

## Повышение стойкости к высокотемпературной коррозии жаропрочных сплавов как резерв возрастания ресурсных возможностей газотурбинных двигателей

*В работе представлены данные по анализу коррозионных испытаний на газодинамическом стенде образцов разработанного жаропрочного сплава типа ХН57КВЮТМБРЛ для рабочих лопаток ГТД. Показано, что введение тантала и рения способствует повышению стойкости к высокотемпературной коррозии. Вероятно, ввод активного карбидообразующего тантала, приводит к тому, что большая часть хрома не расходуется на карбиды  $M_{23}C_6$ , а остаётся в матрице вместе с рением, повышая коррозионную стойкость материала.*

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

**В**ведение. Одной из актуальнейших задач современного энерго-, машиностроения является повышение рабочих характеристик газотурбинных установок (ГТУ) различного назначения: стационарных энергетических, газоперекачивающих, а также транспортных для авиации и судостроения. Но как показал анализ литературы, основные материаловедческие задачи были сосредоточены на разработке сплавов для авиационных двигателей, работающих на «чистых» видах топлива. Транспортные и энергетические двигатели, детали которых работают на тяжёлых видах топлива, в том числе с примесью солей морской воды, и подвергаются высокотемпературной коррозии (ВТК), нуждаются в усовершенствовании используемых в настоящее время марок сплавов для лопаток ГТУ.

Следует отметить, что с повышением рабочей температуры металла свыше 900-950 °С, проблема ВТК деталей газотурбинных двигателей рассматриваемого назначения становится ещё более актуальной.

Таким образом, оптимизация существующих легирующих комплексов жаропрочных сплавов сводится к исследованию возможности повышения их стойкости к ВТК за счёт легирования элементами, способствующими как возрастанию прочностных характеристик, так и замедлению коррозионных разрушений в процессе эксплуатации. Задачей настоящей работы является как анализ механизмов протекания ВТК жаропрочных сплавов на основе никеля, так и усовершенствование легирующего комплекса за счёт введения новых перспективных элементов.

**Состояние вопроса.** Известно, что в последние годы материаловеды активно используют для легирования жаропрочных сплавов такие перспективные с точки зрения повышения прочностных характеристик и стойкости к ВТК элементы, как рений, тантал, рутений [1-3]. Это позволяет уменьшить в определённой степени содержание хрома, исключая тем самым образование охрупчивающих карбидных фаз в процессе наработки деталей, не снижая стойкости к коррозионно-эрозийным повреждениям. Недостаток

в литературе сведений о влиянии тантала и рения в высокохромистых сплавах на их фазово-структурную стабильность, в том числе связанную с ликвационными явлениями, на формирование структуры в процессе кристаллизации, а также и на основные эксплуатационные (прочностные и коррозионные) характеристики как при равноосной кристаллизации так и при направленной (НК), вызывает необходимость проведения систематических исследований с целью совершенствования существующих марок сплавов.

В судовых газотурбинных двигателях ВТК связано в основном с повышенным содержанием серы в дизельном и турбинном топливе и попаданием солей морской воды. Так, дизельное топливо может содержать от 0,2-0,4 до 1 % мас. S (здесь и далее по тексту). В турбинном топливе содержание серы может достигать 2 %. Количество натрия в этих видах топлива может составлять от  $10^{-9}$  до  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  %. Кроме того, следует учитывать, что в судовых газотурбинных двигателях в процессе их работы на лопатки постоянно поступает сульфат натрия, образующийся вследствие реакции солей морской воды с компонентами топлива. Как показано в литературе [4], содержание сульфата натрия в осадках на лопатках находится в пределах 20-100 г/м<sup>2</sup>, причём при наличии в топливе 0,5-1,0 % серы и выше, он может вызвать значительные коррозионные повреждения.

В работах [4, 5], посвящённых механизму протекания ВТК, отмечается, что особо важными факторами является состав солей морской воды и тип образующихся соединений, характеризующихся различной температурой плавления, адгезией к деталям двигателей, что в итоге и является ответственным за интенсивность коррозии. Так, анализ отложений из воздушного фильтра компрессора, исследованных в работе [6], показал, что в них обнаружено: натрий (36,9 % в пересчёте на  $Na_2O$ ), сера (45,1 % в пересчёте на  $SO_3$ ) и хлорид (4,1 % в пересчёте на NaCl).

Минимальное значение парциального давления серы, как показано авторами [6], необходимое для образования сульфидов на поверхности раздела

металл-окалина, может составлять от  $7,25 \cdot 10^{-8}$  до  $1,8 \cdot 10^{-11}$  МПа при температуре 1000 °С. Для образования сульфидов внутри окалина путём молекулярной диффузии из газовой фазы необходимо парциальное давление двуокиси серы  $7,76 \cdot 10^{-7}$  и  $5,83 \cdot 10^{-5}$  МПа соответственно. В этой же работе экспериментально наблюдали формирование сульфидов у поверхности металла как путём активированной, так и молекулярной диффузии серы. Также установили интенсивное проникновение сульфида по границам зёрен никеля в связи с образованием эвтектики никель-сульфид никеля.

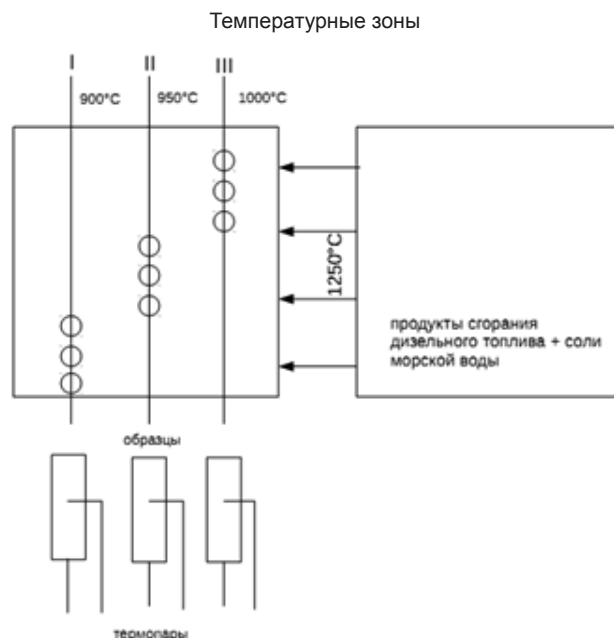
**Методика испытаний.** Надёжность лопаток турбин в условиях их работы в высокотемпературной газовой среде оценивается экспериментально проведением испытаний на различных стендах и установках.

В настоящее время существует несколько методов испытаний лопаток турбин на высокотемпературную газовую коррозию: в системе двигателя; автономные на стендах; в тиглях в расплавах солей; в расплавах солей с электрохимическим воздействием; с предварительным нанесением на их поверхность коррозионной обмазки [7]. Все перечисленные методы исследований, за исключением первого метода, относятся к виду ускоренных испытаний.

В представленной работе испытания проводились на газодинамическом стенде. Различные модификации стендов и вспомогательных систем позволяют наиболее точно моделировать температурные условия работы лопаток, в том числе установившиеся и неуставившиеся тепловые режимы их работы в высокотемпературном газовом потоке.

Для коррозионных исследований использовался стенд 9У343, который предназначен для проведения испытаний опытных деталей ГТД. При исследовании свойств материалов и покрытий на модельных образцах, выставляемых на выходе жаровой трубы, имитируются условия химического и теплового воздействия потока продуктов сгорания дизельного топлива с добавлением смеси солей NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В данном случае раствор содержал 3 % смеси солей (25 % NaCl + 75 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и 97 % питьевой воды, длительность испытаний составляла 50 часов, с контрольной ревизией образцов через каждые 10 часов при расходе солевого раствора – 0,5 кг/ч.

Максимальная температура газового потока составляла 1250 °С. Температура на испытываемых образцах измерялась термопарами и составляла 900, 950 и 1000 °С (рис. 1). Система подачи жидкого топлива (дизельное топливо ДСТУ3868) обеспечивает подогрев, фильтрацию и подачу его к форсункам с давлением 60 кгс/см<sup>2</sup> по двум независимым каналам с суммарным расходом до 1000 кг/ч.



**Рис. 1.** Схема стенда 9У343 для исследования стойкости к ВТК в высокотемпературном газо-солевом потоке

В качестве опытных образцов были взяты: модельный сплав (образцы 3, 6, 9) а также образцы марочного состава, используемого в настоящее время для серийного производства рассматриваемого типа деталей – сплав СМ88У (образцы 1, 4, 7) и сплав для покрытий СДП-3А (образцы 2, 5, 8), Со – основа, Сг – 22...24, Al – 11..13, Y – 0,2-0,5 %. Химический состав сплавов представлен в таблице.

Для образцов сплавов СМ88У, СДП-3А и модельного выплавлялись цилиндрические заготовки из первичной шихты на литейном агрегате УППФ-2 по разработанной для сплавов этого класса технологической карте (давление в печи – 1,2-2,5 Па, температура заливки металла в формы – 1560-1580 °С, температура формы – 950 °С), после чего подвергали стандартному режиму термообработки (1170±10 °С, 4 ч., охлаждение на воздухе; 1050±10 °С, 2-3 ч., охлаждение на воздухе, 850±10 °С, 16 ч., охлаждение на воздухе).

Стойкость сплавов к ВТК оценивали на основании сравнительных металлографических исследований внешних и внутренних коррозионных повреждений образцов после приготовления поперечных шлифов по стандартной технологии.

**Обсуждение результатов и выводы.** При проведении промежуточных осмотров образцов было обнаружено, что степень внешнего повреждения возрастает в области максимальной температуры (1000 °С, 3-я температурная зона на стенде). После

#### Состав жаропрочных сплавов, испытанных на газодинамическом стенде

Сплав	Ni	C	Cr	Co	W	Mo	Ti	Al	Nb	Si	Re	Ta	B
	%мас.												
Модельный сплав	основа	0,06	13,2	7,69	6,39	1,25	2,62	3,33	0,31	0,03	3,52	2,75	0,015
СМ88У			15,9	11,0	5,3	1,9	4,6	3,05	0,2		–	–	0,08

30 часов на поверхности образцов была зафиксирована значительная толщина корки солей. После 50 часов испытаний, вероятно, вследствие отслаивания окалина с образцов вместе с коркой солей, было обнаружено интенсивное почернение поверхности. При этом наименее повреждёнными оказались, как и следовало ожидать, образцы сплава для покрытий СДП-3А. Степень внешних коррозионных повреждений модельного и серийного сплавов можно было считать соизмеримой.

Согласно методике испытаний, количественную оценку коррозионного повреждения образцов проводили следующим образом. Оставшуюся соль и окалину с образцов удаляли кипячением в воде. Остатки окалина стравливали в расплавленной эвтектике NaOH и CaOH при 320 °С и выдержке 2...3 часа. На металлографических шлифах определяли средний диаметр  $d_k$  сечения «чистого» металла без внешних оксидов и слоя внутренней коррозии (пример измерения сечения показан на рис. 3). Глубину коррозии  $h_k$  определяли согласно формуле:

$$h_k = (d_0 - d_k) / 2,$$

где  $d_0$  – исходный диаметр образцов до коррозии (в данном случае составлял  $d_0 = 7,76$  мм).

Полученные результаты представлены на рис. 2.

Макро- и микроструктуру поверхностных слоёв прокорродированных образцов изучали с целью сравнительного анализа особенностей протекания коррозии серийного и модельного сплава. Как видно, коррозия серийного сплава СМ88У протекает в основном фронтально (равномерная коррозия) (рис. 3, а). Модельный сплав характеризуется более узкой зоной фронтального повреждения, но отдельные границы зёрен у поверхности оказываются более уязвимы к коррозии. (рис. 3, б).

Известно, что данные сплавы представляют со-

бой в фазово-структурном отношении дисперсионно-твердеющую систему на основе никель-хром-кобальтового аустенита ( $\gamma$ -фаза) с выделениями интерметаллида на основе  $Ni_3(Al,Ti)$  ( $\gamma'$ -фаза) и карбидов различного типа. Такие элементы как хром, молибден, вольфрам, ниобий, рений, тантал являются как упрочнителями твёрдого раствора, так и активными карбидообразующими [1, 2]. Следует отметить что наибольшей растворимостью в  $\gamma$ -фазе и наименьшей в  $\gamma'$ -фазе, обладает рений, имеющий коэффициент распределения легирующих элементов между  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фазами  $K/K_c = 0,1$  [2].

Отметим, что при введении в сплавы рения и тантала, содержание хрома может быть снижено, поскольку эти элементы повышают сопротивление ВТК. Так, преимущественное образование карбидов МС-типа на основе тантала при вводе такого активного карбидообразующего приводит к тому, что большая часть хрома не расходуется на карбиды  $M_{23}C_6$ , а остаётся в матрице, повышая коррозионную стойкость материала за счёт образования защитного оксида  $Cr_2O_3$ . Именно этим и объясняется сужение фронтальной зоны коррозионного повреждения модельного сплава (рис. 3, а, б).

Кроме того, при исследовании окалина образцов модельного сплава после стендовых испытаний методом рентгеноструктурного анализа обнаружили, что в ней, наряду с защитными оксидами NiO и  $Cr_2O_3$ , присутствует также оксид  $Ta_2O_3$ . Следует заметить, что оксид  $Ta_2O_3$  [8], в отличие от оксидов Mo, W и Nb, которые реагируют с  $Na_2SO_4$ , способствуя растворению NiO, не взаимодействует с сульфатом Na и этим содействует образованию защитной окарины и снижению скорости высокотемпературной коррозии.

При более высоком же содержании тантала (более 5 %мас.) стойкость к рассматриваемому виду коррозии ухудшается. Это, вероятно, связано с тем, что эвтектические карбиды  $M_{23}C_6$  и  $M_7C_3$  укрупняются

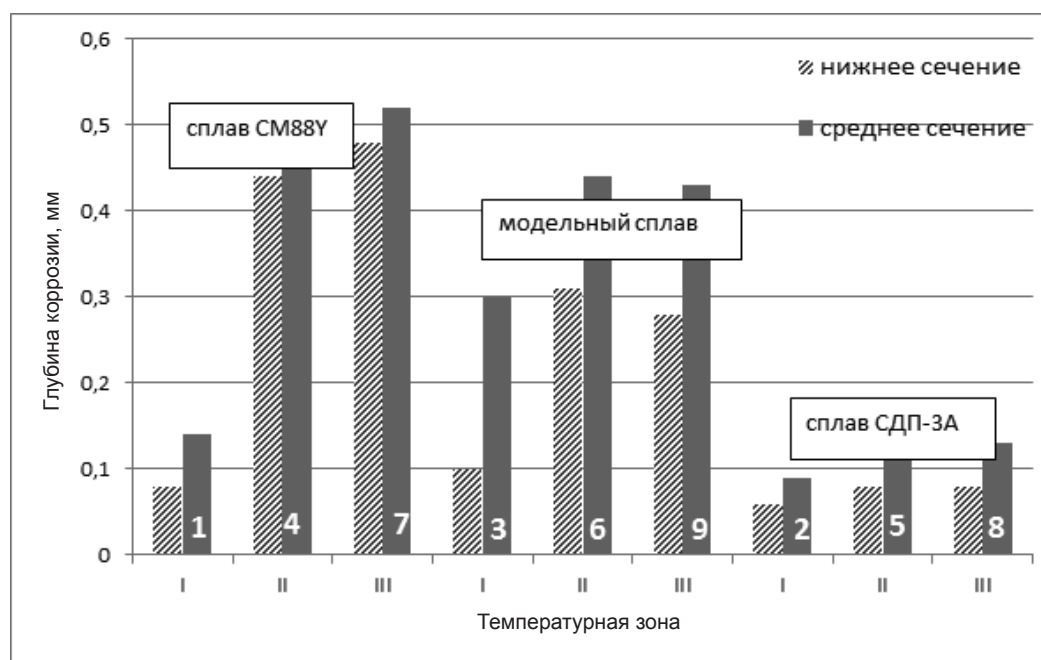
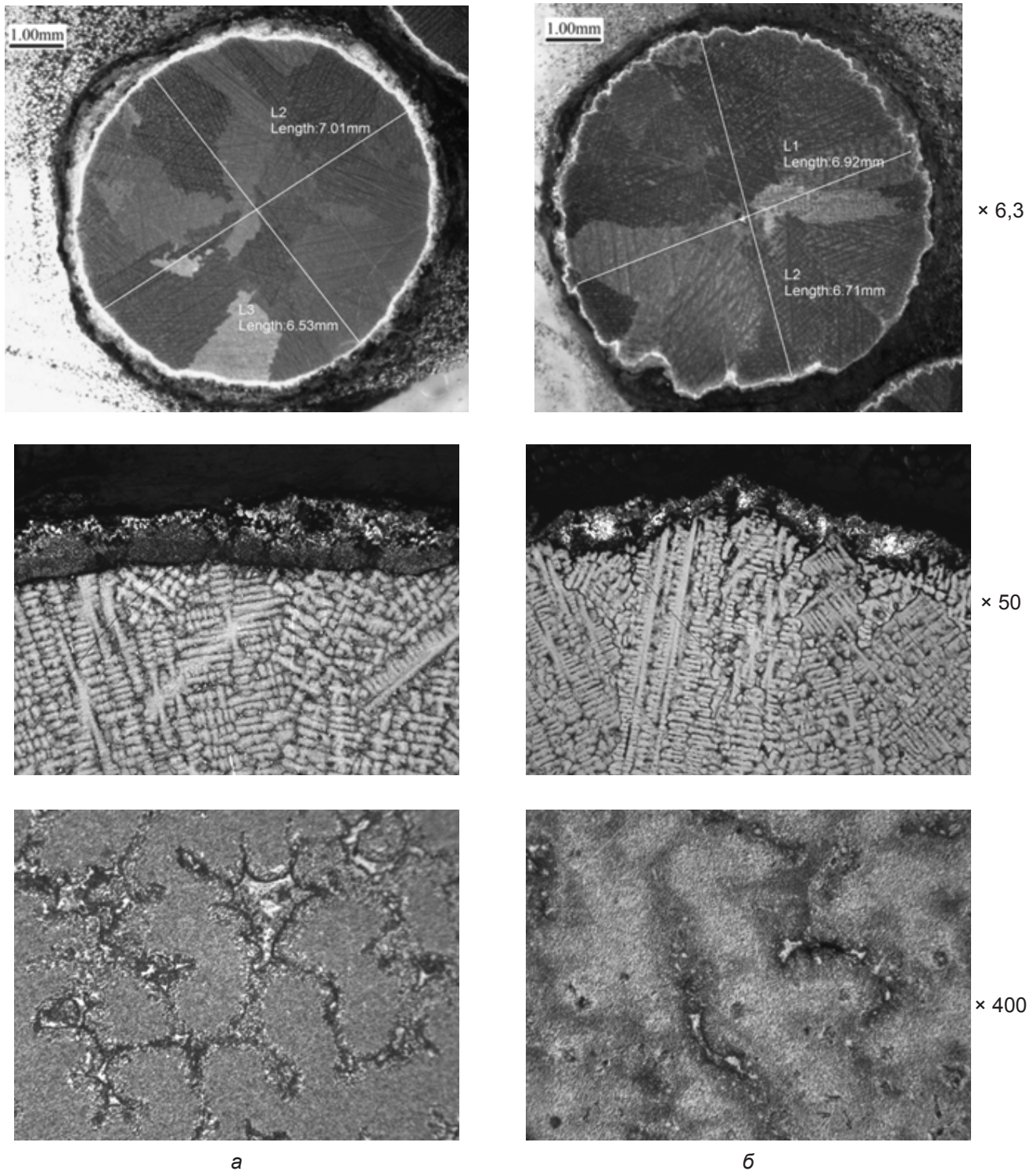


Рис. 2. Глубина зоны коррозии испытанных образцов сплавов



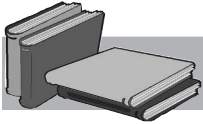
**Рис. 3.** Макро- микроструктура образцов жаропрочных сплавов после испытаний: сплав CM88Y (а); модельный сплав (б)

и чрезмерно плотная сетка карбидных выделений прокладывает путь коррозионным повреждениям, как правило, по границам зёрен, окаймлённым карбидными выделениями.

На основании комплекса сравнительных исследований коррозионных повреждений образцов жаропрочных сплавов различных видов (металлография, рентгеноструктурный анализ) можно сделать вывод, что введение в легирующий комплекс сплава типа ХН57КВЮТМБРЛ тантала и рения в количестве 3,5-5,0 %мас. приводит к повышению стойкости материала к ВТК в условиях проведения стеновых испы-

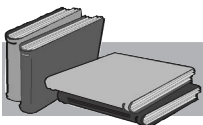
таний при воздействии газо-солевой среды, вызванной продуктами сгорания топлива и солей морской воды (сужение фронтальной зоны коррозионного повреждения модельного сплава), что обуславливает меньшую «потерю» рабочей зоны детали, связанную с разрушением металла.

Увеличение стойкости новой разрабатываемой композиции жаропрочного никелевого сплава к ВТК в сравнении с используемыми в настоящее время на предприятиях отрасли энергомашиностроения серийными сплавами, позволяет улучшить ресурсные возможности ГТУ.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / Под ред. Ч. Т. Симса, Н. С. Столоффа, У. К. Хагеля. – М.: Металлургия, 1995. – Т. 1. – 384 с.
2. Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей / Е. Н. Каблов. – М.: МИСИС, 2001. – 632 с.
3. Каблов Е. Н. Физико-химические и технологические особенности создания жаропрочных сплавов, содержащих рений. – Москва: Вестник Московского университета, 2005. – Серия 2. – Химия, Т. 46. – № 3. – 2005. – С. 155-157.
4. Орышич И. В. О кинетике и механизме высокотемпературной коррозии жаропрочных сплавов на никелевой основе / И. В. Орышич. – Москва: Авиационная промышленность. – 1986. – № 1. – С. 57-59.
5. Высокотемпературная солевая коррозия никель-карбидных эвтектических сплавов / Г. П. Дмитриева, О. С. Костырко, И. И. Максютя, Н. А. Разумова, А. К. Шурин. – Москва: Защита металлов. – 1987. – № 2. – С. 20-25.
6. Singh P. Mechanism of sulphur transport through preformed oxide scales / P. Singh, N. Birks., Werkst. Und Korrosion, 1980, v. 31, no 9 p. 682-688.
7. Гишваров А. С. Методы испытаний лопаток турбин на высокотемпературную газовую коррозию / А. С. Гишваров, М. Н. Давыдов // Вестник УГАТУ. – 2015. – Т 19. – № 1(67). – С. 45-54.
8. Reising R. F. High temperature corrosion of nickel by sodium Sulffat, Corrosion, 1977, 33, no 84-91.



## REFERENCES

1. Sims C. T., Stoloff N. S., Hagele W. K. (1995). Supersplavy II: Zharoprochnye materialy dlja azerokosmicheskikh i promyshlennykh jenergoustanovok. [Superalloys II: High temperature materials for aerospace and industrial power plants]. Moskow: Metallurgija, pp. 384. [in Russian].
2. Kablov E. N. (2001). Litye lopatki gazoturbinnnyh dvigatelej. [Cast blades of gas turbine engines]. Moskow: MISIS, pp. 632. [in Russian].
3. Kablov E. N. (2005). Fiziko-himicheskie i tehnologicheskie osobennosti sozdanija zharoprochnnyh splavov soderzhashhih renij [Physico-chemical and technological features of creating superalloys containing rhenium]. Moscow: Bulletin of Moscow University, Series 2 – Chemistry, no. 3, pp. 155-157. [in Ukrainian].
4. Orishich I. V. (1986). O kinetike i mehanizme vysokotemperaturnoj korrozii zharoprochnnyh splavov na nikelovej osnove. [Kinetics and mechanism of high-temperature corrosion of heat-resistant nickel-based alloys]. Moscow: Aviacionnaya promishlennost, no. 1, pp. 57-59. [in Russian].
5. Dmitrieva G. P., Kostyrko O. S., Maksyuta I. I., Razumova N. A., Shurin A. K. (1987). [High-salt corrosion of nickel-carbide eutectic alloys]. Moscow: Zashita metallov, no. 2, pp. 20-25. [in Russian].
6. Singh P., Birks N. (1980). [Mechanism of sulphur transport through preformed oxide scales]. Werkst. Und Korrosion, v. 31, no. 9, pp.682-688. [in English].
7. Gishvarov A. S., Davydov M. N (2015). Metody ispytanj lopatok turbin na vysokotermeraturnuju gazovuju korroziju [Metody ispytanj lopatok turbin na vysokotermeraturnuju gazovuju korroziju [Methods of testing turbine blades for high temperature gas corrosion]. Ufa: Vestnik UGATU, no 1 (67), pp. 45-54. [in Russian].
8. Reising R. F. (1977). High temperature corrosion of nickel by sodium Sulffat", Corrosion, ,33, no. 84-91. [In English].

### Анотація

*Квасницька Ю. Г., Максютя І. І., Мьяльниця Г. П.*

Підвищення стійкості до високотемпературної корозії жароміцних сплавів як резерв росту ресурсних можливостей газотурбінних двигунів

*Представлено дані аналізу корозійних випробувань на газодинамічному стенді зразків розробленого жароміцного сплаву типу ХН57КВЮТМБРЛ для робочих лопаток ГТД. Вірогідно введення активного карбідного утворюючого танталу призводить до того, що більша частина хрому не витрачається на карбіди  $M_{23}C_6$ , а залишається в матриці разом з ренієм, що тим самим підвищує корозійну стійкість матеріалу.*

### Ключові слова

*жароміцний сплав, високотемпературна солева корозія, лопатка газотурбінного двигуна*

## Summary

*Kvasnytska I., Maksyuta I., Mialnitsa H.*

Improved resistance to high temperature corrosion of heat-resistant alloys as a reserve of increasing the resource capacity of gas-turbine engines

*The paper presents data on the analysis of corrosion tests on gas-dynamik stand of the samples developed heat-resistant alloy ХН57КВЮТМБРЛ type for GTE blades. It is shown that the introduction of tantalum and rhenium improves resistance to high temperature corrosion probably due to the preferential formation of MC-type carbides based on tantalum. Introduction of active carbide formation tantalum leads to the fact that most of the chromium is not consumed for  $M_{23}C_6$  carbides and remains in the matrix together with rhenium, increasing corrosion resistance of the material.*

## Keywords

*superalloy, high-temperature saline corrosion, gas turbine engine blades*

Поступила 10.05.2016

*Ежемесячный научно-технологический журнал*

**«Металл и литьё Украины»**

*предлагает разместить на своих страницах рекламу:*

***новых технологий, оборудования и изделий, методик и материалов,***

***предлагаемых товаров и услуг,***

***информацию об обучении, выставках, конференциях***

***и другую полезную информацию.***