

І СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ. ОПІР РУЙНУВАННЮ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

УДК 669.245.018.044:620.193.53

Канд. техн. наук Глотка О. А., д-р техн. наук Гайдук С. В.

Національний університет «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя

ОЦІНКА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ КОРОЗІЇ ЖАРОМІЦНИХ СПЛАВІВ НА НІКЕЛЕВІЙ ОСНОВІ

Мета роботи. Встановити кореляційний зв'язок між швидкістю корозії і співвідношенням легуючих елементів на підставі математичної обробки експериментальних значень ливарних жароміцних нікелевих сплавів (ЖНС) в умовах синтетичної золи.

Методи дослідження: експериментальні значення оброблялися в програмному комплексі Microsoft Office в пакеті EXCEL методом найменших квадратів з отриманням кореляційних залежностей типу «параметр-властивість» з отриманням математичних рівнянь регресійних моделей, які оптимально описують ці залежності і побудовою ліній трендів.

Отриманні результати. Оскільки сучасні ЖНС мають складні багатокомпонентні склади, в яких спостерігається комплексний вплив елементів на корозію, оцінка стійкості ВТК проводилася за величиною відомого параметра $P_{кс}$. Це дозволило зіставляти рівень стійкості сплавів з різними схемами легування. Проте, даний параметр не охоплює всі легуючі елементи, які присутні в складі ЖНС. Тому в результаті аналізу і обробки експериментальних даних запропоновано співвідношення легуючих елементів для оцінки корозійної стійкості, яке враховує комплексний вплив основних компонентів сплаву. Так як ВТК пов'язана з присутністю тих чи інших елементів в сплаві і їх концентрацією, то співвідношення $K_{нс}$ дозволяє більш адекватно оцінювати, для багатокомпонентних нікелевих систем, середню швидкість корозії для різних температур. Залежності середньої швидкості корозії від $K_{нс}$ для монокристалічних сплавів мають прямолінійний вид, це пояснюється специфікою систем легування матеріалів даного класу. Характерним для них є значно менша кількість хрому (до 10 % мас.) і зниження вмісту (а в деяких сплавах відсутність) титана, що призводить до істотного зниження ВТК-стійкості матеріалу. Встановлено, що для забезпечення необхідного рівня ВТК-стійкості сплавів спрямованої та рівновісної кристалізації, величина співвідношення має бути не менше $K_{нс} \geq 2$, яке забезпечить неруйнівного щільну плівку продуктів корозії. Так, для сплавів з $K_{нс} \leq 2$, характерне утворення товстого шару продуктів корозії, який легко відшаровується в процесі експлуатації. Отримані регресійні моделі дають можливість прогнозувати середню швидкість корозії в залежності від системи легування сплаву, як при розробці нових ЖНС для спрямованої кристалізації, так і при удосконаленні складів відомих промислових композицій в межах марочного складу. Отримані кореляційні залежності мають експоненціальний характер.

Наукова новизна. Вперше запропоновані співвідношення $K_{нс}$, за допомогою яких можна адекватно прогнозувати середню швидкість корозії для різних температур багатокомпонентних композицій ЖНС.

Практична цінність. Запропоновано ефективне рішення по прогнозуванню середньої швидкості корозії для різних температур сплавів як при розробці нових складів ЖНС, так і при вдосконаленні відомих промислових марок.

Ключові слова: жароміцні нікелеві сплави, середня швидкість корозії, співвідношення легуючих елементів.

Вступ

Надійність і ресурс газотурбінних двигунів залежить від працездатності елементів «гарячої» частини тракту, схильних до дії статичних, циклічних, повторно-статичних навантажень, а також високотемпературної суль-

фидно-оксидної газової корозії. Сульфідно-оксидна газова корозія зумовлена корозійним впливом золотих і газових продуктів згоряння ГТД, що надходять в проточну частину двигуна і є одним із серйозних видів по-

шкодженнь соплових лопаток, що викликають зниження надійності і економічності газових турбін. Інтенсивність сульфидно-оксидної корозії в деяких випадках настільки велика, що лопатки газової турбіни виходять з ладу протягом декількох сотень годин роботи [1].

Аналіз літературних даних [2–4] по дослідженню надійності і міцності показує, що процеси газової корозії елементів авіаційних ГТД менш вивчені, ніж процеси руйнування від дії механічних навантажень. В даний час відомо кілька методів випробувань зразків і деталей вузлів двигунів на високотемпературну газову корозію (ВТК):

- в тиглях в розплавах солей;
- в печах з попереднім нанесенням на зразки золотих або нагароутворюючих відкладень;
- на установках з електрохімічним впливом в розплавах солей;
- в камерах згоряння з частковим відтворенням тиску робочого процесу ГТД;
- повномасштабні випробування лопаток в системі ГТД.

Перші три методи випробувань не дозволяють оцінювати довговічність зразка лопатки по стійкості до корозії і найбільш прийнятні при проведенні порівняльних випробувань, наприклад, коли необхідно з кількох варіантів конструктивного виконання елемента двигуна вибрати варіант, відповідний найбільшою корозійною стійкістю. Останні два методи випробувань дають повну (або близьку до повної) оцінку корозійної стійкості, але вимагають великих часових і матеріальних витрат. Слід зазначити, що існуючі методи автономних випробувань лопаток на надійність і ресурс при тривалому статичному, повторно-статичному та інших видах механічного навантаження не відтворював повної картини корозії, оскільки при цьому не моделюється робоче середовище, і це, природно, знижує вірогідність оцінки надійності та ресурсу лопаток [5]. Прискорені випробування лопаток в системі двигуна, що проводяться з форсуванням режиму навантаження по частоті обертання, температурі, вібрації і т. п., Також не відтворюють повної картини корозії через малу (в порівнянні з ресурсом) тривалості перебування лопатки в газовому середовищі [6].

Таким чином, перераховані методи випробувань або мають низький рівень відтворення корозійного пошкодження, або вимагають великої тривалості і витрат на випробування. У зв'язку з цим актуальним є розробка математичних моделей, які дозволять достовірно оцінювати показники корозійної стійкості жароміцних нікелевих сплавів (ЖНС), що забезпечують достовірність оцінки при мінімальних часових і матеріальних витратах на випробування.

Мета роботи – встановити кореляційний зв'язок між швидкістю корозії і співвідношенням легуючих елементів на підставі математичної обробки експериментальних значень ливарних ЖНС в умовах синтетичної золи.

Методика проведення досліджень

Для експериментально-теоретичних досліджень корозійної стійкості сформована робоча вибірка сплавів, що складається з відомих промислових ливарних ЖНС вітчизняного і зарубіжного виробництва, наступних марок:

- сплави направленої кристалізації: PWA1422, MAR-M200+Hf, ЖС6Ф, ЖС30, ЖС26У, CM247LC, ЖС26, CM186LC, PWA1426, RENE142, ЖС28, ЖС32, MM247, GTD111, IN792LC, DS16, RENE150, MAR-M002, MAR-M200, MAR-M246, MAR-M247, RENE80;

- сплави рівновісної кристалізації: ВЖЛ12У, ЖС6К, ЖС6У, MAR-M200, В 1900, RENE220, MM246, IN100, NFP1916, IN738LC, TRW-VIA, IN731, ЗМИ-3У, ЖС3ЛС, RENE77, U-700, CM618.

Вибірка сплавів була зроблена з позиції різноманітності хімічних складів (систем легування), які за вмістом основних елементів охоплюють широкий діапазон легування.

Отримані з літературних джерел значення середньої швидкості корозії V_q (г/м·с), оброблялися в програмному комплексі Microsoft Office в пакеті EXCEL методом найменших квадратів з отриманням кореляційних залежностей типу «параметр-властивість» з отриманням математичних рівнянь регресійних моделей (ліній трендів), які оптимально описують ці залежності.

Результати досліджень та їх обговорення

З огляду на те, що роль в опорі ВТК ливарних ЖНС належить, такому параметру, як середня швидкість корозії V_q (г/м·с), яка залежить від системи легування, то актуальним є завдання – отримання оптимальної регресійної моделі для розрахунку даної характеристики на основі хімічного складу сплавів.

Всі компоненти, що використовуються при легуванні ЖНС, можна умовно розділити на три групи: розчиняються головним чином в γ -твердому розчині (Co, Cr, Mo, W, Re), розчиняються переважно в γ' -фазі (Al, Ti, Ta, Hf) і карбідоутворюючі елементи (Ti, Ta, Hf, Nb, V, W, Mo, Cr).

Склад сплаву робить дуже сильний вплив на його корозійну стійкість. Так, хром є основним елементом, який визначає корозійну стійкість сплавів, при цьому його малі добавки малоефективні. Вважається оптимальними межами вмісту хрому від 10 до 20% в сплавах даного класу.

Алюміній несприятливо впливає на показники ВТК, оскільки сплави містять достатню кількість алюмінію для утворення захисної окисної плівки, мають прискорене окислення в присутності розплавленої солі Na_2SO_4 через що, протікають реакції розчинення Al_2O_3 по кислотному або основному механізму. Однак, із зростанням температури експлуатації, коли середовище стає більш окисним і менш сульфідним, перевагу мають сплави, що мають захист Al_2O_3 .

Титан в нікелевих сплавах дає позитивний ефект у підвищенні корозійної стійкості, відзначається, що хро-

могитанові сульфіді добре протистоять окисленню, і ступінь корозії падає зі збільшенням титану до 4,5 % приблизно в 5 разів. Однак, в нікелевих сплавах, найчастіше, алюміній і титан присутні одночасно, тому було запропоновано співвідношення Ti / Al , яке характеризує не тільки корозійну стійкість, але і механічні властивості сплаву. Так, встановлено, що оптимальне співвідношення повинно знаходитися в межах 2–3,5, яке дає задовільні показники стійкості до ВТК і механічні властивості.

Оскільки сучасні ЖНС мають складні багатокомпонентні склади в яких спостерігається комплексний вплив елементів на корозію, оцінка стійкості ВТК проводилася за допомогою параметра $P_{кс} = Cr1 / 2 (Ti / Al)$ [7]. Це дозволило зіставляти рівень стійкості сплавів з різними схемами легування. Проте, даний параметр не охоплює всіх легуючих елементів присутніх в ЖНС. Тому в результаті аналізу і обробки експериментальних даних запропоновано співвідношення легуючих елементів для оцінки корозійної стійкості, яке враховує комплексний вплив основних компонентів сплаву. Так як ВТК пов'язана з присутністю тих чи інших елементів і концентрацією їх в сплаві, то співвідношення $K_{пс}$ дозволяє комбінувати ці властивості з багатокомпонентними системами.

Встановлено залежності середньої швидкості корозії від співвідношення $K_{пс}$ для сплавів направленої кристалізації (рис. 1). Зі збільшенням показань $K_{пс}$ спостерігається зниження значення V_q за експоненціальним законом для всіх температур.

Регресивні моделі для сплавів направленої кристалізації мають таке значення (відносна похибка не більше $\pm 1,73\%$):

$$V_q^{800} = 26,785 K_{пс}^{-4,433},$$

$$V_q^{850} = 33,818 K_{пс}^{-3,423},$$

$$V_q^{900} = 97,964 K_{пс}^{-3,408},$$

$$V_q^{950} = 113,61 K_{пс}^{-2,907}.$$

Отримані залежності показують, що для забезпечення необхідного рівня ВТК стійкості сплавів для направленої кристалізації, величина співвідношення $K_{пс}$ повинна бути не менше значення 2, яке забезпечує щільну неруйнівну плівку продуктів корозії. Так для сплавів з $K_{пс} < 2$, характерне утворення товстого шару продуктів корозії, який легко відшаровується в процесі експлуатації. Таким чином, отримані регресивні моделі дають можливість прогнозувати середню швидкість корозії в

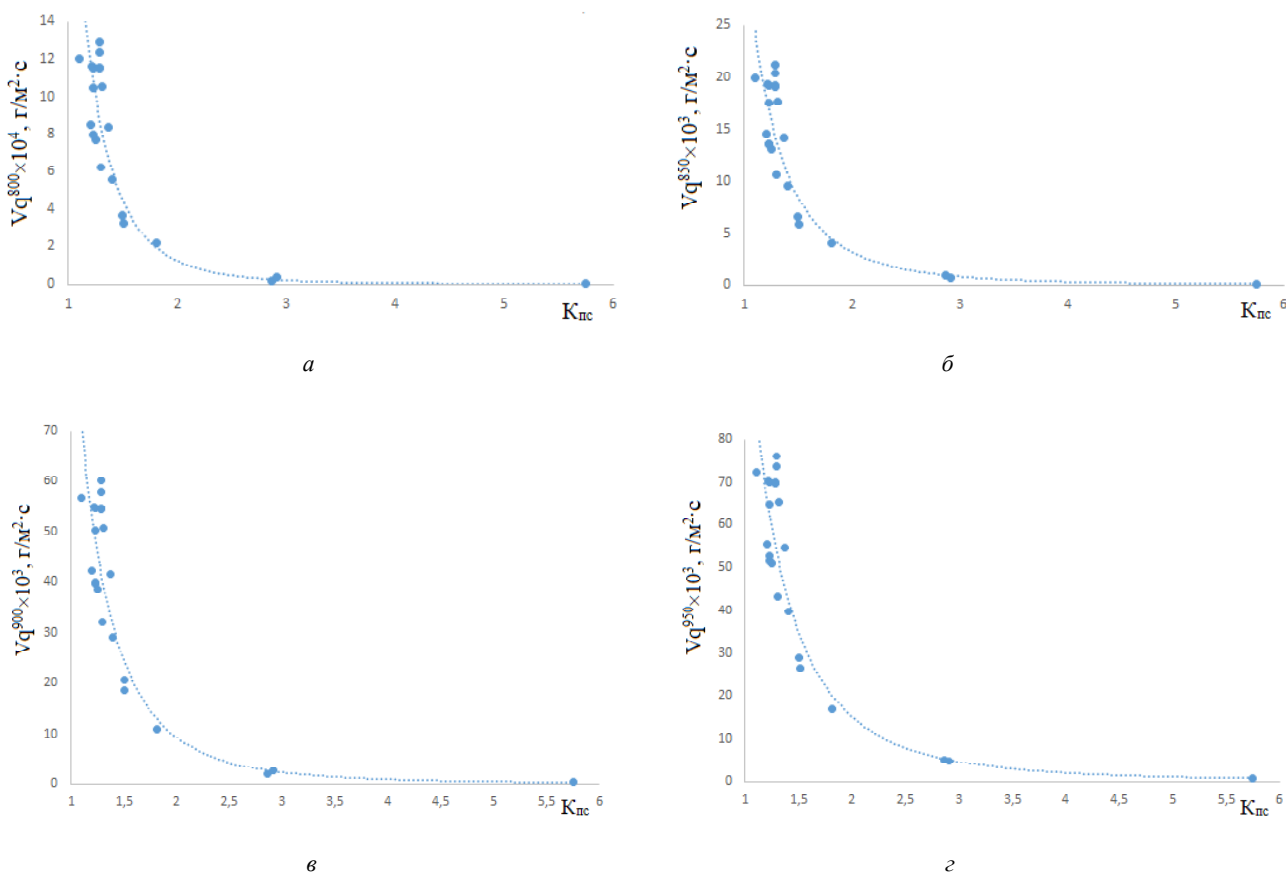


Рис. 1. Кореляційні залежності середньої швидкості корозії (V_q) ЖНС для спрямованої кристалізації від величини співвідношення $K_{пс}$:

a – температура 800 °С; *б* – температура 850 °С; *в* – температура 900 °С; *з* – температура 950 °С

залежності від системи легування сплаву, як при розробці нових ЖНС для направленої кристалізації, так і при удосконаленні відомих промислових композицій в рамках марочного складу.

Встановлено, що запропоноване співвідношення K_{pc} має тісну кореляцію з середньою швидкістю корозії для сплавів рівноважної кристалізації (рис. 2). Всі ці залежності мають експоненціальний характер з похибкою не більше $\pm 3\%$.

Зв'язок середньої швидкості корозії (Vq) з співвідношенням K_{pc} для сплавів рівноважної кристалізації адекватно описуються отриманими регресійними моделями:

$$Vq^{800} = 16,928 K_{pc}^{-4,19};$$

$$Vq^{850} = 25,047 K_{pc}^{-4,003};$$

$$Vq^{900} = 77,216 K_{pc}^{-3,355};$$

$$Vq^{950} = 93,411 K_{pc}^{-2,97}.$$

Отримані залежності дають можливість прогнозувати рівень ВТК стійкості сплавів для рівноважної кристалізації. Так само, як і для сплавів спрямованої кристалізації, величина співвідношення має бути не менше $K_{pc} \geq 2$, яке забезпечить щільну неруйнівного плівку продуктів корозії. При значенні $K_{pc} < 2$, утворюється товстий шар продуктів корозії, який легко відшарується в процесі експлуатації.

Таким чином, отримані регресійні моделі дають можливість прогнозувати середню швидкість корозії в залежності від системи легування сплаву, як при розробці нових ЖНС для рівноважної кристалізації, так і при удосконаленні відомих промислових композицій в рамках марочного складу.

Висновки

1. У даній роботі представлені дослідження, проведені моделюванням корозійних процесів і їх зв'язок з співвідношенням легуючих елементів для нікелевих сплавів з різними системами легування.

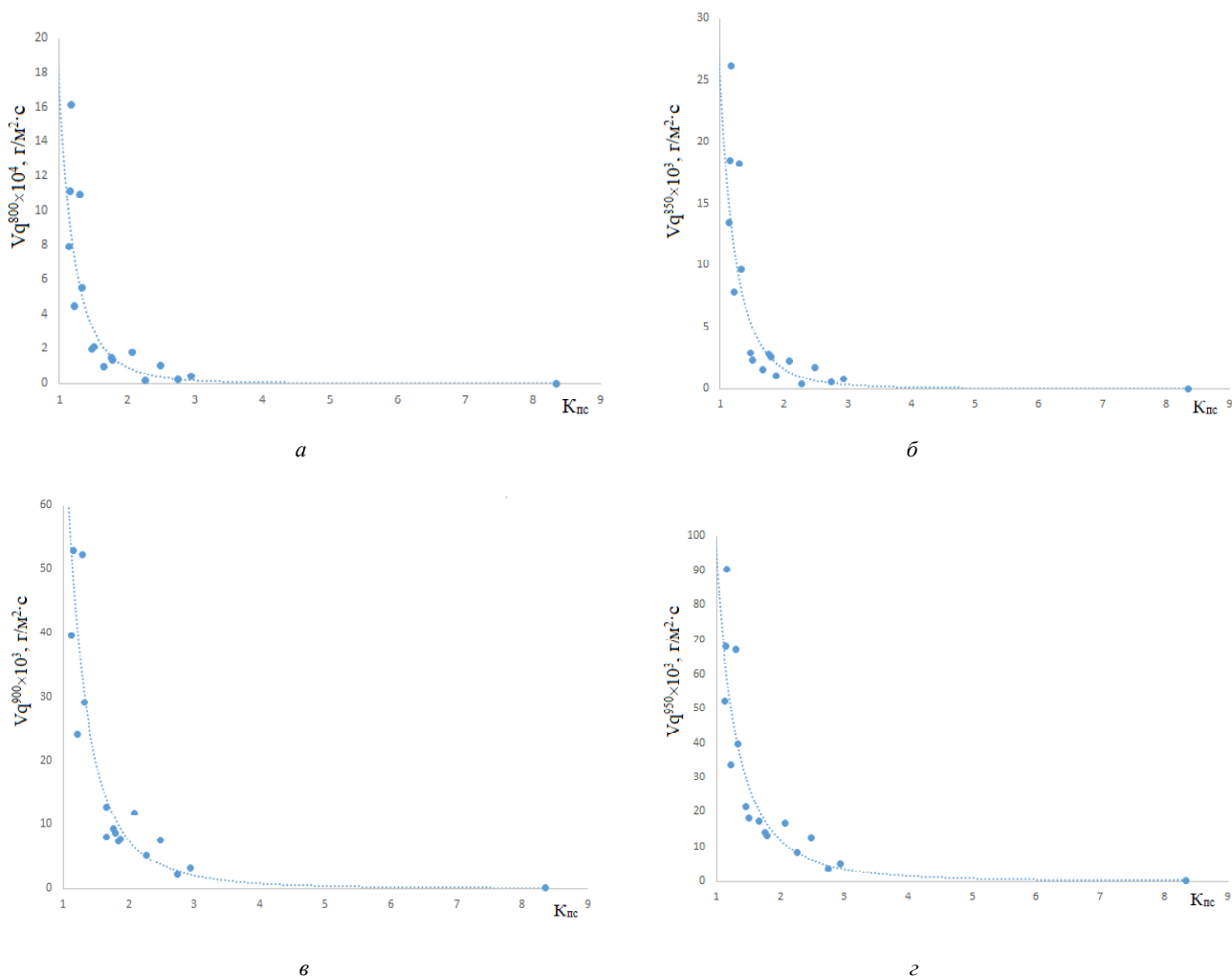


Рис. 2. Кореляційні залежності середньої швидкості корозії (Vq) ЖНС для рівноважної кристалізації від величини співвідношення K_{pc} :

а – температура 800 °C; б – температура 850 °C; в – температура 900 °C; з – температура 950 °C

2. На основі емпіричного підходу отримано нове співвідношення Кпс за величиною якого можна адекватно прогнозувати середню швидкість корозії (V_q) для багатокомпонентних композицій ЖНС.

4. Встановлено, що отримані залежності мають експоненціальний характер, з якого можна визначити, що для забезпечення необхідного рівня ВТК стійкості сплавів для направленої і рівновісної кристалізації, величина співвідношення Кпс повинна бути не менше 2, при якому забезпечується утворення щільної неруйнівної плівки продуктів корозії.

5. Показано перспективний і ефективний напрямок у вирішенні задачі прогнозування ВТК стійкості, що впливає на службові властивості сплавів як при розробці нових ЖНС, так і при вдосконаленні складів відомих промислових марок даного класу.

Список літератури

1. Гишваров А. С. Метод ускоренного моделирования высокотемпературной газовой коррозии сопловых ло-

патов ГТД / Гишваров А. С., Давыдов М. Н. // Вестник УГАТУ. – 2006. – Т. 7. – № 2 (15). – С. 51–60.

2. Никитин В. И. Расчет жаростойкости металлов / В. И. Никитин. – М. : Машиностроение, 1976. – 208 с.
3. Гецов Л. Б. Материалы и прочность деталей газовых турбин / Л. Б. Гецов. – М. : Недра, 1996. – 591 с.
4. Гишваров А. С. Теория ускоренных ресурсных испытаний технических систем / А. С. Гишваров. – Уфа : Гилем, 2000. – 338 с.
5. Никитин В. И. Коррозия и защита лопаток газовых турбин / Никитин В. И. – Л. : Машиностроение, 1987. – 272 с.
6. Никитин В. И. Влияние состава никелевых сплавов на их коррозионную стойкость в золе газотурбинного топлива / В. И. Никитин, М. Б. Ревзюк, И. П. Комисарова // Труды ЦКТИ им. И. И. Ползунова. – Л., 1978. – Вып. 158. – С. 71–74.
7. Гайдук С. В. Комплексная расчетно-аналитическая методика для проектирования литейных жаропрочных никелевых сплавов / Гайдук С. В. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2015. – № 2. – С. 92–103.

Одержано 27.06.2019

Глюк А.А., Гайдук С.В. Оценка высокотемпературной коррозии жаропрочных сплавов на никелевой основе

Цель работы. Установить корреляционная связь между скоростью коррозии и соотношением легирующих элементов на основании математической обработки экспериментальных значений литейных жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) в условиях синтетической золы.

Методы исследования: экспериментальные значения обрабатывались в программном комплексе Microsoft Office в пакете EXCEL методом наименьших квадратов с получением корреляционных зависимостей типа «параметр свойство» с получением математических уравнений регрессионных моделей, которые оптимально описывают эти зависимости и построением линий трендов.

Полученные результаты. Поскольку современные ЖНС имеют сложные многокомпонентные составы, в которых наблюдается комплексное воздействие элементов на коррозию, оценка устойчивости ВТК проводилась по величине известного параметра Пкс. Это позволило сопоставлять уровень устойчивости сплавов с различными схемами легирования. Однако, данный параметр не охватывает все легирующие элементы, которые присутствуют в составе ЖНС. Поэтому в результате анализа и обработки экспериментальных данных предложено соотношение легирующих элементов для оценки коррозионной стойкости, которое учитывает комплексное влияние основных компонентов сплава. Так как ОТК связана с присутствием тех или иных элементов в сплаве и их концентрацией, то соотношение Кпс позволяет более адекватно оценивать, для многокомпонентных никелевых систем, среднюю скорость коррозии для различных температур. Зависимости средней скорости коррозии от Кпс для монокристаллических сплавов имеют прямолинейный вид, это объясняется спецификой систем легирования материалов данного класса. Характерным для них значительно меньшее количество хрома (до 10 % масс.) и снижение содержания (α в некоторых сплавах отсутствие) титана, что приводит к существенному снижению ИТК-устойчивости материала. Установлено, что для обеспечения необходимого уровня ИТК-устойчивости сплавов направленной и ривновисной кристаллизации, величина соотношения должно быть не менее $K_{пс} \geq 2$, которое обеспечит неразрушающего плотную пленку продуктов коррозии. Так, для сплавов с $K_{пс} \leq 2$, характерно образование толстого слоя продуктов коррозии, легко отслаивается в процессе эксплуатации. Полученные регрессионные модели дают возможность прогнозировать среднюю скорость коррозии в зависимости от системы легирования сплава, как при разработке новых ЖНС для направленной кристаллизации, так и при совершенствовании складов известных промышленных композиций в пределах марочного состава. Полученные корреляционные зависимости имеют экспоненциальный характер.

Научная новизна. Впервые предложены соотношения КПС с помощью которых можно адекватно прогнозировать среднюю скорость коррозии для различных температур многокомпонентных композиций ЖНС.

Практическая ценность. Предложено эффективное решение по прогнозированию средней скоростью коррозии для различных температур сплавов как при разработке новых составов ЖНС, так и при совершенствовании известных промышленных марок.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы, средняя скорость коррозии, соотношение легирующих элементов.

Glotka O., Haiduk S. Prediction of high temperature corrosion of nickel-based superalloys

Purpose. Establish a correlation between the rate of corrosion and the ratio of alloying elements based on the mathematical treatment of experimental values of foundry heat resisting nickel alloys (ZNS) under synthetic ash conditions.

Methods of research. Experimental values were processed in the Microsoft Office program suite in the EXCEL package with the least squares method, with the result of correlation dependencies of the “parameter-property” type with the obtaining of mathematical equations of regression models that optimally describe these dependencies and the construction of trend lines.

Results. Since modern ZNS have complex multicomponent compositions, in which there is a complex influence of elements on corrosion, the evaluation of the stability of the corrosion was carried out per the size of the known parameter K_{nc} . This allowed to compare the level of stability of alloys with different doping schemes. However, this parameter does not cover all the doping elements that are present in the ZNS. Therefore, because of the analysis and processing of experimental data, the ratio of alloying elements to assess corrosion resistance is proposed, which considers the complex influence of the main components of the alloy. Since VTK is related to the presence of certain elements in the alloy and their concentration, the ratio K_{nc} allows more adequately to evaluate, for multi-component nickel systems, the average rate of corrosion at different temperatures. The dependence of the average corrosion rate on K_{nc} for monocrystalline alloys is straightforward, due to the specificity of the doping systems of the materials of this class. Characteristic for them is a significantly smaller amount of chromium (up to 10% by weight) and lowering of the content (and in some alloys, absence of) titanium, which leads to a significant reduction in the VTK-stability of the material. It is established that in order to ensure the required level of VTK-stability of alloys of directed and equilibrium crystallization, the value of the ratio should be not less than $K_{nc} \geq 2$, which will provide a non-destructive dense film of corrosion products. So, for alloys with $K_{nc} \leq 2$, the formation of a thick layer of corrosion products is characteristic, which is easily evaporated during the operation. The obtained regression models give an opportunity to predict the average speed of corrosion depending on the alloy alloy system, as in the development of new ZNS for directed crystallization, and in improving the composition of known industrial compositions within the branded composition. The obtained correlation dependencies are exponential in nature.

Scientific novelty. For the first time, the ratios of K_{nc} are proposed, by which one can adequately predict the average corrosion rate for different temperatures of the multicomponent ZNS compositions.

Practical value. An effective solution is proposed for predicting the average corrosion rate for different temperatures of alloys, both in the development of new formulations of ZNS, and in the development of well-known industrial brands.

Key words: heat-resistant nickel alloys, average speed of corrosion, ratio of alloying elements.
