

УДК 620.178.4: 669.14.018

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ КОБАЛЬТОМ І ГАФНІЄМ НА КОРОЗІЙНУ ТА ВОДНЕВУ ТРИВКІСТЬ ЖАРОМІЦНОГО НІКЕЛЕВОГО СПЛАВУ*Л. М. ІВАСЬКЕВИЧ**Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Досліджено вплив легування кобальтом (13,0 і 18,5 mass%) та гафнієм (0,3 і 0,7 mass%) на водневе окрихчення та сольову корозію литого нікелевого сплаву, який містить (mass%) 0,08 С; 21,3 Cr; 2,4 Al; 2,8 Ti; 0,5 Nb; 0,015 В; 0,005 Zr. За кімнатної температури і тиску водню 35 МПа визначено характеристики короткочасної міцності та пластичності і кількість циклів до руйнування. Тривкість до високотемпературної корозії оцінювали після витримки у соляній суміші 0,25 NaCl + 0,75 Na₂SO при 1073 К. Встановлено, що гафній суттєво підвищує корозійну та водневу тривкість сплаву. Виявлено оптимальне поєднання міцності, пластичності, малоциклової довговічності, водневої та корозійної тривкості у сплаві із 18,5% кобальту і 0,7% гафнію.

Ключові слова: жароміцний нікелькобальтовий сплав, швидкість високотемпературної сольової корозії, водневе окрихчення.

Вступ. Литі сплави на нікелевій основі є основними матеріалами для виготовлення деталей гарячого тракту газотурбінних установок (ГТУ), при цьому критеріями для їхнього вибору, крім жароміцності, є здатність протидіяти окрихчувальному впливу робочих газів та продуктів їх згоряння [1–11]. Причинами катастрофічного руйнування стаціонарних і транспортних газотурбінних двигунів є інтенсивна високотемпературна корозія (ВТК), зумовлена взаємодією з киснем та сіркою, які входять до складу палива, та морським повітрям. З огляду на перспективи водневої енергетики актуальним є питання воднетривкості сплавів. Під дією водню зменшуються відносні видовження δ , звуження ψ , малоциклова довговічність N , характеристики тріщиностійкості та міцності [12–16].

Методи підвищення ресурсу роботи ГТУ базуються на оптимізації хімічного складу матеріалу, який повинен забезпечувати жароміцність (легування тугоплавкими та інтерметалідоутворювальними елементами [1–10]) і корозійну тривкість (формування стабільних захисних оксидних плівок типу Al₂O₃ та Cr₂O₃ внаслідок легування хромом, алюмінієм, танталом, ренієм, гафнієм [1–10]). На ступінь водневого окрихчення впливають тип і форма зміцнювальних фаз та мікроструктура меж зерен, які теж залежать від хімічного складу сплаву [12–16]. Недостатньо вивченою є роль кобальту, який, змінюючи співвідношення графок γ -та γ' -фаз, підвищує жароміцність [4, 6, 9, 10] і за різними даними не впливає або несуттєво поліпшує опір ВТК [4, 9, 10]. Через велику кількість легувальних елементів актуальним є оцінювання дії деяких із них на роботоздатність сплаву. Мета роботи – дослідити можливості підвищення корозійної і водневої тривкості литого нікелькобальтового сплаву додатками кобальту та гафнію.

Матеріали та методика випробувань. Досліджували виплавлений вакуумно-індукційним методом сплав на нікелевій основі, який містить (mass%) 0,08 С; 21,3 Cr; 2,4 Al; 2,8 Ti; 0,5 Nb; 0,015 В; 0,005 Zr. Сплав додатково легували кобальтом (13,0 та 18,5 mass%) і гафнієм (0,3 та 0,7 mass%). Термічну обробку здій-

снювали за такою схемою: двократне гартування від 1423 і 1393 К після витримок відповідно 4 та 2 h, старіння при 953 К, 10 h.

Механічні властивості за короткочасного розтягу зі швидкістю 0,1 mm/min ($8,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) та малоциклової довговічності (кількість циклів до руйнування N) за жорсткого чистого віднульового згину із амплітудою 1,6% і частотою 0,5 Hz різних модифікацій сплаву визначали за кімнатної температури на шліфованих плоских зразках із робочою частиною розмірами 3×6×20 mm у таких середовищах: повітря, водень за тисків до 35 МПа без попереднього вакуумування робочої камери (розрахунковий вміст кисню 0,9 vol.%) і після двократного вакуумування до тиску 0,13 Pa та проміжним її промиванням воднем. Використовували додатково очищений та осушений блоком каталітичного очищення (БКООВ) водень із сумарним вмістом кисню і водяної пари до 0,004 g/m³. Вміст домішок визначали на автоматичному хроматографі ХТМ 73-Л. Ступінь водневого окрихчення оцінювали за коефіцієнтом β , рівним співвідношенню кількості циклів до руйнування або відносного видовження у водні і повітрі.

ВТК досліджених модифікацій і промислових сплавів СМ-88У, СМ-90 і С-104 [2, 5] здійснювали у тиглях на пластинах розмірами 50×50×5 mm у соляній суміші 0,25 NaCl + 0,75 Na₂SO₄. Після витримки упродовж 30 h за температури 1073 К вивчали зміни структури поверхні та визначали швидкість корозії K , яку розраховували за формулою $K = \Delta m / (S \cdot \tau)$, де Δm – зменшення маси зразка після видалення продуктів корозії, g; S – площа зразка, m²; τ – час випробувань, h [7]. Поверхні зразків очищали від продуктів корозії за методиками [2, 3, 5–7], після чого їх промивали в ацетоні, висушували та зважували на аналітичній вазі з точністю до 0,0001 g. Мікроструктуру поверхневих шарів до і після випробувань вивчали на оптичному мікроскопі Neofot-3М.

Вплив водню на властивості сплаву. Усереднені за результатами п'яти випробувань механічні характеристики сплаву за кімнатної температури у повітрі, у водні під тиском 35 МПа з домішками кисню 0,9 vol.% та без них наведені у табл. 1. Відомо, що дисперсійно тверді жароміцні нікелеві сплави дуже чутливі до дії газоподібного водню високого тиску, причому за короткочасного розтягу найчутливішою характеристикою є відносне видовження зразків [14–18]. У досліджуваному сплаві це проявляється у суттєвому погіршенні пластичності та малоциклової довговічності, коли відносне видовження δ у водні зменшується у 2–4 рази, а кількість циклів до руйнування за згину N – у 4–10 разів порівняно зі значеннями у повітрі (табл. 1, рис. 1). За обох видів навантаження домішки кисню у кількості 0,9 vol.% суттєво інгібують водневе окрихчення сплаву, коефіцієнти впливу водню перевищують 0,875 (рис. 1, світлі стовпці), тоді як у чистому водні вони змінюються від 0,1 до 0,6 (рис. 1, заштриховані). Таку дію кисню у водневій атмосфері, з одного боку, необхідно враховувати у експериментах, оскільки можна отримати завищені значення характеристик матеріалів, а з іншого, цей ефект можна використати для захисту металевих елементів конструкцій від водневого окрихчення [17, 19, 20].

За однакової кількості гафнію збільшення вмісту кобальту з 13,0 до 18,5% викликає відчутне зміцнення сплаву без суттєвих змін пластичності та воднетривкості. Із введенням 0,3 і 0,7% гафнію практично не змінюються механічні властивості у нейтральному середовищі, однак, суттєво підвищуються відносні видовження, поперечне звуження та кількість циклів до руйнування у водні (табл. 1) і зменшується чутливість до водневого окрихчення (рис. 1, 2). За характеристиками пластичності у водні модифікація № 6 із 18,5% кобальту та 0,7% гафнію не поступається найкращому із промислових сплавів – монокристалічному сплаву СМ-90-ВІ [5]. Отже, легування гафнієм може бути важливим способом підвищення роботоздатності литих жароміцних нікелевих сплавів у наводнювальних

середовищах. Відомо [4, 6, 21, 22], що гафній сприяє диспергуванню зміцнювальних інтерметалідних виділень та поліпшенню структури меж зерен, що, очевидно, і є основною причиною підвищення опору водневій деградації.

Таблиця 1. Механічні властивості та кількість циклів до руйнування зразків із нікелевого сплаву у повітрі ($\sigma_B, \sigma_{0,2}, \delta, \psi, N$), під тиском 35 МПа у водні ($\sigma_B^1, \sigma_{0,2}^1, \delta^1, \psi^1, N^1$) та у водні з домішками кисню 0,9 vol.% ($\sigma_B^2, \sigma_{0,2}^2, \delta^2, \psi^2, N^2$)

№ модифікації	Co	Hf	$\sigma_B/\sigma_B^1/\sigma_B^2$	$\sigma_{0,2}/\sigma_{0,2}^1/\sigma_{0,2}^2$	$\delta/\delta^1/\delta^2$	$\psi/\psi^1/\psi^2$	$N/N^1/N^2$
	mass%		MPa		%		cycles
1	13,0	0	800/670/760	680/630/680	8/2/7	8/2/8	360/42/320
2	13,0	0,3	820/730/800	690/630/690	9/3/9	10/4/9	375/78/330
3	13,0	0,7	790/730/780	680/640/670	9/4/8	9/3/9	402/121/390
4	18,5	0	860/760/830	710/660/710	7/2/7	8/2/9	394/38/340
5	18,5	0,3	870/770/840	720/690/720	9/4/9	10/4/11	407/81/380
6	18,5	0,7	870/780/840	720/690/710	10/6/9	12/6/11	499/188/440

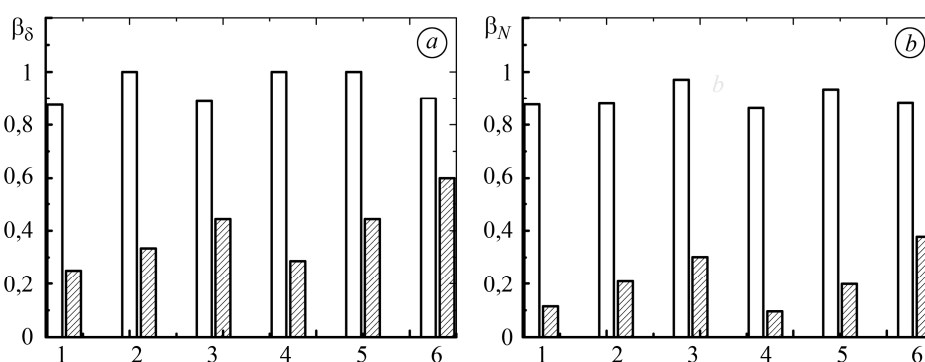


Рис. 1. Коефіцієнти впливу водню на відносне видовження β_δ (a) та кількість циклів до руйнування β_N (b): водень під тиском 35 МПа з домішками кисню (світлі стовпці) та без них (заштриховані). Номери біля діаграм відповідають порядковим номерам у табл. 1.

Fig. 1. Coefficients of hydrogen influence on the relative elongation β_δ (a) and the number of cycles to fracture β_N (b): hydrogen under pressure 35 MPa with additives of oxygen (light columns) and without additives (shaded columns).

Numbers in the diagrams correspond to the serial numbers in Table 1.

Корозія сплаву. Внаслідок високотемпературної витримки у соляній суміші відбувається інтенсивна корозія зразків (табл. 2, рис. 2, 3). Особливо суттєве пошкодження поверхні модифікації із 13,0% кобальту, яка не містить гафнію (рис. 3). Обидва легувальні елементи підвищують опір корозії, причому їх дія адитивна (рис. 2, криві 1, 2). Позитивний ефект від збільшення вмісту кобальту до 18,5% спостерігаємо за невеликих (до 0,3 mass%) додатків гафнію і він практично відсутній при 0,7% Hf. Експериментальні результати кінетики корозійних пошкоджень литих сплавів за різних схем легування теж свідчать, що найвищу тривкість до ВТК мають жароміцні нікелеві сплави з високим вмістом хрому і кобальту [10].

Найвища корозійна тривкість у сплаву із 18,5% кобальту та 0,7% гафнію (табл. 2, рис. 2). Швидкість корозії модифікацій № 3 і 6 нижча, ніж кращого із досліджених промислових – СМ-104-ВІ (табл. 2). Це обумовлено присутністю у

сплаві СМ-104-ВІ молібдену та вольфраму, які, підвищуючи жароміцність, сприяють ВТК литих нікелевих сплавів [1–6].

Таблиця 2. Швидкості корозії K модифікацій 1–6 (табл. 1) нікелевого сплаву та промислових сплавів після витримок у корозивному середовищі за температури 1073 К упродовж 30 h

Сплав	1	2	3	4	5	6	СМ-88У	СМ-90	СМ-104
$K, \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	9,56	6,47	1,71	7,48	3,51	1,41	4,8	4,7	2,1

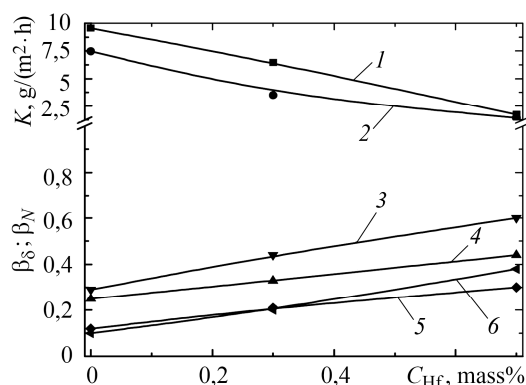


Рис. 2. Fig. 2.



Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 2. Залежності швидкостей високотемпературної сольової корозії K (1, 2) і коефіцієнта впливу водню β на відносне видовження (3, 4) та кількість циклів до руйнування (5, 6) від вмісту гафнію: 1, 3, 5 – вміст кобальту 13,0%; 2, 4, 6 – 18,5%.

Fig. 2. Dependences of the rates of high-temperature salt corrosion K (1, 2) and the coefficient of hydrogen influence β on the relative elongation (3, 4) and the number of cycles to fracture N (5, 6) on the content of hafnium: 1, 3, 5 – cobalt content 13.0%; 2, 4, 6 – 18.5%.

Рис. 3. Поверхня зразка (модифікація № 1) після витримки у соляній суміші при 1073 К упродовж 30 h ($\times 100$).

Fig. 3. Specimen surface (modification № 1) after exposure to a salt mixture at 1073 K for 30 h ($\times 100$).

Мікроструктурні дослідження показали, що на поверхні зразків зі сплаву, який містить 13,0% кобальту, за відсутності гафнію утворюється товста багатошарова окалина (рис. 3). Зовнішній її шар складається із стовпчастих кристалів оксидів нікелю та кобальту, далі йде шар із оксидів кобальту та хрому, в основному зі шпінелі. Оксид хрому суцільних ділянок не утворює. Нижче окалини розміщені сульфід хрому і кобальту, які глибоко проникають на межах зерен металу. У сплаві із 0,7% гафнію спостерігаємо утворення суцільної захисної плівки із оксиду Cr_2O_3 , що є основною причиною високої корозивної тривкості модифікацій № 3 і 6 (табл. 2, рис. 2). Під плівкою незначна частина меж зерен пошкоджена сульфідами гафнію. Отже, гафній, утворюючи тривкі сульфід, сприяє збереженню в матриці достатньої кількості хрому для утворення суцільного захисного шару із Cr_2O_3 . У сплаві № 4 із підвищеним вмістом кобальту (18,5%) він виконує аналогічну роль, але така кількість кобальту не є достатньою для утворення суцільної плівки оксидів хрому, оскільки швидкість корозії залишається високою (табл. 2, рис. 2).

Таким чином, легування литого нікелевого жароміцного сплаву кобальтом та гафнієм суттєво підвищує його водневу і корозійну тривкість, а отже, і тривалість роботи деталей ГТУ.

ВИСНОВКИ

Під дією водню за тиску 35 МПа відносно видовження δ модифікацій досліджуваного сплаву зменшується у 2–4 рази, а кількість циклів до руйнування за згину N – у 4–10 разів порівняно зі значеннями у повітрі. За обох видів навантаження домішки кисню у кількості 0,9 vol.% суттєво інгібують водневе окрихчення сплаву. Легування гафнієм в кількості до 0,7% підвищує опір литого нікелевого жароміцного сплаву водневій деградації та високотемпературній сольовій корозії. Оптимальне поєднання міцності, водневої та корозійної тривкості досягається в результаті введення в сплав 18,5% кобальту і 0,7% гафнію.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние легирования кобальтом (13,0 и 18,5%) и гафнием (0,3 и 0,7%) на водородное охрупчивание и солевую коррозию литого никелевого сплава, содержащего (mass%) 0,08 С; 21,3 Cr; 2,4 Al; 2,8 Ti; 0,5 Nb; 0,015 V; 0,005 Zr. При комнатной температуре и давлении водорода 35 МПа определены характеристики кратковременной прочности и пластичности и количество циклов до разрушения. Устойчивость к высокотемпературной коррозии оценивали после выдержки в соляной смеси 0,25 NaCl + 0,75 Na₂SO₄ при 1073 К. Установлено, что добавки гафния существенно повышают коррозионную и водородную прочность сплава. Выявлено оптимальное сочетание прочности, пластичности, малоциклового долговечности, водородной и коррозионной стойкости в сплаве с 18,5% кобальта и 0,7% гафния.

Ключевые слова: жаропрочный никелькобальтовый сплав, скорость высокотемпературной солевой коррозии, водородное охрупчивание.

SUMMARY. The influence of allowing with cobalt (13.0 and 18.5%) and hafnium (0.3 and 0.7%) on hydrogen embrittlement and salt corrosion of cast nickel alloy containing (mass%) 0.08 C; 21.3 Cr; 2.4 Al; 2.8 Ti; 0.5 Nb; 0.015 V; 0.005 Zr is investigated. At room temperature and pressure of hydrogen at 35 МПа, characteristics of short-term strength and ductility and a number of cycles before fracture are determined. Resistance to high-temperature corrosion is evaluated after exposure to a salt mixture of 0.25 NaCl + 0.75 Na₂SO₄ at 1073 K. It is found that hafnium additives significantly increase the corrosion and hydrogen resistance of the alloy. The optimum combination of strength, plasticity, low-cycle durability of hydrogen and corrosion resistance in the alloy with 18.5% cobalt and 0.7% hafnium is found.

Keywords: heat-resistant nickel-cobalt alloy, high-temperature salt corrosion rate, hydrogen embrittlement.

1. *Жаропрочность* литейных никелевых сплавов и защита их от окисления / Б. Е. Патон, Г. Б. Строганов, С. Т. Кишкин, С. З. Бокштейн. – К.: Наук. думка, 1987. – 256 с.
2. *Квасницкая Ю. Г.* Коррозионные свойства жаропрочных сплавов на основе никеля // Процессы литья. – 2016. – № 3. – С. 55–62.
3. *Коломыцев П. Т.* Газовая коррозия и прочность никелевых сплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 214 с.
4. *Гайдук С. В.* Проектирование литейного жаропрочного коррозионностойкого никелевого сплава для изготовления турбинных лопаток методом направленной (моно) кристаллизации // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2016. – № 1. – С. 58–68.
5. *Корозійна та воднева тривкість жароміцних лопаткових нікелькобальтових сплавів* / О. І. Балицький, Ю. Г. Квасницька, Л. М. Іваськевич, Г. П. Мьяльница // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – 54, № 2. – С. 89–97.
(*Corrosion and hydrogen resistance of heatproof blade nickel-cobalt alloys* / O. I. Balyts'kyi, Yu. H. Kvasnytska, L. M. Ivaskevych, H. P. Mialnitsa // Materials Science. – 2018. – 54, № 2. – P. 289–294.)
6. *Никитин В. И.* О легировании никелевых сплавов для защиты от сульфидно-оксидной коррозии // Изв. АН СССР. Металлы. – 1985. – № 1. – С. 176–181.

7. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1996. – 346 с.
8. *Amouyal Y. and Seidman D. N.* The role of hafnium in the formation of misoriented defects in Ni-based superalloys: an atom-probe tomographic study // *Acta Mater.* – 2011. – **59**. – P. 3321–3333.
9. Симс Ч., Хазель В. Жаропрочные сплавы. – М.: Металлургия, 2004. – 576 с.
10. Кулик Н. С., Карпов Е. Н., Эль-Хожайри Хуссейн. Коррозионные повреждения лопаток газовых турбин // *Вісник НАУ.* – 2001. – № 2 (9). – С. 30–34.
11. *Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum / O. Barrera, D. Bombac, Y. Chen, T. D. Daff, E. Galindo-Nava, P. Gong, D. Haley, R. Horton, I. Katzarov, J. R. Ker-mode, C. Liverani, M. Stopher, F. Sweeney // J. of Mater. Sci.* – 2018. – **53**. – P. 6251–6290.
12. *Small-scale specimen testing for fatigue life assessment of service-exposed industrial gas turbine blades / D. Hollander, D. Kulawinski, A. Weidner, M. Thiele, U. Gampe // Int. J. of Fatigue.* – 2016. – **92**. – P. 262–271.
13. *Recent advances on hydrogen embrittlement of structural materials / M. Dadfarnia, A. Nagao, S. Wang, M. L. Martin, B. P. Somerday, P. Sofronis // Int. J. of Fracture.* – 2015. – P. 223–243.
14. Балицкий О. И., Иваскевич Л. М. Оцінювання водневої крихкості високолегованих хромонікелевих сталей та сплавів у водні за високих тисків і температур // *Проблеми міцності.* – 2018. – **50**, № 6. – С. 64–72.
(*Balitskii A. I. and Ivaskevich L. M.* Assessment of hydrogen embrittlement in high-alloy chromium-nickel steels and alloys in hydrogen at high pressures and temperatures // *Strength of Materials.* – 2018. – **50**, № 6. – P. 880–887.)
15. *Balitskii A. I., Ivaskevich L. M., and Mochulskiy V. M.* Temperature dependences of age-hardening austenitic steels mechanical properties in gaseous hydrogen // *Proc. on CD ROM of the 12th Int. Conf. on Fracture.* (Ottava, July 12–17 2009) / Ed. by M. Elboujdaini. – Ottawa: NRC, 2009. – Paper № T 19.001. – 7 p.
16. *Balitskii A. I., Vytvytskyi V. I., and Ivaskevich L. M.* The low-cycle fatigue of corrosion-resistant steels in high pressure hydrogen // *Proc. Engng.* – 2010. – **2**, № 1. – P. 2367–2371.
17. Ткачов В. И., Иваскевич Л. М., Возничак О. М. Деградація сталей у газоподібному водні з інгібувальними домішками // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2007. – **43**, № 3. – С. 71–75.
(*Tkachov V. I., Ivas'kevych L. M., and Voznychak O. M.* Degradation of steel in gaseous hydrogen with inhibiting admixtures // *Materials Science.* – 2007. – **43**, № 3. – P. 377–382.)
18. *Influence of high pressure and high temperature hydrogen on fracture toughness of Ni-containing steels and alloys / A. I. Balitskii, L. M. Ivaskevich, V. M. Mochulskiy, J. Elias, O. Skolozdra // Arch. of Mech. Eng.* – 2014. – **LXI**, № 1. – P. 129–138.
19. *Control of hydrogen embrittlement of metals by chemical inhibitors and coatings / J. H. Holbrook, H. J. Cialone, E. W. Collins, E. J. Drauglis, P. M. Scott, M. E. Mayfield // Gaseous hydrogen embrittlement in energy technologies. V. 2. Mechanisms, modeling and future developments / Eds.: R. P. Gangloff, B. P. Somerday.* – 2012. – P. 129–153.
20. *Dmytrakh I.* Corrosion fracture of structural metallic materials. Effect of electrochemical conditions in crack // *Strain: an Int. J. for Experimental Mechanics.* – 2011. – **47**, Is. s. 2. – P. 427–435.
21. *Исследование влияния гафния на структуру и свойства литейного жаропрочного коррозионностойкого никелевого сплава / А. Д. Коваль, А. Г. Андриенко, С. В. Гайдук, В. В. Кононов // Весник двигателестроения.* – 2012. – № 1. – С. 196–200.
22. *Масленков С. Б., Бурова Н. Н., Хангулов В. В.* Влияние гафния на структуру и свойства никелевых сплавов // *Металловедение и термич. обработка металлов.* – 1980. – № 4. – С. 45–46.

Одержано 26.02.2019