



Ионно-плазменные покрытия для защиты лопаток промышленных турбин от сульфидно- оксидной коррозии

С.А. Будиновский
кандидат технических наук

С.А. Мубояджян
доктор технических наук

А.А. Косьмин

Октябрь 2009

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем 30 научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в 4 филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Наука и техника в газовой промышленности», № 3, 2010 г.

Электронная версия доступна по адресу: www.viam.ru/public

Ионно-плазменные покрытия для защиты лопаток промышленных турбин от сульфидно-оксидной коррозии

С.А. Будиновский, С.А. Мубояджян, А.А. Косьмин

Всероссийский институт авиационных материалов

Ключевые слова: защита лопаток газовых турбин, жаропрочные сплавы, сульфидно-оксидная коррозия, ионно-плазменные покрытия для лопаток ГТУ.

Keywords: gas turbine blades protection, heat resistant alloys, sulphide-oxide corrosion, ion-plasma coatings for gas turbine blades.

The authors address the development of sulphide-oxide resistant coatings protecting equiaxial gas turbine blades made of heat resistant cast nickel alloys (JS6U) and single-crystal JS36 and JSKS-2 alloys. The paper compares the corrosion behavior of the SDP-6 multi-layer ion-plasma condensation coating with that of the Ni–Co–Cr–Al–B–Y + Ni–Al–Co–Cr–Si–B–Y two-layer condensation-diffusion coating system.

Введение

В настоящее время в промышленности, энергетике и на транспорте широко используются газотурбинные агрегаты мощностью от единиц до сотен мегаватт. Как и в случае авиационных турбин, при создании новых промышленных газотурбинных установок (ГТУ) основными целями разработчиков являются повышение топливной и экономической эффективности, а также снижение экологически вредных выбросов в процессе эксплуатации ГТУ, что в комплексе может быть обеспечено за счет поднятия температуры рабочего газа турбины. Например, в энергетических ГТУ, производимых фирмой «Siemens – Westinghouse Power Corporation», температура рабочего газа выросла с 879°C (турбина типа 501А, производства

1968 г.) до 1510°C (турбина 501/ATS, 2000 г.). Видно, что уровень рабочих температур ГТУ приблизился к показателям авиационных двигателей. Вследствие этого для производителей ГТУ различного назначения, в том числе использующихся для привода газоперекачивающих агрегатов, необходимы новые более высокотемпературные материалы. Поэтому при разработке новых ГТУ в ряде случаев экономически целесообразно использовать уже существующие материалы и технологии авиационного двигателестроения.

Как известно, в отличие от авиационных турбин, в ГТУ используется топливо или газ, содержащие ряд примесей, образующих на поверхности деталей горячего тракта агрессивные соединения. В первую очередь к ним относят соединения серы и хлора, с которыми из опыта эксплуатации ГТУ связывают две области рабочих температур, когда имеет место катастрофическое коррозионное разрушение пера лопаток турбин из-за образования на поверхности расплавов солей хлоридов и сульфатов металлов (в основном натрия), соответственно, в районе 650–750 и 850–950°C. Кроме того, очевидно, что с ростом температуры рабочего газа турбины растет скорость окисления жаропрочного сплава. Таким образом, практический интерес представляет решение задачи по разработке покрытий, стойких к сульфидно-оксидной коррозии, для защиты рабочих лопаток ГТУ из авиационных жаропрочных литейных никелевых сплавов, в том числе для литья лопаток с монокристаллической структурой, обеспечивающих в настоящее время максимальную жаропрочность и срок службы авиационных турбин.

Проводимые в этой области исследования ведущих фирм-производителей ГТУ направлены на создание систем покрытий, которые можно разделить на две большие группы. К первой группе относятся интерметаллидные покрытия на основе соединений (Ni, Pt)Al или PtAl, легированных Si, Hf, Cr и Zr, например покрытие MDC-152L («Howmet Research Corporation», США). Ко второй – покрытия на основе сплавов системы Ni–(Co)–Al–Cr с добавками редкоземельных металлов, например, GT-29 IN-PLUS™ («General Electric Corporation», США). В России для защиты лопаток промышленных ГТУ

платино-алюминидные покрытия не применяются, а используются покрытия на кобальтовой основе или легированные кобальтом [1, 2].

Целью настоящей работы является исследование коррозионных свойств двухслойного конденсационно-диффузионного покрытия на основе никелевого и алюминиевого сплава, в сравнении с серийным коррозионностойким покрытием СДП-6 на кобальтовой основе.

Методика исследований

Все покрытия, исследованные в работе, наносили на промышленной установке ионно-плазменного осаждения МАП-2 по серийной технологии [3–6] при токах вакуумной дуги 500–700 А, электрическом потенциале подложки 5–10 В в вакууме 10^{-2} Па. В работе исследовали серийное однослойное покрытие СДП-6 и двухслойные конденсационно-диффузионные покрытия СДП-1+ВСДП-13 и СДП-6+ВСДП-13 из сплавов, состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1.

Составы сплавов для получения покрытий

Марка сплава	Содержание легирующего элемента, % массы						
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Si	B
СДП-1	Осн.	18–22	18–22	11–13	0,3–0,6	–	–
СДП-6	6–10	Осн.	22–24	11–13	0,2–0,6	–	–
ВСДП-13	4–8	–	–	Осн.	–	5–9	0,5–1,5

Покрытие СДП-6 рассматривалось в качестве базового для сравнительной оценки коррозионной стойкости конденсационно-диффузионных покрытий, которые были получены в две стадии. На первой стадии процесса на поверхность образцов из жаропрочных сплавов осаждали внутренний конденсированный слой покрытия из сплавов СДП-1 или СДП-6. Затем наносили слой алюминиевого сплава ВСДП-13 и проводили вакуумную термообработку при 1000°С в течение 4 ч для формирования внешнего диффузионного алюминидного слоя покрытия.

Стойкость композиций сплав–покрытие к сульфидно-оксидной коррозии (СОК) оценивалась по результатам испытаний цилиндрических образцов диаметром 10 мм и длиной 25 мм из трех жаропрочных литейных никелевых сплавов. Сплав ЖС6У

широко используется в промышленности для отливки рабочих лопаток турбин с равноосной структурой, а сплавы ЖСЗ6 и ЖСКС-2 для лопаток с монокристаллической структурой, причем последний имеет повышенную коррозионную стойкость за счет увеличения в его составе доли хрома и титана.

В работе была использована разработанная ФГУП «ВИАМ» методика циклических испытаний на СОК в воздушной печи при температурах 750, 850 и 900°С. Каждый цикл испытаний включал нанесение на поверхность подогретого образца распылением из 3% водного раствора смеси солей Na_2SO_4 и NaCl в пропорции 3:1 солевой корки до удельного привеса 2–4 мг/см² и выдержку образцов в керамических тиглях с крышками в печи в течение 1 ч при температуре испытаний. Взвешивание образцов производилось после каждых 5 циклов с предварительным удалением продуктов коррозии с поверхности путем промывки образцов в теплой дистиллированной воде в ультразвуковой ванне в течение 10–15 мин. Общая продолжительность испытаний в соответствии с методикой составила 30 циклов. Следует отметить, что выбор методики и температур испытаний проводился по результатам предварительных экспериментов, которые показали, что при температуре 650°С, а также при испытаниях в расплаве из тех же солей в той же пропорции при температурах 750–900°С все рассмотренные в работе покрытия обладают высокой стойкостью к СОК. Методика циклических испытаний с использованием возобновляемой солевой корки на поверхности образцов при выбранных температурах оказалась наиболее «жесткой» и позволила определить преимущества того или иного покрытия на выбранной базе испытаний.

В экспериментах определяли среднее арифметическое значение удельного изменения массы (изменение массы образца, отнесенное к площади его поверхности) трех образцов каждой исследованной композиции жаропрочный сплав–защитное покрытие. Для сравнения в испытаниях участвовали образцы из жаропрочных сплавов без покрытия.

Металлографические исследования покрытий проводились на оптическом микроскопе «Olympus GX51», анализ локального химического состава

покрытий – на приборе JСМА-733 фирмы «JEOL» с использованием энергодисперсионного микроанализатора «Inca Energy».

Основными параметрами покрытия, определяющими его свойства, помимо элементного состава исходных сплавов, являлись толщина внутреннего слоя из никелевого сплава (мкм) и величина удельного привеса алюминиевого сплава на поверхность (г/м²). Последняя характеристика принята для диффузионных покрытий, т.к. однозначно определяет количество легирующего элемента (алюминия, хрома, кремния и т.д.), введенного в поверхность в процессе диффузионного насыщения. В то время как толщина диффузионного слоя может меняться в зависимости от температуры и продолжительности отжига. Все покрытия имели толщину 70–80 мкм при величине удельного привеса алюминиевого сплава на поверхность 43–45 г/м².

Результаты испытаний

На рис. 1 представлены результаты испытаний образцов из жаропрочных сплавов без защитных покрытий при температурах 750 и 850°С.

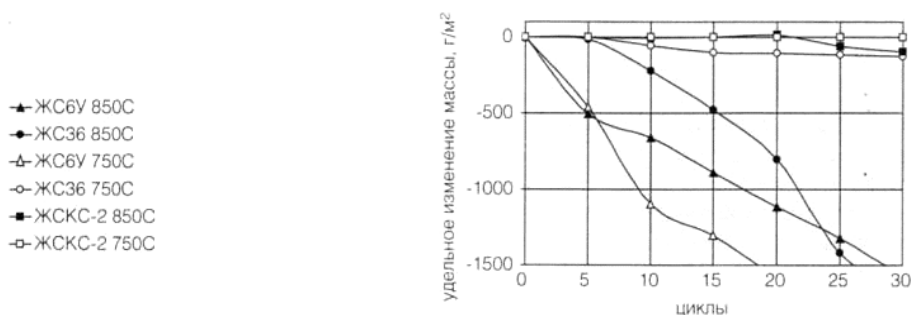


Рисунок 1. Зависимость изменения удельной массы образцов из сплавов ЖС6У, ЖС36, ЖСКС-2 при температурах испытаний 750 и 850°С

Видно, что в условиях испытаний высокими коррозионными свойствами обладает сплав ЖСКС-2. Сплав ЖС36 при температуре 750°С также имеет удовлетворительную коррозионную стойкость, заметно выше, чем у сплава ЖС6У, но при температуре испытаний 850°С коррозионная стойкость обоих сплавов низкая. Потеря массы с поверхности образцов практически линейно возрастает с увеличением количества циклов испытаний. Продукты окисления и коррозии материала образцов не образуют на поверхности пленок, обладающих защитными свойствами.

На рис. 2 и 3 представлены результаты испытаний образцов из жаропрочных сплавов с ионно-плазменными покрытиями. Независимо от вида сплава, типа покрытия и температуры для всех изученных композиций сплав–покрытие в начале испытаний имеет место прирост массы образцов, что связано с образованием на поверхности защитных пленок из продуктов коррозии. Видно, что серийное покрытие СДП-6 обеспечивает защиту сплава ЖС6У от коррозии при температуре испытаний 750°C, но при 850°C теряет защитные свойства после 20–25 циклов испытаний (см. рис. 2). На сплаве ЖС36 при температуре 900°C покрытие СДП-6 утрачивает защитные свойства через 10–15 циклов. Проведение алитирования поверхности покрытия СДП-6 с использованием сплава ВСДП-13 несколько улучшает защитные свойства покрытия СДП-6, но в целом общей картины не меняет (см. рис. 3).

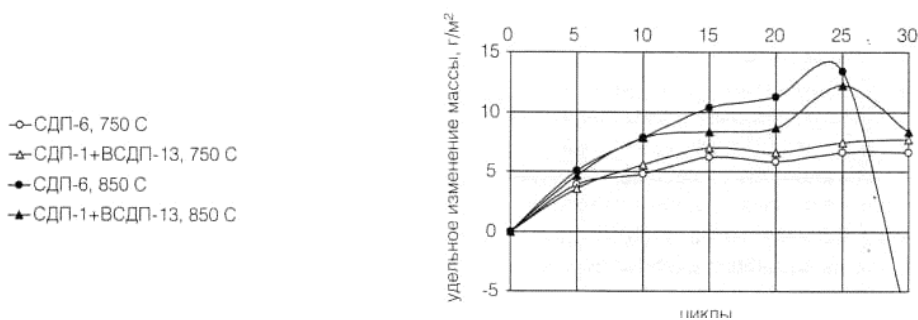


Рисунок 2. Зависимость изменения удельной массы образцов из сплава ЖС6У в условиях СОК при температурах испытаний 750 и 850°C

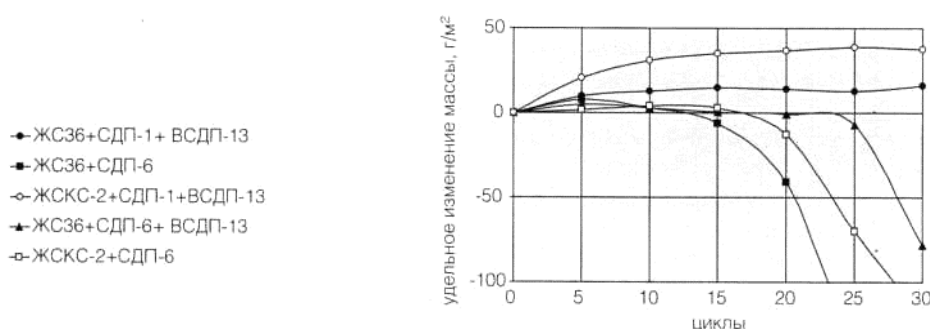


Рисунок 3. Зависимость изменения удельной массы образцов из сплавов ЖС36 и ЖСКС-2 с покрытиями в условиях СОК при температуре испытаний 900°C

Были проведены металлографические исследования состояния покрытий после испытаний. Микроструктуры покрытий представлены на рис. 4. Видно, что покрытие СДП-1+ВСДП-13 после 30 циклов испытаний независимо от

температуры и сплава образцов имеет повреждения на глубину 20–30 мкм от поверхности (см. рис. 4 в, з, д). Появление небольшого количества локальных пор в более глубоких слоях, по-видимому, связано с формированием коррозионных пространственных винтовых каналов на эту глубину. В покрытии СДП-6 на сплаве ЖС6У после испытаний при 750°С отсутствуют признаки разрушения (см. рис. 4, а), но после 30 циклов при 850°С наблюдается коррозионное повреждение на всю толщину покрытия и начало разрушения сплава основы (см. рис. 4, б), что свидетельствует о существенном влиянии температуры испытания на свойства покрытия СДП-6. Аналогичные повреждения имеет покрытие СДП-6 на сплавах ЖС36 и ЖСКС-2 (см. рис. 4, е, ж). На сплаве ЖСКС-2 покрытие СДП-1+ВСДП-13 коррозионных повреждений не имеет. На микроструктуре отчетливо видны блоки моноалюминиды никеля более темного цвета на поле шлифа (см. рис. 4, з), что свидетельствует о том, что покрытие в значительной мере сохранило жаростойкие и коррозионностойкие свойства.

Покрытие СДП-1+ВСДП-13 обеспечило защиту сплавов ЖС6У и ЖС36 от СОК в условиях испытаний в течение 30 циклов. Аналогичные результаты получены для сплава ЖСКС-2.

Результаты исследований после испытаний на СОК при 900°С микроструктуры и элементного состава покрытий СДП-1+ВСДП-13 и СДП-6 на сплавах ЖС36 на приборе JSMA-733 в режиме «СОМРО», когда контрастность электронного изображения определяется средней атомной массой химических элементов, и чем выше средняя атомная масса, тем светлее на фотографии микроструктуры исследуемая область или фаза, представлены на рис. 5 и в табл. 1 и 2.

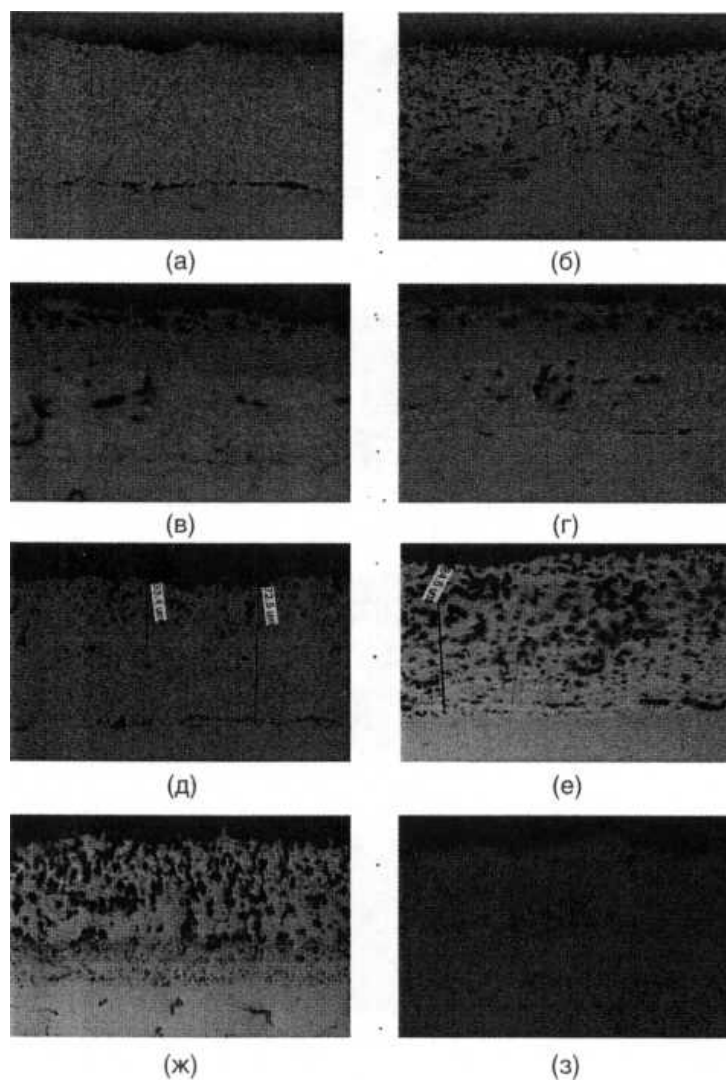


Рисунок 4. Микроструктура покрытий на образцах из сплавов ЖС6У после испытаний на СОК при 750°С (а, в), 850°С (б, г), ЖС36 (д, е) и ЖСКС-2 (ж, з) при 900°С с покрытиями СДП-6 (а, б, е, з) и СДП-1+ВСДП-13 (в, г, д, ж), $\times 500$

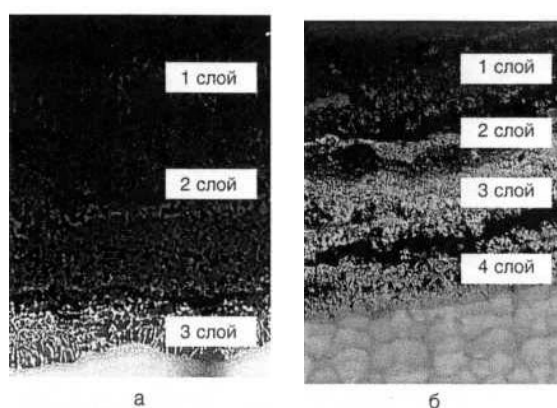


Рисунок 5. Микроструктура покрытий СДП-1+ВСДП-13 (а) и СДП-6 (б) на сплаве ЖС36 в режиме «СОПРО» после испытаний при 900°С, $\times 1000$

Таблица 1.

Локальный химический состав покрытия СДП-1+ВСДП-13
на сплаве ЖСЗ6 после испытаний

Место анализа		Содержание элементов, вес. %									
		Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	W	Nb	Re	Si
1-й слой	Матрица	5,1	Н/о	23,1	23,2	ост	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	1,0
	Средний состав	12,8	Н/о	17,5	16,9	ост	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	0,7
	Серая фаза	17,8	Н/о	7,0	10,5	ост	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	0,6
	Черная фаза*	25,0	Н/о	16,5	8,8	ост	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о
2-й слой	Матрица	4,0	Н/о	26,1	25,5	ост	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	1,1
	Средний состав	8,8	Н/о	20,5	22,9	ост	0,6	1,5	Н/о	0,6	0,4
	Серая фаза	18,7	Н/о	5,5	10,8	ост	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о
	Светлая фаза	2,8	Н/о	39,2	22,7	ост	0,9	6,5	Н/о	1,5	Н/о
	Черная фаза	17,0	0,4	11,0	13,5	ост	Н/о	1,4	Н/о	Н/о	Н/о
3-й слой	Матрица	9,1	1,0	7,5	13,7	ост	0,6	6,1	0,9	Н/о	Н/о
	Средний состав	7,7	1,0	6,0	10,3	ост	0,9	11,2	0,7	1,7	Н/о
	Белая фаза	2,8	Н/о	9,6	11,4	ост	3,2	25,4	Н/о	5,3	Н/о
Основа		5,6	0,7	4,1	9,9	ост	1,4	11,9	0,3	1,8	Н/о

* По данным качественного анализа обнаружены кислород, сера, хлор, натрий.

Таблица 2.

Локальный химический состав покрытия СДП-6
на сплаве ЖСЗ6 после испытаний

Место анализа		Содержание элементов, вес. %								
		Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	W	Nb	Re
1-й слой	Матрица ¹	0,4	Н/о	0,3	40,6	46,5	Н/о	0,7	Н/о	Н/о
	Черная фаза ²	5,8	Н/о	2,2	20,2	21,9	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о
2-й слой	Матрица ¹	9,8	2,6	24,6	12,6	42,3	Н/о	0,7	1,1	Н/о
	Серая фаза	1,0	Н/о	0,9	0,8	68,0	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о
	Темно-серая фаза ³	5,6	0,7	30,1	11,9	29,6	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о
	Светлая фаза	0,5	Н/о	1,5	5,9	87,9	Н/о	Н/о	Н/о	3,4
3-й слой	Матрица	3,3	Н/о	Н/о	7,5	78,1	1,8	8,6	Н/о	1,0
4-й слой	Матрица	3,2	Н/о	0,4	9,6	76,0	1,0	8,6	Н/о	1,2
	Черная фаза ²	0,2	Н/о	68,9	0,7	4,7	Н/о	0,8	Н/о	Н/о
	Белая фаза	Н/о	Н/о	1,4	0,7	4,1	13,4	62,4	1,3	2,7
Основа		5,7	0,7	4,2	10,7	62,5	1,2	13,6	Н/о	1,9

Примечания: 1. По данным качественного анализа обнаружены кислород и натрий.

2. По данным качественного анализа обнаружены кислород, хлор и натрий.

3. По данным качественного анализа обнаружен кислород.

Видно, что покрытие СДП-1+ВСДП-13 в значительном количестве сохранило легирующие элементы, определяющие его коррозионную стойкость, – хром, кобальт, алюминий. Кроме того, во внешнем первом слое

покрытия полностью отсутствуют тугоплавкие металлы – вольфрам, ниобий, молибден, присутствие которых, как правило, снижает жаростойкость. В то же время, слой содержит около 1% кремния, улучшающего защитные свойства покрытия. Содержание бора в слое покрытия использованная методика локального химического анализа определить не позволила. Покрытие СДП-6 сохранило некоторое количество хрома во втором слое и практически разрушено продуктами коррозии, которые в значительном количестве присутствуют по всему сечению покрытия.

В заключение следует отметить, что ионно-плазменные покрытия и установки типа МАП в различной комплектации более 20 лет применяются в авиационном двигателестроении для нанесения защитных покрытий различного назначения на рабочие, сопловые лопатки турбин и компрессоров, а также другие детали горячего тракта, требующие защиты от коррозии, окисления, эрозионного износа и т.д. при температурах до 1100°С и более. Около 10 лет установка МАП-1М используется для нанесения покрытия СДП-6 на рабочие лопатки турбины газоперекачивающих агрегатов типа ГТК-10И и ГТК-25И на заводе «Турбодеталь» (г. Наро-Фоминск). В настоящее время ФГУП «ВИАМ» совместно с ООО «Мэш-Плюс» выполнена глубокая модернизации систем управления и электропитания установки в соответствии с современными требованиями к серийному промышленному оборудованию. Установка оснащена компьютерной системой управления, обеспечивающей высокую стабильность и воспроизводимость процессов нанесения покрытий, контроль и архивацию данных, минимальное вмешательство оператора в ход процесса. Установка МАП-2, внешний вид которой показан на рис. 6, сплавы и катоды для нанесения покрытий производятся и поставляются ФГУП «ВИАМ».



Рисунок 6. Промышленная установка ионно-плазменного напыления МАИ-2

Выводы

С использованием методики циклических испытаний исследованы коррозионные свойства жаропрочных никелевых сплавов ЖС6У, ЖС36 и ЖСКС-2 с защитными ионно-плазменными покрытиями в условиях сульфидно-оксидной коррозии при температурах 750–900°С. Показано, что наиболее высоким сопротивлением сульфидно-оксидной коррозии обладает покрытие на никелевой основе типа СДП-1+ВСДП-13, которое превосходит серийное покрытие на кобальтовой основе СДП-6 по количеству циклов испытаний до разрушения в 1,5–2 раза при температурах 850–900°С и не уступает ему по коррозионной стойкости при температуре 750°С.

Список литературы:

1. Кузнецов В.П., Лесников В.П. Коррозионностойкий сплав ЧС70У-ВИ и защитные покрытия для лопаток ТВД стационарных и судовых ГТД // Газотурбинные технологии. 2007. №5. С. 26–27.
2. Качанов Е.Б., Тамарин Ю.А. Покрытия для защиты лопаток турбин от сульфидной коррозии // Технология легких сплавов. 2005. №1–4. С. 171–180.
3. Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Промышленная установка МАИ-1 для нанесения защитных покрытий различного назначения // Авиационная промышленность. 1995. №7–8. С. 44–48.

4. Мубояджян С.А., Каблов Е.Н., Будиновский С.А. Вакуумно-плазменная технология получения защитных покрытий из сложнолегированных сплавов // МиТОМ. 1995. №2. С. 15–18.
5. Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Конденсированные и конденсационно-диффузионные покрытия для лопаток турбин из жаропрочных сплавов с направленной кристаллической структурой // МиТОМ. 1996. №4. С. 15–18.
6. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Терехова В.В. Ионно-плазменные диффузионные алюминидные покрытия для лопаток газовых турбин // МиТОМ. 2003. №1. С. 14–21.