

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-40-45>

УСКОРЕННЫЕ КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КОНТАКТИРУЮЩЕЙ ПАРЫ АУСТЕНИТНАЯ НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ — ТИТАНОВЫЙ СПЛАВ

© Борис Александрович Гусев*, Анатолий Алексеевич Ефимов,
Валерий Владимирович Мартынов, Анна Николаевна Максимова

Научно-исследовательский технологический институт имени А. П. Александрова, Россия, 188540, Ленинградская обл., г. Сосновый Бор, Копорское ш., д. 72; *e-mail: gusev@niti.ru

*Статья поступила 7 сентября 2023 г. Поступила после доработки 6 февраля 2024 г.
Принята к публикации 18 марта 2024 г.*

В работе представлены результаты ускоренных коррозионных испытаний пары аустенитная нержавеющая сталь — титановый сплав в условиях повышенных температур и концентраций коррозионных агентов (условия развития механизма локальной коррозии не менялись). Предлагаемый подход включал провоцирование появления микроконцентраторов напряжений трехточечным нагружением испытываемых образцов и последующее принудительное развитие локальных видов коррозии путем одновременного воздействия повышенной концентрации коррозионных агентов и температуры при фиксированной выдержке в автоклаве. Результаты моделирования процесса коррозии сплава титана в контакте с нержавеющей сталью оценивали на основании данных, полученных при металлографических исследованиях состояния приповерхностных слоев металла и морфологии продуктов коррозии на подготовленных шлифах поверхности темплетов, вырезанных из исследуемых образцов. Исследовали пару сталь 08X18N10T — титановый сплав VT-5. Показано, что контакт образцов в условиях ускоренных коррозионных испытаний не приводит к значимому развитию локальных видов коррозии титанового сплава. Напротив, анализ состояния приповерхностных слоев образцов нержавеющей стали выявил наличие глубоких язв коррозии, в продолжение которых развивалась межкристаллитная коррозия. При этом коррозия аустенитной стали, как при наличии, так и в отсутствие контакта с титаном, протекала в три стадии: зарождение и слияние питтингов; образование язв ножевой коррозии; распространение межкристаллитных трещин в глубину стали. Предлагаемая методика коррозионных испытаний может быть использована при прогнозе возможного характера развития коррозии металлов в эксплуатационных условиях, создающих локальные зоны статических напряжений, и для оперативного реагирования по продлению проектного ресурса оборудования на объектах тепловой и атомной энергетики.

Ключевые слова: титановый сплав; нержавеющая сталь; контактная коррозия; нагруженное состояние; ускоренные автоклавные испытания.

ACCELERATED CORROSION TESTS OF A CONTACT PAIR AUSTENITIC STAINLESS STEEL – TITANIUM ALLOY

© Boris A. Gusev*, Anatoliy A. Efimov, Valeriy V. Martynov, Anna N. Maksimova

Alexandrov Research Institute of Technology, 72, Koperskoe sh., Sosnovy Bor, Leningradskaya obl., 188540, Russia;
*e-mail: gusev@niti.ru

Received September 7, 2023. Revised February 6, 2024. Accepted March 18, 2024.

The results of accelerated corrosion tests of a pair of austenitic stainless steel — titanium alloy under conditions of elevated temperatures and high concentrations of corrosive agents are presented, conditions for the developing the mechanism of local corrosion being the same. The proposed approach included provoking the appearance of microstress concentrators by three-point loading of test samples with subsequent forced development of local types of corrosion through simultaneous exposure to an increased concentration of corrosive agents and temperatures at a fixed exposure in an autoclave. The results of modeling the corrosion process in a titanium alloy being in contact with stainless steel are assessed proceeding from the data obtained from metallographic studies of the state of surface layers of the metal and the morphology of corrosion products on prepared sections of the surface of templates cut from the samples under study. We considered a pair of steel 08Kh18N10T — titanium alloy VT-5. It is shown that the contact of samples under conditions of accelerated corrosion tests does not lead to a significant development of local types of corrosion of the titanium alloy. On the contrary, analysis of the state of the surface layers of the samples of

stainless steel revealed the presence of deep corrosion pits, triggering the intergranular corrosion. In this case, corrosion of austenitic steel, both in the presence and in the absence of contact with titanium, proceeded in three stages: the initiation and fusion of pitting; formation of knife corrosion ulcers; propagation of intergranular cracks into the depth of steel. The proposed methodology of corrosion testing can be used to predict the possible nature of the development of metal corrosion under operating conditions that form local zones of static stresses in structural materials, and for prompt response to extend the design life of the equipment at thermal and nuclear power facilities.

Keywords: titanium alloy; stainless steel; contact corrosion; stressed state; accelerated autoclave testing.

Введение

Нержавеющие стали и сплавы титана — основные конструкционные материалы в атомной энергетике [1 – 5]. Обладающие высокой стойкостью по отношению к общей коррозии в условиях восстановительного водно-химического режима ядерных энергетических установок (ЯЭУ) эти сплавы проявляют склонность к развитию локальных видов коррозии [6 – 10]. Для подтверждения проектного и прогнозирования фактического ресурса материалов в связи со сложностью изучаемых процессов и трудностями их экспериментального исследования на действующем оборудовании необходима разработка лабораторных методов оценки устойчивости изучаемых образцов к локальным видам коррозии [11].

Цель работы — разработка методики ускоренных коррозионных испытаний (УКИ) контактирующей пары нержавеющая сталь — титановый сплав для оценки коррозионной стойкости и срока службы материалов в эксплуатационных условиях.

Материалы, методика, оборудование

Для исследования подготовили четыре блока образцов нержавеющей стали 08X18H10T и титанового сплава ВТ-5 (блоки *К*, *Л*, *М*, *Н*) (см. таблицу).

Исходные стальные образцы (рис. 1) прямоугольной формы (длина — 50, ширина — 10 мм) вырезали из листа нержавеющей стали (толщина — 2 мм) и собирали в блоки *К* и *Л*. Блок *Л* отличался от блока *К* степенью нагружения: блок *Л* был нагружен в области упругих деформаций, блок *К* — в области упругопластической деформации (после снятия нагрузки изгиб образца со-

хранялся). В обоих блоках прямой контакт образцов отсутствовал.

Исходные образцы титанового сплава (рис. 2) изготавливали продольным разрезом трубки (длина — 50, диаметр — 15, толщина стенки — 2 мм) и вместе со стальными образцами размещали в блоках *М* и *Н*. При этом в блоке *М* образцы стали и титана находились в нагруженном состоянии в отсутствии прямого контакта, а в блоке *Н* — в прямом контакте (механические напряжения (заневоливание) образцов отсутствовали).

Рабочие поверхности образцов перед испытаниями зачищали до шероховатости не грубее $R_a = 2,5$ мкм.

Ускоренные автоклавные испытания проводили в следующих коррозионных средах: 1) 0,1 Н водный раствор HCl + 5 % NaCl; 2) 10 %-ный водный раствор NaOH + 4 % NaF.

При выборе рецептуры растворов коррозионных агентов, ускоряющих локальные виды коррозии, типичные в первую очередь для аустенитных сталей, учитывали следующее [12]: а) заданные условия ускорения процесса не должны приводить к изменению механизма коррозии в конкретной среде; б) при проведении УКИ должны учитываться состав и параметры коррозионной среды в рабочих условиях (кислая среда в области рабочих температур при нейтральном кислотном и щелочном восстановительном водно-химических режимах); в) при оценке коррозионной стойкости в процессе УКИ необходимо выделить и ускорить доминирующий вид локальной коррозии, присущий образцам в эксплуатационных условиях (например, склонность к межкристаллитной коррозии (МКК) в случае аустенитных сталей [13]).

Условия ускоренных коррозионных испытаний

Conditions of accelerated corrosion testing

Блок	Напряжение	Контакт сталь – титан	Температура, °С	Время пребывания в коррозионной среде 1, ч	Время пребывания в коррозионной среде 2, ч
<i>К</i>	+	–	200	—	≥2000
<i>Л</i>	+	–	200	—	≥2000
<i>М</i>	+	–	200	≥1000	≥1000
<i>Н</i>	–	+	200	≥2000	—



Рис. 1. Исходные образцы стали 08X18H10T и собранные блоки *Л* и *К* до коррозионных испытаний

Fig. 1. The initial steel samples and assembled blocks *L* and *K* before corrosion tests

Эксперименты проводили с учетом стандарта ИСО 7384–1986, определяющего требования к образцам, аппаратуре и методике коррозионных испытаний в различных коррозионных средах. Использовали метод провоцирования ускоренного появления микроконцентраторов напряжений на поверхности образцов с последующим принудительным развитием локальных видов коррозии под действием высоких концентраций специально введенных коррозионных агентов при повышенных температурах и механическом нагружении образцов на изгиб в области упруго-пластической деформации.

Выбранная схема нагружения (ГОСТ 9.901.2–89) предполагала трехточечное нагружение образцов. Изгибающее напряжение создавалось за счет размещения цилиндра (диаметр — 3 мм) в средней точке между образцами (скрепление образцов между собой осуществляли по концам с помощью болта с гайкой (см. рис. 2)). При этом величина напряжения зависела от натяжения соединения на концах образцов.

Максимальное растягивающее напряжение создавалось на выпуклой поверхности образца напротив места касания его с цилиндром при

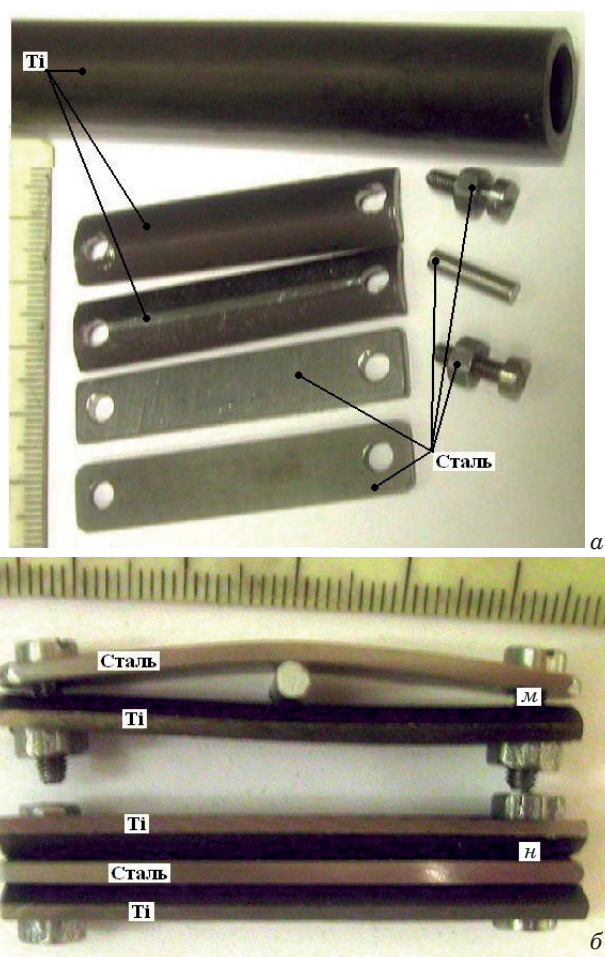


Рис. 2. Исходные образцы титанового сплава и аустенитной стали отдельно (*а*) и в блоках *М* и *Н* (*б*) до коррозионных испытаний

Fig. 2. The initial titanium and steel samples separately (*a*) and assembled in blocks *M* and *N* (*b*) before corrosion tests

практически одинаковой площади контакта образцов. Болты, гайки и цилиндр изготавливали из стали 08X18H10T. В блоке *Н* между двумя образцами из титанового сплава прокладывали образец из аустенитной стали (см. рис. 2). Все образцы скрепляли по краям винтами с гайкой, образцы при этом механически не нагружались.

Для оценки коррозионной стойкости без контакта с титановым сплавом проводили УКИ образцов аустенитной стали с заневоливанием в упругой (блок *Л*) и упруго-пластической (блок *К*) областях (см. рис. 1).

Подготовленные блоки с напряженными образцами помещали в автоклав, содержащий раствор с коррозионно-агрессивными химическими соединениями. Блок *Н* выдерживали 2000 ч в среде 1, блоки *К* и *Л* — 2000 ч в среде 2, блок *М* — по 1000 ч последовательно в средах 1 и 2.

Визуальный контроль коррозионных изменений состояния поверхности образцов проводили через 200, 500, 1000, 1500 и 2000 ч с использова-

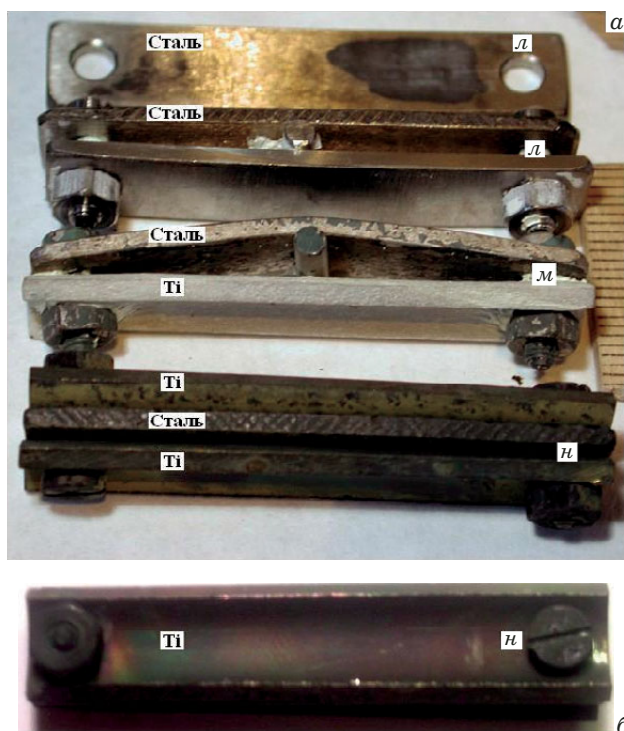


Рис. 3. Блоки Л, М, Н после коррозионных испытаний (2000 ч): а, б — вид сбоку и сверху (со стороны титанового образца)

Fig. 3. Blocks L, M, N after corrosion tests (2000 h): a, b — side and top view (from the side of a titanium sample)

нием металлографических оптических микроскопов при малом увеличении ($\times 2 - 100$).

После автоклавных испытаний при заданных условиях (температуре и продолжительности испытаний) проводили металлографическое исследование блоков, включающее последовательные операции визуального контроля и исследование поверхностных изменений образцов по сравнению с исходным состоянием [14]. Далее анализировали изменения состояния приповерхностных слоев металла и морфологию продуктов коррозии на подготовленных шлифах с получением изображений на оптическом микроскопе ($\times 300 - 800$).

Обсуждение результатов

На рис. 3 представлены образцы аустенитной стали в контакте с титановым сплавом (блоки Л, М, Н) при трехточечном заневоливании после автоклавных испытаний.

Состояние поверхности стального образца (блок М) в зоне максимальных напряжений показано на рис. 4. Видно, что после коррозионных испытаний (2000 ч) на боковой поверхности образца сформировались магистральные (сквозные) трещины. Аналогичные дефекты наблюдались в продольном сечении образцов (блок К) на

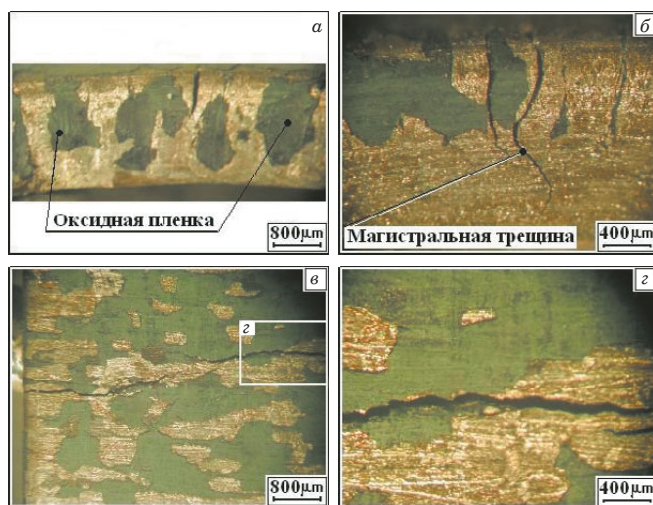


Рис. 4. Состояние боковой (а, б) и верхней (в, г) поверхностей стального образца (блок М) после коррозионных испытаний

Fig. 4. Condition of the side (a, b) and upper (c, d) surfaces of a steel sample (block M) after corrosion tests



Рис. 5. Магистральная (сквозная) трещина в продольном сечении образцов (блок К) на участке максимального напряженного состояния

Fig. 5. The main (through) crack in the longitudinal section of samples (block K) at the site of the maximum stress state

участке максимального напряженного состояния (рис. 5).

Исследование шлифа поперечного сечения и состояния приповерхностных слоев стальных образцов (блок Н) показало, что после пребывания в коррозионной среде на поверхности образцов образуются рыхлые продукты коррозии и наблюдается нарушение сплошности оксидной пленки.

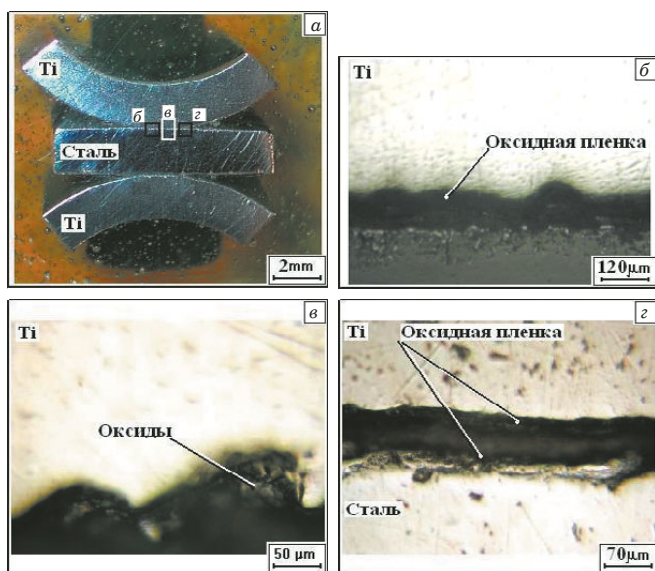


Рис. 6. Шлиф поперечного сечения образцов (блок *H*) (а) и увеличенные фрагменты коррозионных повреждений образцов титанового сплава и стали (б – з)

Fig. 6. The cross section of samples (block *N*) (а) and fragments of the corrosion damage to titanium alloy and steel samples (б – д)

На титановых образцах фиксировали развитие общей коррозии (рис. 6).

Кроме того, анализ приповерхностных слоев в поперечном сечении образцов аустенитной стали после УКИ в контакте с титаном (блок *H*) выявил, что на поверхности стали и титана образуются слои продуктов коррозии. В приповерхностных слоях стального образца наблюдаются питтинги и глубокие язвы коррозии, в продолжение которых развивается МКК (рис. 7).

Наиболее интенсивно коррозия стали развивается на участках, находящихся в максимально напряженном состоянии. На поверхности образцов фиксировали трещины различной глубины и протяженности, под слоем продуктов коррозии — большое количество язв ножевой коррозии с меж-

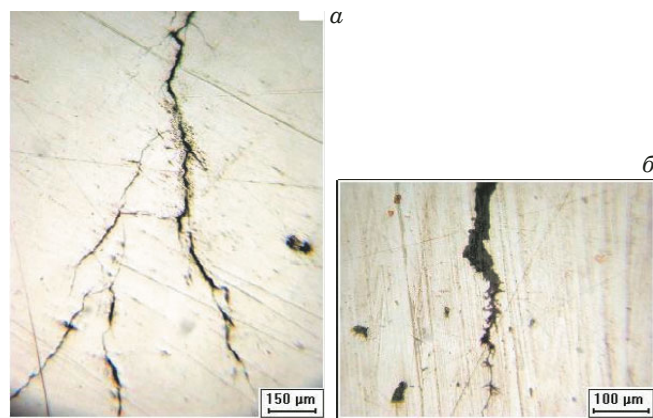


Рис. 8. Коррозионные микротрещины стальных образцов в блоках *M* (а) и *L* (б) в зоне максимального напряженного состояния после 2000 ч УКИ

Fig. 8. Corrosion microcracks of steel samples in blocks *M* (а) and *L* (б) in the zone of maximum stress state after 2000 h of accelerated tests

кристаллитным развитием в глубину образца (рис. 8).

В отличие от нержавеющей стали контактирующие образцы титанового сплава в условиях испытаний не обнаруживали склонности к локальным видам коррозии. Наблюдались незначительные следы общей коррозии с образованием тонких слоев продуктов коррозии на поверхности (см. рис. 6).

Можно сделать вывод, что предлагаемый подход к проведению УКИ позволяет прогнозировать возможный характер развития коррозии металла в эксплуатационных условиях, создающих локальные зоны статических напряжений на конструкционные материалы. В частности, при контакте аустенитной стали с титановыми сплавами под напряжением последние не подвергались локальным видам коррозии [15]. Критическое состояние стали при примененном способе заневоливания наступало при длительности УКИ ≥ 1000 ч при 200 °С. При этом локаль-

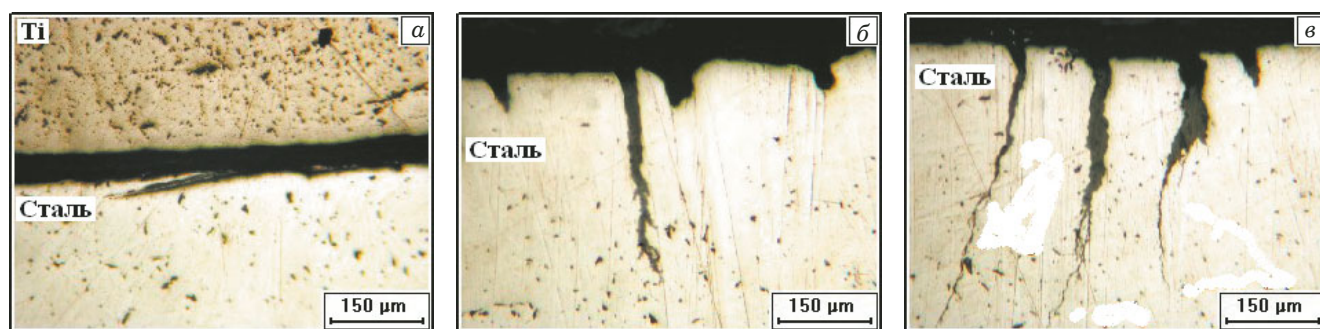


Рис. 7. Микротрещины стального образца (блок *N*) в контакте с титановым сплавом после 500 (а), 1000 (б) и 2000 ч (в) УКИ в кислой среде

Fig. 7. Microcracks of a steel sample (block *N*) in contact with a titanium alloy after 500 (а), 1000 (б), and 2000 h (с) of accelerated tests in an acidic environment

ную коррозию титанового сплава в условиях испытаний не фиксировали. Вместе с тем коррозия аустенитной стали в контакте с титаном протекала в три стадии: 1) зарождение и слияние питтингов; 2) образование язв ножевой коррозии; 3) распространение межкристаллитных трещин в глубину стали.

Заключение

Таким образом, проведенные испытания показали, что нержавеющие стали в условиях восстановительного водно-химического режима ЯЭУ проявляют склонность к развитию локальных видов коррозии. Для прогнозирования фактического ресурса оборудования необходима оценка устойчивости изучаемых образцов к локальной коррозии. Предложенный подход к УКИ образцов контактирующей пары нержавеющая сталь – титановый сплав в условиях статического нагружения стального образца при повышенной температуре учитывает состав и параметры коррозионной среды в рабочих условиях ЯЭУ, определяет условия ускорения доминирующего вида локальной коррозии при отсутствии влияния на ее механизм. УКИ не выявили развития специфических видов коррозии нержавеющей стали и титанового сплава, вызванных наличием контакта между ними.

Финансирование

Работа финансировалась за счет средств бюджета института (учреждения, организации). Дополнительные гранты на проведение или руководство данным исследованием не привлекались.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав. Структура. Свойства. Справочник. — М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. — 519 с.
2. Чечулин Б. Б., Мальшев В. Н. Коррозионная стойкость титановых сплавов. — М.: Румб, 1988. — 80 с.
3. Фокин М. Н., Рускол Ю. С., Мосолов А. В. Титан и его сплавы в химической промышленности. — Л.: Химия, 1978. — 200 с.
4. Герасимов В. В., Монахов А. С. Материалы ядерной техники. — М.: Энергоиздат, 1982.
5. Рыбин В. В., Ушков С. С., Кожевников О. А. Сплавы на основе титана — перспективный материал для атомной энергетики / Вопросы материаловедения. 2006. № 1(45). С. 159 – 168.
6. Рускол Ю. С. Коррозия и пассивность сплавов титана в растворах галогенидов. — М.: Металлургия, 1969. — 279 с.
7. Томашов Н. Д. Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе. — М.: Металлургия, 1985. — 80 с.
8. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. — М.: Металлургия, 1993.
9. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М. Коррозия и защита титана. — М.: Машгиз, 1963. — 168 с.
10. Синявский В. С. Сопrotивление титановых сплавов различным видам коррозионного растрескивания / Технология легких сплавов. 2010. № 4. С. 80 – 85.
11. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. Теория и практика. — М.: Металлургия, 1966.
12. Герасимов В. В. Прогнозирование коррозии металлов. — М.: Металлургия, 1989.
13. Каспарова О. В. Межкристаллитная коррозия нержавеющих сталей / Технология легких сплавов. 2011. № 3. С. 85 – 90.
14. Абрамова М. Г., Гончаров А. А., Никитин Я. Ю. Исследование коррозионной стойкости сплава AMg6 и стали 12X18H10T в условиях нагружения и влияния факторов окружающей среды / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 6. С. 33 – 40. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-33-40
15. Синявский В. С., Луккина С. И. Коррозионное растрескивание титановых сплавов в нейтральных водных растворах / Технология легких сплавов. 1980. № 8. С. 72 – 83.

REFERENCES

1. Ilin A. A., Kolachev B. A., Polkin I. S. Titanium alloys. Compound. Structure. Properties. Directory. — Moscow: VILS-MATI, 2009. — 519 p. [in Russian].
2. Chechulin B. B., Malyshev V. N. Corrosion resistance of titanium alloys. — Moscow: Rumb, 1988. — 80 p. [in Russian].
3. Fokin M. N., Ruskol Yu. S., Mosolov A. V. Titanium and its alloys in the chemical industry. — Leningrad: Khimiya, 1978. — 200 p. [in Russian].
4. Gerasimov V. V., Monakhov A. S. Materials of nuclear technology. — Moscow: Energoizdat, 1982. [in Russian].
5. Rybin V. V., Ushkov S. S., Kozhevnikov O. A. Titanium-based alloys are a promising material for nuclear power / Vopr. Materialoved. 2006. N 1(45). P. 159 – 168 [in Russian].
6. Ruskol Yu. S. Corrosion and passivity of titanium alloys in halide solutions. — Moscow: Metallurgiya, 1969. — 279 p. [in Russian].
7. Tomashov N. D. Titanium and corrosion-resistant alloys based on it. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 80 p. [in Russian].
8. Tomashov N. D., Chernova G. P. Theory of corrosion and corrosion-resistant structural alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1993. [in Russian].
9. Tomashov N. D., Altovsky R. M. Corrosion and protection of titanium. — Moscow: Mashgiz, 1963. — 168 p. [in Russian].
10. Sinyavsky V. S. Resistance of titanium alloys to various types of corrosion cracking / Tekhnol. Legk. Splavov. 2010. N 4. P. 80 – 85 [in Russian].
11. Rozenfeld I. L., Zhigalova K. A. Accelerated methods of corrosion testing of metals. Theory and practice. — Moscow: Metallurgiya, 1966. [in Russian].
12. Gerasimov V. V. Prediction of metal corrosion. — Moscow: Metallurgiya, 1989. [in Russian].
13. Kasparova O. V. Inter-crystalline corrosion of stainless steels / Tekhnol. Legk. Splavov. 2011. N 3. P. 85 – 90 [in Russian].
14. Abramova M. G., Goncharov A. A., Nikitin Ya. Yu. Investigation of corrosion resistance of AMg6 alloy and 12X18N10T steel under loading conditions and the influence of environmental factors / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2021. Vol. 87. N 6. P. 33 – 40 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-33-40
15. Sinyavsky V. S., Lukina S. I. Corrosion cracking of titanium alloys in neutral aqueous solutions / Tekhnol. Legk. Splavov. 1980. N 8. P. 72 – 83 [in Russian].