

УДК 669.018.44:669.295

О.А. Базылева¹, Э.Г. Аргинбаева¹, С.А. Луцкая¹**МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ
ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-3-8

Статья представляет собой обзор научных публикаций за последние годы, посвященных коррозионной стойкости никелевых жаропрочных сплавов. Рассмотрены материалы исследований, направленных на повышение коррозионной стойкости никелевых сплавов без нанесения дополнительных защитных покрытий. Изложена информация о влиянии основных легирующих элементов, добавляемых в никелевые жаропрочные сплавы, на коррозионную стойкость, а также приведены данные о работах, посвященных влиянию поверхностных обработок на стойкость к окислению.

Ключевые слова: никелевые сплавы, интерметаллид, легирование, коррозионная стойкость, жаропрочность, редкоземельные элементы.

О.А. Bazyleva¹, E.G. Arginbaeva¹, S.A. Lutskaya¹**WAYS OF INCREASING CORROSION RESISTANCE
OF SUPERALLOYS (review)**

The article is an overview of scientific publications in recent years on the corrosion resistance of nickel refractory alloys. Materials of research aimed at increasing the corrosion resistance of nickel alloys without applying additional protective coatings are considered. The information on the effect of the basic alloying elements added to nickel superalloys on corrosion resistance is presented, as well as data on the work devoted to the effect of surface treatments on oxidation resistance.

Keywords: nickel alloys, intermetallic, alloying, corrosion resistance, heat resistance, rare earth elements.

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

Жаропрочные сплавы на никелевой основе широко применяются во многих отраслях промышленности благодаря комплексу уникальных свойств, включающему высокую прочность, высокую температуру плавления и низкую плотность [1–3]. В последние годы внимание исследователей обращено также на новый класс жаропрочных материалов – интерметаллидные соединения NiAl и Ni₃Al. Интерметаллиды никеля имеют низкую плотность, высокую температуру плавления и хорошую изотермическую стойкость к окислению, что делает этот класс материалов перспективным для использования в качестве конструкционного материала или в качестве материала покрытий для деталей, работающих в окислительной атмосфере при повышенных температурах [4, 5]. Особый интерес представляет использование NiAl в качестве связующего компонента в теплозащитных покрытиях, где особенно важна стойкость интерметаллида к окислению, так как помимо связующей функции слой NiAl должен выполнять и защитную функцию, предотвращая окисление основного материала [6–9].

Как известно, стойкость к окислению в сплавах системы Ni–Al достигается благодаря образованию на поверхности на начальном этапе окисления слоя Al_2O_3 , защищающего материал от дальнейшего воздействия окислительной среды. Однако при работе в условиях циклического окисления и при воздействии агрессивных сред при высоких температурах защитная пленка склонна к растрескиванию и отслаиванию, что резко снижает коррозионную стойкость материала. Эта проблема особенно актуальна для двигателей морской авиации, так как к воздействию продуктов сгорания прибавляется негативное воздействие влажного морского воздуха [10].

Помимо применения в качестве материалов деталей горячего тракта газотурбинных двигателей, никелевые жаропрочные сплавы используются в ядерной промышленности, где также остро стоит вопрос коррозионной стойкости, так как детали контактируют с теплоносителем, представляющим собой воду и водяной пар под большим давлением или расплав фторидных солей [11]. Высокая коррозионная стойкость жаропрочных сплавов необходима и в других отраслях промышленности. Так, в стекольной промышленности жаропрочные материалы используются для изготовления частей механизмов, взаимодействующих с расплавленным стеклом, представляющим собой агрессивную среду [12].

Вопросу повышения коррозионной стойкости жаропрочных никелевых сплавов посвящено множество исследований, проводимых в научных центрах по всему миру. Целью данной работы является обзор публикаций, посвященных проблеме коррозионной стойкости никелевых сплавов, и систематизация информации по данной теме.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.1. «Монокристаллические жаропрочные суперсплавы, включая естественные композиты» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Одним из основных направлений исследований, посвященных коррозионной стойкости никелевых сплавов, является микролегирование редкоземельными элементами [14–18]. Впервые положительное влияние легирования редкоземельными элементами (РЗЭ) на коррозионную стойкость жаропрочных никелевых сплавов было обнаружено в 1937 году на сплавах системы Ni–Cr. Позднее было продемонстрировано, что добавление РЗЭ в сплавы, содержащие хром, не является обязательным условием для формирования прочной защитной оксидной пленки на поверхности, тогда как в сплавах системы Ni–Al легирование РЗЭ значительно увеличивает стойкость к окислению благодаря увеличению адгезии оксидной пленки к поверхности. Поэтому с 1980-х годов внимание исследователей было сфокусировано на изучении влияния РЗЭ на коррозионную стойкость сплавов системы Ni–Al, в том числе сплавов на интерметаллидной основе NiAl и Ni_3Al , поскольку эти сплавы рассматривались как наиболее перспективные для изготовления деталей двигателей следующего поколения [14].

В статьях подробно рассмотрены механизмы воздействия РЗЭ на коррозионную стойкость сплавов. Многие результаты исследований показали, что добавление РЗЭ, таких как La, Dy и Y, а также их оксидов значительно улучшает коррозионную стойкость и стойкость к циклическому окислению сплавов системы Ni–Al [15, 16]. Увеличение коррозионной стойкости происходит преимущественно вследствие уменьшения скорости роста оксидной пленки, а также благодаря увеличению адгезии между оксидом и поверхностью сплава.

Снижение скорости роста оксидной пленки достигается за счет медленной диффузии ионов легирующих элементов, ингибирующих диффузию ионов Al к поверхности и вместе с этим препятствующих проникновению кислорода в сплав. Повышение

адгезии оксидного слоя к поверхности никелевого сплава или интерметаллида достигается благодаря уменьшению количества пустот под оксидной пленкой. Образование пор между оксидом и поверхностью сплава происходит из-за вредных примесей в сплаве, скапливающихся на границе «оксид–сплав». Наиболее вредной примесью для никелевых сплавов (с точки зрения коррозионной стойкости) является сера, которая склонна к сегрегации на межфазных границах, а также на поверхностях трещин и пор, что вызывает их рост [17]. В работе [18] изучено влияние серы на коррозионную стойкость никелевого суперсплава GTD-111 в условиях циклического окисления, причем негативное влияние серы было замечено уже после первых 15 циклов при содержании серы в сплаве $>0,059\%$ (по массе). Благодаря высокому сродству к сере, добавляемые в сплавы РЗЭ легко связывают атомы серы и препятствуют их скоплению на границе между сплавом и оксидом, тем самым уменьшая количество пустот в подповерхностном слое и повышая адгезию оксидного слоя к поверхности сплава. Недавние исследования [15] обнаружили еще один механизм укрепления связи оксидной пленки и сплава путем образования так называемых оксидных штифтов, состоящих из оксидов, обогащенных РЗЭ, механически скрепляющих оксидную пленку с поверхностью сплава.

Однако положительный эффект дает лишь комплексное легирование РЗЭ: легирование одним элементом может приводить к увеличению скорости окисления из-за активного внутреннего окисления вследствие высокого сродства легирующего элемента к кислороду и низкой растворимости в сплаве. Особенно сильно подвержены внутреннему окислению сплавы с добавлением La и Dy во влажной атмосфере [18]. Это объясняется тем, что при работе во влажной атмосфере в сплавах, легированных РЗЭ, происходит образование оксидов в подповерхностном слое под оксидной пленкой, что приводит к откалыванию защитного слоя от поверхности и к интенсивному окислению. При комплексном легировании на поверхности раздела «оксид–сплав» образуются ионные кластеры, более эффективно препятствующие проникновению кислорода в сплав, чем отдельные ионы РЗЭ [16].

Ведутся работы по изучению влияния на коррозионную стойкость никелевых сплавов легирования Zr и Hf: как по отдельности, так и в совокупности с другими элементами [19, 20]. Легирование Zr и Hf позволяет повысить адгезию оксидного слоя к поверхности сплава, так как эти элементы способствуют уменьшению пористости на границе между оксидом и сплавом, аналогично рассмотренным ранее РЗЭ. Как и в случае с РЗЭ, комплексное легирование позволяет добиться лучших результатов благодаря образованию ионных кластеров в подповерхностном слое, препятствующих проникновению в сплав кислорода [19]. Добавление Zr способствует образованию оксидных штифтов, механически укрепляющих связь между оксидным слоем и поверхностью сплава. В отличие от РЗЭ, Zr и Hf не склонны к образованию оксидов в приповерхностном слое, в том числе при работе во влажной атмосфере [19]. Сравнивая влияние Zr, Hf и Dy, исследователи пришли к выводу, что скорость окисления ниже у образцов, не содержащих Dy, однако наиболее прочная оксидная пленка, не склонная к скалыванию, образуется на сплаве, легированном Dy [15]. Для достижения наилучшей жаростойкости рекомендуется совместное легирование Dy и Hf или Zr [14].

Кроме рассмотренных ранее элементов, отмечено положительное влияние Cr и Si на коррозионную стойкость никелевых сплавов [21]. Эти элементы располагаются на границах зерен, что способствует уменьшению содержания вредных примесей на границах, а также подавляет рост пор на границе раздела «оксид–сплав». Положительный эффект обнаруживается только при совместном легировании, так как по одиночке Cr и Si склонны скапливаться на границе между защитным слоем и сплавом, ухудшая связь оксидной пленки с поверхностью сплава. Определено, что чрезмерное содержание Si в

сплаве может негативно влиять на жаростойкость, поэтому авторами работы [21] рекомендуется комплексное легирование Si, Cr и Dy, при содержании Si – от 1 до 3% (атомн.).

Известно положительное влияние легирования благородными металлами (Pt, Pd) на коррозионную стойкость, и особенно на стойкость к коррозионному растрескиванию, в том числе при совместном легировании Dy и Pt [22], однако применение в промышленности сплавов, легированных благородными металлами, маловероятно.

Помимо исследования влияния элементов, добавляемых в сплавы для повышения коррозионной стойкости, проводились работы по изучению влияния на коррозионную стойкость элементов, традиционно добавляемых в никелевые сплавы с целью повышения жаропрочности: Mo и Re. Выявлено, что в малых концентрациях (<0,05% (атомн.)) эти элементы не оказывают заметного влияния на стойкость сплава к окислению. При увеличении концентрации Mo оказывает негативное влияние на стойкость сплава к высокотемпературному окислению из-за образования на поверхности оксида MoO_3 , который испаряется при температуре 1100°C, способствуя дальнейшему окислению сплава [23]. Увеличение концентрации Re оказало неоднозначный эффект на коррозионную стойкость образцов: с увеличением концентрации Re наблюдалось уменьшение скорости роста оксидного слоя, однако образующийся оксид имел пониженную адгезию к поверхности сплава, из-за чего легко отслаивался. При содержании Re более 1% (атомн.) его влияние однозначно можно охарактеризовать как отрицательное, так как происходит интенсивное окисление сплава при температурах >1150°C [24].

Регулирование химического состава сплава не является единственным способом повышения коррозионной стойкости никелевых сплавов. Так, проводятся работы по изучению влияния состояния поверхности до начала окисления, а также по влиянию поверхностной обработки на стойкость никелевых сплавов к окислению. В работе [9] проведено исследование зависимости стойкости сплава к окислению от дефектности его поверхности и обнаружено, что у образцов с полированной поверхностью с низкой плотностью дефектов в поверхностном слое менее активно протекает внутренняя диффузия, чем у образцов с нагартованным поверхностным слоем с высокой плотностью дефектов. Авторы объясняют это таким образом: при большом количестве дефектов в поверхностном слое диффузия кислорода в сплав происходит легче, чем при малой плотности дефектов. Проведен сравнительный анализ образующегося оксидного слоя на полированном образце и на образце после дробеструйной обработки [25]. У полированного образца скорость роста оксидного слоя на начальном этапе окисления ниже, чем у образца после дробеструйной обработки, но скорость роста оксида быстрее замедляется у образца после обработки дробью. В работе также отмечено, что влияние дробеструйной обработки может быть отрицательным, если образующийся на поверхности оксид преимущественно чешуйчатой формы.

Исследования состояния поверхностного слоя окисленных образцов выявили еще одну причину, по которой защитная пленка из оксида алюминия склонна растрескиваться и скалываться в процессе работы. Из-за разницы в температурных коэффициентах линейного расширения (ТКЛР) у оксида и сплава, пластической деформации в процессе работы, а также протекающего в оксиде алюминия фазового превращения, в поверхностном слое накапливаются значительные остаточные напряжения, приводящие к разрушению оксидного слоя [26]. Из всех обозначенных причин наибольший вклад в возникновение напряжений в оксиде вносит фазовое превращение оксида алюминия из первоначально формирующегося на поверхности нестабильного $\theta-Al_2O_3$ в более стабильный $\alpha-Al_2O_3$. Фазовый переход приводит к уменьшению объема оксида (приблизительно на 10%) и, как следствие, способствует образованию остаточных напряжений и микроразрывов в покрытии, которые обнаружены при исследовании окисленных образцов из интерметаллида NiAl. Достичь снижения напряжений возможно двумя путями: препятствуя переходу $\theta-Al_2O_3$ в $\alpha-Al_2O_3$ или способствуя образованию

на поверхности изначально стабильной модификации, пропуская метастабильную стадию θ - Al_2O_3 . Препятствует протеканию фазового перехода легирование Du и Y , благодаря чему оксидная пленка на легированном сплаве обладает меньшими остаточными напряжениями по сравнению с оксидной пленкой на нелегированном сплаве. Помимо блокирования фазового перехода, легирование оказывает влияние на форму образующихся оксидов, способствуя образованию оксидных частиц хлопьевидной формы, в которых легче протекает релаксация напряжений [27].

При исследовании влияния легирующих элементов обнаружено, что при наличии в сплаве $>34\%$ (атомн.) хрома на поверхности при окислении сначала образуется оксид хрома Cr_2O_3 , а затем происходит образование оксида алюминия, причем сразу в стабильной α -форме. Это объясняется совпадением кристаллических решеток Cr_2O_3 и α - Al_2O_3 . На основании этих данных было выдвинуто предположение, что достигнуть похожего эффекта для сплавов, не содержащих хром, возможно путем нанесения на их поверхность оксида хрома. Проведенное исследование подтвердило, что напыление на поверхность никелевого сплава тонкого слоя оксида хрома способствует образованию α - Al_2O_3 . Сплав, предварительно покрытый оксидом хрома, показал лучшую стойкость к окислению благодаря меньшей склонности защитного слоя к растрескиванию и отслаиванию [28].

Исследования, посвященные защите сплавов от окисления защитными покрытиями, составляют еще один аспект работ, не уступающий по объему работам, связанным с легированием. Однако это направление выходит за пределы обозначенной тематики, поскольку целью данной работы являлось рассмотрение и систематизация методов повышения коррозионной стойкости сплавов без применения защитных покрытий.

Заключения

Повышение коррозионной стойкости жаропрочных сплавов на никелевой основе, несомненно, является важной задачей, решением которой заняты многие исследователи.

Основным направлением исследований является повышение коррозионной стойкости путем регулирования состава сплава: легированием РЗЭ, цирконием, гафнием, кремнием; уменьшением содержания элементов, негативно влияющих на коррозионную стойкость (молибден, рений) и уменьшением содержания в сплаве вредных примесей (в первую очередь, серы).

Представляют интерес исследования, посвященные влиянию обработки поверхности на стойкость материала к окислению, однако полученные результаты не позволяют однозначно рекомендовать рассмотренные в работах методы к промышленному применению.

Исходя из проанализированной и изложенной ранее информации, наиболее эффективным способом увеличения стойкости никелевых сплавов к окислению является комплексное легирование РЗЭ, Hf и Zr , а также металлургическая очистка сплавов от вредных примесей – в особенности от серы, оказывающей наиболее негативное влияние на коррозионную стойкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. 272 с.
2. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД // Технология легких сплавов. 2007. №2. С. 6–16.
3. Оспенникова О.Г. Итоги реализации стратегических направлений по созданию нового поколения жаропрочных литейных и деформируемых сплавов и сталей за 2012–2016 гг. // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 17–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-17-23.
4. Базылева О.А., Оспенникова О.Г., Аргинбаева Э.Г., Летникова Е.Ю., Шестаков А.В. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 104–115. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-104-115.

5. Buntushkin V.P., Kablov E.N., Bazyleva O.A., Morozova G.I. Alloys based on nickel aluminides // *Metal Science and Heat Treatment*. 1999. Vol. 41. No. 1–2. P. 36–38.
6. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 60–70.
7. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 17–20.
8. Padture N.P., Gell M., Jordan E.H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications // *Science*. 2002. Vol. 296. P. 280–284.
9. Yun D.W., Seo S.M., Jeong H.W. et al. The cyclic oxidation behavior of Ni-based superalloy GTD-111 with sulphur impurities at 1100°C // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 90. P. 392–401.
10. Payet M., Marchetti L., Tabarant M., Chevalier J.-P. Corrosion mechanism of a Ni-based alloy in supercritical water: Impact of surface plastic deformation // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 100. P. 47–56.
11. Cheng H., Leng B., Chen K. et al. EPMA and TEM characterization of intergranular tellurium corrosion of Ni–16Mo–7Cr–4Fe superalloy // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 97. P. 1–6.
12. Xu Y., Yan J., Sun F. et al. Effect of further alloying elements on corrosion resistance of Ni–Cr alloys in molten glass // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 112. P. 647–656.
13. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГИЦ 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
14. He J., Zhang Z., Peng H. et al. The role of Dy and Hf doping on oxidation behavior of two-phase ($\gamma'+\beta$) Ni–Al alloys // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 98. P. 699–707.
15. Li D., Guo H., Wang D. et al. Cyclic oxidation of β -NiAl with various reactive element dopants at 1200°C // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 66. P. 125–135.
16. Guo H., Li D., Zheng L. et al. Effect of co-doping of two reactive elements on alumina scale growth of β -NiAl at 1200°C // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 88. P. 197–208.
17. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Будиновский С.А., Мин П.Г. Влияние примеси серы на жаростойкость монокристаллов жаропрочного сплава ЖС36-ВИ с защитным покрытием // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №1 (40). С. 20–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-20-23.
18. Brennenman J., Wei J., Sun Z. et al. Oxidation behavior of GTD111 Ni-based super alloy at 900°C in air // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 100. P. 267–274.
19. Yan K., Guo H., Gong S. High-temperature oxidation behavior of β -NiAl with various reactive element dopants in dry and humid atmospheres // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 83. P. 335–342.
20. Fuhrmann L., Konrad C.H., Völkl R., Glatzel U. Transition from internal to external oxidation in binary Ni–Zr and ternary Ni–Zr–Y alloys // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 94. P. 218–223.
21. He J., Luan Y., Guo H. et al. The role of Cr and Si in affecting high-temperature oxidation behavior of minor Dy doped NiAl alloys // *Corrosion Science*. 2013. Vol. 77. P. 322–333.
22. Liu R.D., Jiang S.M., Yu H.J. et al. Preparation and hot corrosion behaviour of Pt modified AlSiY coating on a Ni-based superalloy // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 104. P. 162–172.
23. Han B., Ma Y., Peng H. et al. Effect of Mo, Ta, and Re on high-temperature oxidation behavior of minor Hf doped NiAl alloy // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 102. P. 222–232.
24. Pint B.A., More K.L., Wright I.G. Effect of quaternary additions on the oxidation behavior of Hf-doped NiAl // *Oxidation of Metals*. 2003. Vol. 59. P. 257–283.
25. Cruchley S., Taylor M.P., Ding R. et al. Comparison of Chromia Growth Kinetics in a Ni-based Superalloy, with and without Shot-peening // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 100. P. 242–252.
26. Tolpygo V.K., Clarke D.R. Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales formed on nickel-aluminides // *High Temperature Material Processes*. 2000. Vol. 100. P. 59–70.
27. Yang L., Zheng L., Guo H. The residual stress of oxide scales grown on Ni–Al alloys doped with minor Dy and Y // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 112. P. 542–551.
28. Huang Y., Peng X. The promoted formation of an α -Al₂O₃ scale on a nickel aluminide with surface Cr₂O₃ particles // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 112. P. 226–232.