

Ю. Г. Квасницкая

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ*

Проведены высокотемпературные коррозионные испытания жаропрочного сплава на никелевой основе, предназначенного для литья лопаток газотурбинных двигателей. Результаты исследований показали, что при повышенных прочностных характеристиках разработанный сплав имеет стойкость к высокотемпературной солевой коррозии на уровне, требуемом регламентными документами. Такой комплекс свойств повышает эффективность производства рассматриваемых деталей при использовании разработанного сплава.

Ключевые слова: жаропрочный сплав, высокотемпературная солевая коррозия, лопатка газотурбинного двигателя.

Проведено високотемпературні корозійні випробування жароміцного сплаву на нікелевій основі, який використовується для лиття лопаток газотурбінних двигунів, в сольовому розчині. Результати випробувань показали, що при підвищених міцнісних характеристиках розроблений сплав має стійкість до високотемпературної сольової корозії на рівні, який вимагають регламентні документи. Такий комплекс властивостей підвищує ефективність виробництва деталей, що розглядаються, при використанні розробленого сплаву.

Ключові слова: жароміцний сплав, високотемпературна сольова корозія, лопатка газотурбінного двигуна.

High-temperature corrosion tests in saline solution of superalloy which are based on nickel, were conducted. It is used for casting of gas turbine engine blades. The results of these tests have shown that at elevated strength characteristics of the developed heat-resistant alloys has a resistance to high-temperature salt corrosion at the level required by regulatory documents. This combination of properties increases the efficiency of production of parts under consideration using developed superalloys.

Keywords: heat-resistant superalloy, high-temperature saline corrosion, blade of gas turbine engine.

В связи с интенсивным развитием производства газотурбинных двигателей в Украине перспективным является создание новых материалов, которые используются для изготовления лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) и способны работать при высоких температурах. Кроме того, сплавы такого типа должны иметь повышенную коррозионную стойкость в высокотемпературных солевых средах. В связи с этим, целью работы было исследование взаимодействия материалов лопаток с различными агрессивными средами.

Известно, что высокотемпературную коррозию можно рассматривать с точки зрения характера воздействия осаждаемых солей. Последние, в зависимости от температурных условий работы газотурбинных двигателей и применяемых топлив, могут находиться в твёрдом и жидком состояниях. Опытные данные, полученные при исследовании лопаток после различной длительности испытаний, при которых наблюдалось осаждение солей, показывают, что процесс высокотемпературной коррозии протекает со скоростями, близкими или несколько превышающими скорость обычного окисления [1, 2].

* Исследования проводились при участии сотрудников ГП НПК «Зоря-Машпроект»

Новые литые материалы

За последние десятилетия в странах СНГ и в Украине разработан целый ряд сплавов для деталей газотурбинных установок (ГТУ), таких как ЗМИ-ЗУ, ЦНК-21(РК), ЦНК-7, ЖКС-ЦНК, ЦНК-8(МК) и т. п. [2]. Эти сплавы, главным образом, предназначены для лопаток стационарных энергетических ГТУ, в которых температура газа на входе в турбину составляет 750...950 °С, что значительно ниже, чем в авиационных ГТД, а ресурс должен быть выше 20...50 тыс. ч в условиях коррозионно-активных сред, то есть солевой и газовой коррозии. В этих композициях хром увеличен до 12-16 % при соотношении $[Ti]/[Al] = 0,7-1,0$ и сумме $(W + Mo + Ta) = 6,5-11,0$ %, кислород не более 8-10 ppm, серы – до 6-7 ppm. Лопатки из этих сплавов получают во всех трёх структурных вариантах: монокристаллическом, равноосном и направленной кристаллизации. Однако вышеперечисленные сплавы, в основном, предназначены для работы в условиях использования чистых видов топлива и не соответствуют требованиям стойкости к солевой коррозии.

Перспективным для данного класса сплавов является введение в них таких тугоплавких элементов как рений и тантал, которые способствуют, согласно анализу литературы [1, 2], не только повышению температуры плавления сплавов и, как следствие, возрастанию прочностных свойств, но, замедляя диффузионные процессы в матрице, тормозят коррозионные разрушения.

Исходя из этого, при участии Физико-технологического института металлов и сплавов НАН Украины (ФТИМС НАН Украины) целью проводимых в настоящее время работ по оптимизации легирующих комплексов жаропрочных сплавов являлось повысить их стойкость к высокотемпературной солевой коррозии. Испытания на высокотемпературную солевую коррозию разработанного сплава, далее именуемый модельный (химический состав представлен в табл. 1, образцы 1, 2), проводились сравневая его с используемыми в настоящее время сплавов марки СМ88У (образцы 4, 5), ЖС32 (образец 10) и СДП-ЗА (образцы 7, 8) [3-5]. Причём последний используют в качестве защитного покрытия для лопаток ГТД.

Для изучения коррозионных свойств использовали литые образцы, которые не подвергали механической и термической обработке.

Образцы сплавов СМ88У, СДП-ЗА и модельный сплав имели форму цилиндров диаметром 8 мм. Размеры образцов определяли с помощью микрометра МК 50-1 с точностью до ± 5 мкм. Образец сплава ЖС32 был вырезан из стандартной детали и имел форму пластины.

Таблица 1. Современные жаропрочные сплавы для литых деталей ГТД

Сплав	Химический элемент, %мас.								
	Ni	C	Cr	Co	W	Mo	Ti	Al	Nb
Модельный сплав	Основной	0,06	13,2	7,69	6,39	1,25	2,62	3,33	0,31
СМ88У	Основной	0,06	15,9	11,0	5,3	1,9	4,6	3,05	0,2
СДПЗ-А			22-24	Осн.				11-13	
ЖС32	Основной	0,15	5,0	9,3	2-10	0,5-5,0	-	4,5-8,0	1,5-5,0

Продолжение табл. 1

Сплав	Химический элемент, %мас.									
	Si	Re	Ta	B	Y	Zr	Mn	P	S	Fe
Модельный сплав	0,03	3,52	2,75	0,015		0,003	0,001	0,012	0,006	0,06
СМ88У	0,03	-	-	0,08	0,03	0,05	0,001	0,012	0,006	0,5
СДПЗ-А					0,2-0,5					
ЖС32		4,0	4,0	0,01-0,30		-				

Внешний вид и микроструктура сплавов, которые подвергались коррозионному воздействию, представлены на рис. 1, 2.

Структура образцов сплавов СМ88У, модельного сплава, СДП-3А – поликристаллическая, а ЖС32 – монокристаллическая.

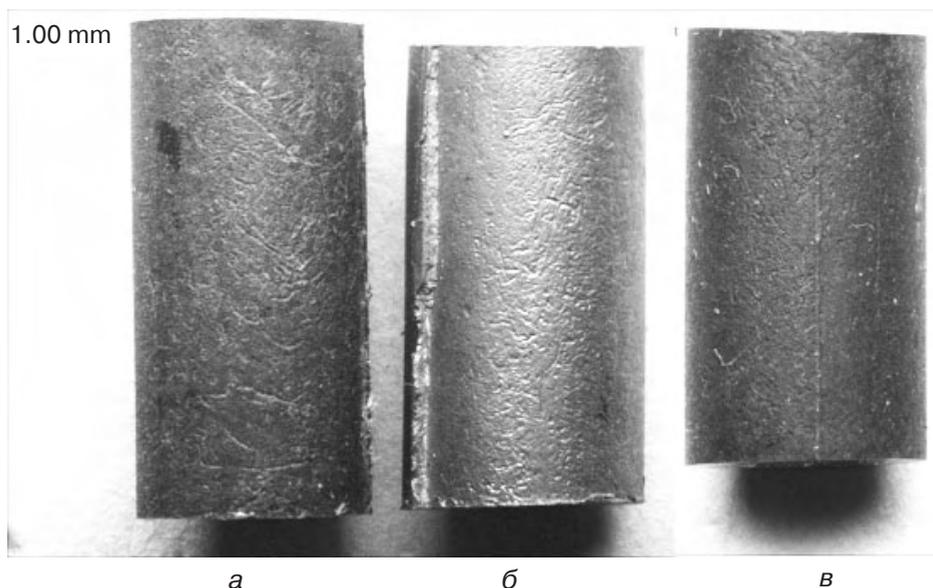


Рис. 1. Внешний вид образцов в исходном состоянии: а – образец сплава СМ88У; б – образец модельного сплава; в – образец сплава СДП-3А; $\times 4,7$

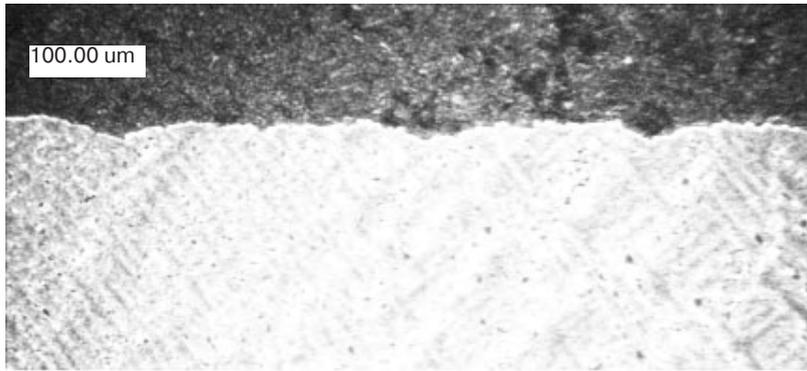
Исследуемые материалы обезжиривали путём трёхкратного промывания в этиловом спирте или ацетоне. После этого их сушили на воздухе в течение 20 мин. Затем взвешивали на аналитических весах ВЛР-200 с точностью $\pm 0,0002$ г. В просушенные корундовые тигли помещали вертикально металлические образцы и засыпали доверху «на конус» смесью солей 25 % NaCl + 75 % Na₂SO₄. Количество данной смеси (Q) рассчитывали по формуле [6], г:

$$Q = h \cdot \rho (S_T - S_0), \quad (1)$$

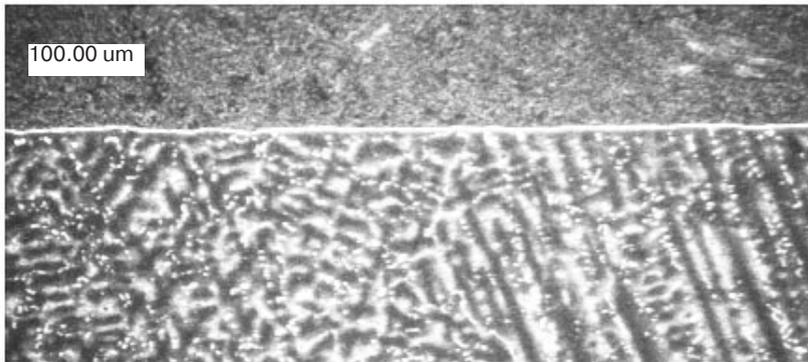
где h – высота расплава соли, см; ρ – плотность соли, г/см³ (для данной смеси $\rho = 2,5$ г/см³); S_T – площадь внутреннего сечения тигля, см²; S_0 – общая площадь поверхности образца, см².

Тигли с образцами помещали в металлический контейнер с крышкой, который изготовлен из жаростойкого сплава типа ХН60ВТ (ЭИ 868).

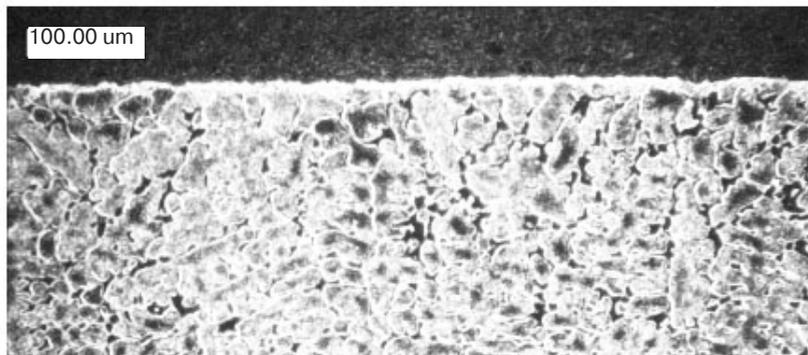
Испытания проводили при температуре 900 °С в расплаве солей в течение 30 ч в печи сопротивления типа СНОЛ-2,5.1,6.1/9. После этого образцы извлекали из расплава солей с помощью пинцета и многократно промывали под проточной водой, а затем кипятили в термостойких стаканах для отделения окислы и соли с их поверхности. Полное удаление окислы с образцов проводили в расплаве солей: 70 % NaOH, 25% NaNO₃, 5 % NaCl при температуре 450 °С, в течение 1,5 ч. После этого вынимали из тиглей, охлаждали и промывали раствором кальцинированной соды (Na₂CO₃). Окончательное снятие оксидной плёнки с поверхности образцов проходило в растворе следующего состава: 20 % H₂SO₄; 1,5 % HNO₃; 2,5 % NaCl, остальное – дистиллированная вода. После этого образцы сушили, обезжиривали и взвешивали. Стойкость сплавов к высокотемпературной солевой коррозии (ВСК) определяли на основании потери массы и данных металлографических исследований (глубина распространения коррозии в металл).



SM88Y



Модельный сплав



СДП-3А

Рис. 2. Микроструктура сплавов различного состава до испытаний, $\times 90$

Внешний вид образцов после коррозионных испытаний представлен на рис. 3. Для расчёта скорости коррозии использовали известную формулу [7]:

$$V_q = \Delta m / S \cdot \tau, \quad (2)$$

где V_q – средняя скорость коррозии, мг/см²·ч; $\Delta m = m_0 - m_k$; m_0 – начальная масса образца, мг; m_k – масса образца после испытаний, мг; S – общая площадь поверхности образца, см²; τ – время выдержки, ч.

Габаритное утонение металла, то есть глубину внешней коррозии, определяли полуразностью начального и конечного диаметров образца:

Таблица 2. Результаты испытаний на высокотемпературную солевую коррозию

Сплав	Номер образца	Удельная потеря массы за 30 часов, q , мг/см ²	Скорость коррозии, V_c , мг/см ² . час	Глубина внешней коррозии $(d_0 - d_k) / t^2$, мкм	Глубина внутренней коррозии, h , мкм		Σ глубина коррозии, h_k , мкм
					фронтально	по границам зёрен	
СМ88У	1	35,2551	1,175	50	120-150	180	200
	2	28,8532	0,962	240	100-120	250	360
Модельный сплав	4	32,8852	0,896	260	50-100	150	360
	5	28,8810	0,963	50	50-100	250	150
СДП-3А	7	5,3164	0,177	300	200-400	-	700
	8	12,0701	0,402	270	50-300	-	570
ЖС32	10	756,1563	25,205	не определено	20-50	-	не определено

$$(d_0 - d_k)/2, \quad (3)$$

где d_0 – начальный диаметр образца; d_k – диаметр образца после испытаний.

Глубину внутренней коррозии по границам зерна h , мкм, определяли металлографическим путём, усредняя результаты измерений по 30 полям зрения (табл. 2).

Образцы серийного СМ88У и модельного сплавов показали высокую стойкость к солевой коррозии по сравнению со сплавом ЖС32. На их поверхности образовалась плотная корка, состоящая из оксидов (рис. 3), а на поверхности ЖС 32 – рыхлая плёнка, что и в итоге привело к очень значительной потере массы.

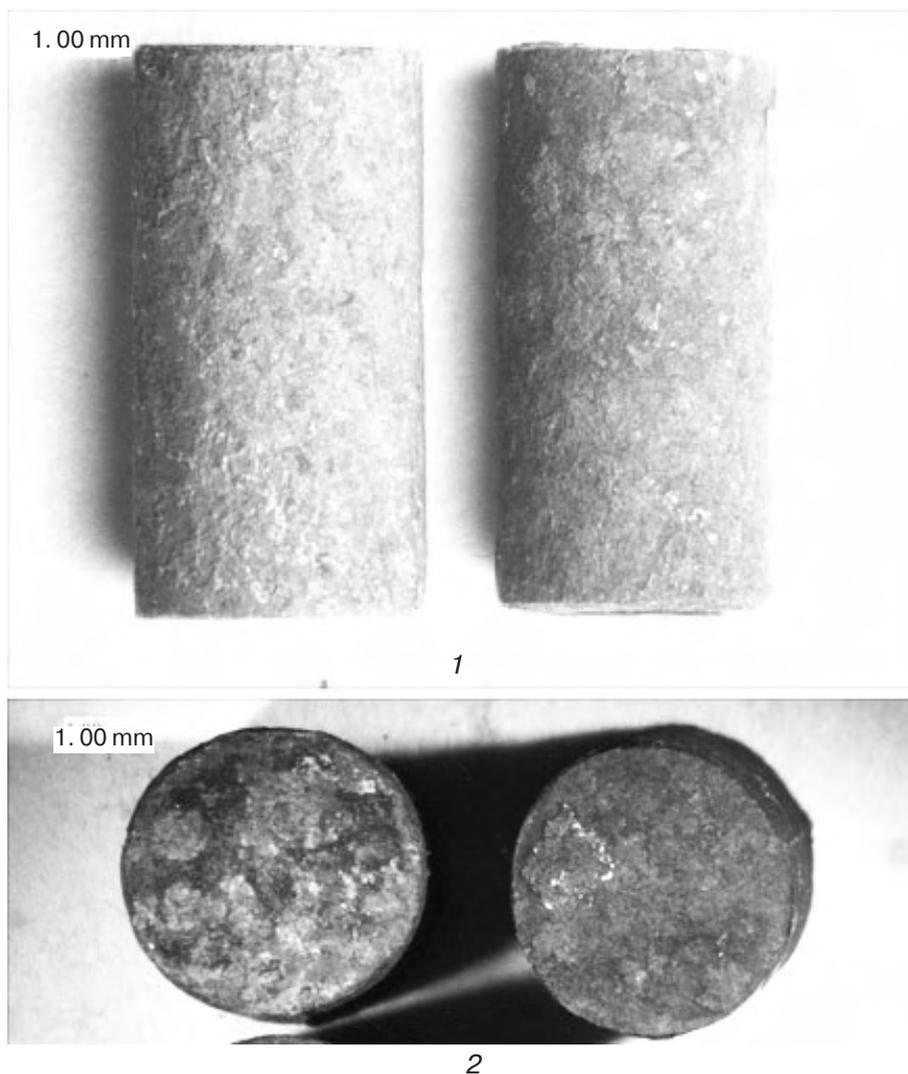
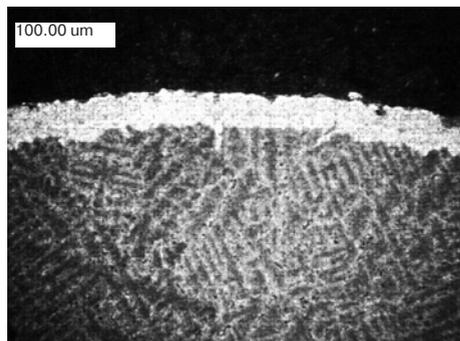
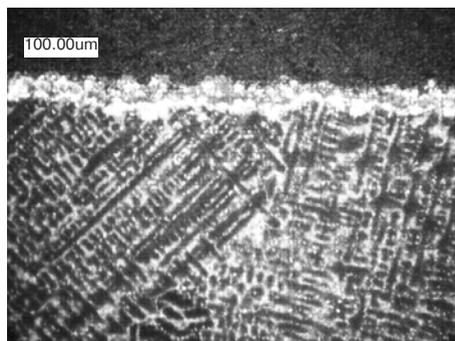


Рис. 3. Внешний вид образцов после коррозионных испытаний: 1 – образец № 1 (сплав СМ88У); 2 – образец № 4 (модельный сплав); $\times 6,7$

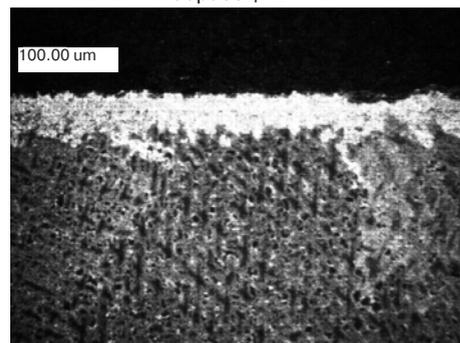
Глубину коррозионных повреждений поверхности исследуемых образцов изучали с помощью оптического микроскопа Neofot-3М. Зоны внутренних коррозионных повреждений представлены на рис. 4. Структура поверхностного слоя образцов модельного сплава аналогична сплаву СМ88У. Кроме глубины фронтальной коррозии была проведена оценка проникновения коррозии вдоль границ зёрен. Сплав СМ88У и модельный сплав показали соизмеримые результаты. Коррозионное повреждение



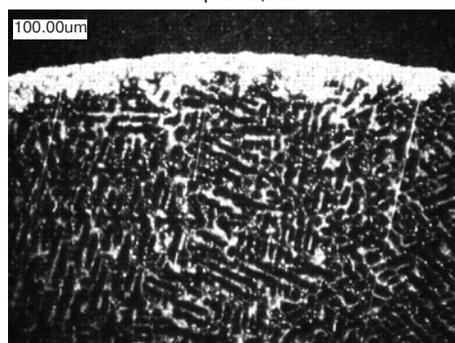
образец № 1



Образец № 4



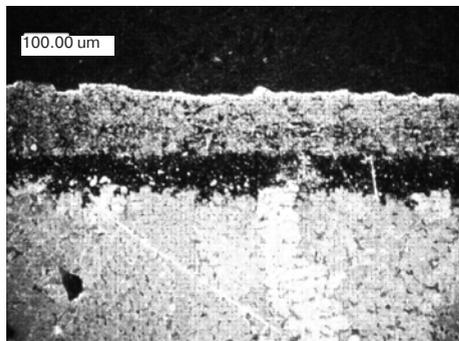
образец № 2



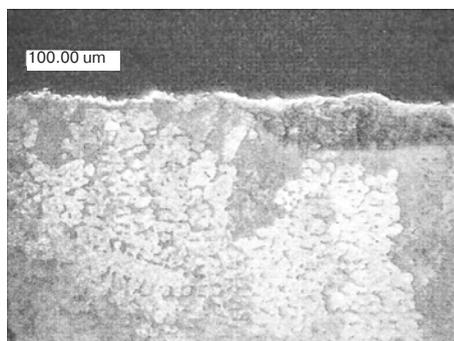
Образец № 5

Рис. 4, а. Коррозионное повреждение поверхности образцов сплава СМ88У после коррозионных испытаний, $\times 90$

Рис. 4, б. Коррозионное повреждение поверхности образцов модельного сплава после коррозионных испытаний, $\times 90$



образец № 7



образец № 8

Рис. 4, в. Коррозионное повреждение поверхности образцов сплава СДП-3А после коррозионных испытаний, $\times 90$

вдоль границ зёрен составляет 0,15-0,25 мм, в среднем, для обоих сплавов. При исследовании окалины сплавов обнаружили, что в ней, наряду с защитными оксидами NiO и Cr₂O₃, присутствует также более тугоплавкий оксид Ta₂O₅.

Выводы

Анализ результатов испытаний показал, что ввод тантала и рения в количестве 1 %мас. и более, снижает как убыль веса, так и глубину зоны фронтальной коррозии, которая достигает минимума при легировании материала 3,5-5,0 %мас. этими элементами.



Список литературы

1. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / Под ред. Ч.Т. Симса., Н.С. Столофа., У. К. Хагеля.: – М.: Металлургия, 1995. – Т.1. – 384 с.
2. Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей. – М.: МИСИС, 2001. – 632 с.
3. Технические условия на поставку шихтовых заготовок из сплава SM88Y. Спецификация Z88YF1-S1. – ГП НПКГ «Зоря-Машпроект», 2010.
4. Самедов А. С., Усубалиев Т. Б. Комплексная методика выбора состава защитных покрытий для лопаток газовых турбин / А. С. Самедов, Т. Б. Усубалиев // Двигатели и энергоустановки аэрокосмических летательных аппаратов. – 2008. – № 2. – С. 73-77.
5. ОСТ 1.90.126-85 (ЖС32). Или Исследование структурных превращений жаропрочных никелевых сплавов в условиях ползучести / С. В. Гайдук, О. В. Гнатенко, А. Г. Андриенко, В. В. Наумик/ Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні, 2012, №2, С. 37-40.
6. Система качества. И ЖАКИ 105.506-2000. Сплавы жаростойкие и покрытия. Метод испытаний на высокотемпературную солевую коррозию. – Николаев: ГП НПКГ «Зоря-Машпроект» – 2000. – 17с.
7. Гишваров А. С. Методы испытаний лопаток турбин на высокотемпературную газовую коррозию / А. С. Гишваров, М. Н. Давыдов // Вестник УГАТУ. – 2015. – Т19. – №1(67). – С. 45-54.



References

1. Sims Ch. T., Stoloff N. S., Hagel U. K. (1995). Supersplavy II: Zharoprochnye materialy dlia aerokosmicheskikh i production powerplant. [*Superalloys II: Heat-resistant materials for the aerospace and industrial power plants*]. Moscow: Metallurgiiia, vol. 1, 384 p. [in Russian].
2. Kablov E. N. (2001). Lityie lopatki gazoturbinnnyh dvigatelei. [*Molded blades of the gas-turbine engine*]. Moscow: MISIS, 632 p. [in Russian].
3. Tehnicheskie usloviia na postavku shihtovyh zagotovok iz splava SM88Y. (2010). [*Technical conditions for the supply of the raw billets of alloy SM88Y*]. Specifikaciia Z88YF1-S1. State Enterprise "Zorya-Mashproekt". [in Russian].
4. Samedov A. S. & Usubaliev T. B. (2008). Kompleksnaia metodika vybora sostava zashhitnyh pokrytii dlia lopatok gazovyh turbin. [*Complex technique of selecting the composition of protective coatings for gas-turbine blades*]. Dvigateli i energoustanovki aerokosmicheskikh letatel'nyh apparatov. Engines and power installations of space flying mashines. [in Russian].
5. Haiduk S. V., Gnatenko O. V., Andrienko A. G., Naumik V. V. (2012). OST 1.90.126-85 (ZHS32). Ili Issledovanie strukturnykh prevrashhenii zharoprochnykh nikelovykh splavov v usloviiah polzuchesti. [*Or study the structural transformations of heat-resistant nickel alloys in creep conditions*]. Novi materialy i tehnologii v metallurgii ta mashynobuduванні. *New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering*, № 2, pp. 37-40. [in Ukrainian].
6. Sistema kachestva. I ZhAKI 105.506-2000. Splavy zharostoikiie i pokrytiia. Metod ispytaniia na vysokotemperaturnuiu solevuiu korroziiu. [*Heat-resistant alloys and coatings. Test method for high-temperature salt corrosion*]. (2000). Nikolaev: State Enterprise "Zorya-Mashproekt". [in Russian].
7. Gishvarov A. S., Davydov M. N. (2015). Metody ispytaniia lopatok turbin na vysokotermeraturnuiu gazovuiu korroziiu. [*Methods of testing turbine blades for high temperature gas corrosion*]. Vestnik UGATU, № 1 (67), pp. 45-54. [in Russian].

Поступила 15.03.2016