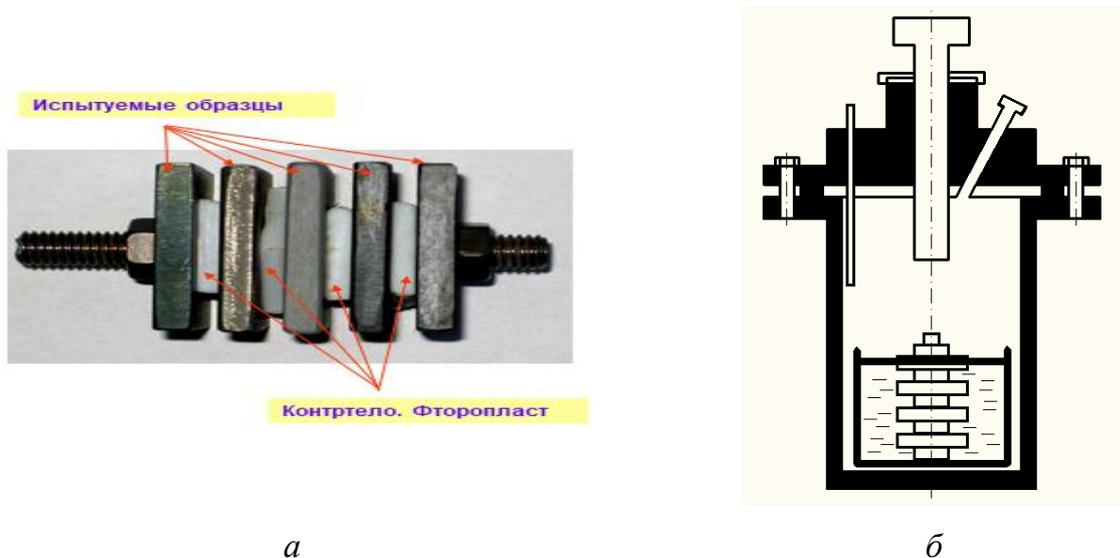


Рисунок 1 – Испытания на щелевую коррозию: **а**- схема сборки титановых образцов; **б**- схема автоклава

Результаты коррозионных испытаний объемнолегированных титановых сплавов в 20 %-ом растворе NaCl при наличии щелевого зазора представлены на рисунке 2.



0 % Ru (Me/Tf)



0% Ru (Me/Me)



0,15% Ru (Me/Tf)



0,15% Ru (Me/Me)

Рисунок 2 – Внешний вид образцов композиций Ti-Al-Zr, Ti-Al-Zr-Ru после испытаний на щелевую коррозию при температуре 250 °С

Как следует из полученных данных, при температуре 250 °С композиция Ti-Al-Zr показала себя менее стойкой к щелевой коррозии, чем сплав, легированный рутением (изменение массы композиции Ti-Al-Zr - около 0,2 г, а изменение массы композиции Ti-Al-Zr-Ru -  $10^{-4}$ г). Соответственно, глубина язвенных поражений при температуре 250 °С также выше у композиции Ti-Al-Zr (около 1 мм), тогда как у Ti-Al-Zr-Ru меньше  $10^{-4}$  мм.

Полученные данные подтверждают, что катодное микролегирование положительно влияет на стойкость к щелевой коррозии  $\alpha$ -сплава титана композиции Ti-Al-Zr за счет пассивации поверхности сплава.

Аналогичные исследования на псевдо- $\alpha$  сплаве композиций Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru продемонстрировали, что коррозионные поражения выявляются не достаточно четко и эффект катодной защиты менее явно выражен.

Более жесткие коррозионные испытания объемнолегированных сплавов титана, моделирующие экстремальные условия эксплуатации, проводили по методике АО «ОКБМ Африкантов» для оценки склонности к горячей солевой коррозии в агрессивных средах при повышенных температурах. Испытания проводили на  $\alpha$ -титановых сплавах композиций Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru. Вид образцов после испытаний представлен на рисунке 3.



0 % Ru



0,15% Ru

Рисунок 3 – Внешний вид образцов композиций Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru после испытаний при температуре 250 °С и длительности 500 часов

На основании полученных данных установлено, что образцы композиции Ti-Al-Zr в большей степени подвержены горячей солевой коррозии (изменение массы 0,1542 г.), в отличие от композиции Ti-Al-Zr-Ru (изменение массы 0,0006 г.). Положительное влияние рутения, как катодного модификатора для титановых  $\alpha$ -сплавов также подтверждено при данном достаточно жестком виде испытаний. Полученные результаты свидетельствуют о эффективности применения катодной добавки рутения в исследуемых сплавах в борьбе с локальной коррозией.

Поверхностный способ катодного модифицирования - это нанесение защитных покрытий. Рассмотрены наиболее распространенные способы нанесения покрытий с рутением: микродуговое оксидирование (МДО), осаждение химическим способом и шликерное покрытие. МДО и химическое осаждение рутения характеризуются плохой адгезией при испытаниях в коррозионной среде. Результаты исследований титановых образцов со шликерным покрытием (рисунок 4) подтвердили их хорошую стойкость к щелевой коррозии (на уровне объемнолегированных рутением титановых образцов) при высоких показателях адгезии.

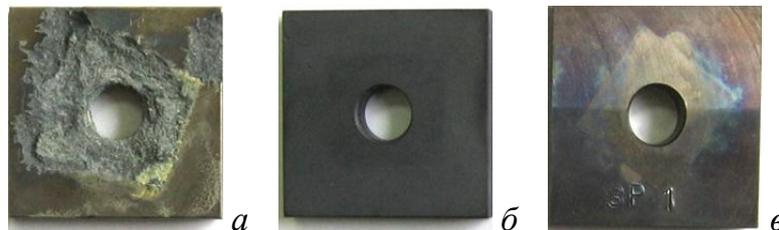


Рисунок 4 - Состояние поверхности образцов из сплава композиции Ti-Al-V после автоклавных испытаний в 20%-NaCl при  $pH = 2,0$  и температуре 200 °C (60 ч). Образец без покрытия и базового состава (а), со шликерным покрытием из оксидов рутения (б), объемнолегированный рутением сплав (в)

Шликерное покрытие с рутением на титановых сплавах имеет перспективы практического использования для повышения коррозионной стойкости, но в достаточно ограниченной области применения.

Другими важными показателями, характеризующими работоспособность титановых сплавов в коррозионной среде, являются стойкость к коррозионному растрескиванию и циклическая прочность. Для оценки склонности к

коррозионному растрескиванию использовалась методика испытаний при медленном деформировании, доработанная с учетом специфики титановых сплавов. Отличительной особенностью разработанной методики испытаний на коррозионное растрескивание титановых сплавов 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, в связи с образованием 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 определении 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  $K_{ISCC}$  или  $K_{QSCC}$ .

Скорость испытаний на коррозионное растрескивание определяли на псевдо-  $\alpha$  сплаве при испытании гладких образцов на растяжение и металлографически исследовали поверхность образцов (рисунок 5), испытанных на растяжение на воздухе и в 3,5 %NaCl. При скорости деформации  $2 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$  на поверхности образцов испытанных в среде, образуются многочисленные поверхностные трещины. Это позволяет принять эту скорость деформации как наиболее повреждающую.

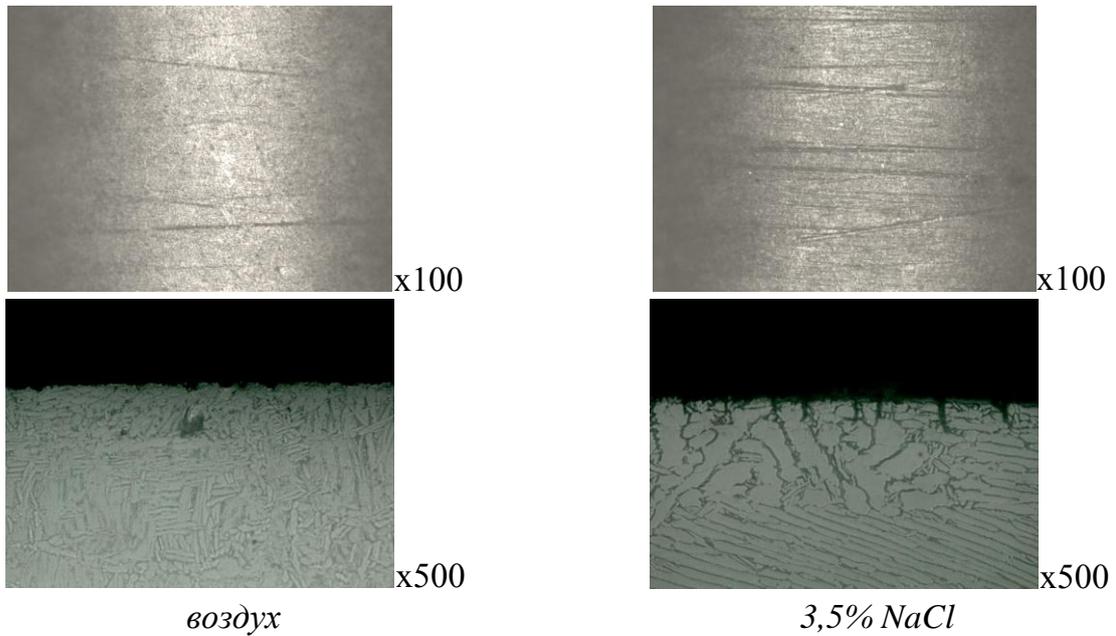


Рисунок 5 - Металлографическое изображение поверхности образцов сплава системы Ti-Al-V-Mo после испытаний на растяжение с критической скорости деформации  $2 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$  (деформация 0,4%) на воздухе и в 3,5% NaCl.

Характерные диаграммы, полученные в процессе испытаний, для сплава Ti-Al-V-Mo-Ru представлены на рисунке 6.

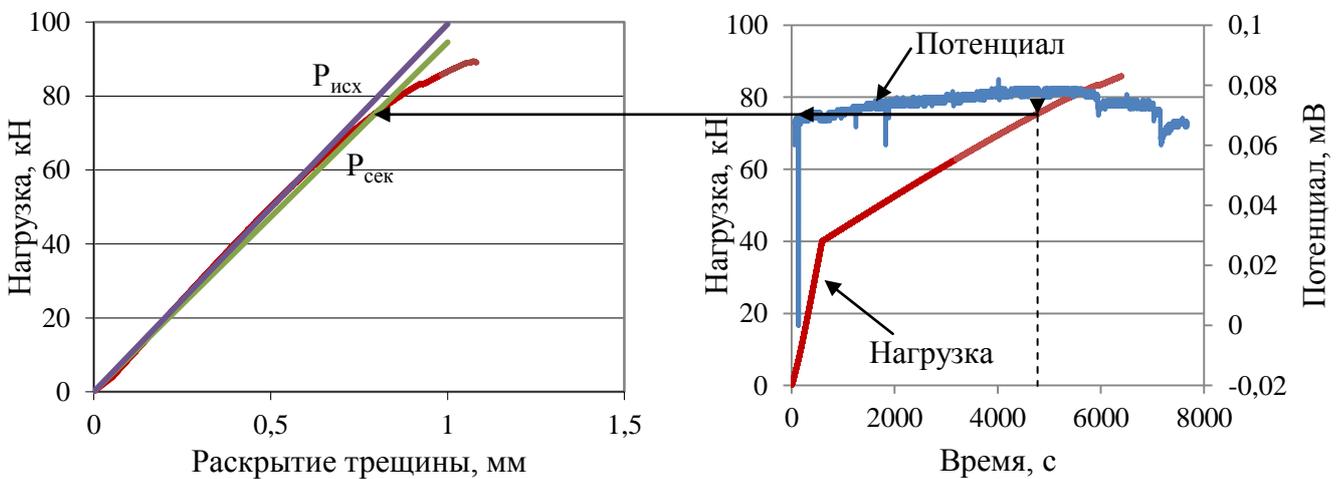


Рисунок 6 – Диаграммы изменения нагрузки от раскрытия трещины и потенциала от времени для псевдо  $\alpha$ - сплава титана Ti-Al-V-Mo-Ru при испытании в 3,5% NaCl.

Измерение потенциала в процессе испытаний позволяет оценить момент активного страгивания трещины и разрушение пассивирующей пленки в ее вершине. Сопоставление диаграммы «P-V» и « $\phi$ -t» демонстрирует, что оценка момента страгивания трещины по 5 %-ой секущей в соответствии с ГОСТ 25.506

близко соответствует моменту изменения потенциала в вершине трещины при ее страгивании.

По уточненной методике получены результаты определения сопротивления коррозионному растрескиванию титановых сплавов различных классов, представленные в таблице 3.

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

Класс сплава	Сплав	Среда испытания	$K_Q$ , $МПа\sqrt{м}$	$K_C$ , $МПа\sqrt{м}$	Подрост трещины при $P_{max}$ , мм	$\frac{K_C^{Ru}}{K_C^{ucx}}$	$\frac{J_C^{Ru}}{J_C^{ucx}}$	$\frac{\Delta a^{Ru}}{\Delta a^{ucx}}$
			Без учета подроста трещины					
$\alpha$	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
Псевдо- $\alpha$	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
Псевдо- $\beta$	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

Полученные данные позволяют констатировать, что значения вязкости разрушения для сплавов композиций Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru соизмеримы в пределах разброса как в 3,5% водном растворе NaCl, так и при испытании на воздухе.

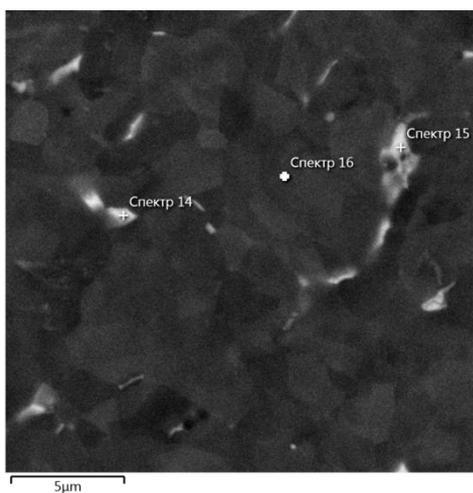
Для псевдо- $\alpha$  титановых сплавов базового состава Ti-Al-Mo-V значения вязкости разрушения в 3,5 % растворе NaCl снижаются на 40÷50 %, в тоже время микролегирование рутением повышает эту характеристику в среде почти в два раза. Псевдо- $\beta$  сплав композиции Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr также снижает трещиностойкость в морской воде приблизительно на 40 %, введение рутения в этот сплав повышает  $K_{ISCC}$  на 17 %. Поскольку в процессе испытаний наблюдался статический подрост исходной трещины, по измеренным фактическим его значениям при  $P_{max}$  рассчитывался параметр J- интеграла. Соотношение этого показателя трещиностойкости на воздухе и в 3,5 % NaCl находятся в тех же пропорциях, как и  $K_{QSCC}$  для сплавов с рутением и без него.

Полученные результаты демонстрируют влияние рутения на данный вид коррозионного разрушения и подтверждают эффективность использования рутения для повышения сопротивления КР псевдо- $\alpha$  и псевдо- $\beta$  сплавов. Положительное воздействие рутения проявляется только для сплавов склонных к КР в данной коррозионной среде.

Определение сопротивления циклическому нагружению исследованных титановых сплавов выполнялось при малоциклового усталости по ГОСТ 25.502. Исследовали композиции Ti-Al-Zr, Ti-Al-Zr-Ru, Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru. Испытания проводились при температурах 20 °С, 200 °С и 250 °С. Сравнивая результаты испытаний при разных температурах для данных композиций установили, что рутений не ухудшает долговечность как  $\alpha$ - сплавов, так и псевдо- $\alpha$  сплавов.

Для анализа и объяснения полученных результатов по коррозионным испытаниям и работоспособности исследованных титановых сплавов детально изучались структурные особенности и распределение рутения в  $\alpha$ , псевдо- $\alpha$  и псевдо- $\beta$  титановых сплавах методами оптической, растровой и сканирующей электронной микроскопии.

Схема расположения точек определения фаз и химических элементов в титановом  $\alpha$  сплаве системы Ti-Al-Zr-Ru представлена на рисунке 7. Аналогичные измерения выполнялись на псевдо- $\alpha$  и псевдо- $\beta$  титановых сплавах.



*a*

Точка спектра	Al	Zr	Ru	Фаза
14	1,40	3,04	3,60	$\beta$
15	1,33	3,13	3,27	$\beta$
16	2,20	2,57	-	$\alpha$

*б*

Рисунок 7 – Микроструктура участка шлифа и расположение точек спектров для определения химического состава в сплаве системы Ti-Al-Zr-Ru (а) и содержание элементов в разных фазах, в масс. % (б)

Анализ полученных результатов демонстрирует, что в сплаве системы Ti-Al-Zr-Ru рутений, как элемент  $\beta$ -стабилизатор, преимущественно находится в районах дисперсных выделений  $\beta$ -фазы по границам  $\alpha$ -зерен в виде агломераций. При этом величина локального содержания рутения достигает значения (3,27-3,60) %. Это многократно превышает среднее содержание микролегирования (0,05÷0,15) %. Количество  $\beta$ -фазы в данном составе 0,48 %.

Для сплава системы Ti-Al-V-Mo-Ru (псевдо- $\alpha$ ) характерно перераспределение химических элементов по структурным составляющим. Рутений также сосредоточен в  $\beta$ -фазе, но его локальная концентрация достигает значения 1,21 % при среднем содержании микролегирования до 0,15 %. Структура достаточно однородная, переходного типа. Количество  $\beta$ -фазы 10,08 %.

Для псевдо- $\beta$  сплава системы Ti-Al-V-Cr-Fe-Mo-Ru распределение химических элементов по структурным составляющим подобно, как и для псевдо- $\alpha$  сплава. Рутений, как и полагается  $\beta$ -стабилизирующим элементом, находится преимущественно в матрице  $\beta$ -фазы. Локальная концентрация рутения в  $\beta$ -фазе не велика (до 0,29 %) в сравнении с  $\alpha$  и псевдо- $\alpha$  сплавами. Рутений достаточно равномерно рассосредоточен по структуре. Структура данного класса однородная и количество  $\beta$ -фазы 56 %.

Карты распределения основных легирующих элементов и рутения в сплаве системы Ti-Al-V-Mo-Ru (псевдо- $\alpha$  сплава) представлены на рисунке 8. Аналогичные карты распределения были получены для  $\alpha$  и псевдо- $\beta$  титановых сплавах. Они полностью подтверждают вышеизложенные положения.

Полученные результаты исследования распределения рутения в сплаве с большим количеством  $\beta$ -фазы (псевдо- $\beta$  сплаве) продемонстрировали, что рутений располагается идентично псевдо- $\alpha$  сплаву, в  $\beta$ -фазе. В таблице 4 представлены обобщенные результаты определения локального содержания рутения в исследованных титановых сплавах.

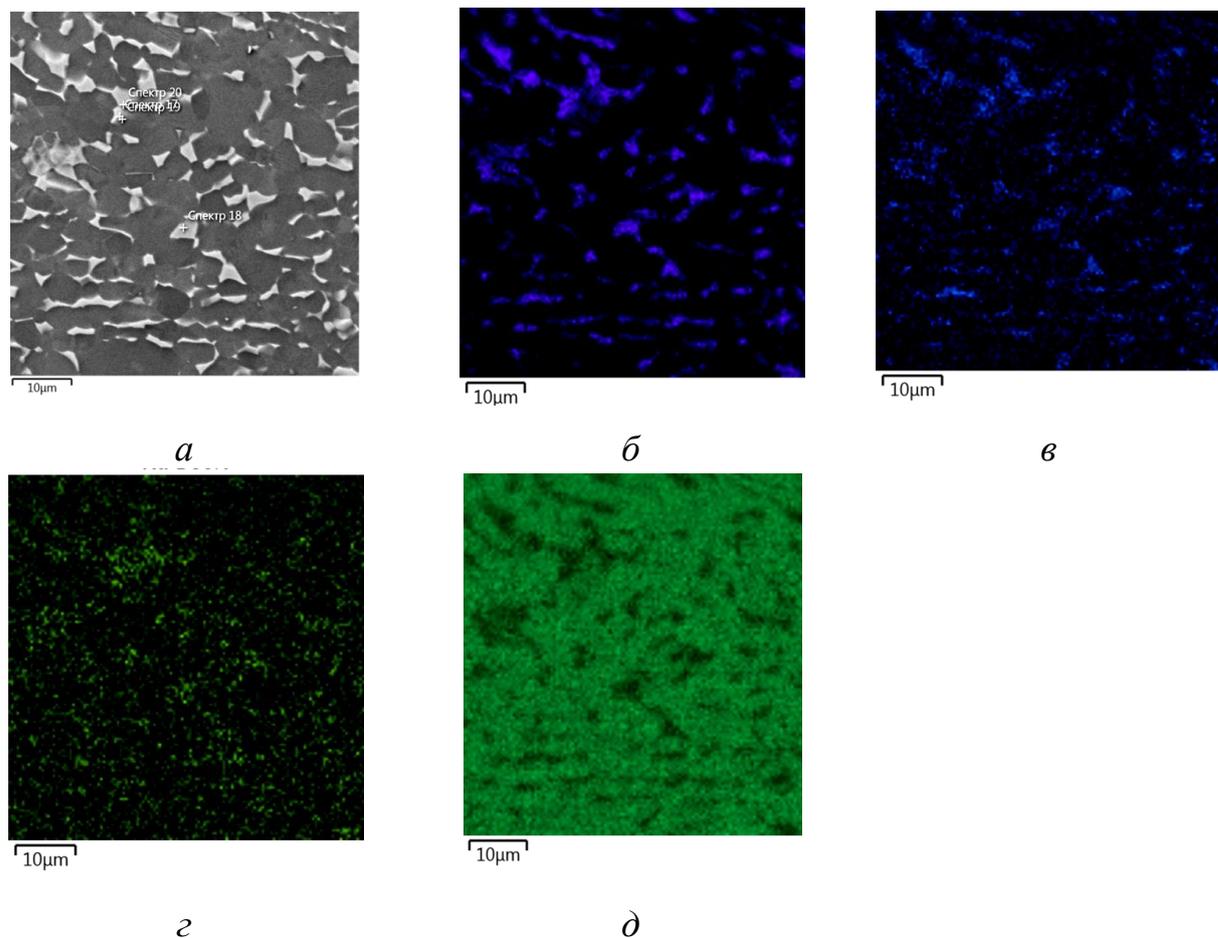


Рисунок 8 – Микроструктура участка (а) и карты распределения основных легирующих элементов по структуре (б,в,г,д): б – молибден, в – ванадий, г – рутений, д – алюминий, в титановом сплаве системы Ti-Al-Mo-V-Ru

Таблица 4 – Локальное содержание рутения в исследованных титановых сплавах.

Тип сплава (содержание $\beta$ - фазы)	Среднее содержание рутения в сплаве, %	Максимальное локальное содержание рутения, % масс.	Расположение рутения	Среднее расстояние между фрагментами, содержащими рутений, мкм
$\alpha$ -сплав ( $\beta \approx 0,48\%$ )	0,15	3,60	по границам зерен	10-12
псевдо- $\alpha$ сплав ( $\beta \approx 10,08\%$ )		1,21	в пластинах $\beta$ - фазы	5-7
псевдо- $\beta$ сплав ( $\beta \approx 56,1\%$ )		0,29	в матрице $\beta$ – фазы	равномерное, дисперсное

Как следует из полученных данных (рисунка 8 и таблицы 4), распределение рутения в псевдо- $\alpha$  и псевдо- $\beta$  сплавах близко по характеру, однако оно отличается от распределения рутения в  $\alpha$  сплавах. Для композиции Ti-Al-Zr-Ru микролегирование рутением приводит к концентрации рутения на

границе  $\alpha$ -зерен в виде компактных агломераций с очень высоким локальным содержанием рутения (до 3,6 мас. %) по сравнению со средним уровнем легирования (0,05-0,15 масс. %). В тоже время, для композиций Ti-Al-V-Mo-Ru рутений концентрируется в прослойках  $\beta$ - фазы. При этом являясь элементом замещения, рутений концентрируется в  $\beta$ - фазе, где максимально сосредоточен 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  $\beta$ -фазе еще более низкое по сравнению с псевдо- $\alpha$  сплавом композиции Ti-Al-V-Mo-Ru и тем более  $\alpha$  сплавом композиции Ti-Al-Zr-Ru.

Полученные результаты исследования распределения рутения в рассмотренных композициях титановых сплавов и существующие положения о воздействии коррозионной среды позволили 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  $\alpha$ -зерен. В результате на поверхности образуется зоны выхода рутения, который для  $\alpha$ -сплава (композиции Ti-Al-Zr-Ru) сконцентрированы в агломерациях отстоящих друг от друга на некотором расстоянии, а для псевдо- $\alpha$  сплава (композиции Ti-Al-V-Mo-Ru) - в прослойках  $\beta$ -фазы (рисунки 9, 10). При воздействии коррозионной среды, на поверхности катодно-модифицированных сплавов в начальной стадии активного процесса, происходит формирование концентрации катодного элемента – рутения. Поскольку агломерации рутения будут иметь более положительный равновесный потенциал ( $\phi_{Ru}$ ) по сравнению со стационарным потенциалом титана ( $\phi_{Ti}$ ), то на определенном участке поверхности возникает защитный эффект протектирования (рисунок 9 а). Зона пассивации поверхности сплава определяется величиной потенциала  $\phi_{Ru}$ , точнее разницей потенциала ( $\phi_{Ru} - \phi_{Ti}$ ), массой рутения в агломерации и взаимным расположением агломераций рутения (рисунок 9 б).

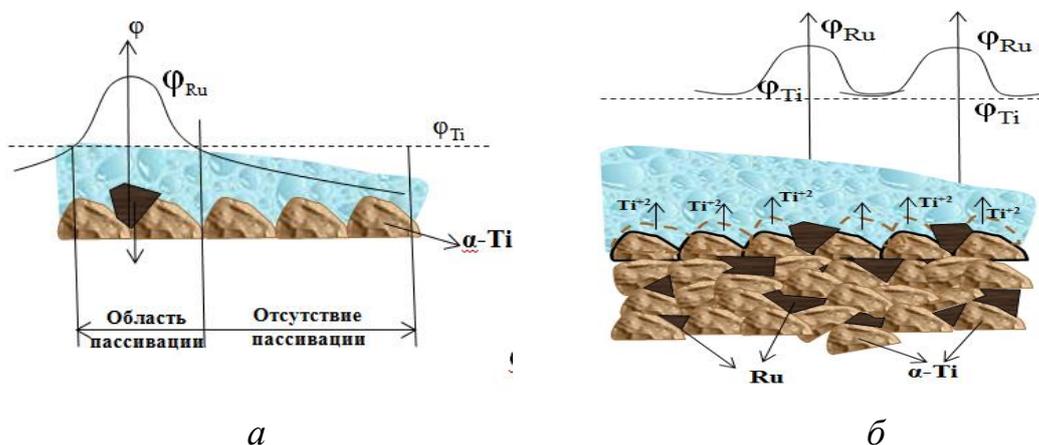


Рисунок 9 – Схема влияния катодного модификатора на пассивацию поверхности  $\alpha$  титанового сплава.

При исследовании процессов самопассивации и накопления рутения на поверхности титановых сплавов было выявлено, что размер накопленных частиц (для  $\alpha$ -сплава) 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.

При равномерном расположении агломераций рутения зоны пассивации могут перекрывать всю поверхность сплава, подвергающегося воздействию коррозионной среды (рисунок 9 б) и в этом случае наблюдается полная защита от среды. При удаленном расположении агломераций рутения (рисунок 9 а) могут возникать области отсутствия пассивации. Характер распределения  $\beta$ -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- $\alpha$  и псевдо- $\beta$  сплавов (композиций Ti-Al-V-Mo-Ru и Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru) с характерной структурой и наличием  $\beta$ -фазы (рисунок 10) принципиальная схема влияния рутения на пассивацию поверхности сохраняется с той лишь разницей, что вместо агломераций рутения эффективное влияние создается прослойками  $\beta$ -фазы содержащих рутений, которые имеют существенно меньший размер и локальную концентрацию рутения.

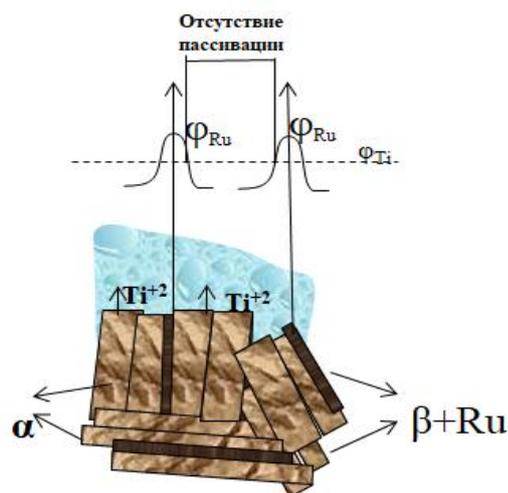


Рисунок 10 – Схема влияния катодного модификатора на пассивацию поверхности псевдо- $\alpha$  и псевдо- $\beta$  титановых сплавов.

Рутений, как элемент замещения находящийся в  $\beta$ - фазе, замещает атомы титана вместе с другими  $\beta$ - образующими элементами легирования, такими как Mo, V и пассивирующее воздействие оказывается существенно слабее. Схематично эффект пассивации в псевдо- $\alpha$  и псевдо- $\beta$  сплавах показан на рисунке 10.

Таким образом, в соответствии с распределением рутения в  $\alpha$ , псевдо- $\alpha$  и псевдо- $\beta$  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  $\alpha$ -сплавах, с увеличением  $\beta$ -фазы он будет снижаться.

Подтверждением изложенной выше модели влияния рутения на коррозионную стойкость титановых сплавов могут служить специальные эксперименты по регистрации изменения потенциала исследуемых сплавов в коррозионной среде 20 % NaCl, pH=1, при температуре 85 °C (рисунок 11).

Если сравнивать разные композиции по зафиксированной разности потенциалов (рисунок 11), то по мере легирования и снижения пассивирующей способности рутения 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. Это хорошо согласуется с выше изложенной моделью влияния катодного модификатора.

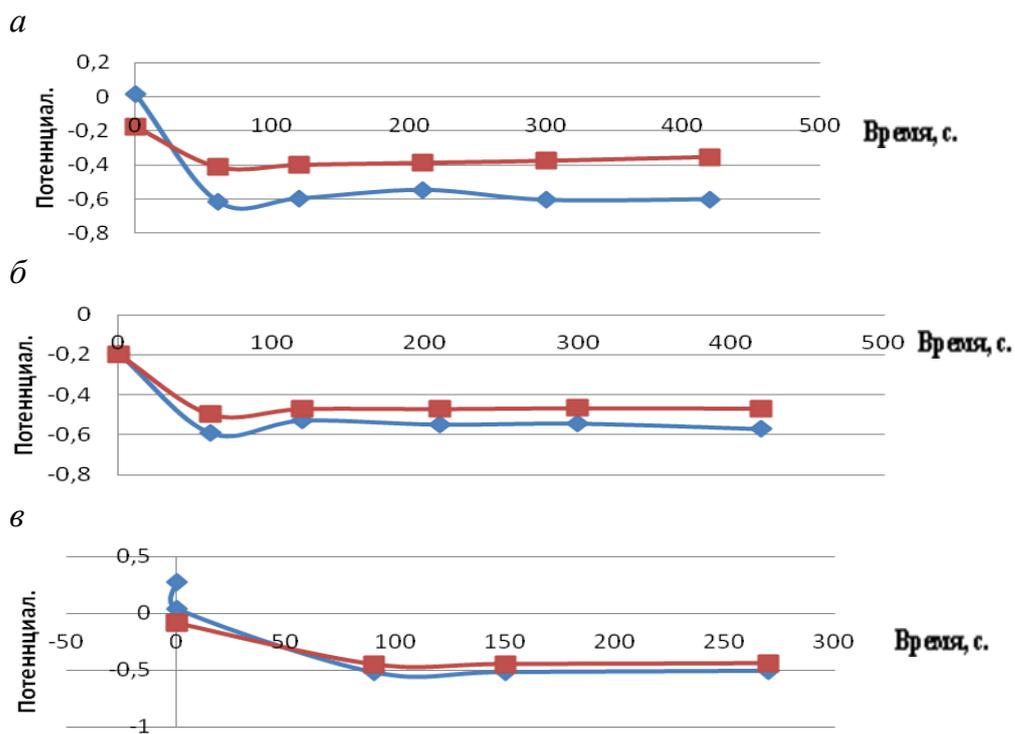


Рисунок 11 – Изменение значений разности потенциалов от времени для различных композиций титановых сплавов в агрессивной коррозионной среде, где синим цветом представлена композиция без рутения, а красным цветом - композиция с рутением: а - композиции Ti-Al-Zr и Ti-Al-Zr-Ru; б - композиции Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Ru, в – композиции Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr и Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr-Ru.

Обобщая результаты, стоит отметить, что с увеличением  $\beta$ -фазы разность потенциалов снижается, что соответствует данным таблицы 4, где представлено максимальное локальное содержание рутения в исследуемых сплавах. Чем выше соответственно содержание рутения, тем больше эффект поляризации и его пассивирующей способности. Данный эксперимент является подтверждением предложенной модели действия рутения, как катодного модификатора, на разные классы сплавов.

**В четвертой главе** рассмотрено внедрение микролегированных рутением и палладием титановых сплавов в полуфабрикатах, которые используются в основном в изделиях морской техники и парогенераторах. В результате внедрения работы были разработаны технические условия на следующие виды полуфабрикатов: поковки из высокопрочных титановых сплавов ТУ 1825-163-07516250-2015 «Поковки из титановых сплавов марок 5Вкс и 37кс. Технические условия. Опытная партия»; трубы из сплавов с повышенной коррозионной стойкостью ТУ 1825-156-07516250 -2015 «Трубы бесшовные

холоднодеформированные из титановых сплавов, легированных рутением и палладием. Технические условия».

Разработанные методики испытаний были оформлены в виде руководящих документов (РД) на следующие виды испытаний: определение стойкости к щелевой и питтинговой коррозии титановых сплавов РД5.АЕИШ. 3623 -2013; определение стойкости титановых сплавов к коррозионному растрескиванию методом трехточечного изгиба при медленном деформировании РД5.АЕИШ. 3649 -2013.

Для подтверждения эффективности микролегирования рутением и палладием титановых труб из сплава Ti-Al-Zr-Ru были проведены специальные испытания опытной партии труб на экспериментальных стендах АО «ОКБМ Африкантов» с моделированием экстремальных коррозионных условий: испытания на щелевую, общую и горячесолевую коррозии; испытания на циклическую прочность.

Наиболее агрессивные условия, возникающие при эксплуатации труб, моделируются при испытаниях на горячую солевую коррозию. Состояние поверхности трубных образцов из сплавов Ti-Al-Zr, Ti-Al-Zr-Ru и Ti-Al-Zr-Pd после 500 ч. испытаний представлено на рисунке 12. Анализ результатов продемонстрировал, 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.

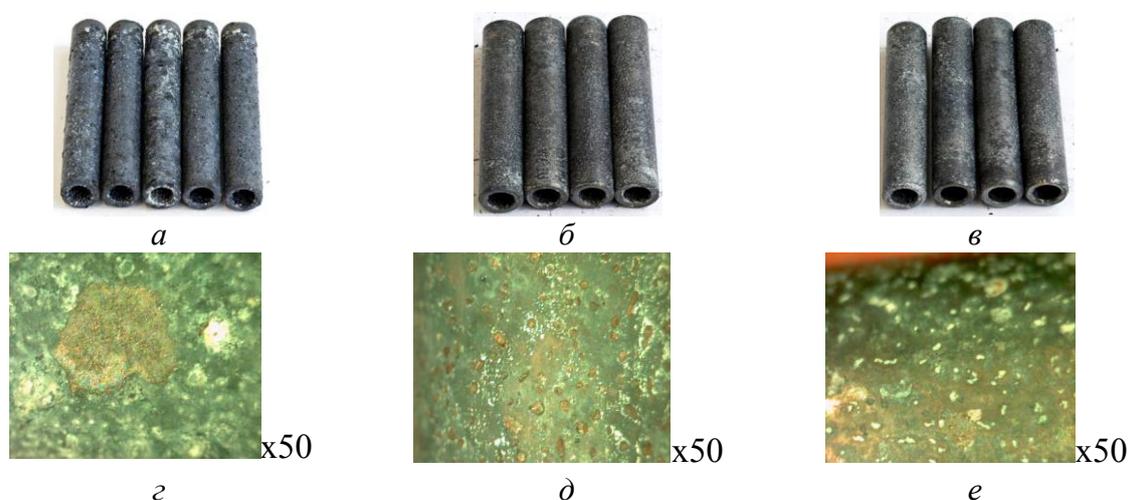


Рисунок 12 - Образцы после испытаний на горячесолевую коррозию после 500 ч при температуре 310 °С титановых сплавов Ti-Al-Zr (а,г), Ti-Al-Zr-Ru (б,д) и Ti-Al-Zr-Pd (в,е)

Количественные исследования средней плотности коррозионных язв (количество язв на единицу поверхности) и их глубина позволяет оценить степень эффективности микролегирования сплава Ti-Al-Zr рутением и палладием сплава Ti-Al-Zr, рисунки 13, 14.

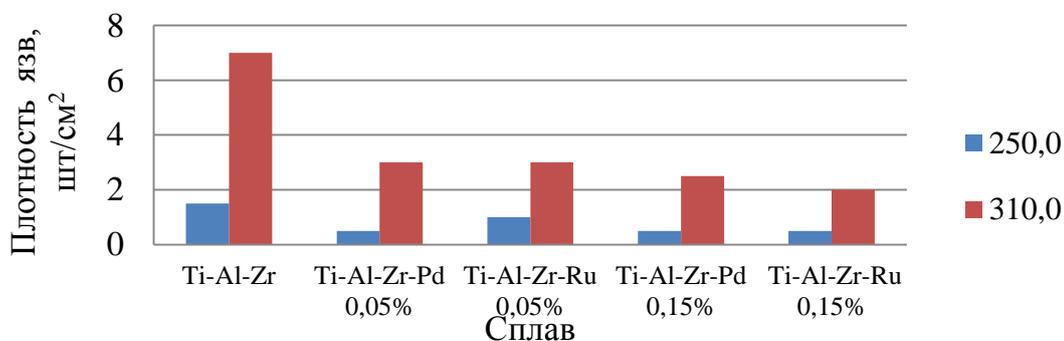


Рисунок 13 – Влияние температуры и легирования на плотность коррозионных язв при испытаниях на горячесолевую коррозию исследованных вариантов сплава

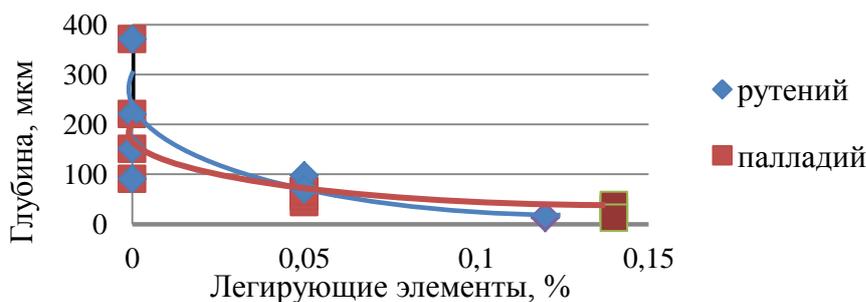


Рисунок 14 – Влияние степени легирования рутением и палладием на максимальную глубину язв при горячесолевой коррозии (температура испытания 310 °C)

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.

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 и палладием, продемонстрировали высокие характеристики усталости. Введение рутения в трубный сплав в количестве 0,05-

012 % вес. не сказывается на кривых усталости, которые располагаются в единой полосе разброса данных.

Комплекс выполненных технологических разработок для обеспечения изготовления опытно-промышленной партии титановых холоднодеформированных труб из модифицированного элементами платиновой группы (рутением, палладием) сплава и исследование их работоспособности при коррозионном воздействии и циклическом нагружении продемонстрировали отсутствие снижения технологичности сплава с рутением или палладием, а также высокие характеристики коррозионной и усталостной прочности. Наибольший эффект от введения рутения или палладия в титановые трубы для парогенераторов наблюдается при возникновении условий горячесолевого коррозии. 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.

## **ВЫВОДЫ**

На основании выполненного комплекса исследований коррозионной стойкости титановых сплавов, модифицированных элементами платиновой группы, можно сделать следующие 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 горячесолевым 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:  $\alpha$  (системы Ti-Al-Zr) сплава, псевдо- $\alpha$  (Ti-Al-Mo-V) сплава и псевдо- $\beta$  (Ti-Al-Mo-V-Fe-Cr) сплава, микролегированных рутением, повышается в различной степени в сопоставлении с их аналогами без катодного модифицирования. Исследованный  $\alpha$ -сплав не чувствителен к морской воде и эффект от рутения практически не проявляется, псевдо- $\alpha$  сплав – повышает сопротивление КР почти в два раза, а псевдо- $\beta$  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  $\beta$ -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.

### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Малинкина Ю.Ю. Использование рутения для повышения коррозионной стойкости в агрессивных средах промышленных сплавов титана / Ю.Ю. Малинкина.- **Вопросы материаловедения**, 2011.- №1(65).-162-166 с.

2. Малинкина Ю.Ю. Повышение коррозионной стойкости сплава титана в концентрированных водных растворах хлоридов при высоких температурах / В.П. Леонов, В.Ф. Щербинин, Ю.Ю. Малинкина. - **Вопросы материаловедения**, 2013.- №1 (73).-175-181 с.

Malinkina Yu.Yu. Increase in corrosion resistance of titanium alloy in concentrated aqueous solutions of chlorides at high temperatures / V.F. Scherbinin, V.P. Leonov, Yu.Yu. Malinkina.- **Inorganic materials: Applied research**, 2013.-vol.4.- №6.- 537-541 p.

3. Малинкина Ю.Ю. Влияние микродобавок рутения на структуру, коррозионно-механическую прочность и фрактографию разрушения псевдо- $\alpha$  титановых сплавов / В.П. Леонов, Е.В. Чудаков, Ю.Ю. Малинкина - **Материаловедение**, 2017.- № 1.- 3-11 с.

4. Малинкина Ю.Ю. Влияние рутения на структуру, коррозионно-механические свойства и усталостные характеристики альфа- титановых сплавов в коррозионной среде / В.П. Леонов, Е.В. Чудаков, Ю.Ю. Малинкина.- **Вопросы материаловедения**, 2016.- № 4 (88).- 109-119 с.

Malinkina Yu.Yu. The influence of micro additives of Ru on the structure, corrosive-mechanical strength and fractography of destruction of pseudo-alpha-Ti alloys / V.P. Leonov, E.V. Chudakov, Yu.Yu. Malinkina.- **Inorganic materials: Applied research**, 2017.- vol.8.- №4.- 556-565 p.

5. Малинкина Ю.Ю. Исследование влияния рутения на коррозионные свойства деформированных полуфабрикатов из титановых сплавов для перспективной гражданской морской техники / В.П. Леонов, Е.В. Чудаков, Л.П. Ртищева, Ю.Ю. Малинкина, П.В. Тряев, А.С. Михайлов, Д.А. Пряхин.- **Титан**, 2016.- №3 (53).- 19-28 с.

6. Малинкина Ю.Ю. Анализ коррозионно-стойких титановых сплавов, легированных рутением, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / А.В. Вячеславов, В.Б. Бичаев, Ю.Ю. Малинкина, А.Д. Титова, Т.Н. Ермолаева.- **Заводская лаборатория. Диагностика материалов**, 2018.- том 84.- №5.- 14-19 с.

Malinkina Yu.Yu. Analysis of Corrosion-Resistant Ruthenium-Doped Titanium Alloys by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy / A.V. Vyacheslavov, V.B. Bichaev, Yu.Yu. Malinkina, A.D. Titova, T.N. Ermolaeva.- **Inorganic materials: Applied research**, 2019.- vol.55.- №14.- 1365-1370 p.

7. Малинкина Ю.Ю. Исследование особенностей распределения рутения в титановых  $\alpha$ , псевдо- $\alpha$  и псевдо- $\beta$  сплавах и влияние его на коррозионную стойкость /

В.П. Леонов, Е.В. Чудаков, Ю.Ю. Малинкина, Н.В. Третьякова, С.Н. Петров, А.В. Цеменко, Е.А. Васильева.- **Вопросы материаловедения**, 2020.-№ 3 (103).- 39-51 с.

8. **Патент РФ** № 2426808. Сплав на основе титана / А.С. Кудрявцев, Е.В. Чудаков, В.Ф. Щербинин, Н.Ф. Молчанова, Ю.Ю. Малинкина, 20.08.2011.

9. **Патент РФ** № 2451771. Способ формирования коррозионно- стойкого покрытия на изделиях из титановых сплавов / А.С. Кудрявцев, Е.В. Чудаков, В.Ф. Щербинин, В.П. Леонов, Н.Ф. Молчанова, Ю.Ю. Малинкина, 27.05.2012.

10. **Патент РФ** № 2471021. Способ получения нанокompозитных покрытий / Щербинин В.Ф., Леонов В.П., Чудаков Е.В, Молчанова Н.Ф., Малинкина Ю.Ю., 27.12.2012.

11. **Патент РФ** № 2476627. Способ нанесения покрытий на титан и его сплавы методом электроискрового легирования в водных растворах при повышенных давлениях // Орыщенко А.С., Фармаковский Б.В., Щербинин В.Ф., Васильев А.Ф., Малинкина Ю.Ю., 27.02.2013.

12. **Патент РФ** № 2582171. Сплав на основе титана // Леонов В.П., Кудрявцев А.С., Чудаков Е.В., Кулик В.П., Молчанова Н.Ф., Малинкина Ю.Ю., 30.03.2016.

13. **Патент РФ** № 2614229. Сплав на основе титана // Леонов В.П., Ртищева Л.П., Молчанова Н.Ф., Малинкина Ю.Ю., Лукьянова Т.А., Мартынов К.Г., 23.03.2017.

14. Малинкина Ю.Ю. Повышение коррозионной стойкости в агрессивных средах титановых сплавов путем катодного модифицирования поверхности / Ю.Ю. Малинкина, А.В. Вячеславов.- **Материалы международной конференции «Ti-2011 в СНГ»**.- Львов (Украина), 2011.- 329-332 с.

15. Малинкина Ю.Ю. Легирование промышленного титанового  $\alpha$ -сплава катодным модификатором для повышения коррозионной стойкости при повышенных температурах / В.П. Леонов, В.Ф. Щербинин, Ю.Ю. Малинкина.-**Материалы международной конференции «Ti-2012 в СНГ»**.- Казань, 2012.- 160-163 с.

16. Малинкина Ю.Ю. Легирование промышленного титанового  $\alpha$ - сплава микродобавками рутения для повышения коррозионной стойкости в агрессивных средах / Ю.Ю. Малинкина.- **Труды конференции молодых ученых и специалистов ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»**.- Санкт- Петербург, 2013.- 102-106 с.

17. Малинкина Ю.Ю. Исследование структуры и распределения легирующих элементов в титановых сплавах, модифицированных рутением / В.П. Леонов, Е.В. Чудаков, В.Ф. Щербинин, Ю.Ю. Малинкина.- **Материалы международной конференция «Ti-2014 в СНГ»**.- Нижний Новгород, 2014.- 73-78 с.

18. Малинкина Ю.Ю. Влияние коррозионно-активной среды на вязкость разрушения титановых сплавов псевдо - $\beta$  класса / В.П. Леонов, Е.В. Чудаков, Ю.Ю. Малинкина, В.П. Кулик, Н.В. Третьякова.- **Новости материаловедения. Наука и техника. Электронный журнал**, 2015.- № 6.- 24- 33 с.

19. Малинкина Ю.Ю. Повышение коррозионной стойкости титановых сплавов для теплообменного оборудования, работающего в экстремальных условиях эксплуатации / В.П. Леонов, Е.В. Чудаков, Ю.Ю. Малинкина.- **Материалы международной конференции «Коррозия в нефтегазовой отрасли»**.- Санкт- Петербург, 2019.- 31 с.

20. Малинкина Ю.Ю. Коррозионно-механическая прочность морских псевдо-альфа сплавов титана для перспективной оффшорной техники / В.П. Леонов, Е.В.

Чудаков, Ю.Ю. Малинкина, Н.В. Третьякова.- **Материалы международной конференции «Коррозия в нефтегазовой отрасли»**.- Санкт-Петербург, 2019.- 38 с.

21. Малинкина Ю.Ю. Катодное модифицирование промышленных сплавов титана для теплопередающих элементов парогенераторов / Ю.Ю. Малинкина.- **Материалы международной научно-технической молодежной конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России»**. - ФГУП «ВИАМ», 2012.- электронный ресурс.

22. Малинкина Ю.Ю. Способы повышения коррозионных и коррозионно-механических характеристик титановых сплавов, применяемых в морской технике и энергетическом оборудовании / В.П. Леонов, В.Ф. Щербинин, Ю.Ю. Малинкина, Д.А. Паноцкий.- **Материалы всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат-2013»**. - ФГУП «ВИАМ», 2013.- электронный ресурс.

23. Малинкина Ю.Ю. Влияние микродобавок рутения на структуру, коррозионно-механическую прочность и фрактографию псевдо- $\alpha$  титановых сплавов / В.П. Леонов, Е.В. Чудаков, Ю.Ю. Малинкина.- **Материалы 19 международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов»**. – Самара, 2015.- 183 с.

24. Малинкина Ю.Ю. Влияние рутения на структуру, коррозионно-механические свойства и усталостные характеристики альфа - титановых сплавов в коррозионной среде / В.П. Леонов, Е.В. Чудаков, Ю.Ю. Малинкина, Д.Н. Шишулин.- **Материалы LVII международной конференции «Актуальные проблемы прочности»**. – Севастополь, 2016.- 188 с.

25. Малинкина Ю.Ю. Влияние рутения на коррозионную стойкость и циклическую прочность труб в парогенераторах / В.П. Леонов, Е.В. Чудаков, Ю.Ю. Малинкина.- **Материалы XIV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школы**.- Москва, 2016.- 33 с.

Подписано в печать «    » \_\_\_\_\_ 2020г. Формат 60x48 1/16.

Печать – офсетная. Усл. п.л. 1,4. Уч.- изд. л.1.05

Тираж \_\_ экз. Заказ № \_\_\_\_\_

Отпечатано в типографии НИЦ «Курчатовский институт»- ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» 191015, Санкт-Петербург, улица Шпалерная, дом 49

Лицензия на полиграфическую деятельность

Лр. № 020644 от 13 октября 1997г.