

Покрытия для защиты лопаток турбин от сульфидной коррозии

Е.Б.Качанов, Ю.А.Тамарин (ВИЛС, СЦ МАТЕРИАЛ)

Введение

Анализ испытаний защитных свойств покрытий лопаток турбин позволяет выделить две температурные области интенсивного повреждения покрытий - при 600-850°C и выше 1050°C. При температурах 600-850°C развивается сульфидная (горячая) коррозия покрытий за счет агрессивных соединений, содержащих главным образом серу. Температурные границы и интенсивность коррозии определяются рядом факторов: составом защитного покрытия, количеством агрессивных соединений на поверхности, продолжительностью испытаний. При испытаниях на двигателе кроме температуры на интенсивность сульфидной коррозии влияют давление газа в турбине и конструктивные особенности лопаток, облегчающие или затрудняющие конденсацию агрессивных соединений на различных участках их поверхности. В интервале 900-1000°C развиваются процессы умеренного окисления благодаря высоким защитным свойствам оксида типа $Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$, образующегося на поверхности покрытий. При температуре выше 1000°C скорость окисления покрытий нарастает. Одновременно ускоряются и диффузионные процессы между покрытием и защищаемым сплавом, что приводит к заметному снижению в покрытии концентрации алюминия и хрома и дополнительному возрастанию скорости окисления.



Рис.1. Зависимость глубины высокотемпературной коррозии покрытия Ni20Cr12AlY от температуры испытаний: (о) - лабораторные испытания, 200 часов; (Δ) - испытания на лопатках турбин, 100 часов.

Содержание серы и ванадия в используемых авиационных топливах незначительно и не приводит к повреждению покрытий от сульфидной коррозии в течение 5000-10000 часов эксплуатации двигателя. Основным источником попадания агрессивных компонентов в горячий тракт авиационного двигателя является окружающая среда. В первую очередь к этому приводит эксплуатация авиационной техники в морских районах, где в горячий тракт попадает все многообразие соединений, содержащихся в морской воде данного района. Источником агрессивных компонентов, попадающих в горячий тракт авиационных двигателей, являются выбросы промышленных предприятий. Место расположения испытательных стендов или район эксплуатации

двигателя могут быть условием, определяющим тот или иной механизм повреждения покрытий.

Проведенные исследования выявили два внешних проявления сульфидной коррозии лопаток турбин авиационных двигателей - "язвенную" и "равномерную" коррозию [1]. Появление и развитие язвенной коррозии происходит в первую очередь на участках поверхности лопаток, длительно работающих при 620-760°C. Эти поверхности расположены на пере лопаток - у замка и бандажных полок. При одинаковых температурах на спинке и корыте лопатки язвенная коррозия обычно повреждает корыто лопатки, на спинке коррозионные повреждения встречаются значительно реже. На двигателях, лопатки которых работают при 850-900°C, язвенная коррозия не наблюдалась даже после 8000-10000 часов эксплуатации.

Возрастание температуры, степени сжатия, скорости газового потока в турбине двигателя изменяет внешний вид участков пера с коррозионным повреждением. Это связано в первую очередь с ростом температуры газа до 1330-1400К и соответствующим изменением состава, жидкотекучести, термодинамических характеристик агрессивных соединений и их способности к смачиванию защитных оксидов. Конденсации агрессивных соединений способствует высокий градиент температур между газовым потоком и поверхностью охлаждаемых лопаток. В результате вместо образования отдельных язв отмечается "равномерная" коррозия, поражающая защитное покрытие на большом участке поверхности лопатки. Зоны максимального коррозионного повреждения расположены на корыте и входной кромке в области температур 780-850°C. Равномерная сульфидная коррозия встречается и на лопатках турбин высокотемпературных двигателей с температурой газа выше 1650К. Это связано с эффективными системами охлаждения лопаток таких двигателей, при которых в определенных участках поверхности лопаток создаются благоприятные температурные условия для конденсации агрессивных соединений.

Выбор покрытия с необходимой долговечностью для лопаток повреждаемых сульфидной коррозией основывается на результатах лабораторных испытаний и испытаний на газодинамических стендах. Под долговечностью понимается интервал времени до разрушения покрытия от сульфидной коррозии. Правильность выбора покрытия и прогнозирования его долговечности на лопатках определяются обоснованностью принятой методики испытаний и достоверностью полученных результатов. Необходимо иметь в виду что, лабораторные или стендовые ускоренные испытания могут иметь значительные погрешности, и их результаты не могут быть использованы для прогнозирования долговечности лопаток работающих в средах содержащих серу и другие агрессивные компоненты.

Испытания сопротивления сульфидной коррозии

Механизм сульфидной коррозии в присутствии Na_2SO_4 , NaCl , V_2O_5 и других агрессивных соединений зависит от термодинамических характеристик этих соединений, температуры, скорости и давления газового потока. В авиационных газовых турбинах большую роль в развитии коррозии играет разница температур между газовым потоком и поверхностью лопаток. Модели процессов высокотемпературной газовой коррозии в присутствии соединений серы рассмотрены в многочисленных работах [2-7].

Испытания сульфидной коррозии могут проводиться по различным методикам. Наиболее близки к реальным условиям испытания, проводимые на газодинамических стендах с параметрами газового потока, близкими к

параметрам турбин авиационных двигателей. В качестве агрессивных смесей вводимых в газовый поток используются различные сочетания солей натрия, оксиды ванадия и более сложные комплексы соединений. Состав агрессивной среды должен обеспечить развитие процессов коррозии по механизму, близкому к существующему в реальных условиях эксплуатации лопаток. Однако, такие испытания дороги, а стремление ускорить их за счет увеличения содержания агрессивных компонентов в газовом потоке или повышения температур может приводить к изменению механизмов повреждения поверхности и ошибочным выводам.

Наиболее апробированная лабораторная методика испытаний сульфидной коррозии сплавов и покрытий разработана В.И.Никитиным с сотрудниками [8]. Для испытаний применяется специальная синтетическая зола имитирующая нагары образующиеся на поверхности лопаток. Результаты испытаний представляются в виде зависимостей изменения массы образцов и глубины коррозии от времени. В зависимости от условий эксплуатации газотурбинного двигателя или газотурбинной установки, используемого топлива и состава золовых отложений, образующихся на лопатках, необходимо использовать специально подобранные составы синтетической золы. В настоящей работе для испытаний использован состав золы газотурбинного топлива (ГЗТ) выбранный на основании многочисленных исследований золовых отложений на лопатках авиационных и стационарных турбин работавших в различных условиях: 66.2%Na₂SO₄; 1.8%V₂O₅; 20.4%Fe₂O₃; 8.3%NiO; 3.3%CaO [7]. Исходные компоненты синтетической золы (ГЗТ) смешиваются, затем из их смеси готовится суспензия на этиловом спирте. Суспензия равномерно наносится на поверхность образцов в количестве ~120 г/м². Образцы покрытые ГЗТ помещаются в алундовые тигли, которые в свою очередь располагаются в замкнутом контейнере через который продувается воздух со скоростью 20 литров в минуту. Периодически образцы извлекаются из контейнера для осмотра и взвешивания. Степень коррозионных повреждений определяется по потере массы образцами (q , г/м²) и глубине коррозии (h_k , мкм). В процессе испытаний нанесение обмазки может многократно повторяться. Испытания проводятся при постоянной температуре в интервале от 700 до 900°С. Длительность испытаний зависит от свойств сплава или защитного покрытия, а также от температуры испытания и длительности предполагаемой эксплуатации лопаток. После каждого цикла испытаний состояние поверхности образцов анализируется - внешний осмотром, взвешивание до и после удаления продуктов коррозии. Периодически один образец из испытываемой серии отбирается для металлографических исследований.

В случае испытаний образцов с покрытиями продукты коррозии не удаляются с поверхности образца. После каждого этапа испытаний проводится взвешивание образцов. Моментом разрушения покрытия является резкое изменение кинетики изменения массы образцов, ее увеличение или уменьшение. За величину, характеризующую коррозионную долговечность покрытий, принимается интервал времени от начала испытания образцов до момента разрушения покрытия хотя бы на одном участке поверхности. Во всех случаях разрушение покрытия должно подтверждаться металлографическим методом.

Сопротивление сульфидной коррозии сплавов для покрытий Ni-Cr-Al-Y, Ni-Co-Cr-Al-Y, Co-Ni-Cr-Al-Y.

Для систематического изучения сопротивления сульфидной коррозии покрытий различных систем легирования были изготовлены 70 модельных

сплавов систем Ni-Cr-Al-Y, Ni-Co-Cr-Al-Y, Co-Ni-Cr-Al-Y (таблица 1) [6]. Широкая область составов модельных сплавов позволила изучить свойства всех составов, которые могут иметь покрытия этих систем после нанесения на лопатки турбин и различных высокотемпературных испытаний или работы лопаток на двигателях.

Таблица 1. Химический состав исследованных модельных сплавов.

Система	Область химических составов, % мас.				
	Ni	Co	Cr	Al	Y
Ni-Cr-Al-Y	основа	-	5-28,5	2,8-25	0,3
Ni-Co-Cr-Al-Y	основа	10,1-30,2	14,4-30,0	7,8-14,1	0,04-0,46
Co-Ni-Cr-Al-Y	10,6-31,0	основа	14,9-30,0	5,9-12,0	0,1-0,7

Сопrotивление сплавов сульфидной коррозии изучалось на образцах, которые испытывались в течение 200 часов со слоем синтетической золы ГЗТ (120 г/м²) при температурах 600, 750, 850, 900°C по методике описанной выше.

Сульфидная коррозия сплавов Ni-Cr-Al-Y.

Результаты испытаний сплавов Ni-Cr-Al-Y представлены на рис.2. Степень коррозионных повреждений зависит от температуры испытаний, химического и фазового состава сплавов. По результатам испытаний все сплавы Ni-Cr-Al-Y можно условно разделить на 3 группы - с высоким, умеренным и низким сопротивлением коррозии. Указанные группы имеют соответственно глубину коррозии - менее 50 мкм, 50-200 мкм и более 200 мкм.

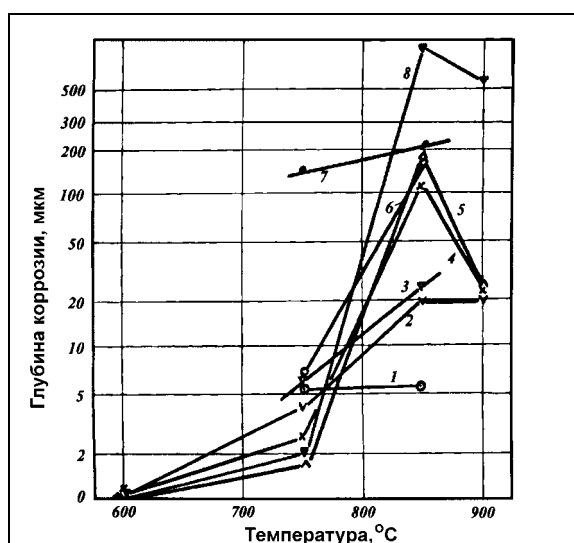


Рис.2. Глубина сульфидной коррозии при испытаниях в золе ГЗТ в течение 200 часов: 1 - Ni18Cr5AlY; 2 - Ni28Cr11AlY; 3 - Ni18Cr16AlY; 4 - Ni19Cr12AlY; 5 - Ni22Cr11AlY; 6 - Ni8Cr18AlY; 7 - Ni7Cr12AlY; 8 - Ni16Cr9AlY.

При температурах 600-750°C все изученные сплавы, кроме Ni7Cr12AlY, имеют высокое сопротивление сульфидной коррозии. Толщина поврежденного коррозией слоя не превышает ~7 мкм. Наибольшая глубина коррозионных повреждений сплавов отмечена при 850°C. Разделение сплавов на сплавы с высоким, умеренным и низким сопротивлением коррозии при этой температуре связано с их химическим и фазовым составом. Из анализа результатов коррозионных испытаний следует, что в рассматриваемой системе наиболее сильно на горячую коррозию влияет хром. Влияние хрома зависит от его концентрации и распределения между отдельными фазами. Это в свою очередь связано с концентрацией алюминия в сплаве.

Влияние алюминия на сопротивление сульфидной коррозии проявляется, в основном, через влияние на фазовый состав сплавов. Концентрация алюминия определяет наличие в сплавах гетерогенных или гомогенных структур на основе фаз с различной растворимостью хрома. При температуре 850°C растворимость хрома в основных фазах сплавов системы Ni-Cr-Al составляет: в γ -твердом растворе ~30-35%, в Ni_3Al - 10-15%, в NiAl - 10-13%.

Наиболее высоким сопротивлением сульфидной коррозии обладает гомогенный при 850°C сплав Ni20Cr6AlY на основе γ -твердого раствора с соотношением между концентрацией хрома и алюминия, равным 3.3. Наименьшая коррозионная стойкость отмечена у сплавов на основе Ni_3Al (Ni7Cr12AlY, Ni16Cr9AlY). При одинаковом содержании хрома сплавы на основе NiAl (Ni8Cr18AlY) обладают большим сопротивлением сульфидной коррозии, чем сплавы на основе Ni_3Al . Высоким сопротивлением коррозии обладает сплав Ni28Cr12AlY, содержащий 28% хрома и имеющий соотношение между концентрацией хрома и алюминия 2,7. Несмотря на гетерофазность этого сплава, указанное содержание хрома обеспечивает ему высокое сопротивление коррозии во всем температурном интервале от 600 до 900°C.

Влияние гафния на сопротивление сульфидной коррозии сплавов NiCrAl зависит от его концентрации (рис.3). Введение 1% гафния не изменяет сопротивления коррозии при температурах 600-850°C. В то же время при 900°C отмечается увеличение зоны коррозионных повреждений. Это связано с отмеченным для этого сплава при испытаниях жаростойкости снижением долговечности образующихся оксидных пленок. Легирование сплава Ni22Cr11Al 2% гафния переводит его в группу сплавов с высоким сопротивлением коррозии во всем интервале температур от 600 до 900°C. Глубина равномерной коррозии этого сплава при 850°C не превышает глубины коррозии сплава, содержащего 28% хрома.

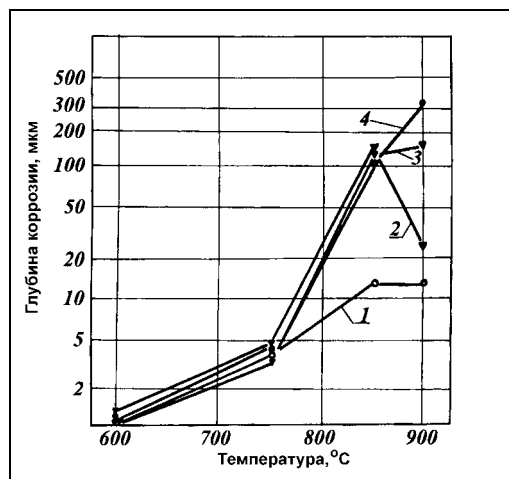


Рис.3. Глубина коррозии сплавов содержащих Hf и Si при испытании в золе ГЗТ в течении 200 часов: 1 - Ni22Cr11Al2Hf; 2 - Ni22Cr11Al1Si; 3 - Ni22Cr11AlSi; 4 - Ni22Cr11AlHf.

Влияние 0,5-1% кремния на сопротивление сульфидной коррозии сплава Ni22Cr11Al незначительно. При температуре 850°C легирование сплава кремнием уменьшает глубину коррозионных повреждений приблизительно в 1,5 раза по сравнению со сплавом Ni22Cr11AlY.

Сульфидная коррозия сплавов Ni-Co-Cr-Al-Y.

Испытания сульфидной коррозии сплавов Ni-Co-Cr-Al-Y проводились при 850 и 900°C, т.е. в области температур максимальной коррозии. Результаты

испытаний приведены в таблице 2. На рис. 4 полученные результаты испытаний приведены в виде долговечности покрытий толщиной 100 мкм и идентичных по составу испытанным сплавам.

Как и в системе Ni-Cr-Al, влияние легирующих элементов на сульфидную коррозию складывается из двух факторов: влияния на фазовый состав сплавов и соответственно на их гомогенность и распределение элементов между фазами, и непосредственного влияния легирующего элемента на величину коррозии.

Таблица 2. Уменьшение массы сплавов Ni-Co-Cr-Al-Y. Лабораторные испытания в золе ГЗТ, 200 часов.

Сплав	q̄, г/м ²	
	850°C	900°C
Ni10Co15Cr8Al	460	46
Ni30Co15Cr8Al	210	1300
Ni10Co30Cr8Al	110	68
Ni30Co30Cr8Al	130	86
Ni10Co15Cr14Al	63	58
Ni30Co15Cr14Al	87	42
Ni10Co30Cr14Al	230	74
Ni30Co30Cr14Al	280	-
Ni30Co15Cr8AlY	150	-
Ni10Co30Cr8AlY	130	-
Ni30Co30Cr8AlY	140	-
Ni10Co15Cr14AlY	71	-
Ni30Co15Cr14AlY	56	-
Ni10Co30Cr14AlY	170	-
Ni30Co30Cr14AlY	81	-
Ni10Co22Cr11AlY	430	42
Ni30Co22Cr11AlY	72	33
Ni20Co15Cr11AlY	66	3800
Ni20Co30Cr11AlY	170	40
Ni20Co22Cr8AlY	9	85

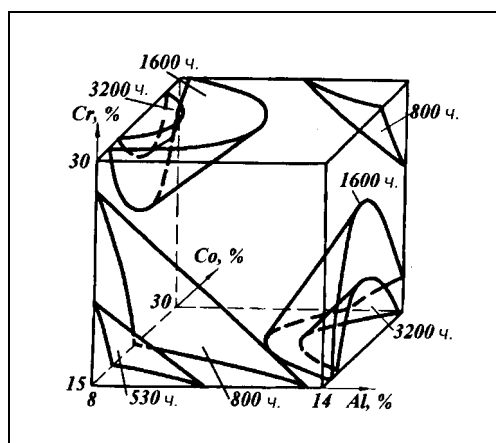


Рис.4. Расчетная долговечность (часы) покрытий Ni-Co-Cr-Al-Y толщиной 100 мкм. Лабораторные испытания в золе ГЗТ, 850 °С - 200 часов.

Хром повышает сопротивление сульфидной коррозии сплавов NiCoCrAlY с невысоким содержанием алюминия. В этом случае он равномерно распределен в основном в γ -твердом растворе. В сплавах со средним содержанием алюминия (10-12%) повышение содержания хрома не приводит к возрастанию сопротивления коррозии. Это связано с гетерофазностью структуры, содержащей значительное количество фаз типа Ni_3Al и $NiAl$ с ограниченной

растворимостью хрома. В области высоких концентраций алюминия (13-14%) повышение содержания хрома выше 15-20% понижает сопротивление сплавов сульфидной коррозии из-за образования значительного количества фаз типа α -Cr и σ -фазы.

Влияние алюминия на сопротивление сульфидной коррозии сплавов Ni-Co-Cr-Al-Y подобно рассмотренному для системы Ni-Cr-Al-Y. Оно проявляется в изменении фазового состава, структуры сплавов и распределении легирующих элементов между фазами. Появление гетерофазности в сплавах, когда в их структуре присутствуют фазы с большим различием в составе снижает сопротивление сульфидной коррозии. Существуют две области составов - при низкой и высокой концентрации алюминия, имеющие максимальное сопротивление коррозии.

Кобальт повышает сопротивление сульфидной коррозии. В отличие от хрома кобальт равномерно распределяется по фазам сплавов и поэтому его положительное влияние проявляется как в области низкого, так и высокого содержания алюминия. Кобальт уменьшает количество фазы Ni₃Al, чем способствует более равномерному распределению хрома по структуре сплавов. Наибольшее влияние кобальта проявляется при его концентрации в сплавах, составляющей 18-28%. Дальнейшее увеличение содержания кобальта способствует появлению σ -фазы, связывающей хром и кобальт, создающей гетерогенность структуры и снижающей сопротивление сплавов сульфидной коррозии.

Влияние иттрия при изменении его концентрации в исследованных сплавах от 0,04 до 0,28% на сопротивление сульфидной коррозии не отмечено. Влияние гафния и кремния на сопротивление сульфидной коррозии сплавов Ni-Co-Cr-Al-Y значительно слабее, чем в системе Ni-Cr-Al-Y. Это связано с общим высоким сопротивлением коррозии сплавов этой системы. В то же время при совместном легировании гафнием и кремнием отмечается некоторое уменьшение глубины коррозии.

Сульфидная коррозия сплавов Co-Ni-Cr-Al-Y.

Результаты исследования сульфидной коррозии сплавов системы Co-Ni-Cr-Al-Y приведены в таблице 3.

Таблица 3. Уменьшение массы сплавов Co-Ni-Cr-Al-Y. Лабораторные испытания в золе ГЗТ, 200 часов.

Сплав	q-, г/м ²	
	850оС	900оС
Co10Ni15Cr6AlY	32	72
Co30Ni15Cr6AlY	15	27
Co10Ni30Cr6AlY	41	29
Co30Ni30Cr6AlY	33	35
Co10Ni15Cr12AlY	21	333
Co30Ni15Cr12AlY	17	86
Co10Ni30Cr12AlY	25	28
Co30Ni30Cr12AlY	5.3	7.7
Co10Ni22Cr9AlY	26	36
Co30Ni22Cr9AlY	55	149
Co20Ni15Cr9AlY	15	278
Co20Ni30Cr9AlY	50	57
Co20Ni22Cr6AlY	33	170
Co20Ni22Cr12AlY	41	37
Co20Ni22Cr9AlY	31	26
Co20Ni22Cr9AlY	30	31
Co20Ni22Cr9AlY	23	29
Co22Cr9AlY	27	31
Co22Cr11AlY	45	-
Fe22Cr11AlY	18	-

В этой системе, как и в рассмотренных выше, наиболее сильно проявляется влияние концентрации хрома и алюминия и соотношения между ними. Для анализа влияния легирования на сопротивление сульфидной коррозии сплавы разделены на три группы с различным отношением между концентрациями хрома и алюминия: C_{Cr}/C_{Al} . Первая группа - 3.4 - 4.9; вторая - 2.0 - 2.5; третья - 1.3 - 2. Такое разделение сплавов объясняется различным составом оксидов образующихся на поверхности. В первом случае на их поверхности преимущественно образуются оксиды Cr_2O_3 в последнем случае - Al_2O_3 . В средней группе образуются смешанные оксиды.

Легирование никелем оказывает отрицательное влияние на сопротивление сплавов сульфидной коррозии при любых отношениях хрома и алюминия. У сплавов с отношением $C_{Cr}/C_{Al}=3.4 - 4.9$ отрицательное влияние никеля меньше, чем у других сплавов. Повышение концентрации хрома приводит к повышению сопротивления сульфидной коррозии. Влияние хрома проявляется наиболее сильно при высоких концентрациях никеля и алюминия.

Увеличение концентрации алюминия во всех исследованных сплавах приводит к возрастанию скорости сульфидной коррозии. Такое влияние алюминия объясняется увеличением гетерофазности структуры в сплавах, уменьшением растворимости хрома и появлением σ -фазы. Влияние алюминия на сопротивление сульфидной коррозии аналогично его влиянию в никелевых сплавах.

Влияние иттрия на сопротивление сульфидной коррозии положительно в сплавах с высоким и средним отношением концентраций хрома к алюминию. Для остальных сплавов влияние иттрия отрицательно. Это связано с образованием оксидов иттрия, которые легко повреждаются соединениями серы.

В таблице 3 приведены для сравнения результаты испытаний сульфидной коррозии сплава на железной основе. Эта система обладает высоким сопротивлением коррозионным повреждениям. Однако при ее использовании для покрытий появляются проблемы взаимодействия между покрытием и жаропрочным сплавом.

Сопротивление сульфидной коррозии жаропрочных сплавов с покрытиями.

Испытания сульфидной коррозии покрытий для лопаток турбин проводились в многочисленных работах. Однако сравнение их результатов и применение для расчетов весьма сложно из-за различий в методиках испытаний, в температурных режимах, а также из-за неопределенности в составе и толщине испытанных покрытий.

Использованная методика испытаний сульфидной коррозии образцов с покрытиями отличается от методики испытаний сплавов. Отличие состоит в том, что на образцах с покрытиями определяется не уменьшение массы образцов, а время до разрушения покрытия. Результаты испытаний в обоих случаях сравнимы. Зная кинетику коррозии на сплавах можно рассчитать время повреждения поверхностного слоя сплава определенной толщины равной толщине покрытия. При испытаниях образцов с покрытиями на их поверхность наносится слой золы ГЗТ с удельной массой 120 г/м^2 . Образцы с нанесенной золой выдерживают в печи при температурах 750, 800, 850, 900 °С. Через определенный промежуток времени образцы извлекают из печи, взвешивают и осматривают. Слой продуктов коррозии с поверхности образцов не удаляют. После проведения осмотра на поверхность образцов вновь наносится слой

зола и испытания продолжают. До момента разрушения покрытия происходит постепенное увеличение массы образца, на его поверхности формируется плотная пленка продуктов коррозии. Перед моментом разрушения покрытия скорость увеличения массы образцов нарастает. Разрушение покрытия сопровождается резким уменьшением массы образца в результате скалывания продуктов коррозии. С этого времени происходит уменьшение массы образца и на его поверхности образуется толстый рыхлый слой продуктов коррозии. Долговечность покрытия оценивается интервалом времени до последней выдержки, которой соответствует резкое увеличение массы испытываемых образцов. Продолжительность выдержек до осмотра образцов определяется температурой испытаний. При повышении температуры продолжительность выдержек до осмотра уменьшается. На рисунке 5, для примера, приведены кинетические кривые изменения массы образцов с покрытием $\text{Co}_{22}\text{Cr}_{11}\text{AlY}/\text{ZrO}_2\text{-}15\%\text{Y}_2\text{O}_3$ при температуре 900°C .

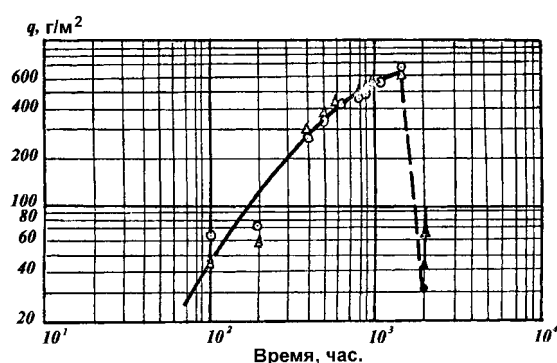


Рис.5. Кинетика сульфидной коррозии покрытия $\text{Co}_{22}\text{Cr}_{11}\text{AlY}/\text{ZrO}_2\text{-}15\%\text{Y}_2\text{O}_3$. Испытания в золе ГЗТ, 900°C , образцы диаметром 7 мм, высотой 30 мм

Таблица 4. Характеристики изученных покрытий на сплаве ЖС6У.

Покрытие	Метод нанесения	Толщина покрытия, мкм
$\text{Co}_{20}\text{Cr}_{11}\text{AlY}$	ЭЛТ	100 ± 20
$\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{11}\text{AlY}$	ЭЛТ	120 ± 20
$\text{Ni}_{23}\text{Co}_{28}\text{Cr}_9\text{AlY}$	ЭЛТ	110 ± 20
$\text{Ni}_{28}\text{Cr}_6\text{AlY}$	ЭЛТ	120 ± 20
$\text{Fe}_{12}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{12}\text{Al}_{1.5}\text{SiY}$	ЭЛТ	180 ± 20
$\text{Co}_{20}\text{Cr}_{11}\text{AlY}/\text{ZrO}_2\text{-}15\%\text{Y}_2\text{O}_3$ ¹	ЭЛТ	100 ± 20
$\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{11}\text{AlY}/\text{ZrO}_2\text{-}15\%\text{Y}_2\text{O}_3$ ¹	ЭЛТ	100 ± 20
Al ²	алитир.	50 ± 5
AlPd ²	алитир.	60 ± 5
$\text{Al}_{10}\text{Si}_{0.7}\text{Y}$ ²	ЭДТ	50 ± 5
$\text{Al}_{15}\text{Si}_{0.5}\text{Y}$ ²	ЭДТ	60 ± 5
$\text{Ni}_8\text{Co}_{12}\text{Cr}_7\text{AlTaReHf}$ ³	ЭДТ	80 ± 5
$\text{Ni}_8\text{Co}_{12}\text{Cr}_7\text{AlTaReHf} / \text{Al}_5\text{Si}_{1.5}\text{Y}$ ⁴	ЭДТ	80 ± 5

Примечание: ЭЛТ – электроннолучевая технология; алитир. – алитирование в порошковой смеси 98% Al-Fe (40%Al), 2% NH_4Cl ; ЭДТ – электродуговая технология нанесения в вакууме (ВПТВЭ). 1 – Толщина керамики 15 мкм. 2 – Диффузионные покрытия: AlPd – слой Pd нанесенный перед алитированием ~10 мкм. 3 – покрытие содержит: 4,5% Ta, 0,3%Re, 0,4% Hf. 4 – двухслойное покрытие: внутренний слой $\text{Ni}_8\text{Co}_{12}\text{Cr}_7\text{Al}_4\text{TaReHf}$, внешний диффузионный слой из сплава $\text{Al}_5\text{Si}_{1.5}\text{Y}$ (ВСДП11).

Долговечность покрытий при испытаниях зависит от многих технологических факторов. Эти факторы определяют идентичность между составом испаряемого сплава и формируемого покрытия, структуру покрытия, наличие в нем различных дефектов. При нанесении по стабильной технологии

покрытия имеют однородный по толщине химический состав, в нем отсутствует направленность структуры, пористость, микрокапли. Сопротивление сульфидной коррозии таких покрытий не ниже чем у исследованных сплавов. Наличие всевозможных дефектов снижает долговечность покрытий по сравнению с испытанными модельными сплавами. Характеристики исследованных покрытий приведены в таблице 4. Результаты определения долговечности покрытий при испытаниях сульфидной коррозии приведены в таблице 5. На результаты испытаний оказывает влияние стабильность используемой технологии и качество покрытий.

Таблица 5. Долговечность покрытий. Лабораторные испытания в золе ГЗТ.

Покрытие	Долговечность, час.			
	750°C	800°C	850°C	900°C
Co22Cr11AlY	-	>4500	1500	2600
Co22Cr11AlY/ZrO ₂ -15%Y ₂ O ₃	>9000	>4500	3200	2000
Ni20Co20Cr11AlY	-	>4500	3000	800
Ni20Co20Cr11AlY/ZrO ₂ -15%Y ₂ O ₃	>9000	>4500	4000	900
Ni23Co28Cr9AlY	>8500	3000	1500	500
Ni28Cr6AlY	-	>4500	3000	1000
Fe12Ni20Cr12Al1.5SiY	>9000	>4500	2500	5500
AlSiCrY	-	1000	400	200
AlSiBY	-	600	400	150
AlPd	>4000	7000	2500	100
Ni8Co12Cr7Al		>4500	>3000	1500
Ni8Co12Cr7Al / Al5Si1,5Y		>4500	>3000	1500

Общим для всех покрытий является ускорение процессов сульфидной коррозии при повышении температуры испытаний от 750 до 900 °С. Только для покрытия на железной основе долговечность при 900 °С больше, чем при низких температурах. На рис.6 приведены данные по коррозионной долговечности диффузионных покрытий легированных кремнием, иттрием, палладием и алитированных покрытий. Результаты испытаний приведены к единой толщине и концентрации алюминия в покрытиях (запас алюминия ~80 г/м²).

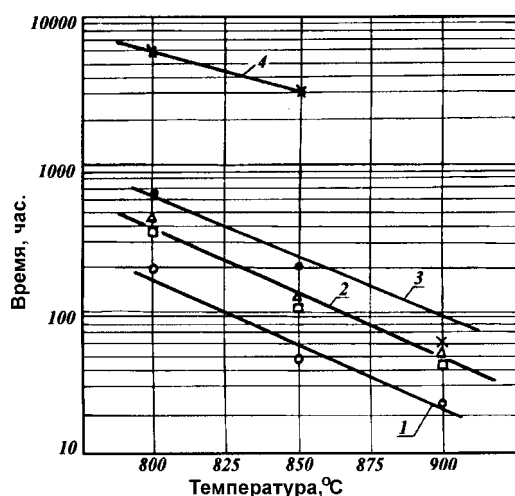


Рис.6. Долговечность диффузионных покрытий на сплаве ЖС6У при испытании в золе ГЗТ. 1 - алитированное покрытие; 2 - покрытие из сплава Al5Si1,5Y (ВСДП-11); 3 - покрытие из сплава Al14Si0,7Y; 4 - покрытие Pd-Al.

Легирование диффузионного покрытия кремнием увеличивает его долговечность в 3-4 раза по сравнению с покрытием, не содержащим кремний. Все варианты покрытия, наносимые электродуговой технологией (ЭДТ), имеют большую долговечность по сравнению с традиционным алитированным покрытием. Выделяется своими защитными свойствами покрытие легированное палладием (Pd-Al) [9, 10]. При 800 и 850°C его свойства не уступают конденсированным покрытиям на кобальтовой основе с толщиной в два раза больше чем у диффузионного покрытия. Подобное влияние палладия отмечено в работе [11]. При 900°C защитные свойства покрытия Al-Pd резко уменьшаются. Долговечность диффузионных покрытий даже легированных хромом, кремнием, бором ниже чем у конденсированных покрытий.

При 750 °C все конденсированные покрытия имеют очень высокие защитные свойства. Испытания в течение 9000 часов не выявили различия в их свойствах. При 800 °C большинство конденсированных покрытий имеет долговечность более 4500 часов. Исключение составляет покрытие Ni₂₃Co₂₈Cr₉AlY. При этой температуре ни одна из систем не имеет явных преимуществ. При 850 °C различия в долговечности покрытий более значимы. При этой температуре испытаний покрытия на кобальтовой основе не имеют существенных преимуществ в долговечности. Покрытие Ni₂₈Cr₆AlY имеет долговечность большую, чем широко применяемое покрытие Co₂₂Cr₁₁AlY. Керамический слой нанесенный на металлическое покрытие предохраняет его поверхность от повреждения и увеличивает долговечность в 1.5 раза. При больших толщинах керамики (100-150 мкм) его влияние может быть более значительным [12]. Кроме эффекта защиты от агрессивных соединений, керамический слой на охлаждаемых лопатках повышает температуру поверхности, что способствует уменьшению конденсации агрессивных соединений из газового потока.

Преимущества покрытий на кобальтовой основе в полной мере проявляются при 900 °C. Долговечность этих покрытий в 2-3 раза больше чем у покрытий на основе никеля и никеля с кобальтом. Высокое сопротивление сульфидной коррозии имеет покрытие на железной основе. Высокими защитными свойствами обладают и покрытия дополнительно легированные Ta, Re, Hf. Несмотря на невысокое содержание Cr, по долговечности они приближаются к покрытиям на основе кобальта. Эти покрытия имеют высокое сопротивление термомеханическим нагрузкам и могут применяться для лопаток с высокой эффективностью охлаждения [13].

Таблица 6. Коэффициент долговечности покрытий при испытании в золе ГЗТ.

Покрытие	Коэф. долговечности	
	800°C	850°C
Co ₂₂ Cr ₁₁ AlY	11.1	22.7
Co ₂₂ Cr ₁₁ AlY/ZrO ₂ -15%Y ₂ O ₃	11.1	22.7
Ni ₂₀ Co ₂₀ Cr ₁₁ AlY	11.1	20.0
Ni ₂₀ Co ₂₀ Cr ₁₁ AlY/ZrO ₂ -15%Y ₂ O ₃	11.1	20.0
Ni ₂₃ Co ₂₈ Cr ₉ AlY	6.7	11.8
Ni ₂₈ Cr ₆ AlY	8.9	18.2
Fe ₁₂ Ni ₂₀ Cr ₁₂ Al _{1.5} SiY	13.3	31.8
Ni ₈ Co ₁₂ Cr ₇ Al / Al ₅ Si _{1.5} Y	11.1	20.0
AlPd	8.9	15.4

В таблице 6 приведены рассчитанные значения относительной долговечности испытанных покрытий. Коэффициент долговечности покрытия определяется из отношения долговечности покрытия к долговечности незащищенного сплава [5]. В качестве долговечности сплава принято время его

повреждения при испытаниях сульфидной коррозии на глубину ~250 мкм. Это соответствует потере массы $q=0.2$ г/см². Такая глубина коррозии допускается на лопатках стационарных турбин. Некоторые варианты покрытий позволяют повысить долговечность образцов сплава при 800 и 850 °С более чем в 20 раз. Расчетная долговечность лопаток из сплава ЖС6У с изученными покрытиями на стационарных турбинах при 800 °С составляет в зависимости от используемого топлива и рабочей температуры от 20000 до 80000 часов.

Таблица 6. Долговечность покрытий на лопатках стационарных газотурбинных установок работающих при температуре ~ 800°С.

Покрытие	Долговечность, час.	
	Жидкое топливо	Газ
Co22Cr11AlY	20000	70000
Ni20Co20Cr11AlY	20000	70000
Ni8Co12Cr7Al / Al5Si1,5Y	20000	70000
Fe12Ni20Cr12Al1.5SiY	25000	80000
AlPd	-	55000

Выводы

1. Сульфидная коррозия повреждает лопатки турбин на поверхности пера которых имеются зоны с температурой от 600 до 900 °С. Повреждения поверхности лопаток уменьшает их долговечность в несколько раз по сравнению с расчетной долговечностью.
2. Сплавы Ni-Cr-Al-Y, Ni-Co-Cr-Al-Y, Co-Ni-Cr-Al-Y и получаемые из них конденсационные покрытия имеют различное сопротивление сульфидной коррозии, которое зависит от их фазового и химического состава, структуры и от температуры испытаний.
3. Легирование диффузионных покрытий Si в повышает сопротивление сульфидной коррозии в 2-3 раза. Введение в диффузионные покрытия Pd позволяет повысить их сопротивление сульфидной коррозии при температурах до 850 °С в 10 раз.
4. Правильный выбор защитного покрытия для лопаток турбин на основе анализа конкретных причин возникновения сульфидной коррозии, условий эксплуатации двигателя или промышленной газотурбинной установки позволяет повысить долговечность лопаток в 10-20 раз.

Список литературы.

1. Y.Tamarin, Protective Coatings for Turbine Blades, ASM International, 2002, 247 p.
2. J.Stringer, Hot Corrosion of High Temperature Alloys, Ann. Rev. Materials Sci., 1977, No7, p.477-509
3. M.Kawakami, K.Goto, R.A.Rapp, Accelerated Oxidation (Hot Corrosion) of Alloys by Molten Salt, Iron and Steel Inst. Jap., 1980, No9, p.646-658
4. G.W.Goward, Low-Temperature Hot Corrosion in Gas Turbines, Trans.ASME, 1986, No2, p.421-424
5. Никитин В.И., Коррозия и защита лопаток газовых турбин, Ленинград, Машиностроение, 1987, 272 с.
6. Yu.A.Tamarin, E.B.Kachanov, N.V.Zabrodina, Corrosion a Haute Temperature des Alliages Base Aluminure Destines aux Revetements Protecteurs, High Temperature Corrosion, Advanced Materials and Coatings, London, Elsevier, 1989, p.361-365
7. Н.В.Забродина, Ю.А.Тамарин, В.И.Никитин, Высокотемпературная

- коррозия алюминидных сплавов для конденсированных покрытий, Сборник "Коррозионностойкие покрытия", С.Петербург, Наука, 1992, с.107-110
8. Никитин В.И., Комиссарова И.П., Метод испытаний защитных покрытий на долговечность, Труды ЦКТИ, 1980, №176, с.67-73
 9. Тамарин Ю.А., Лопатин Е.В., Ключева Н.В., Исследование структурных характеристик диффузионных алюминидных покрытий легированных палладием, Поверхностный слой, точность и эксплуатационные свойства деталей машин", М., МАИ, 1995
 10. А.И.Десипри, Н.В.Забродина, С.В.Шутова, Защитные покрытия легированные платиной и палладием, Поверхностный слой, точность и эксплуатационные свойства деталей машин", М., МДНТП, 1989, с.55-57
 11. S.Alperine, P.Steinmetz, P.Josso, A.Constantini, High Temperature-resistant Palladium-modified Aluminide Coatings for Nickel-base Superalloys, High Temperature Corrosion, Advanced Materials and Coatings, London, Elsevier, 1989, p.367-372
 12. B.A.Movchan, I.S.Malachenko, K.Yu.Yakovchuk, A.I.Rybnikov, Two- and three-layer coatings produced by deposition in vacuum for gas turbine blade protection, Surface and Coatings Technology, 67, 1994, p.55-63
 13. Е.Б.Качанов, Ю.А.Тамарин, Термомеханическая усталость защитных покрытий лопаток турбин, Технология легких сплавов, №4, 2002, с.122-128