

УДК 669.018.44

Д.Е. Каблов¹, В.В. Сидоров¹, С.А. Будиновский¹, П.Г. Мин¹**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ СЕРЫ НА ЖАРОСТОЙКОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ЖС36-ВИ С ЗАЩИТНЫМ ПОКРЫТИЕМ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-20-23

Показано отрицательное влияние повышенного количества серы в монокристаллах сплава ЖС36-ВИ на стойкость защитного покрытия СДП-41+ВСДП-16 к газовой коррозии при испытании на изотермическую жаростойкость при температуре 1150°C в течение 500 ч. Выдвинуто предположение о механизме отрицательного влияния серы на жаростойкость сплава, из которого следует, что сера диффундирует из сплава на поверхность образца в защитное покрытие и разрушает его, поскольку легкоплавкие соединения серы с основой материала покрытия (никелем) имеют температуру плавления менее 1150°C.

Ключевые слова: жаростойкость, монокристалл, сера, покрытие, жаропрочный сплав, испытания.

The harmful influence of high sulfur content on heat resistance of single crystals of ZhS36-VI alloy on SDP-41+VSDP-16 protective coating resistance to gas corrosion during isothermic heat resistance tests at temperature 1150°C and within 500 hours was shown. The mechanism of harmful sulfur influence on heat resistance of alloy is suggested from which follows that sulfur diffuses from alloy into protective coating on sample surface and destroys it so far as low-melt sulfur compounds with base of coating material (nickel) have the melting temperature less than 1150°C.

Keywords: heat resistance, single crystal, sulfur, coating, superalloy, tests.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Для создания современных авиационных ГТД необходимы разработка новых высокожаропрочных сплавов и переход от равноосной кристаллической структуры литых лопаток турбины к лопаткам с направленной и монокристаллической структурой. В связи с этим требуется повысить температуру рабочего газа на входе в турбину с 1500–1550 до 1700–1750 К [1–6].

Повышение рабочей температуры лопаток турбины, которые в значительной мере определяют надежность и ресурс двигателя, сделало весьма актуальной задачу обеспечения их высокой жаростойкости (сопротивление газовой коррозии), т. е. способности противостоять воздействию на их поверхность внешней окислительной среды при высоких температурах. Таким образом, достаточно высокий уровень жаростойкости является одним из главных требований, предъявляемых к сплавам, применяемым для изготовления рабочих лопаток ГТД, поскольку поверхностное окисление лопаток приводит к уменьшению сечения (толщина стенки лопатки составляет 1–1,5 мм) и, следовательно, к снижению несущей способности лопаток, а также к значительному ухудшению качества поверхности лопаток, что вызывает снижение таких важных свойств, как сопротивление усталости и термостойкости. Сопротивление поверхности литых лопаток турбины высокотемпературному окислению является

непрерывным условием их высокой эксплуатационной надежности.

Для применения новых жаропрочных сплавов, увеличения температуры и ресурса работы лопаток необходима разработка специальных методов защиты их поверхности от газовой коррозии.

Защитные покрытия, наносимые на внутреннюю и внешнюю поверхность охлаждаемых лопаток турбины, позволяют исключить прямое взаимодействие материала лопатки с агрессивной внешней средой, сохранить в процессе эксплуатации механические свойства материала лопаток и предохранить ее поверхность от диффузионного насыщения вредными элементами, а также замедляют нежелательные процессы окисления поверхности основного материала [7].

Во ФГУП «ВИАМ» разработаны различные защитные покрытия для лопаток, работоспособные при температурах эксплуатации свыше 1000–1050°C, которые успешно применяются в серийных авиационных ГТД.

В связи с проблемой обеспечения ультравысокой чистоты современных литейных высокожаропрочных сплавов [8–14] исследования по влиянию примесей на жаростойкость отечественных сплавов как с защитным покрытием, так и без него не были проведены (исследовано только их влияние на механические свойства сплавов) [15–18].

В настоящее время существует ряд зарубежных работ [19–23], в которых отмечается

отрицательное влияние серы, присутствующей в жаропрочных сплавах, на стойкость защитных покрытий к высокотемпературному окислению и сульфидной коррозии – снижаются надежность и ресурс работы защитного покрытия на деталях двигателя. В связи с этим вопросы изучения влияния серы на жаростойкость перспективных монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов приобретают важное значение.

Целью данной работы являлось исследование влияния переменного содержания серы на жаростойкость монокристаллов из ренийсодержащего сплава ЖС36-ВИ.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбран монокристаллический ренийсодержащий жаропрочный никелевый сплав ЖС36-ВИ, применяемый для изготовления рабочих лопаток авиационных газотурбинных двигателей.

Выплавку сплава проводили по стандартной технологии в вакуумной индукционной печи ВИАМ–2002 с массой тигля 10 кг. Разливку металла производили в стальные трубы диаметром 70 мм. Полученные литые заготовки после механической обработки переплавляли в плавильно-заливочной установке УВНК-9 для получения отливок с монокристаллической структурой с кристаллографической ориентацией $\langle 001 \rangle$. Заливку металла осуществляли в блоки керамических образцов, изготовленные методом прецизионного литья по выплавляемым моделям. Из полученных заготовок изготовлены образцы для испытаний на жаростойкость по ГОСТ 6130–71. Перед проведением испытаний на жаростойкость, на образцы наносили жаростойкое покрытие СДП-41 (Ni–Al–Cr–Ta–Re–Y–Hf)+ВСДП-16 (Al–Ni–Y).

Критерием оценки жаростойкости является удельное изменение массы образцов одного вида в процессе испытаний по сравнению с исходной массой, отнесенное к площади поверхности

образца. Измерение массы образцов проводили каждые 100 ч.

Содержание серы в монокристаллических заготовках контролировали на газоанализаторе CS-600 фирмы Leco по усовершенствованной методике, изложенной в работе [24].

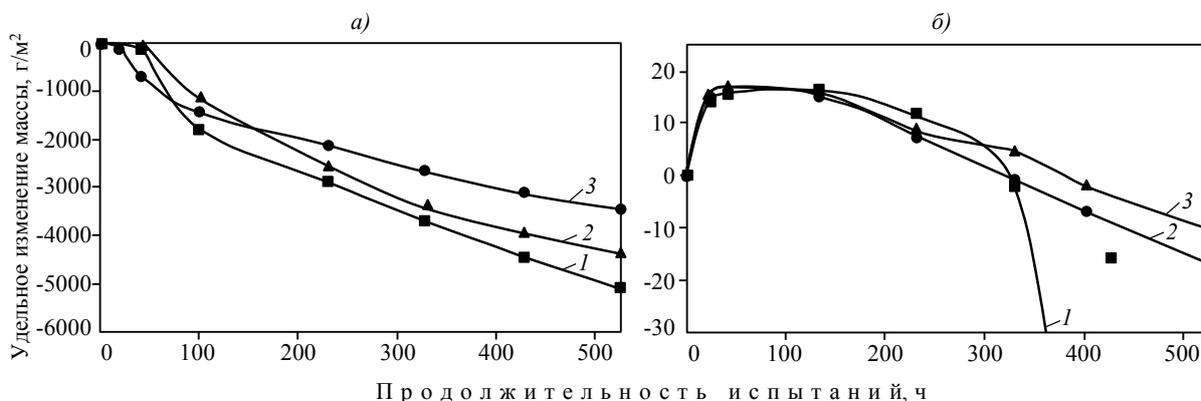
Результаты

Анализ влияния серы на жаростойкость монокристаллов из ренийсодержащего сплава ЖС36-ВИ проводили после испытания образцов с покрытием и без него при изотермических выдержках при 1150°C.

Результаты испытаний на изотермическую жаростойкость монокристаллических образцов из сплава ЖС36-ВИ без покрытия с различным содержанием серы представлены на рисунке, а. Видно, что на поверхности образцов в течение первых 50 ч испытаний происходит взаимодействие сплава с атмосферным кислородом, что приводит к некоторому приросту удельной массы образцов вследствие образования на поверхности оксидов металлов, входящих в состав сплавов. Процесс окисления замедляется после формирования на поверхности защитной пленки из оксида алюминия, хрома и никеля, которая ограничивает доступ кислорода к металлу. В течение 50 ч существует динамическое равновесие между процессами окисления металла и образования защитной оксидной пленки. Затем скорость окисления возрастает и начинается процесс разрушения поверхности образцов, сопровождающийся значительной потерей массы. Более интенсивно процесс окисления и разрушения поверхности происходит на монокристаллических образцах из сплава ЖС36-ВИ с наибольшим содержанием серы (0,0072% (по массе)).

Нанесение на образцы защитного покрытия СДП-41 (Ni–Al–Cr–Ta–Re–Y–Hf)+ВСДП-16 (Al–Ni–Y) значительно повышает жаростойкость сплава.

Отрицательное влияние серы на жаростойкость монокристалла из сплава ЖС36-ВИ с покрытием



Зависимость удельного изменения массы монокристаллических образцов без покрытия (а) и с жаростойким покрытием СДП-41 (70 мкм)+ВСДП-16 (50 г/м²) (б) от продолжительности испытаний на изотермическую жаростойкость при температуре 1150°C сплава ЖС36-ВИ с содержанием серы 0,0072 (1), 0,0007 (2) и 0,0002% (по массе) (3)

показано на рисунке, б. Видно, что при взаимодействии с кислородом на поверхности покрытия формируется защитная оксидная пленка. Дальнейшее окисление металла происходит с заметно меньшей скоростью, так как оно контролируется скоростью диффузии кислорода через защитную оксидную пленку. Продолжительность стадии динамического равновесия между процессами окисления металла и образования защитной оксидной пленки составляет ~150 ч, так как содержание алюминия и хрома в покрытии значительно выше, чем в защищаемом сплаве. В исходном состоянии сера в покрытии отсутствует и попадает на поверхность из сплава также вследствие диффузии. Покрытие в сочетании с материалом образца, содержащем 0,0007 и 0,0002% (по массе) серы, обеспечило сравнительно высокие жаростойкие свойства после 500 ч испытаний при 1150°C. Однако на образце с покрытием, содержащем 0,0072% (по массе) серы, после 300 ч испытаний происходит значительная потеря удельной массы, что свидетельствует о начале процесса разрушения поверхности образца с защитным покрытием.

Негативное влияние серы на жаростойкость сплава, вероятно, связано с ее сегрегацией на межфазных границах, в том числе межфазной границе защитной оксидной пленки и матричной фазы сплава (покрытия), приводящей к ослаблению адгезии защитной пленки, ее отслаиванию под действием напряжений, увеличивающихся при ее росте, а также с увеличением скорости роста пленки в результате адсорбции серы на границах зерен оксида алюминия, приводящей к ускорению по ним диффузии алюминия и хрома.

Такое отрицательное влияние повышенного содержания серы на разрушение защитного покрытия можно также объяснить тем, что в этом случае сера при высокотемпературных испытаниях диффундирует на поверхность образца в защитное покрытие и разрушает его, поскольку легкоплавкие соединения серы с основой материала покрытия – никелем (~70% (по массе)), имеют температуру плавления менее 1150°C [25]: 992°C – NiS; 1010°C – NiS₂; 806°C – Ni₂S₃.

Сера является адсорбционно-активным элементом и обладает сравнительно высокой диффузионной подвижностью. С течением времени на межфазной границе «защитная пленка–сплав

(покрытие)» увеличивается содержание серы. Сера ослабляет когезионные силы и адгезию пленки к поверхности сплава (покрытия) и при достижении определенной концентрации может даже приводить к образованию жидкости на межфазной границе защитной пленки со сплавом (покрытием), снижая прочность адгезии пленки практически до нуля.

Редкоземельные элементы (РЗМ), в частности лантан и иттрий, существенно улучшают жаростойкость жаропрочных никелевых сплавов благодаря ряду обстоятельств:

– РЗМ взаимодействуют с серой с образованием тугоплавких термодинамически устойчивых соединений, снижая ее содержание на межфазных границах, в том числе на границе «сплав (покрытие)–защитная пленка». Вместо легкоплавких сульфидов серы на этой межфазной границе образуются тугоплавкие сульфиды РЗМ, хорошо связанные как с пленкой, так и со сплавом, в результате чего улучшается адгезия защитной пленки;

– РЗМ снижают скорость роста защитной пленки, поскольку атомы РЗМ, являясь адсорбционно-активными, сегрегируют на границах кристаллитов оксидной пленки, являющейся тугоплавким соединением, где преобладает зернограничная диффузия, и взаимодействуя с алюминием и хромом, снижают там скорость их диффузии;

– полагают, что оксиды РЗМ являются зародышами, на которых растут кристаллиты из оксида алюминия, что способствует формированию мелкозернистой защитной пленки, обеспечивающей высокую жаростойкость.

Обсуждение и заключения

Выявлено отрицательное влияние повышенного содержания серы в монокристаллах сплава ЖС36-ВИ с защитным покрытием СДП-41+ВСДП-16 на изотермическую жаростойкость при температуре 1150°C за 500 ч.

Установлено, что даже при нанесении высокоэффективных жаростойких покрытий для увеличения долговечности изделий из жаропрочных никелевых сплавов необходимо ограничивать в этих сплавах содержание примесей серы <0,0005% (по массе) (желательно – менее 0,0002% (по массе)).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пономарев Б.А. Настоящее и будущее авиационных двигателей. М.: Воениздат, 1982. 396 с.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
3. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е., Горюнов А.В. Современные технологии получения прутковых заготовок из литейных жаропрочных сплавов нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 97–105.
4. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Каблов Д.Е. Особенности структуры и жаропрочных свойств монокристаллов <001> высокоренивого никелевого жаропрочного сплава, полученного в условиях высоко-

- градиентной направленной кристаллизации // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №4. С. 25–31.
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Сидоров В.В., Ригин В.Е., Каблов Д.Е. Особенности технологии выплавки и разливки современных литейных высокожаропрочных никелевых сплавов // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение»*. 2011. №SP2. С. 68–78.
 6. Мин П.Г., Горюнов А.В., Вадеев В.Е. Современные жаропрочные никелевые сплавы и эффективные ресурсосберегающие технологии их изготовления // *Технология металлов*. 2014. №8. С. 12–23.
 7. Мубояджян С.А. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток ГТД / В сб.: *Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия*. М.: Наука, 2006. С. 531–608.
 8. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г. Влияние примеси азота на структуру монокристаллов жаропрочного никелевого сплава ЖС30-ВИ и разработка эффективных способов его рафинирования // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 32–36.
 9. Каблов Д.Е., Чабина Е.Б., Сидоров В.В., Мин П.Г. Исследование влияния азота на структуру и свойства монокристаллов из литейного жаропрочного сплава ЖС30-ВИ // *МиТОМ*. 2013. №8. С. 3–7.
 10. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г. Закономерности поведения азота при получении монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов и его влияние на их эксплуатационные свойства // *МиТОМ*. №1. 2014. С. 8–12.
 11. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Тимофеева О.Б., Мин П.Г. Влияние кремния и фосфора на жаропрочные свойства и структурно-фазовые превращения в монокристаллах из высокожаропрочного сплава ВЖМ4-ВИ // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №3. С. 32–38.
 12. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Мин П.Г., Фоломейкин Ю.И., Тимофеева О.Б., Филонова Е.В., Исходжанова И.В. Влияние примесей на структуру и свойства высокожаропрочных литейных сплавов и разработка эффективных методов устранения их отрицательного влияния // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн*. 2014. №2. Ст. 03. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 23.12.2015).
 13. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Мин П.Г., Фоломейкин Ю.И. Влияние фосфора и кремния на структуру и свойства высокожаропрочных литейных сплавов и разработка эффективных методов устранения их отрицательного влияния // *МиТОМ*. 2015. №6 (720). С. 55–59.
 14. Мин П.Г., Сидоров В.В. Рафинирование отходов жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ от примеси кремния в условиях вакуумной индукционной плавки // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2014. №9. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.12.2015).
 15. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г., Герасимов В.В., Бондаренко Ю.А. Влияние примесей серы и фосфора на свойства монокристаллов жаропрочного сплава ЖС36-ВИ и разработка эффективных способов его рафинирования // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №3 (36). С. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-3-9.
 16. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г., Пучков Ю.А. Влияние лантана на качество и эксплуатационные свойства монокристаллического жаропрочного никелевого сплава ЖС36-ВИ // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2015. №12. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.01.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-2-2.
 17. Каблов Д.Е., Беляев М.С., Сидоров В.В., Мин П.Г. Влияние примесей серы и фосфора на малоцикловую усталость монокристаллов жаропрочного сплава ЖС36-ВИ // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37). С. 25–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-25-28.
 18. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Мин П.Г., Вадеев В.Е. Влияние примесей и лантана на эксплуатационные свойства сплава ЖС36-ВИ // *Металлургия машиностроения*. 2015. №6. С. 19–23.
 19. McVay R.V., William P., Meier G.H., Pettit F.S. Oxidation of Low Sulfur Single Crystal Nickel-base Superalloys // *Superalloys*. 1992. P. 807–816.
 20. Sarioglu C., Stinner C., Blanchere J.R., Birks N., Pettit F.S., Meier G.H. The control of sulfur content in nickel-base, single crystal superalloys and its effect on cyclic oxidation resistance // *Superalloys*. 1996. P. 71–80.
 21. Tammy M. Simpson and Allen R. Price. Oxidation improvements of low sulfur processed superalloys // *Superalloys*. 2000. P. 387–392.
 22. Ultra low sulfur superalloy casting and method of making: pat. 5922148 US; publ. 13.06.99.
 23. Improved low sulfur nickel-base single crystal superalloy with ppm additions of lanthanum and yttrium: pat. 2415888 EU; publ. 14.10.10.
 24. Механик Е.А., Мин П.Г., Гундобин Н.В., Растегаева Г.Ю. Определение массовой доли серы в жаропрочных никелевых сплавах и сталях в диапазоне концентраций от 0,0001 до 0,0009% (по массе) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2014. №9. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-9-12-12.
 25. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: справочник. М.: *Металлургия*, 1976. 179 с.