

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

УДК 669.245.018.44-194:620.193.53

БЕЛІКОВ Сергій Борисович

РОЗВИТОК НАУКОВИХ ПРИНЦИПІВ ЛЕГУВАННЯ ЛИВАРНИХ ЖАРОМІЦНИХ  
НІКЕЛЬОВИХ СПЛАВІВ З МЕТОЮ ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ  
ДЕТАЛЕЙ В УМОВАХ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СЕРЕДОВИЩА  
ГАЗОТУРБІННИХ УСТАНОВОК

Спеціальність 05.02.01

"МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО В МАШИНОБУДУВАННІ"

А в т о р е ф е р а т  
дисертації

на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Запоріжжя - 1996

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00760613 (N)

ДВ. 35. 751  
му державному технічному універ-

ситеті.  
Науковий консультант

доктор технічних наук, професор

КОВАЛЬ А. Д.

Офіційні опоненти:

член-кореспондент НАН України,  
доктор технічних наук, професор

ПОХМУРСЬКИЙ В. І.

доктор технічних наук, професор

АЛІМОВ В. І.

доктор технічних наук, професор

МАЗУР В. І.

Провідне підприємство - АТ "Мотор-Січ", м. Запоріжжя.

Захист відбудеться 30 жовтня 1996 р. о 15.00 годині на  
засіданні спеціалізованої ради Д 08.02.01 при Запорізькому дер-  
жавному технічному університеті за адресою: 330063, м. Запоріжжя,  
вул. Жуковського, 64.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці університету.

Автореферат розіслано 30 вересня 1996 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради  
доктор технічних наук, професор

ВОЛЧОК І. П.

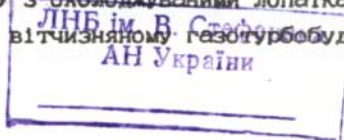
## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Матеріалознавче забезпечення створення нових жароміцних корозійностійких матеріалів набуло за останні двадцять років значної актуальності у зв'язку з суттєвим поширенням інженерного використання високо-температурних систем, таких як газові турбіни, парові генератори, газофікаційні установки, установки для спалення сміття та інших відходів тощо. Всі вони працюють за умов високих температур (600–1100°) та контакту металевих чи керамічних матеріалів з продуктами горіння палив, які містять неорганічні забруднення. Особливе місце серед них посідають газотурбінні установки (ГТУ).

Однією з головних переваг газової турбіни є її спроможність до використання багатьох газоподібних чи рідких палив, в тому числі важких нафтових фракцій, паливних сумішей, важких дистильатних палив, навіть, сирої нафти, що робить наголос на необхідності забезпечення надійної роботи ГТУ у зв'язку з впливом корозійноактивних домішок цих палив (S, Na, V, Cl тощо). Вимога досягнення високої стійкості матеріалів ГТУ до корозійного впливу золевих та газоподібних продуктів горіння палив, який позначається у найбільш загальному випадку як високотемпературна корозія (ВТК), має аж ніяк не менше значення, а ніж гарантовані високі механічні властивості.

Прогрес газотурбобудування за останні двадцять–двадцять п'ять років значною мірою відзначався створенням нових конструкційних матеріалів, застосування яких дозволило покращити найважливіші параметри ГТУ, причому реалізація масштабних програм (COST 50, NAVSIA, VAMAS тощо) у провідних країнах сприяла як з'ясуванню певних закономірностей механізму корозійного руйнування та впливу легування на показники ВТК, так і розробці сплавів, що виявили досить високу корозійну стійкість (IN738, IN939, Rene 80 тощо). Впровадження таких матеріалів дозволило на початку 80-х років забезпечити робочі температури для іноземних ГТУ з неохолоджуваними лопатками в межах 900–940°С, а для ГТУ з охолоджуваними лопатками – 1000–1080°С.

Суттєве відставання у вітчизняному газотурбобудуванні не в



останню чергу визначалося відсутністю матеріалів для виготовлення найбільш відповідальних деталей ефективних стаціонарних та суднових ГТУ, бо використання в установках першого покоління деформівних жароміцних сплавів різко обмежувало можливості підвищення температури газу і, як наслідок, економічність газової турбіни. Намагання вирішення проблеми за рахунок запозичення високожароміцних ливарних сплавів (ЖС6К, ЖС6У, ВЖЛ12У тощо), що знайшли широке впровадження в авіаційному моторобудуванні, не мали успіху у зв'язку з надзвичайно низькою стійкістю деталей з цих сплавів внаслідок процесів поверхневої взаємодії з продуктами горіння забруднених палив. Не виправдались також спроби створення модифікацій існуючих матеріалів без реалізації нових підходів до схеми легування в цілому: це призвело лише до погіршення їх механічних властивостей, не задовільнивши вимог щодо рівня корозійної стійкості. Внаслідок цього, у вітчизняній практиці на початку 80-х років вимушеним було використання таких сплавів як ВЖЛ18 (ЭП539ЛМ) для суднових турбін та ЖС6К, ЗІ893, ЗІ607А для енергетичних турбін, незважаючи на їх незадовільні характеристики.

Створенню принципово нових корозійностійких матеріалів бракувала відсутність наукових підходів до легування таких сплавів, які б пройшли експериментальне обґрунтування. Потреби розвитку відповідних галузей зумовили проведення в 1975–1995 роках досить інтенсивних досліджень вітчизняними вченими, причому найбільш вагомі результати були одержані школою В. І. Нікітіна, вченими ІПЛ АН України (О. С. Костирко, І. В. Оришч), КІПА (Є. М. Карпов), ЦНДІТМАШ (О. В. Рябенков, А. І. Максимов) та деякими іншими.

Враховуючи на надзвичайне наукове та практичне значення згаданої проблеми для матеріалознавства в енергетичному та судновому машинобудуванні України на протязі 1975–1995 років у Запорізькому державному технічному університеті (колишній Запорізький машинобудівний інститут) вченими школи, що створена Б. С. Наталовим та очолювана А. Д. Ковалем, був виконаний широкий комплекс досліджень, спрямованих на відпрацювання наукових основ легування жароміцних сплавів на нікельовій основі, стійких в умовах ВТК.

Вивчення стійкості матеріалів у високотемпературних корозійноактивних середовищах як передумови успішного вирішення вищезгаданої проблеми було започатковано та виконувалось за безпосередньою участю автора невід'ємною складовою частиною комплексу досліджень, що здійснені у відповідності до постанов Президії АН СРСР N 455 від 8.12.1977 р. "Дослідження та розробка жароміцних сплавів для роботи в продуктах горіння сірчаного палива", ДКНТ СРСР N 180 від 3.05.1979р. "Створити жароміцний сплав та розробити технологію виготовлення охолоджуваних лопаток газотурбінних установок, що працюють на високосірчанних паливах при температурі газу перед турбиною 1000-1100 °С", ДКНТ СРСР, Держплану СРСР, Президії АН СРСР N 516/272/174 від 29.12.1981 р. "Захист металів від корозії, створення та розвиток виробництва корозійностійких матеріалів", Комісії Президії РМ СРСР N249 від 7.07.1982 р., ДКНТ СРСР N319 від 30.06.1983 р. - завдання ЦКП О.Ц.017 "Створити робочі та спрямовуючі лопатки для газоперекачувальних установок з корозійностійких жароміцних сплавів на нікельовій основі", планів Держбюджетних НДР Мінвузу та Міносвіти України (1980 - 1996 рр.).

Робота, що презентується, присвячена розвитку законодавчості корозійностійкого легування та механізмів руйнування поверхневих шарів нікельових сплавів, що працюють в умовах контакту з продуктами горіння газотурбінних палив, характерних для суднових та енергетичних ГТУ, та спрямована на вирішення важливої господарської проблеми - створення на цій основі широкого спектру нових сплавів з різним співвідношенням корозійної стійкості та механічних властивостей для задоволення галузевих потреб господарства України в матеріалах для виготовлення лопаток та інших деталей гарячої частини ГТУ.

В роботі були поставлені та вирішені такі питання:

- вибір та обґрунтування методики оцінки корозійної стійкості сплавів, що впливає з морфології продуктів корозійного руйнування деталей енергетичних та суднових ГТУ;

- обґрунтування вибору основи сплавів та необхідних легуючих

елементів для подальшого дослідження з урахуванням термодинаміки процесів ВТГК:

- з'ясування механізму процесів розвитку корозійного руйнування, включаючи співвідношення об'ємної та локальної ВТГК;

- систематичне вивчення впливу легуючих елементів на високотемпературну корозійну стійкість нікельових сплавів;

- формулювання принципів корозійностійкого компромісного легування сплавів для енергетичних та суднових ГТУ з урахуванням закономірностей впливу легуючих елементів як з точки зору забезпечення достатнього рівня стійкості в умовах ВТГК, так і досягнення високої жароміцності;

- створення на основі встановлених закономірностей серії жароміцних сплавів, стійких в умовах ВТГК, визначення рівня їх корозійної стійкості в різних умовах випробувань та основних механічних характеристик, впровадження їх для виготовлення дослідних і дослідно-промислових зразків лопаток ГТУ з вивченням стану після ресурсних випробувань.

#### Наукова новизна.

З використанням спеціально створеного лабораторного стенду для високотемпературних корозійних досліджень та розробленої методики прискорених випробувань в умовах, що забезпечили імітацію корозійноактивного середовища стаціонарних і суднових ГТУ з досягненням якісної і кількісної відповідності отриманих результатів до таких, що спостерігаються на реальних деталях газових турбін після тривалої експлуатації:

- 1 Встановлено нові концентраційні залежності щодо окремого та спільного впливу легуючих компонентів (хрому, титану, алюмінію, вольфраму, молібдену, кобальту, ніобію, танталу, рідкісноземельних металів та іттрію) на показники високотемпературної гарячої корозії (ВТГК) ливарних жароміцних нікельових сплавів.

Визначено концентраційні межі легування хромом, що поділяють групи сплавів з принципово різним рівнем стійкості (сплави з обмеженою до 1,5% концентрацією: низькохромисті 1,5-7% Cr; помірнолеговані 7 - 15% Cr та з підвищеним рівнем легування

> 15% Cr). Встановлено мінімально припустимий (13–15%) вміст хрому, що забезпечує задовільну стійкість сплавів в умовах ВТТК.

Показано механізм позитивного впливу титану на рівень корозійної стійкості сплавів внаслідок зв'язування сірки у стабільні сульфіди та запобігання утворенню зон, збіднених на легуючі елементи та формуванню легкоплавких евтектик. Встановлено, що вибір співвідношення концентрацій  $Ti/Al > 1$  є необхідною умовою створення корозійностійких композицій.

Визначено граничні концентрації та кількісні співвідношення молібдену, вольфраму, ніобію, що не викликають прискорення процесів корозійного руйнування та забезпечують збереження припустимих значень параметрів ВТТК.

Встановлено позитивний вплив танталу на показники ВТТК, що зі збільшенням температури випробувань перевищує вплив титану.

Показано переважне значення механізму дифузії найкоротшими шляхами в розвитку корозійного руйнування, що вимагає використання мікролегуючих елементів (іттрий, РЗМ) для блокування зерномежової дифузії за рахунок утворення стабільних оксисульфідних включень.

2 На основі встановлених кількісних співвідношень між легуючими елементами та отриманих рівнянь регресії поглиблені наукові принципи корозійностійкого легування ливарних жароміцних нікельових сплавів, стійких в умовах ВТТК, як бази для наступного обґрунтування концентраційних границь з точки зору жароміцності та технологічності. Математичні моделі, які пов'язують показники ВТТК і легування сплавів, використані для прогнозування корозійної стійкості матеріалів.

3 Розвинена комплексна оцінка впливу легуючих та мікролегуючих елементів на корозійну стійкість, структуру та фазовий склад півок продуктів ВТТК та приповерхневих зон у зв'язку зі структурою та основними властивостями сплавів.

Практична цінність та реалізація результатів роботи полягають в:

- застосуванні принципів корозійностійкого легування для створення жароміцних нікельових сплавів з різним співвідношенням

рівня стійкості до ВТК та рівня механічних властивостей стосовно до вимог умов експлуатації певних деталей гарячої частини ГТУ, що використовують низькосортні палива. Внаслідок цього створено новий клас жароміцних корозійностійких сплавів (ЗМІ-2, ЧС70ВІ, ЗМІ-3, ЗМІ-3У, ЗМІ-6), які захищені авторськими свідоцтвами на винаходи:

- використанні деяких з розроблених композицій для виготовлення лопаток та інших деталей ГТУ з проведенням дослідно-промислових та експлуатаційних випробувань щодо визначення рівня їх корозійної стійкості в реальних умовах роботи газових турбін. Розроблені жароміцні корозійностійкі сплави серії ЗМІ (ЗМІ-3, ЧС70ВІ, ЗМІ-3У, СНІ-1) після визначення основних характеристик структури та властивостей, паспортизації та затвердження технічних умов на отримання шихтової заготовки було рекомендовано до використання та впроваджені для виготовлення дослідних та дослідно-промислових партій деталей гарячої частини ГТУ. Сплав ЗМІ-3 був випробуваний в умовах ВО "Союзгазифікація" спільно з НВО ЦКТИ ім. Ползунова та фірмою "Тіссен" (ФРН), наслідком чого стало рішення про промислове використання цього сплаву для виготовлення лопаток газових турбін ГТК-101 та ГТК-251, замість сплаву ІN738, що традиційно застосовується закордонними фірмами. Сплав ЧС70ВІ використали для виготовлення робочих лопаток суднових ГТД в умовах СПБ "Машпроект" (м. Миколаїв), які пройшли випробування на дослідних зразках корабельних двигунів з сумарним напрацюванням до 2000 годин (в тому числі на максимальних режимах до 350-540 годин), що до 2,3 разів перевищує ресурсні вимоги, без появи дефектів:

- впровадженні корозійностійких сплавів для серійного виготовлення деталей ГТУ, що працюють в продуктах горіння корозійноактивних палив. Сплав ЗМІ-3 (ХН64ВМЮ0Т) використовується на ВО "Турбомоторний завод" (м. Екатеринбург) як матеріал спрямовуючих лопаток та сегментів газоперекачувальних агрегатів типу ГТН-16: ГТН-16М (серійного випуску) та ГТН-25-1 (дослідно-промисловий зразок). Впровадження розроблених сплавів дозволило підвищити температуру газу перед турбіною до 920°C у газоперекачувальному агрегаті типу ГТН-16 та до 1020°C - у агрегаті типу ГТН-25 та

збільшити ресурс роботи спрямовуючих лопаток у 2,5 рази, а робочих лопаток – у 1.5 рази в порівнянні з раніше використовуваними сплавами (ЖС6К, Е1893Л, ЕП402). Використання сплаву ЧС70ВІ на суднових ГТУ показало збільшення ресурсу деталей гарячої частини у 3 рази у порівнянні зі сплавом ЕП539ЛМ за рахунок збільшення корозійної стійкості на 30–40% та жароміцності на 20–25%.

Загальний економічний ефект від впровадження жароміцних корозійностійких сплавів, що розроблені у відповідності до відпрацьованих в презентуємій роботі принципів корозійностійкого легування за безпосередньою участю автора, склав 5720 тис. крб. (у цінах 1990 р.), в тому числі доля автора 1269 тис. крб.

На захист вносять ся:

1. Комплексна методика прискорених досліджень стійкості жароміцних матеріалів в умовах ВТГК з використанням розробленого стенду для ізотермічних випробувань.

2. Результати комплексного дослідження впливу принципово важливих компонентів жароміцних нікельових сплавів на показники стійкості в умовах ВТГК у взаємозв'язку зі структурою, фазовим складом продуктів корозії, що формуються.

3. Обґрунтовані принципи корозійностійкого легування жароміцних нікельових сплавів для досягнення визначених критеріальних показників параметрів ВТГК як передумови забезпечення експлуатаційної довговічності створюваних матеріалів.

4. Хімічні склади серії висококорозійностійких жароміцних сплавів, що захищені авторськими свідоцтвами на винаходи: результати апробації сплавів, дослідно-промислових та промислових випробувань та впровадження для виготовлення деталей гарячої частини ГТУ, що пройшли ресурсні випробування.

Апробація роботи. Основні результати та положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на Міжнародних, Всесоюзних, Республіканських науково-технічних конференціях і семінарах, а саме: First International Conference on Engineering and Functional Materials: Theory, experiment, interaction (Lviv, 1993), International Conferences "Problems of

Corrosion and Anticorrosion Protection of Construction Materials" ("Corrosion-94", "Corrosion-96") (Lviv, 1994, 1996), International Conference "New Structural Steels and Alloys" (Zaporozhye, 1995), 2-nd International Symposium of Ukrainian Mechanical Engineers in Lvov, 1995, на Всесоюзному семінарі "Основи технології та принципи оцінки жароміцних сталей і сплавів для виготовлення деталей газових турбін" (Ленінград, 1978), семінарі "Легування та властивості сталей і сплавів" (Київ, 1980), I-V Всесоюзних конференціях "Нові конструкційні сталі і сплави та методи їх обробки для підвищення надійності та довговічності виробів" (Запоріжжя, 1980, 1983, 1986, 1989, 1992), Республіканській конференції "Нові корозійностійкі металеві сплави, неметалеві матеріали та покриття" (Київ, 1983), IV-VII Республіканських науково-технічних конференціях "Неметалеві включення та гази в ливарних сплавах" (Запоріжжя, 1985, 1988, 1991, 1994), Всесоюзній конференції "Фізико-хімічні аспекти жаростійкості неорганічних матеріалів" (Запоріжжя, 1986), семінарі "Нові сталі і сплави, режими їх термічної обробки" (Ленінград, 1991), II Міжнародної конференції "Проблеми української науковотехнічної термінології" (Львів, 1993), семінарі "Проблеми сучасного матеріалознавства" (Дніпропетровськ, 1995) та інших.

**П у б л і к а ц і і.** За матеріалами дисертації видано 35 друкованих праць, новизна та оригінальність розробок серії сплавів захищена 5 авторськими свідоцтвами на винаходи.

**О б с я г т а с т р у к т у р а д и с е р т а ц і і.** Дисертація складається зі вступу, 5 глав, загальних висновків, переліку посилань з 461 назви та додатків, що стосуються відомостей щодо практичної реалізації результатів роботи. Дисертація викладена на 180 сторінках друкованого тексту, містить 111 рисунків і 30 таблиць.

#### ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі визначено актуальність проблеми, що вирішена у дисертації, сформульовано мету, наукову новизну та основні по-

ложення, які автор виносить на захист.

У першій главі подано короткий аналіз сучасного стану теорії високотемпературної корозії та практики створення корозійностійких жароміцних матеріалів. Наведено дані щодо поглядів на практично важливі аспекти термохімії та механізмів високотемпературної гарячої корозії (ВТКЮ). Розглянуто вимоги до рівня властивостей матеріалів для виготовлення деталей гарячої частини ГТУ з визначенням їх досить неоднозначного характеру щодо співвідношення показників механічних властивостей, поверхневої стабільності та технологічності. Показано, що існують суттєві неузгодженості в оцінках кількісного і навіть якісного впливу найважливіших компонентів нікельових сплавів на рівень їх корозійної стійкості в середовищах продуктів горіння газотурбінних палив. Це пов'язано як з відсутністю узгодженої методики оцінки стійкості матеріалів в умовах ВТК з забезпеченням, що найменше, якісної відповідності умов випробувань до умов експлуатації, так і з суперечливими підходами до вибору схеми легування сплавів для досліджень. Розглянуто основні групи вітчизняних і закордонних сплавів, що використовують у стаціонарному газотурбобудуванні. За результатами аналізу вказано на необхідність систематичного вивчення впливу легуючих елементів на високотемпературну корозійну стійкість, базуючись на обґрунтованій методиці випробувань, зі з'ясуванням особливостей механізму корозійного руйнування.

Друга глава присвячена питанням методичного обґрунтування досліджень. Визначено, що вирішення основної поставленої задачі щодо узагальнення принципів закономірностей корозійностійкого легування жароміцних сплавів для роботи в умовах ВТК вимагає комплексності і поступовості в розв'язанні ключових проблем, починаючи з аналізу стану вивчення та проблематики ВТК.

умов експлуатації елементів гарячої частини ГТУ, обґрунтування вибору як кола матеріалів, що досліджують, так і методик, які здатні забезпечити якісно і кількісно ймовірні результати, з постійним урахуванням термодинамічних даних та обмежуючих умов з точки зору механічних і технологічних властивостей. Послідовність етапів наукового пошуку визначення закономірностей корозійностійкого легування деталізована на рис.1.

Досліджувані сплави отримували вакуумною індукційною плавкою, що забезпечило вміст газів і домішок не вище, відповідно,  $[O] < (3-4) \cdot 10^{-3} \%$ ;  $[N] < (4-5) \cdot 10^{-3} \%$ ;  $[S] < (3-4) \cdot 10^{-3} \%$ ;  $[Mn] < 0,1 \%$ ;  $[Si] < 0,1 \%$ . Для кожної групи сплавів, що вивчалися, виконували відливку базового сплаву з наступним порційним переплавом.

Показано, що прискорені стендові випробування, незважаючи на порівняльний характер отриманих результатів, є найкоректнішим методом. В зв'язку з цим, основний обсяг досліджень було виконано з використанням спеціально розробленого за участю автора лабораторного стенду для ізотермічних випробувань.

Визначення рівня корозійної стійкості модельних сплавів і промислових матеріалів здійснювали в потоці продуктів горіння палива, що містить 1% сірки, з впорскуванням водного розчину солей натрію ( $5 \cdot 10^{-3} \%$ ) в газовий потік. Імітація корозійноактивного середовища та температури у відповідності до таких, що існують в реальних газових турбінах, підтверджена співставленням морфології продуктів ВТТК, дослідженої на зразках та реальних лопатках. Додатково з'ясовувались певні аспекти корозійного руйнування в умовах термоциклювання та тигельних випробувань з частковим зануренням зразків у суміш  $Na_2SO_4-NaCl$ . Температура випробувань  $750-950^\circ C$ , термін -  $40-300$  годин. Стійкість сплавів до ВТТК оцінювали за показниками питомої втрати маси  $q$ , середньої швидкості корозії  $V_c$  та глибини сумарного корозійного проникнення  $h_k$  з урахуванням глибини знеелегованого шару, що встановлювали металографічно.

Визначено критерій достатньої корозійної стійкості сплавів при максимальній температурі досліджень  $950^\circ C$ , виходячи з величини показника корозійного руйнування за розрахунковий ресурс, що

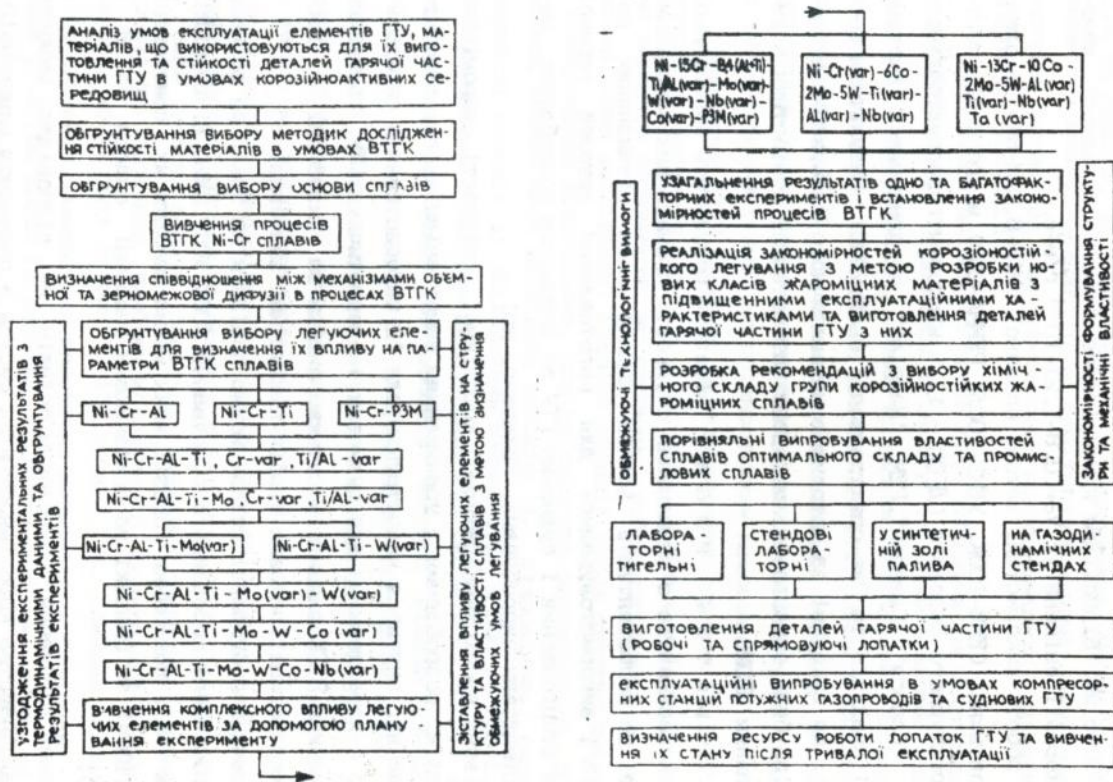


Рисунок 1 – Послідовність етапів наукового пошуку визначення закономірностей корозійностійкого легування матеріалів деталей гарячої частини ГТУ

за оцінками іноземних і вітчизняних практиків не повинен перевищувати 0,25 мм. Відповідне критеріальне значення середньої швидкості корозії оцінене як  $V_{cr} = (0,8-1,2) \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>с.

В роботі використані методи оптичної (МІМ-8, МІМ-8М) та електроннооптичної (ЕМВ-100К, УЕМВ-100Л, РЕММА-200) мікроскопії, рентгеноструктурного фазового (ДРОН - 1), мікрорентгеноспектрального (MS-46 "Самеса", "Самебах", РЕМ "Nanolab" з приставкою системи "Link") аналізів та Оже-спектроскопії (IAS-2000). Результати досліджень, що виконані за методикою математичного планування експериментів, були опрацьовані методами математичної статистики з використанням ПЕОМ.

У третій главі наведено результати попередньої серії експериментів з визначення стійкості промислових жароміцних сплавів, що репрезентують досить широке коло вітчизняних матеріалів і використовувались для виготовлення деталей гарячої частини стаціонарних і суднових ГТУ за допомогою розроблених методик стендових випробувань. Показано, що:

- рівень високотемпературної корозійної стійкості жароміцних матеріалів, розроблених з урахуванням вимог авіаційного газотурбобудування, виявився недостатнім для їх використання в середовищах, що є характерними для суднових і енергетичних ГТУ, оскільки їх показники ВТК виявились суттєво вищими за визначені з досвіду експлуатації газових турбін припустимі значення:

- вивчені промислові сплави можна поділити на такі, що зазнали катастрофічного корозійного руйнування ЖС6К, ЖС6У, ЦЖ20, ЕІ929, ВЖЛ8), а також такі, показники корозії яких можна вважати як прискорені (ЖС3ЛС, ВЖЛ18 та близькі за показниками іноземні сплави ІN738 і FSX414):

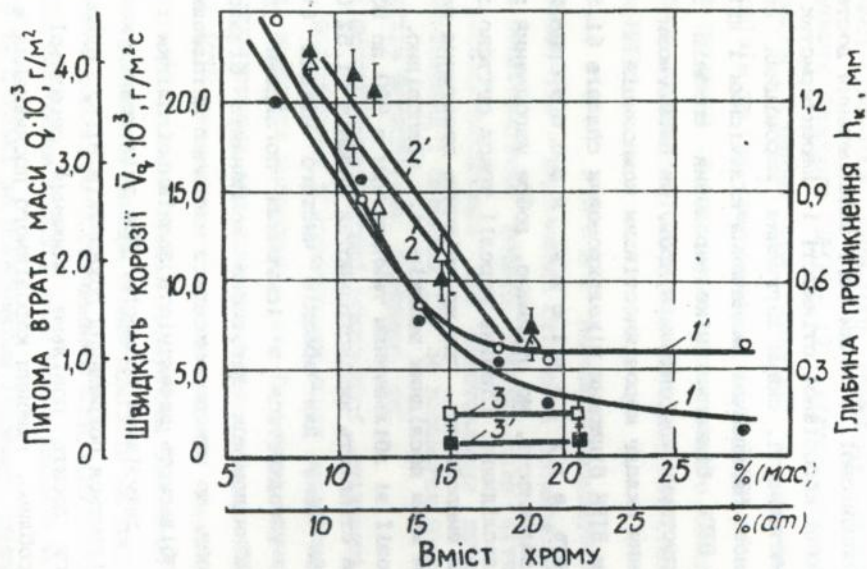
- схема легування промислових сплавів не відповідає вимогам матеріалознавства корозійностійких систем з очевидною неможливістю досягти помітних покращень стійкості сплавів за рахунок вар'ювання вмістом окремих елементів без концептуального відпрацювання принципів легування стосовно умов експлуатації стаціонарних ГТУ.

закономірностей впливу основних легуючих елементів на показники ВТТК та процеси, що відбуваються в поверхневих шарах нікельових сплавів в високотемпературному корозійноактивному середовищі, в системах легування, що поступово ускладнювалися, починаючи з ніхромів (див. рис. 1).

Пошук компромісної, з точки зору забезпечення достатньої високотемпературної корозійної стійкості і характеристик тривалої міцності і пластичності, схеми легування жароміцних сплавів на нікельовій основі передбачав визначення кількісних і якісних закономірностей ВТТК бінарних нікельхромових сплавів з оцінкою інтервалів допустимих концентрацій хрому як передумови подальшого обґрунтування складу корозійностійких композицій.

Показники ВТТК бінарних нікельхромових сплавів (1,5–27,6%Cr) суттєво залежать від вмісту хрому (рис. 2), і якісний характер залежності, що отримано, добре узгоджений з результатами інших досліджень. Степінь корозії також суттєво змінюється з температурою випробувань, про що свідчить зростання на 50–100% питомої втрати маси дослідних зразків і, відповідно, середньої швидкості корозії зі збільшенням температури з 900 до 950°C.

Корозійна стійкість низькохромистих сплавів (1,5% Cr) виявилася гіршою за таку для зразків чистого нікелю ( $V_{cr}=26 \cdot 10^{-3}$  г/(м<sup>2</sup>с)), що узгоджується з існуючими поглядами про нецільність малих домішок легуючого компонента більшої валентності до основи, що утворює оксиди з нестачею металевих атомів, як таких, що збільшують дефектність зовнішньої плівки і сприяють прискоренню дифузійних процесів. При збільшенні концентрації хрому спостерігається покращення показників ВТТК, однак звертає на себе увагу досить повільне зниження середньої швидкості корозії та, особливо, глибини корозійного проникнення в бінарних сплавах, що містять більше 13–15% хрому. Так, глибина корозійного проникнення залишається практично незмінною в інтервалі легування 17–27,6% хрому (відповідно, 0,41 та 0,37 мм, тобто різниця складає близько 10%, що є в межах похибки при визначенні показників ВТТК). В цілому ж, як при температурі 900°C, так і при 950°C



1, 2, 3 -  $q, V_q, 1', 2', 3'$  -  $h_k$

Рисунок 2 - Показники ВІТК сплавів Ni-Cr (1, 1') та Ni-Cr-Al-Ti (2, 2' для  $Ti/Al < 1$ , 3, 3' - для  $Ti/Al > 1$ )

середня швидкість корозії дослідних бінарних сплавів досить добре відповідає лінійній залежності  $V_a = f(Cr^{-1/2})$ , та може бути задовільно описана рівняннями:

$$V_a^{950} \cdot 10^{-3} = 108,33Cr^{-1/2} - 20,0 \quad (1)$$

$$V_a^{900} \cdot 10^{-3} = 85,16Cr^{-1/2} - 17,52$$

Подання експериментальних даних у логарифмічних координатах (рис.3) показало існування принципово різних концентраційних областей стосовно міри впливу легування хромом на показники ВТК. Очевидно, що для обох вивчених температур хром не впливає суттєво на стійкість бінарних сплавів, якщо його вміст не перевищує 7%.

В області ж, що відповідає  $Cr > 7\%$ , середня швидкість ВТК нікельхромових сплавів підпорядковується рівнянням

$$V_a^{900} = 2,2/[Cr]^2,5; \quad V_a^{950} = 0,5/[Cr]^0,6 \quad (2)$$

Порівняння впливу хрому на швидкість окислення ніхромів у повітряному середовищі для 950°C показало існування залежності

$$w^{950} = 0,05/[Cr]^2,6 \quad (3)$$

Таким чином, швидкість окислення виявилась приблизно на два порядки нижчою швидкості ВТК і порівнюючи коефіцієнти залежностей (2) та (3) можна дійти висновку, що навіть за температури 950°C ВТК, а не високотемпературне окислення є процесом, що визначає працездатність сплавів.

Макроскопічний аналіз показав, що на сплавах з низьким вмістом хрому (до 5-7%) в процесі ВТК формується шар продуктів корозії жовто-зеленого кольору значної товщини та досить щільно зчеплений з матрицею, однак з розтріскуванням під час експерименту. На ділянках порушень суцільності спостерігалось утворення оплавлених сфероїдальних частинок темного кольору, інколи з металевим блиском. Кількість і розміри частинок, що утворювалися, зале-

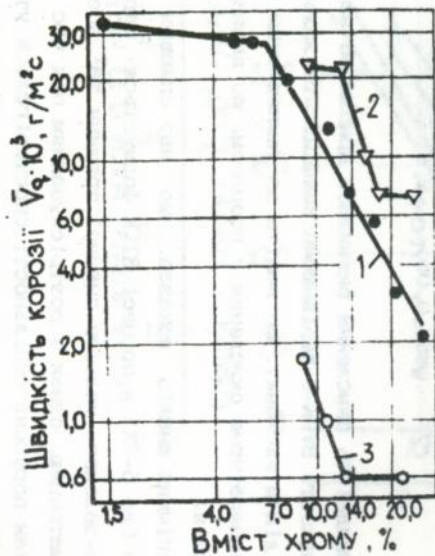


Рисунок 3 - Середня швидкість ВПТК сплавів Ni-Cr (1) та Ni-Cr-Al-Ti-1,5Mo (2 для Ti/Al<1, 3 - для Ti/Al>1)

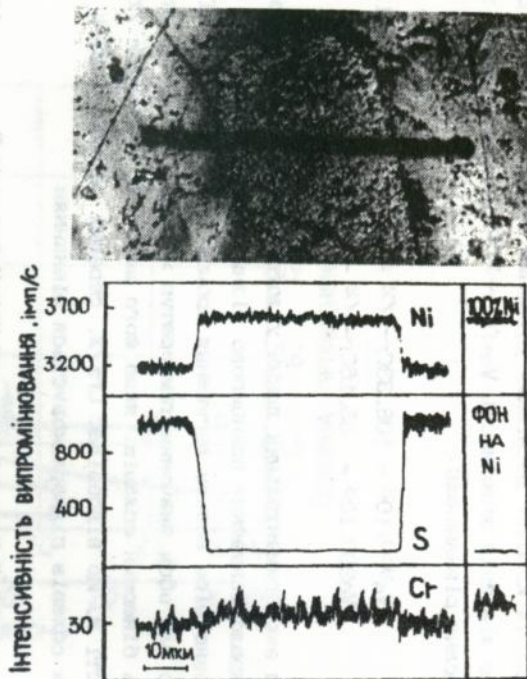


Рисунок 4 - Мікροструктура оплавлених сферідальних частинок та розподіл легуючих елементів між фазами, що входять до їх складу

жали від вмісту хрому з найбільшими (до 4,5 мм у діаметрі) у сплаві Ni-1,5Cr та технічному нікелі.

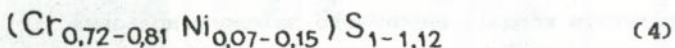
Сплавам з 7-11% хрому притаманна поява товстого шару пухких продуктів корозії вираженого зеленого кольору, що досить легко відшаровується під час випробувань. На окремих зразках цієї групи сплавів також спостерігалась поява сфероїдальних частинок, однак суттєво менших розмірів. Зі збільшенням вмісту хрому до 13% на зразках утворюється щільна плівка продуктів корозії темного кольору, що виключає розтріскування та появу оплавлених частинок.

Оплавлені сфероїдальні частинки, поява яких супроводжує перехід до розвиненого чи катастрофічного періодів ВТТК, мають характерну литу структуру з основою, що не травиться, та включеннями великих розмірів і складної форми. За даними лінійного МРСА склад оплавлених частинок, що утворилися на різних сплавах, незалежно від вмісту хрому, є якісно однаковим та представлений сульфідами нікелю та чистим нікелем, що свідчить про евтектичний характер цих утворень (рис. 4). Оксид NiO присутній, імовірно, на поверхні частинок: внаслідок вибіркового окислення як чистого нікелю, так і сульфідів.

Загальною ознакою для сплавів з невисоким (до 11%) вмістом хрому є характерна морфологія включень в поверхневих шарах як окремих крупних глобулей, що розташовані глибоко в матриці сплавів (до 0,9 мм в сплавах Ni-1,5Cr, Ni-4,2Cr) або на невеликій відстані від поверхні (Ni-11Cr): Мікрорентгеноспектральний аналіз свідчить, що ці глобулі є сульфідами, до складу яких переважно входить хром і порівняно невелика кількість нікелю. Зони, що межують з сульфідами, суттєво збіднені на хром, що супроводжується ростом відносної концентрації нікелю при насиченні сіркою та створює передумови для подальшого розвитку корозійного руйнування з можливістю утворення легкоплавкої евтектики Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>.

В сплавах, що містять 13% хрому чи більше, глибина поверхневих шарів з сульфідними включеннями суттєво менша, не перевищує 0,04-0,06 мм і є практично однаковою для більшості зразків, однак у високохромистих сплавах сульфідні частинки більш дисперсні. Хром є основною складовою сульфідів. Так, у сплаві Ni-13,7Cr його концен-

трація в сульфідах сягала 33-51% за наявності невеликої кількості нікелю. Склад сульфідів приблизно відповідав формулі  $MeS$ , а саме:



Внаслідок перебігу процесів ВТТК спостерігаються зміни в хімічному складі поверхневої зони і в сплаві з 13,7% хрому концентрація останнього на поверхні знижується до 5-6%.

Загалом, дослідження ВТТК нікельхромових сплавів підтвердило суттєвий вплив хрому на їх корозійну стійкість і показали, що в сплавах з підвищеною концентрацією хрому (>13-15%) достатня його кількість приймає участь в збереженні захисних властивостей поверхневої плівки  $NiO \cdot Cr_2O_3$  зі зв'язуванням сірки до стабільних сульфідів, що запобігає утворенню значних за розміром ділянок  $Ni_3S_2$  та попереджує появу евтектики.

Вивчення мікроструктури бінарних сплавів після високотемпературних корозійних випробувань на стенді показали також важливу роль у розвитку корозійного руйнування, що відіграють як механізми об'ємної, так і зерномежової дифузії. Роль останньої виявляється досить значною, оскільки межі зерен є ділянками невідповідності та неузгодження у кристалічній ґратці, і, як наслідок, шляхами з високою дифузійною рухомістю.

Вивчення розподілу елементів методом МРСА однозначно свідчить про прискорене проникнення за рахунок дифузії за найкоротшими шляхами, в першу чергу, сірки з утворенням масивних сульфідів на межах за участю переважно хрому як основного легуючого елемента. У зв'язку з цим значний інтерес мало вивчення можливостей блокування дифузії за найлегшими шляхами за рахунок використання мікрододатків поверхнево активних рідкісноземельних металів (РЗМ), що мають винятково малу розчинність в нікелі і при введенні утворюють сегрегації на межах зерен.

Про значний вплив мікролегуювання іттрієм (або церієм) на параметри ВТТК свідчать залеж-

ності, отримані на зразках, що випробувані при 950°C (рис.5). Домішки обох елементів викликали зниження як середньої швидкості корозії, так і глибини корозійного проникнення. Дещо менша величина показників ВТК сплавів, мікролегованих іттрієм, пов'язана, імовірно, з його більшими атомними концентраціями (у порівнянні зі сплавами, що містять церій) та меншими втратами при введенні в сплав. Мікрорентгеноспектральний аналіз сплаву Ni-15Cr-0,1Y показав присутність іттрію в складі характерних включень у поверхневій зоні, що містять також хром, титан і сірку. Такі включення спостерігалися у всіх дослідних сплавах із РЗМ, і вони металографічно відрізняються від сульфідних включень, де відсутній іттрію. Імовірно, що на відміну від простих сульфідів подібні включення з іттрієм (або церієм) є термодинамічно більш сталими складними утвореннями оксисульфідного типу.

В п л и в а л ю м і н і ю на процеси ВТК в межах його легування, які характерні для багатьох вітчизняних і іноземних матеріалів (до 6%), вивчали на нікельхромалюмінієвих сплавах, що мають як низьку (при 8% Cr), так і задовільну (при 15% Cr) стійкість за умов легування алюмінієм.

Результати вагового та металографічного аналізу показали, що при недостатній концентрації хрому середня швидкість корозії та глибина корозійного проникнення практично не залежать від вмісту алюмінію. Найбільш імовірно, що характер корозійних процесів потрійних сплавів Ni-Cr-Al у цьому випадку визначається, як і для нікельхромових сплавів, нестачею хрому для забезпечення захисних властивостей продуктів ВТК, що формуються. Свідченням цьому є виявлені глибоко розташовані (до 0,3-0,6 мм) в матриці сплавів сульфідні включення та утворення оплавлених сфероїдальних частинок, за складом аналогічних частинкам, що спостерігалися на бінарних сплавах.

В сплавах з підвищеним (15%) вмістом хрому відбулось утворення великої кількості сульфідних включень, що розташовані переважно ланцюжками уздовж фронту розповсюдження корозійних руйнувань. В сплаві Ni-15Cr-3Al спостерігаються зони значного руйну-

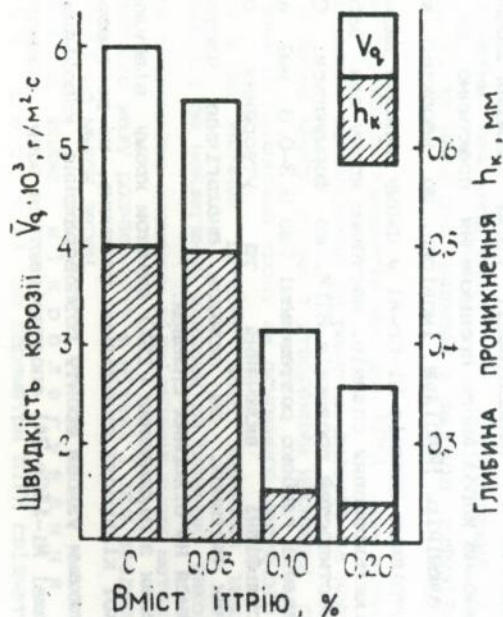
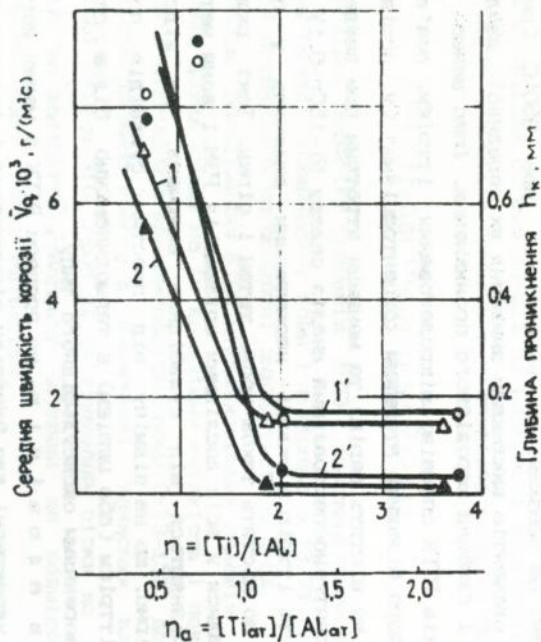


Рисунок 5 – Вплив мікролегування на параметри ВТТК сплавів Ni-15Cr



1,1' – сплав з 15% Cr; 2,2' – сплав з 20% Cr;  
1,2 –  $V_q$ ; 1',2' –  $h_k$ .  
Рисунок 6 – Параметри ВТТК сплавів Ni-Cr-Al-Ti-Mo з різним співвідношенням Ti/Al

вання поверхневої плівки продуктів ВТК, що розповсюджуються до сульфідних включень і відповідають більшим значенням показників середньої швидкості корозії. У сплаві Ni-15Cr-6Al зміни у складі поверхневого шару відмічені на глибину до 80-90 мкм, при цьому хром в межах зміненої зони зосереджений в сульфідах і практично повністю відсутній у матриці. Ця зона збагачена на нікель, зміна ж концентрації алюмінію не така суттєва, як у зразку Ni-15Cr-3Al.

В цілому, дослідження системи Ni-Cr-Al показали цілковиту безперспективність застосування підвищених концентрацій алюмінію в висококорозійостійких сплавах.

Вплив титану на високотемпературну корозійну стійкість сплавів Ni-Cr-Ti в межах таких же концентрацій, як і для системи Ni-Cr-Al, виявилось неможливим оцінити через швидке руйнування зразків з утворенням глибоких тріщин уздовж осі і прискореним сульфидуванням практично наскрізь при безперечно переважно зерномежовим характером руйнування.

Вплив співвідношення концентрацій титану та алюмінію вивчався на модельних і складнолегованих сплавах, що мають фіксований сумарний вміст цих елементів (~8-8,5%) як такий, що забезпечує певний рівень тривалої міцності за рахунок утворення  $\gamma'$ -фази (до 60-65% об.).

За результатами вагового та металографічного аналізу сплави Ni-Cr-Al-Ti з підвищеним вмістом алюмінію ( $n = [Ti]/[Al] \sim 0,5$ ) мають гірші показники порівняно з параметрами корозійної стійкості бінарних нікельхромових сплавів в широкому інтервалі концентрації хрому (8-19%) (див. рис. 2), причому степінь корозії зразків знижується з ростом вмісту останнього. Параметри корозії сплавів з підвищеним вмістом титану ( $n \sim 2$  та 3,7) нижче за показники бінарних сплавів і в діапазоні 14,7-20% хрому мало залежать від кількості останнього. Разом з тим, при концентрації хрому 8-12% в сплавах з  $n \sim 2-3,7$ , як і для потріяних Ni-Cr-Ti сплавів, відмічено різке збільшення об'єму зразків за рахунок формування великих зон поверхневого сульфидування, що виявляли щільне зчеплення з матрицею, однак внаслідок значних об'ємних напружень викликали роз-

тріскування зі швидким руйнуванням зразків. Досить ймовірно, що і цей ефект пов'язаний з переважним проникненням корозійноактивних агентів уздовж меж зерен при суттєво меншому загальному корозійному впливі. Введення 1,5–2% молібдену виключає зазначений ефект, і збільшення співвідношення Ti/Al викликає однозначно позитивний вплив на рівень корозійної стійкості, що лишається нижчим за показники відповідних бінарних нікельхромових сплавів.

Так, і для системи Ni–Cr–Al–Ti–1,5Mo сумісне легування алюмінієм і титаном при  $n \approx 0,5$  веде до погіршення параметрів корозії у всьому дослідженому інтервалі концентрацій хрому, у той час, як для  $n=2$  та 3,7 як середня швидкість ВТК, так і глибина корозійного проникнення є суттєво меншими порівняно з нікромом.

Узагальнюючі залежності впливу співвідношення Ti/Al в діапазоні  $n \approx 0,6$ –3,7 на показники ВТК сплавів, що містять достатню кількість хрому (15–20%), показаний на рис. 6. Очевидним є зменшення корозійних втрат з підвищенням  $n$ , при цьому перехід до сплавів з задовільною стійкістю в умовах ВТК відповідає значенням  $n \approx 1,5$ –2,0.

Оскільки дослідження впливу співвідношення Ti/Al на параметри ВТК здійснювали на сплавах з різним вмістом хрому, додаткову інформацію для відпрацювання схеми корозійностійкого легування отримали за допомогою критерію  $(Cr^{1/2}Ti)/Al$ , який дає можливість врахувати сумісний позитивний вплив хрому та титану (на відміну від ролі алюмінію) на показники корозійної стійкості. Встановлено, що граничним значенням зазначеного параметру має бути  $(Cr^{1/2}Ti)/Al > 6$  (для забезпечення  $V_d < 1,0 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>с).

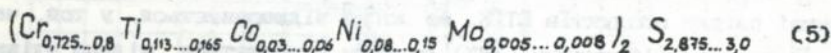
Для сплавів з підвищеним вмістом алюмінію ( $n \approx 0,5$ ) характерно утворення пухкого товстого шару продуктів корозії, що легко відшаровується під час експерименту. Фазовий склад продуктів ВТК сплавів з різною концентрацією хрому є якісно однаковим з основними оксидними і сульфідними фазами, однак з ростом кількості хрому зростає відносна кількість  $Cr_2O_3$ . У поверхневій зоні цих сплавів відмічені ділянки глибоких руйнувань, а шари, що зберігаються, відзначаються формуванням розвинених сульфідних включень.

На сплавах з підвищеним вмістом титану формується щільна плівка продуктів ВПК, що не руйнується під час випробувань. В поверхневій зоні спостерігають неглибокий збіднілий шар, де відсутні сульфіди, що ідентифіковані металографічно.

Аналогічні залежності показників високотемпературної стійкості від співвідношення Ti/Al при їх постійній сумарній концентрації встановлені і для складнолегованих сплавів Ni-15Cr-15Co - 8W-1,7Mo-8(Ti+Al). Так, зі збільшенням p в межах 0,3-3,7 середня швидкість корозії знижується в середньому на 50%.

Металографічний аналіз показав, що в сплавах з  $p < 1$  відбувається утворення пористої плівки продуктів ВПК, що є погано зчепленою з матрицею, внаслідок чого частково руйнується як в процесі експерименту, так і під час підготовки шліфів. В поверхневій зоні цих зразків виявлено масивні включення, які за картою розподілу легуючих елементів є хромотитановими сульфідами, де практично повністю відсутній алюміній. Причому привертає увагу значне збіднення на хром і титан зон, що межують з сульфідами.

За даними кількісного МРСА концентрація хрому в сульфідах в 2,5-3 рази, а титану - в 1,5-2 рази перевищує їх вміст в матриці сплаву, у той час як кількість нікелю та кобальту в сульфідах приблизно на порядок менша за їх концентрацію в сплаві. Алюміній практично весь концентрується в пористій оксидній плівці у поверхневих шарах зразків. Склад сульфідних включень досить близько відповідає формулі  $Me_2S_3$ , що може бути виражений як



В сплавах з підвищеним співвідношенням титану та алюмінію  $p > 1$  відбувається формування щільної плівки продуктів корозії з включеннями сульфідів малих розмірів, що не розповсюджуються глибоко в матрицю. Цей процес не супроводжується збідненням на хром зон, що межують з сульфідами, як у випадку сплавів з  $p < 1$ .

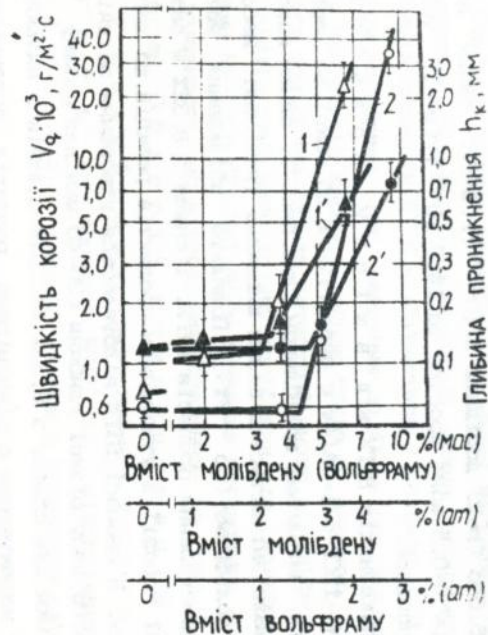
МРСА показав, що в процесі випробувань відбувається збіднення поверхневих шарів на хром і титан при насиченні сіркою, однак

глибина збідненої зони суттєво відрізняється і складає до 0,1 мм в сплаві з  $n=1$  і лише 0,025 мм при  $n=3,7$ . Різною виявляється і степінь збіднення: для зразків сплавів з  $n=1$  концентрація хрому на поверхні знижується до 4,8–5,0%, а титану – до 1,0–1,1%, у той же час, як для сплавів з  $n=3,7$  відповідно до 7,7–8,0% і 2,5–2,8%. Одночасно спостерігається ріст кількості алюмінію на поверхні (до 2,6% при  $n=1$  та 4,4% при  $n=3,7$ ) при збідненні на нього підповерхневих шарів (до 1,7% при  $n=1$  та 1,1% при  $n=3,7$ ). Ці концентраційні зміни сприяють збереженню та відновленню закисних властивостей поверхневих плівок в сплавах з співвідношенням  $Ti/Al > 1$ .

Необхідність забезпечення достатнього опору повзучості при температурах експлуатації лопаток ГТУ за рахунок зміцнення твердого розчину вимагає розгляд внеску в розвиток процесів гарячої корозії елементів, що утруднюють дифузію в матриці сплавів, в першу чергу, молібдену і вольфраму.

Вплив окремого легування молібденом і вольфрамом на показники ВПК вивчали на сплавах  $Ni-15Cr-8Ti-3Al-Mo(W)$  з метою визначення границь їх безпечних концентрацій для створення висококорозійностійких композицій. Суттєве прискорення корозійних процесів спостерігається при введенні молібдену в кількості, що перевищує 4% (рис. 7). Сплави з 8,31 та 12,14% молібдену зазнали катастрофічного руйнування. Так, середня швидкість корозії останнього сплаву приблизно в 50 разів вища у порівнянні зі сплавами, що містять 2,75% молібдену.

Для високомолібденових сплавів характерним є формування пухкої плівки продуктів ВПК, що легко відшаровується, у той час як на низькомолібденових (<4%) сплавах утворюється щільна плівка темного кольору, яка містить  $NiO$ ,  $NiO-Cr_2O_3$  та  $Cr_2O_3$ . Продукти корозії високомолібденових сплавів легко розділяються на декілька шарів, з яких зовнішні мають темний колір. В шарі, що межує з матрицею, виявлена значна кількість пухкого порошку яскраво-зеленого кольору. Аналогічний пухкий підповерхневий шар спостерігався і на ділянках локального корозійного руйнування литих сплавів з меншою концентрацією молібдену (~4%). Рентгеноструктурний фазо-



1,1'—сплави з Мо; 2,2'—сплави з W  
 1,2 -  $V_a$ . 1',2' -  $h_k$ .

Рисунок 7 - Параметри ВТТК сплавів  
 Ni-15Cr-6Ti-3Al-Mo(W)

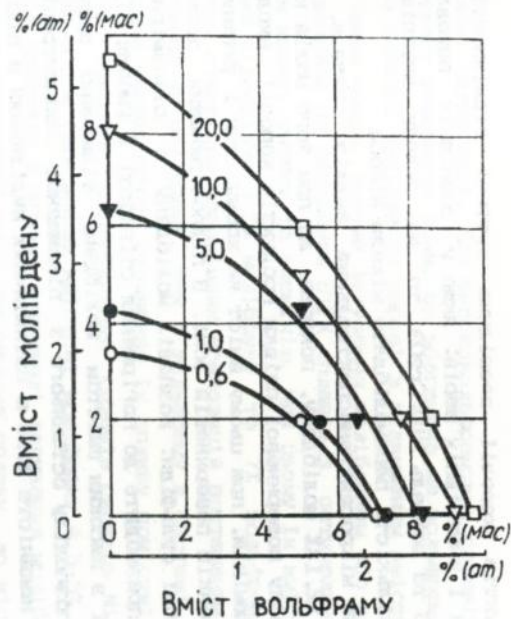


Рисунок 8 - Ізошвидкісні перерізи залежностей показників  
 ВТТК сплавів системи Ni-15Cr-6Ti-3Al-Mo-W при  
 сумісному легуванні молібденом і вольфрамом

вий аналіз продуктів корозії засвідчив суттєві відмінності у складі зовнішніх і внутрішніх шарів: якщо у зовнішніх переважає оксид нікелю NiO та шпінель NiO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то до складу внутрішніх входить велика кількість парамолібдату нікелю NiMoO<sub>4</sub>.

Порівняльний мікрорентгеноспектральний аналіз сплавів, що містять 2,75 та 12,14% молибдену, показав, що при його малій концентрації до складу поверхневої плівки продуктів корозії входять хром, титан і алюміній, при цьому вміст як хрому, так і титану є максимальним в тонкій поверхневій зоні. В підповерхневих прошарках присутні дрібні сульфідні розподіл молибдену є рівномірним, що, напевно, не призводить до погіршення стійкості в умовах ВТК. Навпаки, у сплаві з високим вмістом молибдену відмічено значну нерівномірність розподілу останнього з підвищеною концентрацією біля поверхні та наявністю його в евтектичних виділеннях в підповерхневій зоні.

Треба зазначити, що вищезгаданий характер залежності параметрів ВТК від легування молибденом є справедливим для сплавів з  $n > 1$  і значно змінюється при інших співвідношеннях концентрацій титану і алюмінію. Так, середня швидкість корозії сплаву Ni-15Cr-6Ti-3Al-5,6Mo ( $n=2$ ) дорівнює  $3 \cdot 10^{-3}$  г/(м<sup>2</sup>с), однак для цієї ж системи при  $n=0,5$  вона зростає до  $14,9 \cdot 10^{-3}$  г/(м<sup>2</sup>с), тобто практично на порядок.

Залежність показників ВТК від вмісту вольфраму в сплавах Ni-15Cr-6Ti-3Al-W є аналогічною до такої, що характерна для сплавів, легуваних молибденом (див. рис. 7), однак корозійна стійкість мало змінюється в більш широкому інтервалі масових концентрацій вольфраму (до ~7%). Подальше збільшення його вмісту викликає прискорення процесів ВТК, і сплав з 9,32% W зазнає катастрофічної корозії з утворенням продуктів реакції, що легко відшаровувалися. В процесі ВТК відбувається утворення збідненого приповерхневого шару різної глибини (30-40 мкм для сплаву з 2,82% W та 20-70 мкм для сплаву з 9,32% W). Для сплавів з низьким вмістом вольфраму характерним є рівномірний розподіл останнього на відміну від високовольфрамових сплавів, де спостерігаються йо-

го значні сегрегації. Для високовольфрамових сплавів звертає на себе увагу утворення зони, що збагачена на вольфрам, яка безпосередньо передусь щільному шарові з підвищеним вмістом сірки.

Таким чином, окреме легування молібденом або вольфрамом суттєво впливає на показники ВТГ сплавів з оптимальним співвідношенням хрому, титану та алюмінію, при цьому їх вміст має бути обмежений відповідно 3,5% молібдену та 7% вольфраму. Однак для практики створення жароміцних композицій притаманне спільне використання як молібдену, так і вольфраму в системі легування, що викликало необхідність уточнення їх впливу при сумісному введенні.

Як показали випробування сплавів системи Ni-15Cr-6Ti-3Al-6Co-Mo-W при середньому вмістові вольфраму 4,5-5% параметри ВТГ сплавів зростали у всьому інтервалі легування молібденом (0-6%) з розвитком катастрофічного руйнування сплаву, що містить 6% молібдену ( $V_c = 21,5 \cdot 10^{-3}$  г/(м<sup>2</sup>с) у порівнянні з  $0,83 \cdot 10^{-3}$  г/(м<sup>2</sup>с) для сплаву без молібдену). На зразках цього сплаву утворювався пухкий шар продуктів корозії, внутрішні зони якого, що межують з матрицею сплаву, збагачені сполукою NiMoO<sub>4</sub>, яка відсутня в зовнішніх зонах.

Стосовно впливу вольфраму (в межах легування 0-8,9%) в сплавах системи Ni-15Cr-6Ti-3Al-2Mo-W можна зазначити, що інтенсифікація процесів ВТГ відбувається у сплавах з більшим масовим вмістом вольфраму. Так, введення до 4% W не викликало значного росту параметрів корозії, однак сплав з високою (8,9%) концентрацією вольфраму зазнав катастрофічного корозійного руйнування.

Аналіз сумісного впливу молібдену та вольфраму в сплавах системи Ni-15Cr-6Ti-3Al-Mo-W дозволив встановити існування складної залежності, що відповідає наведеним на рис.8 ізшвидкісним перерізам. Область концентрацій молібдену і вольфраму, що практично не впливають на процеси ВТГ і відповідають швидкості  $V_c = 0,6 \cdot 10^{-3}$  г/(м<sup>2</sup>с) обмежена кривою з рівнянням еліпсу

$$8[Mo]^2 + 2[W]^2 = 89 \quad (6)$$

Область концентрацій, що відповідає задовільній стійкості в умовах ВТК  $Vq^{-1} - 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  обмежена кривою з рівнянням

$$3[\text{Mo}]^2 + [\text{W}]^2 = 50 \quad (7)$$

Взагалі, залежності, що наведено на рис.8, дозволяють для будь-якої гранично допустимої швидкості ВТК та фіксованої концентрації молібдену (вольфраму) оцінити максимальний вміст іншого компоненту.

В цілому, визначено якісно подібний характер впливу обох важкоплавких компонентів (Mo та W) на розвиток процесів ВТК нікельових сплавів, при цьому звертає на себе увагу та обставина, що хоча прискорення корозійного руйнування відбувається при суттєво більших масових концентраціях вольфраму (>7%) у порівнянні з молібденом (>4%), ці межі відповідають приблизно однаковій атомній концентрації (близько 2-2,2% атомних для обох елементів). Якісно подібний характер процесів, що відбуваються, стверджує і співставлення діаграм фазової рівноваги систем Na-Mo-O-S та Na-W-O-S, які мають практично однакові положення співмеж існування відповідних оксидних і сульфідних фаз.

Як показало вивчення сплавів системи Ni - 15Cr - 6Ti - 3Al - 5W - 2Mo - Co заміна частини нікелю кобальтом (який ускладнює систему легування та підвищує температуру розчинення  $\gamma'$ -фази, що сприяє підвищенню комплексу механічних характеристик) дуже слабо впливає на показники ВТК у досить широкому інтервалі концентрацій до 14% (рис.9). Так, у всьому інтервалі досліджуваних концентрацій як середня швидкість корозії, так і глибина корозійного проникнення практично не змінюються, залишаючись в межах припустимих значень (не перевищуючи  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ). Область прискореної корозії для цієї групи сплавів не виявлена.

Характеру залежності, що спостерігається, відповідає і мікроструктура поверхневих шарів, що є ідентичною для сплавів з різним вмістом кобальту. В процесі ВТК зберігається рівномірний

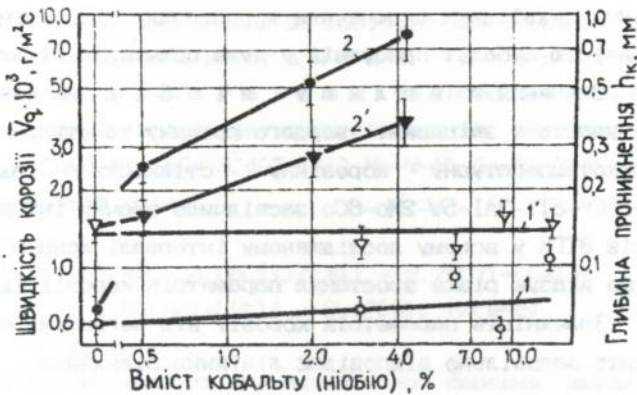


Рисунок 9 - Показники ВТГК сплавів  
 $\text{Ni-15Cr-6Ti-3Al-5W-2Mo-Co}(1,1\%)$  та  
 $\text{Ni-15Cr-6Ti-3Al-5W-2Mo-Nb}(2,2\%)$  при  $950^\circ\text{C}$

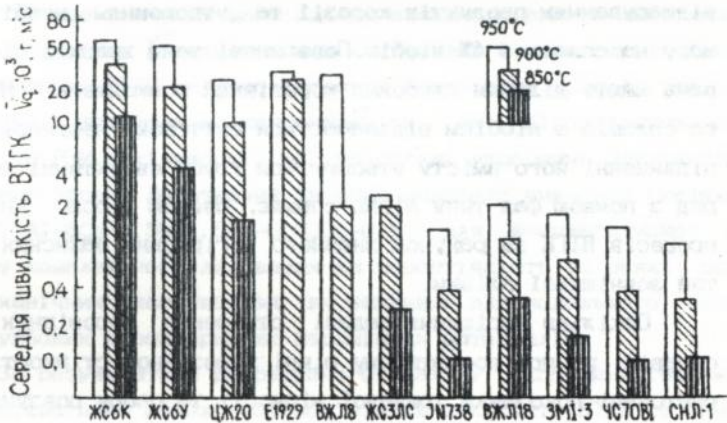


Рисунок 10 - Середня швидкість ВТГК розроблених і промислових сплавів за результатами випробувань на лабораторному стенді

розподіл кобальту в сплавах з задовільним рівнем стійкості, і сивних сульфідних включеннях у сплавах зі зниженою корозійною стійкістю кобальт присутній у дуже обмеженій кількості.

Вивчення ж впливу ніобію як елементу, що має участь у зміцненні твердого розчину та утворенні  $\gamma'$ -фази високотемпературну корозійну стійкість сплавів системи Ni-15Cr-6Ti-3Al-5W-2Mo-6Co засвідчило значну інтенсифікацію процесів ВТТК у всьому дослідженому інтервалі концентрацій (0 – на що вказує різке зростання параметрів корозії (див. рис. 9).

Залежність параметрів корозії від легування сплавів ніобом досить задовільно відповідає лінійним рівнянням

$$V_a \cdot 10^4 = 13,7 + 18,2[Nb], \text{ г/(м}^2\text{с)};$$

$$h_k \cdot 10^2 = 13,4 + 5,8[Nb], \text{ мм.}$$

Сплави з домішками ніобію зазнавали руйнування з локальним відшаруванням продуктів корозії та утворенням найбільш пухляку на сплаві з 4% ніобію. Поверхневі зони зразків після випробувань мають ділянки глибоких корозійних пошкоджень. Мікроструктура сплавів з ніобієм відзначається суттєвою неоднорідністю. Підвищення його вмісту утворюються грубі евтектичні фази, що поряд з появою фаз типу Ni<sub>3</sub>Nb сприяє, певною мірою, інтенсифікації процесів ВТТК за рахунок значного погіршення захисних властивостей зовнішньої плівки.

Оскільки вирішення задачі створення жароміцних нікель-кобальтових сплавів, що при достатньому рівні корозійної стійкості мали і гарантовані показники тривалої міцності та опору повзучості за умов формування гетерогенної термічно стабільної структури, може лише в багатоконпонентних системах з необхідним застосуванням як елементів, які позитивно впливають на стійкість в умовах ВТТК, так і елементів, що знижують її, викликає потреба вивчення

таьну оцінку комплексного легування на параметри корозійної стійкості здійснювали на нікельових сплавах, що містять легуючі елементи в межах, визначених за результатами однофакторних випробувань з використанням математичних методів планування та обробки результатів.

Комплексний вплив легуючих елементів на показники ВТГК сплавів системи Ni-15Cr-8,4(Ti+Al)-Mo-W-Nb-Co-Ce-Y-0,1C відповідає математичній моделі

$$V_{950} \cdot 10^4 = 2,42 - 4,06[Ti]/[Al] - 2,7([Y] + [Ce]) + 2,9([Mo] + [Nb]) + 0,57[W], \text{ г/(м}^2\text{с)} \quad (9)$$

Вона дає можливість визначити, що середня швидкість ВТГК сплавів цієї групи зменшується з ростом співвідношення титану та алюмінію, а також мікролегування РЗМ. Збільшення ж концентрацій молібдену, вольфраму і ніобію викликає, навпаки, прискорення швидкості ВТГК, що цілком узгоджується з результатами однофакторних експериментів. Що стосується кобальту, то він виявився нейтральним також і в багатокомпонентній системі легування.

Суттєве значення мала оцінка взаємного впливу легування хромом і основними  $\gamma'$ -утворюючими елементами (титан, алюміній, ніобій) на показники ВТГК складнолегованих жароміцних сплавів, що містять молібден і вольфрам в концентраціях, які відповідають помірній ВТГК, та РЗМ в кількості, що не сприяє утворенню надлишкових фаз на межах зерен. Додатковий інтерес надавало вивчення системи Ni-Ni-Cr-Ti-Al-6Co-4,5W-1,5Mo-0,03Ce-0,1C для факультативної оцінки впливу комплексного легування на жаростійкість та деякі показники механічних властивостей, як важливих для подальшого визначення службових характеристик жароміцних матеріалів.

За результатами регресійного аналізу експериментальних даних математичні моделі, що пов'язують швидкості ВТГК та окислення при 900°C, а також показники тривалої міцності (час до руйнування  $T_{900}$  при 900°C за дією напруження 250МПа), тривалої пластичності ( $\sigma_T$ ), короточасної міцності ( $\sigma_B$ ) та пластичності ( $\sigma^{120}$ ) з кі-

мічним складом сплавів, прийняли вигляд

$$V_{\alpha}^{900} 10^5 = 19,66 - 0,34[\text{Cr}] - 0,4[\text{Ti}] + 1,34[\text{Al}] + 0,72[\text{Nb}], \quad \text{г/м}^2\text{с} \quad (10a)$$

$$w^{900} 10^6 = 52,89 - 0,58[\text{Cr}] + 0,98[\text{Ti}] - 8,32[\text{Al}], \quad \text{г/м}^2\text{с} \quad (10б)$$

$$\begin{aligned} \tau_{\alpha} = & -65,84 - 12,91[\text{Cr}] + 24,93[\text{Ti}] + 87,40[\text{Al}] + \\ & + 388,68[\text{Nb}] - 62,68[\text{Al}][\text{Nb}] - 49,68[\text{Ti}][\text{Nb}], \quad \text{год.} \quad (10в) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta_{\tau}^{900} = & 29,45 - 0,64[\text{Cr}] - 1,95[\text{Ti}] - 2,3[\text{Al}] - 22,5[\text{Nb}] + \\ & + 0,46[\text{Cr}][\text{Nb}] + 1,8[\text{Ti}][\text{Nb}] + 2,4[\text{Al}][\text{Nb}], \quad \% \quad (10г) \end{aligned}$$

$$\sigma_{\beta}^{900} = 45,39 + 3,34[\text{Ti}] + 7,22[\text{Al}], \quad \text{МПа} \quad (10д)$$

$$\delta_{\beta}^{900} = 35,46 - 0,63[\text{Cr}] - 1,04[\text{Ti}] - 4,56[\text{Al}] - 2,44[\text{Nb}], \quad \% \quad (10е)$$

Подані залежності свідчать, що швидкість високотемпературного окислення сплавів приблизно на порядок нижча за швидкість ВТТК за умов однакової температури випробувань. Це вказує на переважне значення процесів гарячої корозії як фактора, що, в цілому, є визначальним в забезпеченні ресурсу роботи деталей ГТУ. Вплив легуючих елементів в межах моделі (10) повністю узгоджується з характером залежностей, що встановлені під час однофакторних експериментів з близьким за силою позитивним впливом хрому та титану при безперечно негативному впливові алюмінію та ніобію.

Відпрацювання складної системи легування Ni-13Cr-10Co-2Mo-5W-Al-Ti-Nb-Ta виконували за умов мінімально припустимого для забезпечення стійкості до ВТТК вмісту хрому (12,87-13,17%), що відповідає завданням створення корозійностійких нікельових сплавів підвищеної жароміцності при встановленні концентрацій важкоплавких елементів на рівні граничних значень зон Іх сумісного припустимого легування. Температура випробувань 750°C виявилась занадто низькою, щоб на базі до 380 годин визначити суттєві розбіжності у рівні корозійної стійкості сплавів системи, свідченням чого є бли-

зькі значення середньої швидкості корозії для різних композицій.

При випробуванні на лабораторно-му стенді при температурах 800 – 950°С для терміну 150 годин отримано адекватні рівняння вигляду:

$$V_{q^{850}} \cdot 10^4 = 10,16[Al] + 2,71[Ti] - 4,13[Nb] - 1,26[Ta] - \\ - 1,96[Al][Ti] + 1,56[Al][Nb] - 11,28, \text{ г/м}^2\text{с} \quad (11a)$$

$$V_{q^{900}} \cdot 10^4 = 15,75[Al] + 4,85[Ti] + 5,13[Nb] - \\ - 3,14[Ta] - 2,88[Al][Ti] + 2,85[Al][Nb] - \\ - 2,87[Nb][Ti] - 20,29, \text{ г/м}^2\text{с} \quad (11b)$$

$$V_{q^{950}} \cdot 10^4 = 25,52 + 3,58[Al] - 3,89[Ti] - 12,99[Nb] - \\ - 7,74[Ta] + 0,73[Al][Ti] + 9,45[Al][Nb] - \\ - 1,99[Nb][Ti], \text{ г/м}^2\text{с} \quad (11в)$$

Оскільки наведені рівняння досить складно визначають поверхню відгуку в залежності від комплексу легуючих елементів, степінь впливу окремих легуючих елементів оцінювали за величиною відповідної частинної похідної швидкості корозії за вмістом компоненту при фіксованих концентраціях інших складових на нульовому рівні  $\partial V_q / \partial C_x$ . Як свідчать ці показники, і в даній системі елементів алюміній та ніобій негативно впливають на високотемпературну корозійну стійкість сплавів в потоці продуктів горіння високосірчаного палива з більш визначеною дією алюмінію. Ріст же концентрацій титану та танталу сприяє гальмуванню процесів ВТК з відносно більшим (зважаючи на менший вміст) впливом останнього. При цьому, позитивний внесок танталу у підвищення корозійної стійкості зростає з температурою, і при 950°С він виявився ефективнішим за титан. Механізм впливу танталу на стійкість сплавів системи, що розглянута, можна в більшій мірі пов'язати з по-

крещенням захисних властивостей оксидних складових продуктів ВТГК, і, як свідчать показники ВТГК, достатній рівень корозійної стійкості можуть забезпечити сплави системи, для яких виконується співвідношення  $(Ti+Ta)/Al > 1.7-2.0$  з можливою заміною частини титану танталом, особливо, для сплавів з дещо вищими температурами експлуатації.

Вивчення жаростійкості сплавів даної системи при  $900^{\circ}C$  на протязі 800 годин показало перевагу матеріалів зі збільшеним вмістом алюмінію при обмеженій концентрації титану з найкращими показниками у сплава, де алюміній і титан введені на верхньому рівні легування, а титан і ніобій – на нижньому. Рівняння регресії відносно впливу зазначених елементів на середню швидкість окислення отримали в вигляді

$$\omega \cdot 10^6 = 2,52 - 0,93[Al] + 6,86[Ti] - 3,89[Nb] - \\ - 1,21[Al][Ti] + 3,86[Al][Nb] - 2,23[Ti][Nb], \text{ г/м}^2\text{с} \quad (12)$$

Аналіз степені впливу засвідчив, відповідно, позитивну роль алюмінію і, в меншій мірі, ніобію, при негативній – титану. Коефіцієнт у рівнянні регресії, що відповідає ролі танталу виявився незначимим, його внесок у жаростійкість в межах вивчених концентрацій можна вважати за нейтральний.

На явність оксиду ванадію в суміші солей викликає суттєве прискорення корозійних процесів, що надало можливість отримати досить диференційовані результати для різних сплавів за 30 годин випробувань при  $900^{\circ}C$  в розплаві  $25V_2O_5 + 19NaCl + 56Na_2SO_4$ . Вплив легуючих елементів на середню швидкість корозії відповідає рівнянню регресії

$$V_a \cdot 10^3 = 13,42 - 2,10[Al] - 1,72[Ti] - 6,03[Nb] - \\ - 0,94[Ta] + 0,34[Al][Ti] + 0,38[Al][Nb] + \\ + 0,83[Nb][Ti], \text{ г/м}^2\text{с} \quad (13)$$

Відповідні степені впливу елементів вказали на позитивний внесок всіх елементів при дещо переважній ролі ніобію та танталу.

Таким чином, систематичні дослідження процесів ВТТК на спеціально розробленому стенді показали, що жароміцні нікельові сплави можуть мати задовільну корозійну стійкість при помірному (13-16%) вмісті хрому, обмеженні вмісту Mo, W, Nb, Al з заміною останнього титаном або танталом, при блокуванні зерномежової дифузії завдяки мікролегуванню PЗМ або Y.

Сформульовані за результатами комплексних досліджень висновки стосовно відпрацювання схеми легування корозійностійких систем з урахуванням обмежуючих умов щодо рівня механічних властивостей та технологічності можна визначити співвідношеннями, що є необхідною умовою створення висококорозійностійких композицій:  $Cr \sim 13-17\%$ ;  $Ti/Al > 1,5$  (1,5-2,0);  $Cr^{1/2} \cdot Ti/Al > 6$ ;  $Mo < 3,0\%$ ;  $W < 7-8\%$ ;  $3[Mo]^2 + [W]^2 < 50$ ;  $Nb < 0,5\%$ ;  $[Ti+Ta]/Al > 1,7$  (1,7-2,0);  $(PЗМ+Y) \sim 0,05-0,1\%$ .

Ці принципові вимоги до схеми легування (з урахуванням комплексної оцінки впливу компонентів у відповідності до рівнянь 9-13) стали основою для розробки серії жароміцних матеріалів, стійких в умовах гарячої корозії (табл.1).

У п'ятій главі наведені результати визначення властивостей розроблених сплавів в умовах лабораторних, дослідно-промислових і промислових випробувань. За результатами досліджень на лабораторному стенді за згаданою вище методикою оцінки при постійній температурі 750-950°C сплави серії ЗМІ мали суттєву перевагу (рис.10) та виявили здатність забезпечення вимог до рівня корозійної стійкості, що визначені з досвіду експлуатації ГТУ.

Температурні залежності швидкості ВТТК для розроблених, як і для промислових сплавів відповідають експоненціальній залежності, що є свідомством збереження фізико-хімічних механізмів реакцій, які визначають розвиток ВТТК в поверхневих зонах зразків під дією продуктів горіння забруднених палив. Відповідно до досліджуваних сплавів ці залежності набувають вигляд

$$\text{ЧС70ВІ: } \ln V_q = (22,3 \pm 1,0) - (295 \pm 7,1)/RT$$

$$\text{ЗМІ 3: } \ln V_q = (24,1 \pm 1,0) - (295 \pm 7,1)/RT \quad (14)$$

$$\text{ВЖЛ-18: } \ln V_q = (17,2 \pm 1,7) - (234,5 \pm 11,3)/RT$$

$$\text{ЖС6К: } \ln V_q = (115,7 \pm 3,2) - (186,2 \pm 24,7)/RT$$

Таблиця 1 - Розроблені ливарні корозійностійкі жароміцні сплави на нікельовій основі для деталей гарячого тракту ГТУ

Сплав, АС, ТУ	Призначення		Вміст легуючих елементів, %											900 100, МПа
	тип ГТУ	деталі	C	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Nb	B	Zr	інші	
ЗМІ-2 (АС 809902)	суднові	РЛ I, II ст.	0,05 0,10	15,0 17,0	12,0 16,0	3,5 5,0	1,50 3,00	2,5 3,5	5,0 6,0	0,50 2,50	0,020 0,050	0,01 0,30	0,05-1,5Ta 0,05-0,3Y 0,02-0,1Ce	270
ЧС70ВІ (АС 167644) ХН58КВТЮМБЛ (ТУ 14-1-3656-83)	суднові	РЛ I ст. II ст.	0,06 0,12	15,0 16,7	9,5 12,5	4,5 6,5	1,50 2,50	2,4 3,2	4,2 5,0	0,10 0,30	0,020	0,05	0,05Y: по 0,01 La, Ca, Mg	270
ЗМІ-3 (АС 869362) ХН64ВМКЮТЛ (ТУ 108-119-87)	газопере- качуваль- ні пікові	РЛ, СЛ	0,06 0,10	12,5 14,0	5,0 6,0	4,0 5,0	1,50 2,00	2,6 3,3	4,5 5,3	0,05 0,10	0,015	0,01	0,02Ce: 0,01Ca	255
ЗМІ-3У(АС 1072497) ХН64ВМКЮТЛ (ТУ-2070848.10-87)	газопере- качуваль- ні пікові	РЛ, що є спрямовано закристал.	0,07 0,15	12,5 14,0	4,0 6,0	6,5 8,0	0,50 1,25	2,8 4,0	4,0 5,5	-	0,015	-	0,03Y: 0,01La	260
ЗМІ-6 (СН 30) (АС 1078947)	суднові	РЛ I ст., високотем- пературні	0,05 0,10	13,0 14,0	9,0 10,0	5,5 6,5	1,50 2,10	2,8 3,2	4,5 4,8	0,10 0,20	0,015	0,015	(0,9- -1,1)Ta: 0,015Ce	285
СНЛ-1	суднові	СЛ I, II ст.	0,07 0,15	18,0 19,0	8,0 12,0	4,0 6,0	1,50 2,00	1,8 2,3	3,8 4,2	0,20 0,30	0,010	0,01	0,02Ce	200

Різниця у швидкості перебігу процесів ВТТК може бути з'ясована, якщо вважати швидкість ВТТК як таку, що визначається співвідношенням вірогідності послідовного подолання атомами, які вступають в реакцію, ряду енергетичних бар'єрів (це оцінюють ефективною енергією активації  $U$ ) та намаганням атомів вступити в термодинамічно вигідну реакцію (це оцінюють величиною передекспоненційного множника  $V_0$ ). У відношенні до рівнянь (13) найменш корозійностійкий сплав ЖС6К характеризується мінімальною енергією активації процесів ВТТК та найбільшим передекспоненційним множником, чому і відповідає дуже висока швидкість руйнування. Краща корозійна швидкість сплаву ВЖЛ-18 відповідає росту ефективної енергії активації та зменшенню передекспоненційного множника. Стосовно розроблених сплавів можна відзначити найбільше значення енергії активації, яке і визначає суттєве гальмування процесів ВТТК за рахунок уповільнення дифузії атомів, що приймають участь у корозійних процесак.

Розглянуті, зокрема, питання впливу термічної обробки та термоциклування на стійкість сплавів в умовах ВТТК. Показано, що термічна обробка помітно впливає на показники ВТТК сплавів з концентрацією важкоплавких елементів близькою до гранично рекомендованої для забезпечення задовільного рівня корозійної стійкості. Так, сплави системи Ni-15Cr-6Ti-3Al, що містять 4-6% молібдену, при випробуванні у стані литва мали більшу середню швидкість корозії, при цьому зростання параметрів ВТТК спостерігається при меншому вмісті молібдену. Швидкість корозії сплаву з 4,15% Мо у стані після литва виявилась на порядок вищою за таку для цього ж сплаву після гомогенізації (відповідно,  $10,89 \cdot 10^{-3}$  та  $1,15 \cdot 10^{-3}$  г/(м<sup>2</sup>·с)).

У той же час структурний стан виважено граничнолегованих сплавів (зразки після литва та гомогенізації за оптимальними режимами) мало позначався на їх стійкості в умовах ВТТК. Так, рівень корозійної стійкості розроблених сплавів (ЗМІ-3, ЧС70ВІ тощо) як таких, що мають збалансований вміст основних компонентів у відповідності до відпрацьованої схеми легування, сут-

тево не залежить від їх структурного стану. Тому вибір схеми термічної обробки можна здійснювати досить вільно у відповідності до завдань забезпечення необхідного рівня жароміцності.

Для найоб'єктивнішої оцінки рівня корозійної стійкості здійснили визначення їх показників на газодинамічному стенді (Київський міжнародний університет цивільної авіації) та у золі газотурбінного палива (НВО ЦКТИ, м. С-Петербург). За результатами термоциклічних випробувань на газодинамічному стенді ГДС-1 найкращу стійкість продемонстрував сплав СНЛ-1 з погіршенням показників ВТТК у ряду: СНЛ-1 - ЧС70В1 - ЗМІ-3 - ВЖЛ-18 - ЖС6К. Незважаючи на неможливість порівняння абсолютних показників корозійної стійкості сплавів в даних умовах з тими, що отримані на циліндричних зразках при ізотермічних випробуваннях, необхідно відзначити добру відповідність відносно стійкості у ряду вивчених сплавів.

Сплави ЧС70В1 та ЗМІ-3 виявили найбільш помітні переваги у порівнянні зі сплавами ЖС6К та ВЖЛ-18 при вивченні температурних залежностей корозійних втрат за результатами випробувань за поширеною в практиці матеріалознавства для енергетичного газотурбобудування методикою з використанням штучної золи газотурбінного палива, що містить 66,2%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 1,8%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 20,4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 8,3%  $\text{NiO}$ ; 3,3%  $\text{CaO}$ . Перехід до прискореної ВТТК сплаву ЖС6К спостерігається при 725°C, ВЖЛ-18 - при 750°C, ЗМІ-3 - при 870-900°C, а для сплаву ЧС70В1 не виявлений до температур 950°C (на базі випробувань 500 годин). Останнє стосується також сплаву ЗМІ-3У, для якого інтенсивність ВТТК однакова у всьому інтервалі температур.

Про високу корозійну стійкість розроблених сплавів свідчать також результати корозійномеханічних випробувань з нанесенням штучної золи газотурбінного палива за методикою НВО ЦКТИ ім. Ползунова. Експерименти при 800°C показали, що тривала міцність сплаву ЖС6К суттєво знижується, у той час як ці показники для сплавів ЗМІ-3 та ЧС70В1 залишаються практично постійними.

Результатом ресурсних промислових випробувань робочих лопаток I ступені ТВД стаціонарної ГТУ типу ГТН-16, що виготовлені з литих заготовок сплаву ЗМІ-3 без нанесення корозійностійких покриттів, після установки до ротору ГПА компресорної станції та напрацювання 30600 годин (200 циклів "пуск-зупинка") став висновок про їх відповідність критеріям, які дозволяють подовження терміну експлуатації. За технічними умовами на агрегат ГТН-16 ресурс робочих лопаток I ступені ТВД складає 25 тисяч годин. Дослідження лопаток після ресурсних випробувань методами оптичної металографії, МРСА та Оже-спектроскопії показало їх задовільний стан з відзначенням можливості експлуатації деталей гарячої частини ГТУ з розроблених сплавів навіть без захисних покриттів на протязі всього розрахункового ресурсу.

#### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1 Виходячи з аналізу стану лопаток стаціонарних ГТУ після експлуатації та досліджень морфології продуктів корозійного руйнування та структури поверхневих шарів створено спеціальний лабораторний стенд та розроблена комплексна методика досліджень, яка забезпечує отримання якісно і кількісно узгоджених результатів з такими, що спостерігаються на лопатках та інших деталях ГТУ після тривалих напрацювань.

2 Випробування існуючих промислових сплавів зі схемою легування з урахуванням переважно вимог авіаційного матеріалознавства (ЖС6К, ЖС6У, Е1929, ВЖУВ тощо) виявили недостатній рівень їх високотемпературної корозійної стійкості та необхідність розробки принципово іншої схеми легування.

3 Встановлено визначальний вплив хрому на процеси ВТТК як елемента, нестача якого не може бути задовільно компенсована іншими компонентами.

Показано, що за вмістом хрому подвійні нікельхромові сплави можна класифікувати як:

I - сплави з обмеженою концентрацією (до 1,5%) хрому, що погіршує корозійну стійкість згідно з теорією Вагнера-Хауффе;

II - низькохромисті сплави (1,5-7% Cr), швидкість корозії яких практично не залежить від вмісту хрому і процес руйнування розвивається внаслідок утворення легкоплавких евтектик. Нестача хрому не може бути задовільно компенсована іншими компонентами;

III - сплави з помірною концентрацією хрому (7-15%), показники яких суттєво змінюються при вар'юванні вмістом хрому та значно залежать від вибраної подальше схеми легування. Встановлено, що задовільна стійкість в умовах ВТТК може бути забезпечена саме при помірному (13-15%) вмісті хрому;

IV - сплави з підвищеним рівнем легування хромом (>15%), для яких степінь позитивного впливу останнього досить відчутно зменшується зі зростанням вмісту хрому вище межі достатнього з точки зору корозійної стійкості легування.

4 Показано переважне значення механізму дифузії найкоротшими шляхами в розвитку корозійного руйнування, що вимагає використання мікролегуючих елементів (іттрій, РЗМ) для блокування зерномежової дифузії за рахунок утворення стабільних оксисульфідних включень.

5 Встановлено перевагу легування титаном над алюмінієм з точки зору забезпечення стійкості в умовах ВТТК як модельних, так і складнолегованих сплавів з встановленням співвідношення  $Ti/Al > 1$  як необхідної умови створення корозійностійких композицій та можливістю вибору цього параметру в межах  $Ti/Al = 1-4$  відповідно вимог щодо рівня механічних властивостей.

Обґрунтовано механізм позитивного впливу титану, який разом з хромом приймає участь у зв'язуванні сірки в стабільні сульфіди (найчастіше хромтитанові) в підповерхневих зонах, що запобігає знелегуванню на хром цих ділянок, та, в свою чергу, унеможливує утворення легкоплавких евтектик.

Показано, що сплави з надмірною кількістю алюмінію утворюють поверхневі плівки продуктів корозії з низькими захисними власти-

востями, внаслідок чого зменшується ефективна енергія активації процесів ВТК.

6 Визначено граничні концентрації молібдену та вольфраму, що відповідають припустимим швидкостям ВТК, перебільшення яких викликає розвиток катастрофічного корозійного руйнування з формуванням характерних субшарів, збагачених на сполуки важкоплавких елементів.

7 Встановлено позитивний вплив танталу на показники ВТК, причому зі збільшенням температури випробувань його вплив перевищує вплив титану.

8 Визначено негативний вплив навіть малих добавок ніобію, що вимагає досить ретельного обмеження його концентрацій, при цілком нейтральному – для кобальту в широких межах концентрацій (до 14%).

9 За результатами комплексних досліджень з використанням методики математичного планування експериментів встановлено якісно і кількісно узгоджений характер впливу найважливіших легуючих елементів у складнолегованих сплавах, що відповідає рівнянням регресії для оцінки рівня високотемпературної корозійної стійкості. Отримані математичні моделі, які пов'язують показники ВТК і легування сплавів та можуть бути використані для прогнозування корозійної стійкості високотемпературних матеріалів.

10 Принципи корозійностійкого легування було реалізовано для створення жароміцних нікельових сплавів з різним співвідношенням рівня стійкості до ВТК та рівня механічних властивостей стосовно до вимог умов експлуатації певних деталей гарячої частини ГТУ, що використовують низькосортні палива.

Загальний економічний ефект від впровадження жароміцних корозійностійких сплавів, що розроблені у відповідності до відпрацьованих в презентованій роботі принципів корозійностійкого легування з безпосередньою участю автора, склав 5720 тис. крб. (у цінах 1990 р.), в тому числі доля автора 1269 тис. крб.

Основні положення та результати дисертації були опубліковані у таких роботах:

1 Научные основы легирования жаропрочных никелевых сплавов, стойких против высокотемпературной коррозии (ВТК) / А. Д. Коваль, С. Б. Беликов, Е. Л. Санчугов, А. Г. Андриенко. - К.: УМК ВО, 1990. - 56 с. - (Препринт).

2 Беликов С. Б., Коваль А. Д. Принципы легування коррозійостійких ливарних жароміцних сплавів на основі нікелю для деталей гарячої частини газотурбінних установок // Металознавство та обробка металів. - 1995. - N 2. - С. 20-26.

3 Беликов С. Б., Гайдук С. В. Влияние термической обработки на стойкость никелевых сплавов в условиях высокотемпературной горячей коррозии (ВТК) // Проблемы современного материаловедения: Сб. тр. - Днепропетровск, 1995. - С. 104-106.

4 Беликов С. Б., Коваль А. Д. Легування ливарних жароміцних сплавів на основі нікелю для забезпечення стійкості в умовах високотемпературних корозійних середовищ // Нові конструкційні сталі сплави та методи їх обробки для підвищення надійності та довговічності виробів / Матеріали VI Міжнар. наук.-техн. конф. - Запоріжжя, 1995. - ч. 1. - С. 8-9.

5 Беликов С. Б., Коваль А. Д. Корозійно-стійке легування жароміцних сплавів для деталей гарячої частини газотурбінних установок (ГТУ) // Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів / Корозія-96. Матеріали міжнар. конф. - Львів, 1996. - С. 120-123.

6 Розробка та впровадження жароміцних коррозійостійких сплавів для деталей проточного тракту газотурбінних установок / А. Д. Коваль, С. Б. Беликов, Е. Л. Санчугов, А. Г. Андриенко // Вісті Академії інженерних наук. - 1996. - N 3. - С. 10-14.

7 Беликов С. Б. Деякі закономірності коррозійостійкого легування жароміцних нікелевих сплавів // Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів / Корозія-94. Матеріали міжнар. конф. - Львів, 1994. - С. 93.

8 Научные подходы к созданию высококоррозионностойких жаропрочных сплавов для деталей проточной части судовых и стационарных ГТУ / А. Д. Коваль, С. Б. Беликов, Е. Л. Санчугов, А. Г. Андриенко // Новые конструкционные материалы, эффективные методы их обработки, повышения надежности и долговечности деталей машин и конструкций: Сб. науч. тр. - Киев: УМК ВО, 1991. - С. 4-7.

9 Беликов С. Б., Гайдук С. В. Сравнительная стойкость некоторых жаропрочных никелевых сплавов в условиях высокотемпературной коррозии // Новые конструкционные материалы, эффективные методы их обработки, повышения надежности и долговечности деталей машин и конструкций: Сб. науч. тр. - Киев: УМК ВО, 1991. - С. 13-15.

10 Гайдук С. В., Беликов С. Б., Коваль А. Д. Принципы создания высококоррозионностойких сплавов // Новые конструкционные материалы, эффективные методы их обработки, повышения надежности и долговечности деталей машин и конструкций: Сб. науч. тр. - Киев: УМК ВО, 1988. - С. 4-6.

11 Экспериментальные исследования высокотемпературной коррозии никелевых сплавов / С. Б. Беликов, Е. Н. Карпов, Г. В. Вернидуб, В. П. Череп // Конструкционная прочность авиационных газотурбинных двигателей: Сб. науч. тр. - Киев, 1983. - С. 106-110.

12 Беликов С. Б. Влияние некоторых легирующих элементов на коррозионную стойкость никелевых сплавов при высоких температурах // Энергомашиностроение. - 1980. - N11. - С. 27-28.

13 Беликов С. Б. Вопросы сернистой коррозии материалов энергетических газотурбинных установок // Энергетика и электрификация. - 1978. - N3. - С. 31-32.

14 Беликов С. Б. Влияние титана на жаростойкость никелевых сплавов // Цветные металлы. - 1979. - N1. - С. 64-65.

15 Високотемпературна сульфідна корозія нікелевих сплавів / С. Б. Беликов, Гайдук С. В., Кульгін С. В., Натапов Б. С. // Металловодство и термическая обработка. - 1978. - N5. - С. 42-43.

16 Беликов С.Б. Лабораторная установка проточного типа для изучения вопросов высокотемпературной коррозии сплавов, легированных титаном // Порошковая металлургия титана: Сб. науч. тр. - Запорожье, 1978. - №14. - С. 49-52.

17 Беликов С.Б. Титан в никелевых сплавах и его влияние на коррозионную стойкость при высоких температурах // Металлургия и химия титана: Сб. науч. тр. - Запорожье, 1978. - №15. - С. 103-105.

18 Беликов С.Б. К вопросу и влияние титана на высокотемпературную коррозионную стойкость никелевых сплавов // Металлургия и химия титана. - Сб. науч. тр. - Запорожье, 1979. - С. 79-83.

19 Беликов С.Б., Мороз А.Н., Коваль А.Д. Исследование перераспределения легирующих элементов в процессе высокотемпературной коррозии сплавов, легированных титаном // Повышение качества продукции в производстве губчатого титана: Сб. науч. тр. - Запорожье, 1981. - С. 106-110.

20 Беликов С.Б., Гайдук С.В., Райсес Б.В. Влияние схемы легирования жаропрочных сплавов на их высокотемпературную стойкость // Новые стали и сплавы, режимы их термической обработки: Материалы научно-техн. семинара. - Ленинград, 1991. - С. 28-29.

21 Литейные сплавы, устойчивые против высокотемпературной коррозии / С.Б. Беликов, А.Д. Коваль, А.Г. Андриенко, Е.Л. Санчугов // Новые коррозионностойкие металлические сплавы, неметаллические материалы и покрытия. - Вып. 1. - Киев: УкрНИИТИ, 1983. - С. 53-55.

22 А.с. 809902 СССР Жаропрочный сплав на основе никеля / С.Б. Беликов, С.Б. Жирицкий, А.Д. Коваль и др. - Заявл. 6.06.79г.

23 А.с. 869362 СССР Жаропрочный сплав на основе никеля / С.Б. Беликов, А.Д. Коваль, А.С. Кравец и др. - Заявл. 23.05.80г.

24 А.с. 167644 СССР Жаропрочный сплав на основе никеля / А.Г. Андриенко, С.Б. Беликов, В.В. Богаевский и др. - Заявл. 13.02.81г.

25 А.с. 1078947 СССР Жаропрочный сплав на основе никеля / А.Г. Андриенко, С.Б. Беликов, В.В. Богаевский и др. - Заявл. 14.04.82г.

26 А.с. 1072497 СССР Жаропрочный сплав на основе никеля / А.Г. Андриенко, С.Б. Беликов, А.В. Боровский и др. - Заявл. 14.05.82г.

27 Коваль А.Д., Беликов С.Б. Исследование высокотемпературной коррозионной стойкости никельхромовых сплавов. - Рук. деп. в УкрНИИТИ, 27.01.83. - №58Ук.-ДВЗ. - 15с.

28 Влияние алюминия на стойкость никельхромалюминиевых сплавов к высокотемпературной коррозии (ВТК) / С.Б. Беликов, А.Д. Коваль, П.А. Каморкин, Л.П. Степанова. - Рук. деп. в УкрНИИТИ, 17.03.84г. - №52Ук.-Д84. - 8с.

29 Коваль А.Д., Санчугов Е.Л., Беликов С.Б. О влиянии церия и иттрия на структуру, высокотемпературную стойкость и некоторые механические свойства литейного никелевого сплава. - Рук. деп. в УкрНИИТИ, 27.05.85г. - №1147Ук.-85Деп.

30 Беликов С.Б., Коваль А.Д. Жароміцні нікелеві сплави, стійкі в умовах високотемпературної корозії як матеріали деталей гарячої частини газотурбінних установок / Тез. доп. 2 Міжнар. симпозіуму укр. інж.-механіків у Львові. - Львів, 1995. - С. 150-151.

31 Беликов С.Б., Гайдук С.В. Утворення неметалевих включень в поверхневих шарах нікелевих сплавів // Неметаллические включения и газы в литейных сплавах: Тез. докл. VII науч.-техн. конф. - Запорожье, 1994. - С. 13.

32 Розробка високоєфективних жароміцних матеріалів, стійких в умовах високотемпературної корозії // А.Д. Коваль, С.Б. Беликов, А.Г. Андриенко, Е.Л. Санчугов / Конструкційні та функціональні матеріали: Тез. доп. I Міжнар. конф. - Львів, 1993. - С. 142-143.

33 Коваль А.Д., Беликов С.Б. Деякі питання формування української науково-технічної термінології в галузі матеріалознавства // Проблеми української науково-технічної термінології: Тез. доп. II Міжнар. наук. конф. - Львів, 1993. - С. 81-82.

34 Коваль А.Д., Беликов С.Б. Проблеми формування національної науково-технічної термінології в галузі матеріалознав-

ства // Сучасні проблеми підготовки інженерних кадрів: Тез. доп. наук.-метод. конф. - Запоріжжє, 1992. - С. 181.

35 Гайдук С. В., Беликов С. Б., Зінченко С. П. Дослідження високотемпературної корозійної стійкості сплавів на основі нікелю // Нові конструкційні сталі і сплави та методи їх обробки для підвищення надійності та довговічності виробів / Матеріали VI Міжнар. наук.-техн. конф. - Запоріжжя, 1995. - Ч. 1. - С. 21.

36 Беликов С. Б., Коваль А. Д., Каморкин П. А. Влияние тантала и ниобия на параметры высокотемпературной коррозии (ВТК) никелевых сплавов // Физико-химические аспекты жаростойкости неорганических материалов: Тез. докл. Всес. конф. - Запорожье, 1986. - С. 219.

37 Беликов С. Б., Коваль А. Д., Каморкин П. А. Влияние легирования на высокотемпературную коррозионную стойкость никелевых сплавов в ванадийсодержащих средах // Новые конструкционные стали и сплавы и методы их обработки для повышения надежности и долговечности изделий: Тез. докл. III Всес. научн.-техн. конф. - Запорожье, 1986. - С. 33-34.

38 Беликов С. Б. Влияние микролегирования РЗМ на образование неметаллических включений в поверхностной зоне коррозионностойких сплавов // Неметаллические включения и газы в литейных сплавах: Тез. докл. V респ. науч.-техн. конф. - Запорожье, 1988. - С. 139.

39 Беликов С. Б. Стойкость сплавов системы Ni-Cr-Al-Ti в условиях высокотемпературной коррозии (ВТК) // Новые конструкционные стали и сплавы и методы их обработки для повышения надежности и долговечности изделий: Тез. докл. IV Всес. науч.-техн. конф. - Запорожье, 1989. - С. 16-17.

40 Принципы легирования жаропрочных коррозионностойких сплавов на основе никеля / А. Д. Коваль, С. Б. Беликов, А. Г. Андриенко, Е. Л. Санчугов // Новые конструкционные стали и сплавы и методы их обработки для повышения надежности и долговечности изделий: Тез. докл. V науч.-техн. конф. - Запорожье, 1992. - С. 5-6.

Belikov S.B. Development of corrosion-resistant alloying principles of nickel-base superalloys used in high-temperature atmospheres of gas turbines

Dissertation on academic degree of Doctor of technical sciences according to speciality 05.02.01 - Materials science in machine construction. Zaporozhye State Technical University. Zaporozhye, 1996.

35 basic scientific works and 5 inventions that contain principal results of complex investigations of hot-corrosion problems in nickel-base superalloys are defended. Using specially designed laboratory rig and methodics imitating corrosion environment existing in stationary and vessel gas turbines new concentration dependences of separate and complex alloying (using Cr, Ti, Al, Mo, W, Co, Nb, Ta, rare earths and Y) of nickel-base superalloys were determined. Using quantitative correlations and regression analysis scientific grounds for the development of high corrosion-resistant nickel-base superalloys were proposed.

Principles of corrosion-resistant alloying were used for creating of a new group of nickel-base superalloys that are stable in gas turbine active environment. The application of these alloys for production of hot part details (blades, vanes) of stationary and vessel gas turbines gave economical effect of 1269000 krb (in prices of 1990).

Беликов С. Б. Развитие научных принципов легирования жаропрочных литейных никелевых сплавов с целью повышения коррозионной стойкости деталей в условиях высокотемпературной среды газотурбинных установок.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение в машиностроении. Запорожский государственный технический университет. Запорожье, 1996.

Защищаются 35 основных научных работ и 5 авторских свидетельств, которые содержат важнейшие результаты комплексных исследований высокотемпературной коррозии жаропрочных сплавов на основе никеля. С использованием специально созданного лабораторного стенда для высокотемпературных коррозионных исследований и методики ускоренных испытаний в условиях, обеспечивших имитацию коррозионноактивных сред стационарных и судовых ГТУ, установлены новые концентрационные зависимости раздельного и совместного влияния легирующих компонентов (Cr, Ti, Al, Mo, W, Co, Nb, Ta, PЗМ и Y) на показатели высокотемпературной горячей коррозии (ВТГК) литейных жаропрочных никелевых сплавов. На основе установленных количественных соотношений между легирующими элементами и полученных уравнений регрессии углублены научные принципы коррозионностойкого легирования сплавов для условий ВТГК.

Разработанные принципы были реализованы при создании новой группы жаропрочных сплавов на основе никеля, стабильных в высокотемпературных средах газовых турбин. Внедрение этих сплавов для производства деталей горячей части стационарных и судовых ГТУ (рабочие и сопловые лопатки) позволило получить экономический эффект 1269000 крб. (в ценах 1990 г.)

Ключові слова: жароміцні нікельові сплави, високотемпературна корозія, середня швидкість корозії, глибина проникнення, легиючі елементи, дифузія, сірка, сульфід, евтектика, експлуатаційні властивості, термічна обробка, газова турбіна, лопатка.

С. Б. Беликов

440097

**АВ 35.751**  
АВ. 35.751

Подписано к печати 23.09.96г. Заказ №933, Тираж 100 экз.  
Запорожье, ЗГТУ, Типография, ул.Гоголя, 64.