

УДК 620.193

*Е.Н. Каблов¹, А.Е. Кутырев¹, А.И. Вдовин¹, И.А. Козлов¹, А.Н. Афанасьев-Ходыкин¹***ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ КОНТАКТНОЙ КОРРОЗИИ В ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КОНСТРУКЦИИ ДВИГАТЕЛЕЙ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ**

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-3-13

Проведены исследования возможности возникновения контактной коррозии паяных соединений сталей 13X11H2B2MФ-Ш и 12X18H10T с использованием припоев ВПр4 и ВПр50, применяемых в конструкции двигателей изделий авиационной техники. Исследование проведено с использованием электрохимических методов. Определены плотности токов коррозии и потенциалы контактных пар в хлоридных растворах. Установлено, что в месте паяного соединения сталей контактной коррозии может быть подвержена сталь 13X11H2B2MФ-Ш. При этом наибольшую опасность для нее представляет припой ВПр4. Исследован механизм коррозии стали 13X11H2B2MФ-Ш в нейтральных средах, на основании которого даны рекомендации по ее защите от контактной коррозии.

Ключевые слова: контактная коррозия, паяные соединения, припой ВПр4 и ВПр50, потенциал контактной пары.

*E.N. Kablov¹, A.E. Kutyrev¹, A.I. Vdovin¹, I.A. Kozlov¹, A.N. Afanasyev-Khodykin¹***THE RESEARCH OF POSSIBILITY OF GALVANIC CORROSION IN BRAZED CONNECTIONS USED IN AVIATION ENGINE CONSTRUCTION**

The article presents the results of research of galvanic corrosion possibility of brazed connections of steels 13Cr11Ni2W2MoV and 12Cr18Ni10Ti with use of the solders VPr4 and VPr50, which are used in design of aviation engineering engines. The research was carried out by electrochemical methods. Corrosion currents' density and contact pairs' potentials in chloride solutions have been determined. It is determined that 13Cr11Ni2W2MoV steel can be exposed to galvanic corrosion in a place of brazed connection. Thus the greatest danger to it is represented by VPr4 solder. The mechanism of corrosion of 13Cr11Ni2W2MoV steel in neutral environments has been examined and recommendations about its protection against galvanic corrosion are made.

Keywords: galvanic corrosion, brazed connection, VPr4 and VPr50 solders, contact pair potential.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Проблема обеспечения целостности конструкции авиационной техники практически напрямую связана с процессами коррозии [1–3]. Согласно работе [3], до 80 % дефектов воздушных судов приходится на долю коррозионных поражений. При этом наиболее опасным видом коррозии является контактная коррозия, при которой в результате контакта разнородных материалов происходит резкая интенсификация процессов коррозии [4, 5].

В конструкции воздушных судов, особенно в газотурбинных двигателях широкое распространение получили различные технологии пайки [6–11]. Для соединения нержавеющей и коррозионностойких сталей используются различные припои на основе меди и никеля. В частности, для изготовления топливных коллекторов широко используются стали 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш, соединяемые между собой пайкой припоями на основе меди – ВПр4 [12] и ВПр50 [13].

При этом паяный шов и соединяемые материалы образуют сложную многокомпонентную систему, в которой могут развиваться процессы контактной коррозии. Основным нормативным документом, определяющим склонность соединений разнородных материалов к контактной коррозии, является ГОСТ 9.005–72. Однако данный стандарт содержит только информацию о допустимых и недопустимых контактных парах, в нем отсутствует какой-либо методический аппарат, позволяющий прогнозировать опасность протекания контактной коррозии и, соответственно, адекватность применения той или иной системы противокоррозионной защиты. Кроме того, этот ГОСТ не пересматривался практически 50 лет и не содержит сведений о новых материалах, применяемых в современной технике.

Помимо указанных недостатков стандарта, сталь 13X11H2B2MФ-Ш невозможно в полной мере отнести к хромистым сталям из-за относительно невысокого содержания в ней хрома. Согласно работам [4, 5], содержание хрома в нержавеющей сталях должно быть не менее 13 % (по массе). Вследствие этого ее контакт со сталью 12X18H10T, а также с припоями может быть опасным, что требует экспериментального исследования. Для исследования возможности протекания контактной коррозии (из-за того, что она определяется разностью электрохимических потенциалов) наиболее целесообразно использовать электрохимические методы, позволяющие определять значения стационарных потенциалов контактирующих материалов и их поляризуемость. Кроме того, поскольку детали и конструкции двигателя в процессе эксплуатации подвергаются нагреву, проведение электрохимических исследований необходимо осуществлять в исходном состоянии и после термостатирования при 350 °С.

Работа проведена в рамках реализации комплексных научных проблем 18.6. «Построение комплексных систем защиты особо опасных и критически важных объектов от природно-техногенных катастроф» и 10.9. «Припои и технологии высокотемпературной диффузионной пайки с компьютерным управлением технологическими параметрами для формирования оптимальной структуры паяного соединения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [14, 15].

Материалы и методы

Для исследования использовали образцы из нержавеющей сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш, в том числе с нанесенными припоями ВПр4 и ВПр50, как в исходном состоянии, так и после термообработки по режиму: 350 °С в течение 10 ч. Составы припоев приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы припоев ВПр4 и ВПр50

Припой	Содержание элементов, % (по массе)											
	Cu	Ni	Mn	Cr	Mo	Co	Nb	Si	Fe	B	P	Ti
ВПр4*	Основа	28,0–30,0	27,0–30,0	–	–	4,0–6,0	–	0,8–1,2	1,0–1,5	0,15–0,25	0,1–0,2	0,05–0,12
ВПр50**	–	Основа	–	18,0–20,0	5,0–6,0	8,0–10,0	0,9–1,4	5,5–6,5	–	1,2–1,5	–	–

* Информация согласно ОСТ1 90082–88; фосфор и титан вводятся по расчету и химическим анализом не определяются.

** Информация согласно патенту РФ № 2235007.

Подготовку поверхности образцов из нержавеющей стали проводили в соответствии с положениями ГОСТ 9.912–89. Поверхность образцов шлифовали корундовыми бумагами или шкурками с последовательно убывающей величиной зерна абразива до придания поверхности гладкого блестящего вида. После шлифовки образцы промывали в струе водопроводной воды, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Подготовленные образцы хранили в эксикаторе. Продолжительность хранения образцов не превышала 5 ч. Образцы из нержавеющей стали с нанесенными припоями и покрытиями подготавливали путем обезжиривания этиловым спиртом, ополаскивания дистиллированной водой и высушиванием фильтровальной бумагой.

Для проведения электрохимического исследования использовали потенциостаты Solartron SI 1287 и Parstat 4000 производства фирмы Almatek (Англия) с плоской трехэлектродной ячейкой, позволяющей задавать рабочую площадь образца 1 см^2 . В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую сетку, а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод (х.с.э.) в насыщенном растворе КСl, потенциал которого в этой среде относительно нормального водородного электрода составляет величину +202 мВ. Обработку результатов электрохимических измерений проводили в базовой программе CorrView разработчика оборудования фирмы Almatek.

В качестве рабочих растворов, согласно ГОСТ 9.912–89 «Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии», использовали два электролита: 3 %-ный раствор NaCl и 0,3 г/л Na_2SO_4 + 0,4 г/л NaCl. Растворы готовили одной партией по 10 л каждого (в целях исключения различия в концентрации растворов, сделанных в разное время) и хранили в герметичной емкости при комнатной температуре. Для приготовления растворов использовали деионизированную воду с электропроводностью $\leq 1 \text{ мкСм/см}$ и реактивы ч.д.а.

Измерение потенциала коррозии $E_{\text{ст}}$ образцов проводили в течение 1 ч, принимая за $E_{\text{ст}}$ потенциал в конце выдержки при условии, что изменение потенциала за последние 0,5 ч не более 30 мВ.

Для изучения влияния контактной коррозии использовали два метода: графический метод анализа анодных (АПК) и катодных (КПК) поляризационных кривых и измерение потенциала контактной пары. Снятие АПК и КПК проводили после выдержки в растворе в течение 30 мин с контролем изменения потенциала коррозии, согласно вышеприведенной методике. Начальное значение потенциалов устанавливали для АПК на 100 мВ положительнее потенциала коррозии, для КПК – отрицательнее также на 100 мВ. Использовали скорость развертки потенциала $0,16 \text{ мВ/с}$. Снятие АПК останавливали при достижении плотности тока 10^{-2} А/см^2 либо потенциала +300 мВ; снятие КПК – при достижении плотности тока 10^{-2} А/см^2 либо потенциала –1200 мВ.

Определение потенциала коррозии контактных пар (второй метод) сталей с частично нанесенными припоями с различным соотношением площадей припоя и стали проводили, измеряя потенциал образцов из стали 1 и 2, на которые на половину образца нанесен припой ВПр4 или ВПр50. Образец закрепляли в ячейке таким образом, чтобы в контакте с 3 %-ным раствором NaCl находилась часть поверхности, где соотношение между площадью исходного и облуженного участков образца составляло 1/1, 1/3 и 3/1.

Определение потенциала контактной пары трех образцов из стали и одного припоя проводили путем измерения потенциала спаянной системы образцов состава: сталь 1 + припой + сталь 2. Плотность тока контактной коррозии определяли теоретически по анализу поляризационных кривых.

Электрохимическое исследование стали 13X11H2B2MФ-III проводили методом снятия АПК в двух растворах: 3 %-ный NaCl и 3 %-ный NaCl + 0,1 н. HCl. Перед снятием АПК проводили катодную обработку образцов – выдержку при потенциале –2000 мВ в течение 5 мин. Поляризацию проводили от потенциала –1000 мВ со скоростью развертки 0,16 мВ/с. Поляризацию останавливали при достижении тока 10^{-2} А/см² либо при достижении потенциала +300 мВ.

Результаты и обсуждение

Измерение стационарных потенциалов образцов сталей и припоев

Значения стационарных потенциалов $E_{ст}$ исследуемых образцов в двух растворах представлены в табл. 2 (здесь и далее приводятся значения относительно хлорсеребряного электрода). Видно, что значения потенциалов большинства исследуемых образцов в 3 %-ном растворе NaCl имеют достаточно положительное значение – от –0,332 до –0,109 мВ. Термообработка при 350 °С незначительно влияет на значения стационарных потенциалов – различие в полученных значениях для всех исследуемых материалов не превышает 0,031 мВ.

Таблица 2

Значения стационарных потенциалов образцов из сталей и припоев в двух растворах

Образец	Стационарный потенциал, В, в растворе	
	3 %-ный NaCl	0,3 г/л Na ₂ SO ₄ + 0,4 г/л NaCl
12X18H10T	–0,109	–0,193
12X18H10T (ТО*)	–0,126	–0,125
13X11H2B2MФ-III	–0,332	–0,429
13X11H2B2MФ-III (ТО)	–0,305	–0,212
ВПр4	–0,206	–0,115
ВПр4 (ТО)	–0,181	–0,041
ВПр50	–0,177	–0,207
ВПр50 (ТО)	–0,208	–0,281

* После проведения термообработки (ТО).

Известно, что нержавеющие стали в нейтральных средах находятся в пассивном состоянии [4, 5]. Вследствие этого значения их стационарных потенциалов более положительны по сравнению со стационарными потенциалами для углеродистых сталей – от –0,5 до –0,3 по х.с.э. Это наглядно видно на примере потенциалов для образцов из стали 12X18H10T. Однако потенциал стали 13X11H2B2MФ-III имеет более отрицательное значение (–0,332 мВ), близкое к значениям потенциала углеродистых сталей. Эта сталь имеет пониженное содержание хрома – менее 13 % (по массе), что не позволяет в полной мере отнести ее к классу нержавеющих сталей [4, 16].

Наиболее отрицательное значение потенциала в растворе 3 %-ного NaCl показывают образцы из стали 13X11H2B2MФ-III: –0,332 мВ; наиболее положительное значение –0,109 мВ имеет образец из стали 12X18H10T. В испытательном растворе 2 по ГОСТ 9.912–89 потенциал припоя ВПр4 положительнее потенциала стали 12X18H10T, по-видимому, вследствие большого содержания меди в составе припоя. При рассмотрении контактных пар сталь/припой в хлоридных нейтральных средах сталь 12X18H10T и припой ВПр4 будут являться катодами для возможных соединений исследуемых материалов, а сталь 13X11H2B2MФ-III – анодом.

По-видимому, вследствие этого наиболее подверженным контактной коррозии материалом является сталь 13X11H2B2MФ-III. При этом, возможно, наибольшее воздействие на контактную пару будет оказывать сталь 12X18H10T и/или припой ВПр4. Однако более точно это можно утверждать по результатам снятия КПК с учетом различной поляризующей способности исследуемых материалов.

Определение плотности тока и потенциала контактных пар

На рис. 1 приведено графическое изображение метода определения плотности тока и потенциала контактных пар с использованием АПК и КПК на примере контакта стали 13X11Н2В2МФ-Ш и припоя ВПр50 в 3 %-ном растворе NaCl. Поскольку припой ВПр50, согласно данным табл. 2, является катодом, то для него снимали КПК, а для стали 13X11Н2В2МФ-Ш – соответственно АПК. Точка пересечения полученных поляризационных кривых будет определять значение плотности тока и потенциала данной контактной пары – в частности, плотность тока составляет величину $i_{к.к} = 6,52 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$, а потенциал – $E_{к.к} = -0,286 \text{ В}$. В отличие от прямых измерений тока и потенциала соединений металлических материалов, такой подход, например как в стандарте ASTM G71, имеет бóльшую информативность, поскольку позволяет получать данные о поляризуемости сопряженных материалов.

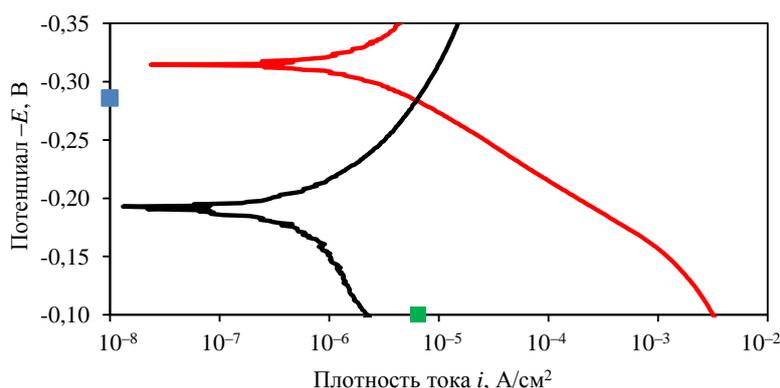


Рис. 1. Определение плотности тока и потенциала контактной коррозии на примере пары «сталь 13X11Н2В2МФ-Ш + припой ВПр50» в растворе 1 графическим методом с помощью анодной (—) и катодной (—) поляризационных кривых с определением тока $i_{к.к}$ (■) и потенциала $E_{к.к}$ (■) контактной коррозии

В табл. 3 приведены значения плотности тока и потенциалов контактной коррозии исследуемых образцов, экспериментально определенные согласно методике, представленной на рис. 1. Как видно из представленных в табл. 3 данных, наблюдаются небольшие величины плотностей тока контактной коррозии: $\sim 10^{-6} \text{ А/см}^2$.

Таблица 3

Плотность тока контактной коррозии пар образцов в исходном состоянии (в числителе) и после термообработки (в знаменателе) в 3%-ном растворе NaCl (1) и в растворе состава 0,3 г/л Na₂SO₄ + 0,4 г/л NaCl (2)

Материал	Условный номер раствора	Плотность тока $i_{к.к} \cdot 10^6, \text{ А/см}^2$, для стали	
		12X18Н10Т (катод)	13X11Н2В2МФ-Ш (анод)
Припой ВПр4	1	2,46/0,62	11,60/10,30
	2	0,10/0,22*	3,89/1,44
Припой ВПр50	1	0,11/0,36	6,52/0,92
	2	0,11/1,08	3,03/0,90
Сталь 13X11Н2В2МФ-Ш	1	3,25/3,85	–
	2	3,98/1,01	–

* Для указанной контактной пары в растворе 2 катодом является припой ВПр4, анодом – сталь 12X18Н10Т.

Проанализировав результаты эксперимента, необходимо отметить, что в растворе 1 контакт «сталь 13X11Н2В2МФ-Ш + припой ВПр4» является потенциально опасным для возникновения контактной коррозии, так как плотность тока контактной

коррозии, равная $i_{к.к.} = 11,60 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$, в данном случае принимает самое высокое значение из исследуемых контактов пар. Следует обратить внимание на контактную пару «сталь 12Х18Н10Т + припой ВПр50», плотность тока контактной коррозии которой показала самое низкое значение – $i_{к.к.} = 0,11 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$. В растворе 2 контакт сталей 12Х18Н10Т + 13Х11Н2В2МФ-Ш, наряду с контактом «сталь 13Х11Н2В2МФ-Ш + припой ВПр4», является наиболее опасным, а их плотности тока контактной коррозии составляют $3,98 \cdot 10^{-6}$ и $3,89 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ соответственно.

Определение потенциалов контактных пар сталей с частично нанесенными припоями с различным соотношением площадей припоя и стали

Результаты определения потенциалов контактных пар сталей с различным соотношением площадей припоя и стали в растворе 1 представлены на рис. 2. Поскольку, как показано ранее, наибольшая опасность контактной коррозии проявляется в 3 %-ном растворе NaCl, то данные измерения проводили только в этом растворе.

Увеличение площади катода в контактной паре при наличии возникновения контактной коррозии должно приводить к сдвигу потенциала в положительную область. Для стали 13Х11Н2В2МФ-Ш такое смещение потенциала наблюдается при контакте с припоем ВПр4 (рис. 2). Видно, что смещение потенциала стали в положительном направлении при увеличении площади припоя (анода), наблюдается для контакта с припоем ВПр4 как в исходном, так и в термообработанном состоянии. Это подтверждает тот факт, что припой ВПр4 оказывает влияние на возможность возникновения контактной коррозии стали 13Х11Н2В2МФ-Ш. Для контакта этой стали с припоем ВПр50 подобной зависимости не наблюдается, что подтверждает безопасность указанного соединения.

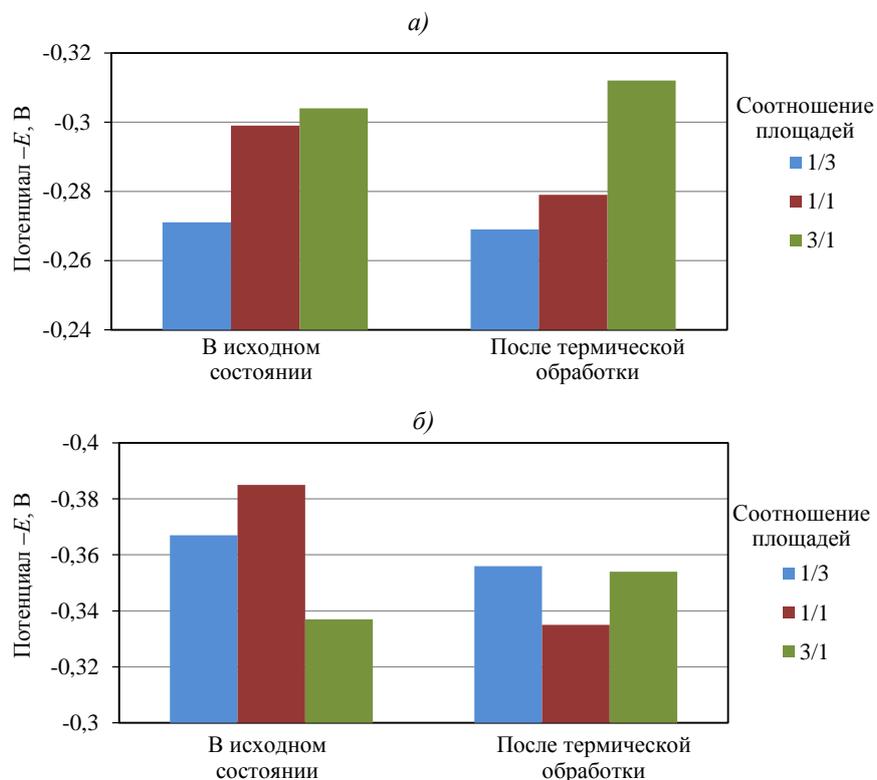


Рис. 2. Результаты измерения потенциалов контактных пар стали 13Х11Н2В2МФ-Ш с припоями ВПр4 (а) и ВПр50 (б) в 3 %-ном растворе NaCl при различном соотношении площадей стали и припоя

Определение потенциала контактной пары трех образцов – сталей и одного припоя

Определение потенциала контактной пары трех образцов – сталей и одного припоя – проводили путем измерения потенциала полностью погруженного в раствор спаянного соединения состава: сталь 1 + припой + сталь 2 (в разных сочетаниях). Результаты экспериментов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Потенциал коррозии в растворе для контактных пар из трех образцов, в которых стали соединены через припой

Система материалов	Состояние материала	$E_{ст}$, В	i_A^* , А/см ²
Сталь 12Х18Н10Т + припой ВПр4 + сталь 13Х11Н2В2МФ-Ш	Исходное	-0,369	$6,63 \cdot 10^{-6}$
	После термообработки	-0,267	$1,34 \cdot 10^{-5}$
Сталь 12Х18Н10Т + припой ВПр50 + сталь 13Х11Н2В2МФ-Ш	Исходное	-0,312	$2,55 \cdot 10^{-7}$
	После термообработки	-0,299	$2,54 \cdot 10^{-6}$

* Плотность тока, определенная по анодной поляризационной кривой для стали 13Х11Н2В2МФ-Ш при установленном по таблице стационарном потенциале $E_{ст}$.

Результаты эксперимента при контакте трех материалов показывают, что негативное влияние с точки зрения контактной коррозии оказывает припой ВПр4. Влияние припоя ВПр50 на контактную коррозию при пайке сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш практически отсутствует.

Исследование электрохимического поведения образцов из стали 13Х11Н2В2МФ-Ш

Электрохимическое исследование поведения нержавеющей сталей проводят при снятии полной АПК, как приведено в стандарте ASTM G5. Для этого необходимо проводить поляризацию образцов сталей, начиная с потенциалов, соответствующих их активному состоянию – в частности, активному состоянию хрома, так как именно от этого элемента зависит установление пассивного состояния нержавеющей сталей. Поскольку на поверхности таких сталей как при контакте с воздухом, так и в нейтральных средах сразу образуется защитная пассивная пленка, то для снятия полной АПК необходимо осуществить активацию поверхности. Согласно работе [17], самым простым способом для этой операции является катодная обработка, приводящая либо к восстановлению оксидной пленки с образованием металла (Me) по реакции $MeO_n + 2_nH^+ + 2_n\bar{e} \rightarrow Me + nH_2O$, либо к его частичному восстановлению с образованием оксида более низкой степени валентности MeO_m , согласно реакции $MeO_n + 2(n - m)H^+ + 2(n - m)\bar{e} \rightarrow MeO_m + (n - m)H_2O$, и его дальнейшему растворению. Условием активации при этом является наложение катодного потенциала на 0,5 В отрицательнее потенциала Фладе (E_F). Величину E_F для стали 13Х11Н2В2МФ-Ш можно принять с приближением как для бинарного сплава состава Fe–11 % (по массе) Cr, величина которого в нейтральных условиях рассчитана в работе [18] и составляет -0,375 В или -0,577 В по х.с.э. Вследствие этого перед снятием поляризационной кривой проводили катодную обработку при потенциале -1,2 В. Поскольку определение таких величин, как плотность тока начала пассивации, в данной работе не являлось целью, то продолжительность проведения катодной обработки устанавливали произвольно – в течение 5 мин.

При проведении катодной обработки стали 13Х11Н2В2МФ-Ш в 3 %-ном растворе NaCl и дальнейшем снятии АПК активационный пик, соответствующий активному растворению стали, не обнаружен (рис. 3, кривая 1). Поэтому использовали подкисленный

раствор хлорида натрия: 3 %-ный NaCl + 0,1 н. HCl (рис. 3, кривая 2). В этом растворе получен характерный для нержавеющей сталей вид АПК – активационный пик и последующее пассивное состояние. При этом в обоих растворах после области пассивации наблюдается резкое увеличение плотности тока – проявление питтинговой коррозии вследствие наличия в растворах хлорид-ионов.

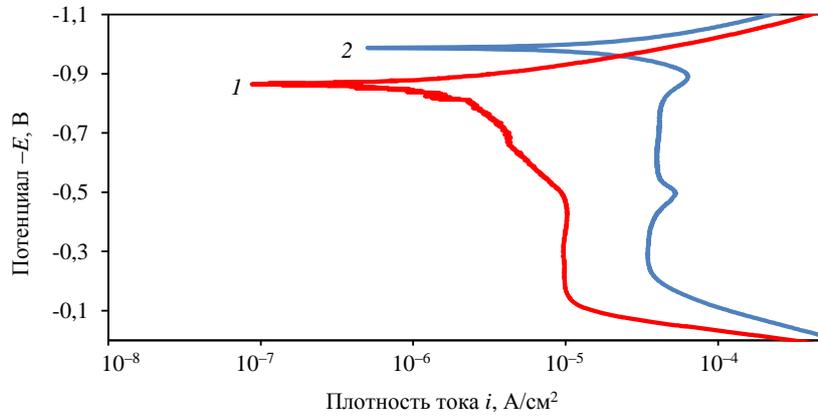


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые для стали 13X11H2B2MФ-Ш в 3 %-ном растворе NaCl (1) и в растворе 3 %-ный NaCl + 0,1 н. HCl (2) со скоростью развертки 0,16 мВ/с с предварительной катодной выдержкой при потенциале –1,2 В в течение 10 мин

Стационарный потенциал стали 13X11H2B2MФ-Ш, определенный в 3 %-ном растворе NaCl (табл. 2), лежит в пассивной области (рис. 3, кривая 2), что указывает на нахождение стали в пассивном состоянии. При этом известно, что сталь 13X11H2B2MФ-Ш подвержена коррозии в атмосферных условиях. Для изучения данного отличия проведено измерение потенциала стали 13X11H2B2MФ-Ш в течение 3 сут. Зависимость потенциала образца из стали 13X11H2B2MФ-Ш от продолжительности выдержки в 3 %-ном растворе NaCl представлена на рис. 4. Видно, что потенциал образца исследуемой стали после длительной выдержки лежит в пассивной области. Однако на поверхности образца обнаружены продукты коррозии железа – ржавчина.



Рис. 4. Зависимость потенциала образца из стали 13X11H2B2MФ-Ш от продолжительности выдержки в 3 %-ном растворе NaCl

С учетом данного факта можно предложить следующий механизм коррозии стали 13X11H2B2MФ-Ш в нейтральных средах. Согласно правилу Таммана [1], при содержании коррозионнотойкого компонента $>n/8$ мольных долей (где $n = 1, 2, 3, \dots$) происходит скачок коррозионной стойкости сплава. При этом следует отметить, что

данное правило ($n/8$) соблюдается не во всех системах. Объяснение повышения коррозионной стойкости сплава дано в работах [18, 19], где этот процесс связан с обогащением поверхности более коррозионностойким элементом вследствие его более низкого значения удельной поверхностной энергии. При этом сам процесс обогащения поверхности достигался путем увеличения диффузионной подвижности в поверхностном слое сплава благодаря увеличению в нем концентрации вакансий, которое в свою очередь обеспечивалось процессами селективного растворения согласно механизму Пикеринга–Вагнера [20]. Расчет по предложенному механизму показал, что в области концентрации хрома 13 % (по массе) наблюдается повышенная концентрация хрома в поверхностном слое [18], что способствует пассивации поверхности. Данный подход показывает, что и для стали 13X11H2B2MФ-Ш в поверхностном слое также будет наблюдаться повышенная концентрация хрома, которой, однако, не будет достаточно для полной пассивации поверхности стали в нейтральных средах.

В связи с этим можно заключить, что в нейтральных средах на поверхности стали 13X11H2B2MФ-Ш образуются участки поверхности, на которых сталь растворяется в активном состоянии. При этом вследствие большей площади пассивных участков потенциал поверхности стали остается в пассивной области. После селективного растворения железа на участках, находящихся в активном состоянии, происходит обогащение хромом поверхностного слоя, которое обеспечивает их дальнейшую пассивацию. Подобные процессы активации локальных участков поверхности и дальнейшей их пассивации происходят постоянно на всей поверхности стали 13X11H2B2MФ-Ш, что приводит к ее коррозии, но со значительно меньшей скоростью, чем в случае углеродистой стали, которая в нейтральных средах растворяется в активном состоянии по всей своей поверхности.

С учетом данного электрохимического поведения стали 13X11H2B2MФ-Ш опасность (с точки зрения коррозии) будут представлять щелевые эффекты. Поскольку в узких зазорах затруднен доступ кислорода к поверхности [21], то в них будет снижаться способность к пассивации нержавеющей сталей. Известно, что стали типа X13 и X17 разрушаются в щелях сильнее, чем на открытой поверхности. В работах [22, 23] показано, что значение потенциала для стали X13 в щели в растворе 0,5 н. NaCl с течением времени смещается в отрицательную сторону, что приводит к нарушению пассивного слоя.

Для стали 13X11H2B2MФ-Ш, чья способность к пассивации и так ограничена достаточно низким содержанием хрома (<13 % (по массе)), наличие зазора может привести к тому, что сталь будет растворяться в активном состоянии. В этом случае наличие контакта как с припоями, так со сталью 12X18H10T будет значительно ускорять процесс коррозии, как в случае контакта углеродистых сталей с нержавеющей. С учетом электрохимического поведения стали 13X11H2B2MФ-Ш можно также заключить, что для ее защиты от коррозии необходимо наносить катодное покрытие, которое будет смещать потенциал стали в область потенциалов более отрицательных, чем потенциал коррозии железа.

Заключения

Анализ экспериментальных данных по определению электрохимических характеристик контактной коррозии соединений из сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с припоями ВПр4 и ВПр50 в хлоридных нейтральных средах, а также исследование электрохимического поведения стали 13X11H2B2MФ-Ш позволили заключить следующее.

– Наиболее подверженной коррозии, в том числе и контактной, является сталь 13X11H2B2MФ-Ш.

– Припой ВПр4 способствует возникновению контактной коррозии стали 13X11H2B2MФ-Ш в отличие от припоя ВПр50, который не оказывает существенного влияния на контактную коррозию сталей.

– Влияние припоев ВПр4 и ВПр50 на контактную коррозию стали 12X18H10T практически отсутствует.

– Припой ВПр4 оказывает небольшое влияние на контактную коррозию стали 13X11H2B2MФ-Ш, поскольку при этом и так большая часть поверхности стали является катодом. Особенно это верно в случае атмосферной коррозии из-за небольшой толщины слоев влаги на поверхности стали, когда основное влияние на коррозию будут оказывать катодные участки, находящиеся вблизи активно растворяющихся мест поверхности стали 13X11H2B2MФ-Ш, т. е. в большинстве своем около катодных участков на поверхности самой стали. Небольшое влияние на контактную коррозию подтверждается экспериментально – достаточно низким значением плотности тока контактной пары «сталь 13X11H2B2MФ-Ш + припой ВПр4» – не более $1,5 \cdot 10^{-5}$ А/см².

– Наибольшее влияние на коррозию стали 13X11H2B2MФ-Ш в паяном соединении со сталью 12X18H10T, по-видимому, будут оказывать щелевые эффекты, в случае возникновения которых будет увеличиваться площадь анодных участков, что не только увеличит саму коррозию стали, но и дополнительно усилит негативное влияние контакта с припоем ВПр4.

– Опасность возникновения контактной коррозии стали 13X11H2B2MФ-Ш возрастает с увеличением агрессивности среды. Наиболее ярко выражена контактная коррозия стали с припоем ВПр4 в 3 %-ном растворе NaCl.

Для защиты от коррозии стали 13X11H2B2MФ-Ш в паяном соединении со сталью 12X18H10T необходимо применять следующие меры:

- при пайке применять припой ВПр50 взамен припоя ВПр4;
- наносить анодное покрытие, способное сместить потенциал стали 13X11H2B2MФ-Ш в катодную область.

Библиографический список

1. Agarwala V.S. Aircraft corrosion and aging: problems and controls // Proceedings of 15th ICC. Granada, 2002. P. 3–12.
2. Фейгенбаум Ю.М., Дубинский С.В. Влияние случайных эксплуатационных повреждений на прочность и ресурс конструкции воздушных судов // Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации. 2013. № 187. С. 83–91.
3. Садков В.В., Миркин И.И. Обеспечение коррозионной стойкости алюминиевых конструкций в самолетах «Ту» // Цветные металлы. 2006. № 11. С. 73–76.
4. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.
5. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1959. 592 с.
6. Каблов Е.Н., Лукин В.И., Оспенникова О.Г. Сварка и пайка в авиакосмической промышленности // Тр. Всерос. науч.-практ. конф. «Сварка и безопасность». Якутск: ИФТПС СО РАН, 2012. С. 21–30.
7. Лукин В.И., Рьльников В.С., Старова Л.Л., Иода Е.Н., Ковальчук В.Г., Голев Е.В. Сварка и пайка в авиационной промышленности // Авиационные материалы. 75 лет. Избранные труды: юбил. науч.-техн. сб. М.: ВИАМ, 2007. С. 132–141.
8. Рьльников В.С., Лукин В.И. Припой, применяемые для пайки материалов авиационного назначения // Труды ВИАМ. 2013. № 8. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.10.2020).

9. Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Красиков М.И. Исследование ремонтной технологии исправления дефектов паяных соединений топливных коллекторов // Труды ВИАМ. 2013. № 12. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.10.2020).
10. Оспенникова О.Г., Лукин В.И., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Галушка И.А., Шевченко О.В. Перспективные разработки в области высокотемпературной пайки жаропрочных сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 144–158. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-144-158.
11. Титов В.И. Определение бора в припоях на основе никеля ВПр24 и ВПр27 // Труды ВИАМ. 2017. № 9 (57). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-12-12.
12. Свиридов А.В., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Галушка И.А. Коррозионная стойкость паяных соединений топливных коллекторов ГТД, выполненных различными припоями // Труды ВИАМ. 2021. № 1 (95). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-23-33.
13. Евгенов А.Г., Галушка И.А., Шуртаков С.В., Игнатов В.А. Влияние металлургических факторов на фазовый состав и технологические характеристики припоев на никелевой основе с высоким содержанием кремния и бора // Труды ВИАМ. 2019. № 2 (74). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-3-16.
14. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
15. Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 19–36.
16. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: учебник для высших технических учебных заведений. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.
17. Феттер К. Электрoхимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
18. Сафонов И.А. Разработка термодинамической модели и исследования формирования пассивной пленки на сплавах Fe–Cr и Ni–Cr применительно к нержавеющей стали в воде высоких параметров: автореф. ... дис. канд. хим. наук. М., 2011. 13 с.
19. Кутырев А.Е., Андреев Ю.Я. Термодинамический расчет критических потенциалов селективного растворения сплавов в системах Ag–Au и Cu–Au // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 2. С. 152–159.
20. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1969. 448 с.
21. Розенфельд И.Л., Маршаков И.К. Механизм коррозионных процессов, протекающих в условиях ограниченного доступа электролита // Успехи химии. 1964. Т. 33. № 4. С. 500–515.
22. Белоус В.Я., Гурвич Л.Я., Ерофеева В.Л., Лащевский В.Б. и др. Щелевая коррозия нержавеющей стали в атмосфере // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 2. С. 184–190.
23. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.