

РЕГРЕССИОННЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ЛИТЕЙНЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

С. В. Гайдук¹, В. В. Кононов¹, В. В. Куренкова²

¹Запорожский национальный технический университет.

69063, г. Запорожье, ул. Жуковского, 64. E-mail: rector@zntu.edu.ua

²ООО «Патон Турбайн Технолоджиз».

03028, г. Киев, ул. Ракетная, 26. E-mail: VKurenkova@patontt.com

Проанализированы и обработаны экспериментальные данные по высокотемпературной коррозийной стойкости широкого ряда отечественных и зарубежных литейных жаропрочных никелевых сплавов. Получены математические регрессионные модели для прогнозирующих расчетов средней скорости коррозии в температурном диапазоне 800...950 °C, что может быть использовано при многокритериальной оптимизации как в разработке новых перспективных сплавов, так и усовершенствовании составов известных промышленных сплавов. Библиогр. 15, табл. 3, ил. 3.

Ключевые слова: литейные жаропрочные никелевые сплавы; система легирования; параметр коррозии; средняя скорость коррозии; критическая температура; математическая регрессионная модель

Введение. Начальная температура газа на входе в энергетические газовые турбины составляет 960...1150 °C, а в авиационные достигает 1300 °C и более. Следовательно, для обеспечения надежной безаварийной работы газовой турбины материал лопаток и сами лопатки должны удовлетворять многим требованиям, а именно, противостоять действию как высоких температур, так и изгибных напряжений, циклическому изменению температур, растягивающих (центробежных), динамических вибрационных нагрузок, коррозионно-окисительному воздействию газовой среды и т. д.

Лопатки газотурбинных двигателей (ГТД) являются ответственными деталями сложной геометрической формы, которые в связи с высоким уровнем действующих температур и напряжений изготавливаются, в основном, из жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС). ЖНС являются многокомпонентными гетерофазными системами, уровень температурной работоспособности и высокая термическая стабильность которых определяются комплексом термодинамических, кинетических и структурных факторов. В свою очередь структура и химический состав жаропрочных сплавов являются основными факторами, определяющими их свойства, такими как жаропрочность, пластичность, сопротивление усталости и другие. Поэтому получение оптимальной термически стабильной структуры для данного химического состава сплава является важным условием получения требуемых свойств и обеспечения повышенной работоспособности материала.

Однако при работе ГТД и взаимодействии изделий с газовой средой остро стоит проблема защиты от сульфидно-оксидной коррозии. Следовательно, возникает необходимость увеличения в составе сплавов количества хрома при достаточно высоком содержании γ'-стабилизирующих элементов таких как алюминий, титан, гафний, ниобий и tantal, которые способствуя образованию в матричном γ-твердом растворе достаточного количества упрочняющей γ'-фазы, обеспечивают не только жаропрочность системы, но и частичную защиту от окисления (например, алюминий).

Разработка новых литейных никелевых сплавов с высокими прочностными характеристиками при повышенной температуре эксплуатации направлена на поиск сбалансированных композиций, которые должны одновременно обеспечивать оптимальный уровень параметров коррозионной стойкости с повышенным уровнем жаропрочности, близким к жаропрочным не коррозионностойким никелевым сплавам авиационного назначения.

Иногда проблематично добиться одновременного улучшения всех характеристик сплава. Поэтому современный подход к разработке и усовершенствованию сплавов требует многокритериальной оптимизации с одновременным учетом многочисленных комплексных требований к их характеристикам, которые можно разделить на пять основных групп: термодинамические, структурно-фазовые, физические, механические и коррозионные [1–3].

До настоящего времени для определения параметров коррозионной стойкости жаропрочных

никелевых сплавов применяются трудоемкие экспериментальные методы, которые позволяют определять величину средней скорости коррозии и зависимость ее от температуры и химического состава [4–8]. Для прогнозирующих расчетов параметров коррозии сплавов используются различные формулы, а также многофакторные регрессионные уравнения (РУ), полученные методом множественного регрессионного анализа. Как показала практика, данный подход является перспективным, однако требует дальнейшего совершенствования [1–3]. Известно, что зависимость протекания коррозионных процессов от температуры описывается общим экспоненциальным уравнением $\bar{V}_q = V_0 \cdot \exp^{-Q/RT}$. Для сравнительной оценки коррозионной стойкости сплавов применяются различные многофакторные уравнения регрессии, а также формулы Льюиса и Рентца, которые используют хромовый эквивалент [4–8]. Так, в работах [4–7, 9] показано, что по параметру

коррозии $\Pi_{kc} = \sqrt{Cr} / (Ti/Al)$, который рассчитывается по содержанию хрома, титана и алюминия в составе сплава, возможно удовлетворительно оценивать высокотемпературную коррозионную стойкость ЖНС.

Основной целью данной работы является получение прогнозирующих регрессионных моделей (РМ), оптимально описывающих зависимость средней скорости коррозии сплава (V_q^t) от параметра коррозии (Π_{kc}) в температурном диапазоне 800...950 °C, на основе обработки экспериментальных данных широкого ряда отечественных и зарубежных литьевых ЖНС.

Анализ результатов. В данной работе приведены комплексные исследования по определению коррозионной стойкости сплавов с применением расчетно-аналитических методов в обработке экспериментальных данных. Составы 32-х литьевых жаропрочных никелевых сплавов выбирали с по-

Таблица 1. Химический состав литьевых ЖНС, мас. %

Марка сплава	C	Cr	Co	Al	Ti	Mo	W	Nb	Ta	Hf	V	Re	Ru	Zr	B
TMS-71	—	6,0	6,0	5,7	—	6,4	—	—	8,4	—	—	2,5	—	—	—
ЗМИ-3У	0,12	13,3	5,0	3,4	4,8	0,9	7,3	—	—	—	—	—	—	—	0,015
CMSX-10	—	2,0	3,0	5,7	0,2	0,4	5,0	0,1	8,0	0,03	—	6,0	—	—	—
ЖС32	0,15	5,0	9,0	6,0	—	1,0	8,3	1,5	4,0	—	—	4,0	—	—	0,015
ЖС6К	0,18	10,6	4,5	5,7	2,8	4,0	5,1	—	—	—	—	—	—	0,04	0,015
ЖС6У	0,16	8,8	9,8	5,6	2,4	1,8	10,3	1,0	—	—	—	—	—	0,04	0,025
ЖС26	0,15	4,9	9,0	5,9	1,0	1,1	11,7	1,6	—	—	1,0	—	—	—	0,015
ЗМИ-3У-М1*	0,05	11,5	5,0	3,6	4,5	0,8	7,0	—	4,0	—	—	—	—	—	0,008
ЧС70	0,09	15,8	10,7	2,8	4,6	2,0	5,5	0,2	—	—	—	—	—	0,05	0,02
ВЖМ-1	—	2,5	11,0	5,8	—	2,0	1,3	—	8,8	—	—	9,0	—	—	—
ВЖМ-4	0,008	2,5	6,0	6,0	—	4,0	4,0	—	4,5	—	—	6,5	4,0	—	0,004
ЖС3ЛС	0,09	16,0	5,0	2,7	2,7	4,0	4,0	—	—	—	—	—	—	0,015	0,015
ЖС3ЛС-М*	0,10	14,5	4,5	3,0	3,0	2,0	6,5	—	2,5	0,3	—	—	—	0,015	0,015
ЖС32Э	0,07	5,0	5,5	6,0	—	0,6	6,7	0,8	8,0	—	—	2,0	—	0,025	0,010
ВЖЛ12Э	0,18	9,4	9,0	5,4	4,5	3,1	1,4	0,75	—	—	0,75	—	—	0,020	0,011
CMSX-4	—	6,5	9,0	5,6	1,0	0,6	6,0	—	6,5	0,10	—	3,0	—	—	—
IN-939	0,15	22,5	19,0	1,9	3,7	—	2,0	1,0	1,4	—	—	—	—	0,100	0,010
GTD-111	0,10	14,0	9,5	3,0	5,0	1,5	4,0	—	3,0	0,15	—	—	—	0,030	0,010
IN-738	0,10	16,0	8,5	3,4	3,4	1,75	2,6	0,9	1,75	—	—	—	—	0,050	0,010
U-500	0,07	18,0	19,0	3,0	3,0	4,2	—	—	—	—	—	—	—	0,05	0,007
U-700	0,06	15,5	17,0	4,7	3,5	5,0	—	—	—	—	—	—	—	0,02	0,030
Rene N5	0,05	7,0	7,5	6,2	—	1,5	5,0	—	6,6	0,15	—	3,0	—	—	0,004
Rene N6	0,05	4,2	12,5	5,75	—	1,4	6,0	—	7,2	0,15	—	5,4	—	—	0,004
CM186LC	0,07	6,0	9,0	5,7	0,7	0,5	8,0	—	3,0	1,4	—	3,0	—	0,005	0,015
CM247LC	0,07	8,1	9,2	5,6	0,7	0,5	9,5	—	3,2	1,4	—	—	—	0,015	0,015
Rene 80	0,17	14,0	9,5	3,0	5,0	4,0	4,0	—	—	—	—	—	—	0,030	0,015
PWA 1422	0,14	9,0	10,0	5,0	2,0	—	12,0	1,0	—	1,5	—	—	—	0,050	0,015
PWA 1480	—	10,0	5,0	5,0	1,5	—	4,0	—	12,0	—	—	—	—	—	—
ЖСКС-1	0,10	14,0	9,0	4,0	4,0	2,0	4,0	1,0	0,5	—	—	—	—	—	0,015
ЖСКС-2	—	13,5	9,5	4,1	3,8	2,0	4,1	—	2,0	—	—	1,0	—	—	—
CMSX-11B	0,002	12,5	7,0	3,6	4,2	0,5	5,6	0,01	5,0	0,004	—	—	—	0,001	0,002
CMSX-11C	0,002	14,9	3,0	3,4	4,2	0,4	4,5	0,01	5,0	0,004	—	—	—	0,001	0,002

*Сплавы ЗМИ-3У-М1 и ЖС3ЛС-М разработаны в ЗНТУ и внедрены в промышленное производство на ЗМКБ «Ивченко-Прогресс» и АО «Мотор Сич».

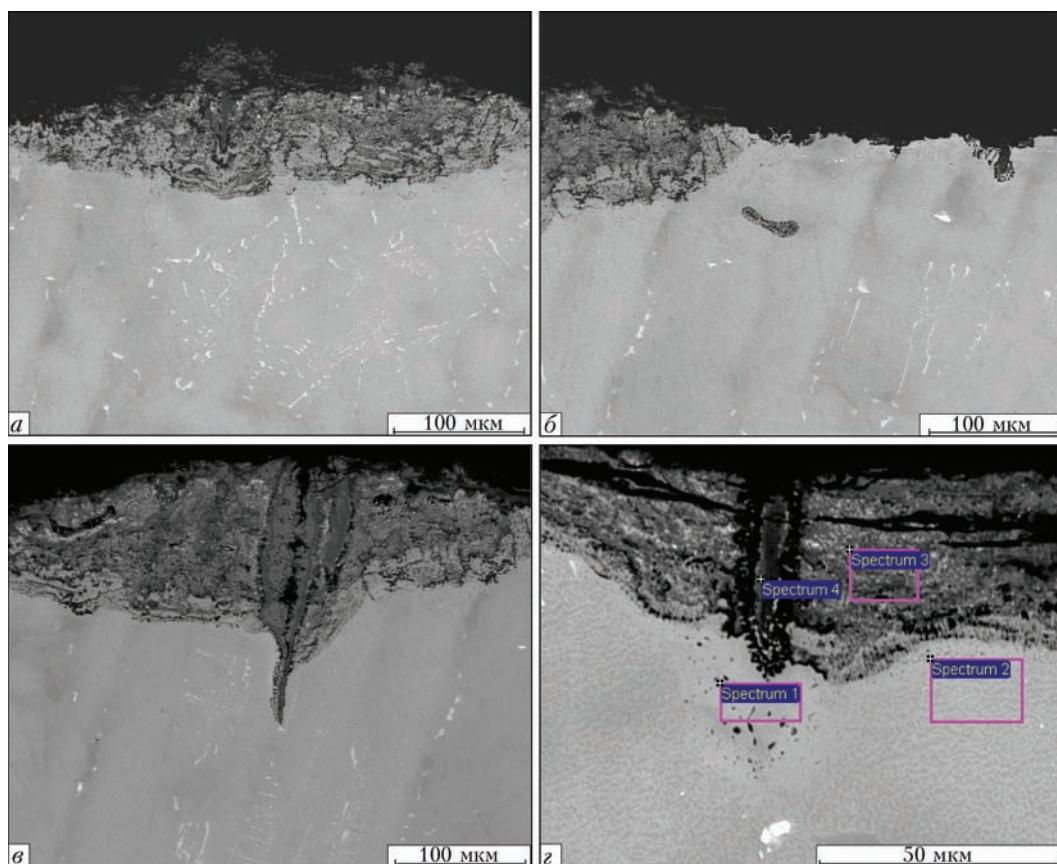


Рис. 1. Коррозионные повреждения материала сопловой лопатки из сплава ЖС6У: *а–в* — различные участки поверхностных коррозионных повреждений; *г* — зоны проведения энергодисперсионного анализа продуктов коррозии

зий достоверного экспериментального определения их химического состава и коррозионных характеристик в зависимости от уровня, характера и степени легирования [4–14]. Выбор обуславливался еще и тем, что сплавы от 1-го до 5-го поколений охватывают широкую область систем легирования по основным элементам (Cr, Al, Ti, Co, W, Mo, Nb) и дополнительным легирующим (Ta, Hf, Re, Ru и т. д.) [4–6, 8–14] (табл. 1).

Как известно, уровень высокотемпературной коррозионной стойкости ЖНС определяется, в первую очередь, температурой и его химическим составом (который характеризуется $P_{\text{ко}}$). Для каждого сплава этот параметр индивидуальный и определяет характер коррозионных процессов, которые могут протекать как по низко-, так и по высокотемпературному механизму при длительном воздействии температуры и окислительно-коррозионной среды. Такие активные элементы, как

S, Na, Cl, V, Zn и др., присутствующие в газовой среде, оказывают наиболее агрессивное коррозионное воздействие на компоненты ГТД в процессе эксплуатации.

Обычно вначале влияния окислительной среды при повышенной температуре на поверхности базового металла образуется только оксидная пленка, так как активность кислорода на границе среды и металла выше активности серы. Такая начальная пленка оказывает большее защитное действие, чем последующая, состоящая в основном из шпинелей основных легирующих компонентов сплава (рис. 1, табл. 2). Именно после ее растрескивания и скальвания происходит локальное окисление и деградация основы с проникновением в нее серы или других коррозионно-активных элементов. Слой продуктов коррозии, как правило, имеет достаточно сложный состав, состоящий из различного типа оксидов и сульфидов. Данный слой, как

Таблица 2. Химический состав структурных составляющих продуктов коррозии и базового сплава ЖС6У, мас. % (рис. 1, *г*)

Spectrum	O	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Spectrum 1	—	1,98	0,36	1,982	4,31	80,93	0,25	2,89	7,35
Spectrum 2	—	4,46	1,64	7,91	10,41	63,80	0,58	1,51	9,69
Spectrum 3	30,44	6,23	2,63	10,78	5,38	30,44	0,92	2,05	11,13
Spectrum 4	37,60	1,05	13,55	22,72	—	4,94	17,1	0,99	2,05

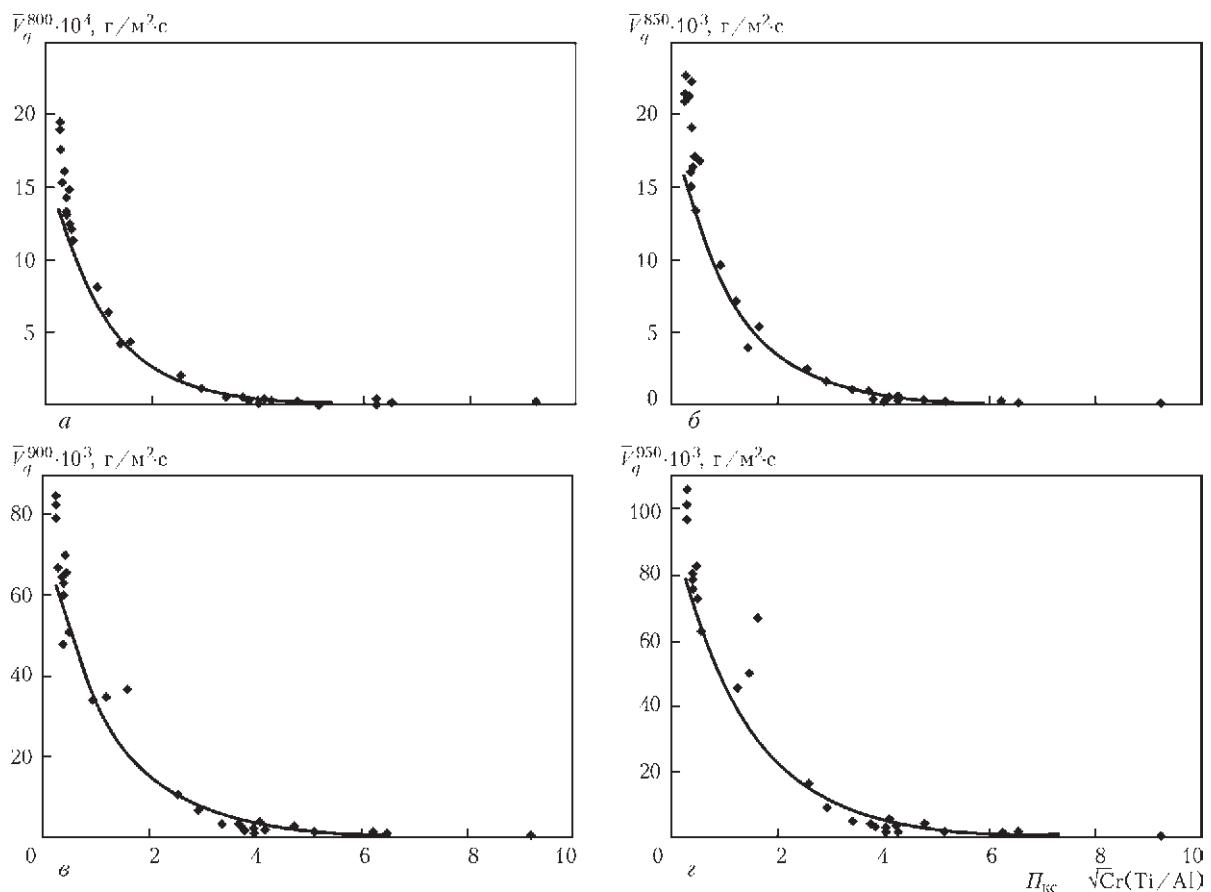


Рис. 2. Зависимость \bar{V}_q^t литейных ЖНС от Π_{kc} при различных температурах, °С: а — 800; б — 850; в — 900; г — 950

и первичные оксидные пленки, обычно оказывает тормозящее действие на химические реакции, приводящие к разрушению металла. На рис. 1 отражено состояние поверхности базового металла (сплава ЖС6У) направляющей лопатки после эксплуатации в авиационном двигателе. Как видно, продукты коррозии представляют в основном окислы и шпинели алюминия, хрома, никеля и др.

На основе проведенных исследований для температур 800, 850, 900 и 950 °С получены математические регрессионные модели для пяти поколений литейных ЖНС, которые имеют вид аппроксимирующих экспоненциальных кривых. Так для температуры испытаний 850 °С кривая описывается уравнением $\bar{V}_q^{850} \cdot 10^3 = 27,645 \exp^{-0,8792 \Pi_{kc}}$ (рис. 2, б). Соответственно, чем выше значение Π_{kc} , тем выше \bar{V}_q^t сплавов.

Результаты комплексных исследований коррозионной стойкости показали, что в литейных ЖНС с увеличением значения параметра коррозии Π_{kc} , наблюдается снижение \bar{V}_q^t при температурах 800, 850, 900 и 950 °С по экспоненциальному закону (рис. 2, а–г).

Параметр Π_{kc} является одним из наиболее ответственных и оптимизируемых параметров сплава, отвечающего за сопротивление высокотемпературной коррозии. Анализ полученных математических моделей показывает, что к элементам, эффективно снижающим скорость коррозии, относятся хром и титан (рис. 2). Однако следует отметить, что на снижение средней скорости коррозии, особенно при температурах выше 900 °С, не менее активное и положительное влияние оказывает и tantal [10–15].

Величина Π_{kc} зависит от химического состава и определяет температурную зависимость \bar{V}_q^t и эксплуатационные возможности сплава. Таким образом, параметр коррозии является важной характеристикой для литейных ЖНС, поскольку определяет диапазон рабочих температур, при которых обеспечивается необходимая надежность работы ответственных деталей горячего тракта газотурбинных установок (ГТУ) разного назначения при длительной эксплуатации в агрессивных средах. В связи с этим при разработке перспективных сплавов и усовершенствовании известных промышленных следует обеспечивать необходимую величину параметра коррозии.

В результате обработки экспериментальных данных широкого ряда литейных ЖНС, полученных в синтетической золе, имитирующей продукты сгорания газотурбинного топлива составом,

Таблица 3. Значения критических температур перехода к ускоренной высокотемпературной сульфидно-оксидной коррозии

Марка сплава	Значения критических температур, t_{kp} , °C		
	Расчет по РУ (1)	Расчет по РМ	Эксперимент
ЖС6К	717	723	725 [4]
ЖС6У	708	712	700 [4]
ЗМИ-3У	751	852	~ 850 [4]
ЗМИ-3У-М1	740	829	840
ЧС-70 (ЗМИ-2)	755	881	~ 850 [4]
ЖС3ЛС	744	830	825 [7]
ЖС3ЛС-М	741	817	820
In 738	754	823	860 [7]

мас. %: Na_2SO_4 —66,2; Fe_2O_3 —20,4; NiO —8,3; CaO —3,3; V_2O_5 —1,8 при температурах испытаний 800, 850, 900 и 950 °C в течение 200 ч, расчетно-аналитическими методами получены аппроксимирующие математические модели, которые имеют следующий вид:

$$\bar{V}_q^{800} \cdot 10^4 = 17,076 \exp^{-0,9364\bar{\Pi}_{kc}} \text{ с } R^2 = 0,9187 \text{ (рис. 2, а);}$$

$$\bar{V}_q^{850} \cdot 10^3 = 27,645 \exp^{-0,8792\bar{\Pi}_{kc}} \text{ с } R^2 = 0,9123 \text{ (рис. 2, б);}$$

$$\bar{V}_q^{900} \cdot 10^3 = 76,395 \exp^{-0,8034\bar{\Pi}_{kc}} \text{ с } R^2 = 0,9374 \text{ (рис. 2, в);}$$

$$\bar{V}_q^{950} \cdot 10^3 = 94,478 \exp^{-0,7229\bar{\Pi}_{kc}} \text{ с } R^2 = 0,9293 \text{ (рис. 2, г),}$$

где R^2 — коэффициент детерминированности.

Учитывая высокие коэффициенты детерминированности (R^2) математических моделей и низкий уровень ошибки между прогнозируемыми и экспериментально установленными значениями средней скорости коррозии \bar{V}_q^t по параметру коррозии ($\bar{\Pi}_{kc}$) сплавов, можно сделать вывод о том, что полученные математические регрессионные модели универсальны и могут применяться для широкого ряда литейных жаропрочных никелевых сплавов с различными системами легирования. Исследования показали, что в температурном диапазоне 800...950 °C полученные математические модели позволяют достоверно прогнозировать \bar{V}_q^t по параметру $\bar{\Pi}_{kc}$.

Следует отметить, что для каждого сплава коррозионные параметры являются индивидуальными, как и критические температуры, которые в конечном итоге определяют скорость и механизм высокотемпературного коррозионного повреждения или разрушения сплавов в коррозионной среде.

Также важным параметром, позволяющим оценивать стойкость ЖНС к высокотемпературной сульфидно-оксидной коррозии, является критиче-

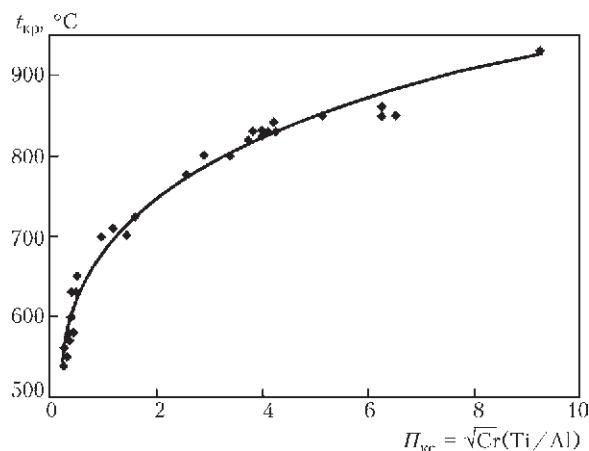


Рис. 3. Зависимость t_{kp} литейных ЖНС от $\bar{\Pi}_{kc}$ для различных типов сплавов; аппроксимирующая степенная кривая $t_{kp} = 677,22\bar{\Pi}_{kc}^{0,1405}$ при $R^2 = 0,9806$

ская температура перехода от медленно протекающей низкотемпературной коррозии к ускоренной (катастрофической) высокотемпературной [4, 7, 8, 13, 15]. В табл. 3 приведены значения критических температур (t_{kp}), рассчитанные по регрессионному уравнению $t_{kp} = 651,95 + 4,90C_{Cr} + 8,19C_{Ti} - 0,49C_{Al} - 1,52C_{Mo} - 0,30C_w$ [4] и полученной регрессионной модели (РМ) (рис. 3), в сравнении с экспериментальными данными для различных типов сплавов.

Видно, что с повышением величины $\bar{\Pi}_{kc}$ увеличивается значение критической температуры t_{kp} , при которой коррозионные процессы в сплавах начинают протекать по высокотемпературному механизму. Сравнительные расчетные исследования показали, что лучшими прогнозируемыми свойствами, в сравнении с данными регрессионного уравнения, обладает полученная математическая регрессионная модель. В сравнении с экспериментальными данными РМ является более адекватной и универсальной для широкого ряда литейных жаропрочных никелевых сплавов.

Из рис. 2 и 3 видно, что для обеспечения необходимого уровня средней скорости коррозии \bar{V}_q^t , величина параметра коррозии должна быть не ниже $\bar{\Pi}_{kc} \geq 3,0$, что обеспечивает значение $t_{kp} \geq 800$ °C.

Таким образом, полученные математические регрессионные модели позволяют с высокой степенью достоверности рассчитывать среднюю скорость коррозии в диапазоне температур 800...950 °C, а также значения критических температур. При многокритериальной оптимизации данный подход наиболее приемлем как для разработки перспективных новых составов, так и усовершенствования химических составов широкого ряда существующих промышленных литейных ЖНС.

Выводы

1. Для широкого ряда литейных жаропрочных никелевых сплавов получены расчетные аппроксимирующие регрессионные модели экспоненциального вида, которые позволяют с высокой степенью достоверности прогнозировать среднюю скорость коррозии (\bar{V}^t) при температурах 800, 850, 900 и 950 °C по параметру P_{kc} , рассчитанному по химическому составу конкретного сплава.

2. Для расчета критической температуры (t_{kp}) по параметру коррозии (P_{kc}) получена аппроксимирующая степенная регрессионная модель для широкого ряда литейных жаропрочных никелевых сплавов.

3. Установлено, что для обеспечения необходимых коррозионных параметров при разработке новых сплавов, значение критической температуры (t_{kp}) должно быть не ниже 800 °C, а величина параметра коррозии (P_{kc}) — не меньше 3,0.

4. Для разработанных литейных коррозионностойких никелевых сплавов ЗМИ-3У-М1 и ЖСЗЛС-М с улучшенными прочностными характеристиками по полученным регрессионным моделям проведены прогнозирующие расчеты по оптимизируемым параметрам коррозионной стойкости значений P_{kc} и t_{kp} . Расчетные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными на тестовых плавках.

1. Логунов А. В. Методологические основы автоматизированного проектирования жаропрочных сплавов на никелевой основе. Часть I / А. В. Логунов, Ю. Н. Шмотин, Д. В. Данилов // Технология металлов. — 2014. — № 5. — С. 3–9.
2. Логунов А. В. Методологические основы автоматизированного проектирования жаропрочных сплавов на никелевой основе. Часть II / А. В. Логунов, Ю. Н. Шмотин, Д. В. Данилов // Там же. — 2014. — № 6. — С. 3–10.
3. Логунов А. В. Методологические основы автоматизированного проектирования жаропрочных сплавов на никелевой основе. Часть III / А. В. Логунов, Ю. Н. Шмотин, Д. В. Данилов // Там же. — 2014. — № 7. — С. 3–11.
4. Никитин В. И. Коррозия и защита лопаток газовых турбин / В. И. Никитин. — Л.: Машиностроение, 1987. — 272 с.

Experimental data on high-temperature corrosion resistance of a wide range of the national and foreign casting heat-resistant nickel alloys are analyzed and processed. Mathematical regression models were obtained for predicting calculations of a mean corrosion rate within the temperature range of 800–950 °C, that can be used in multi-criteria optimization both in the development of new challenging alloys and also in improvement of known industrial alloys. Ref. 15, Tables 3, Figures 3.

Key words: casting heat-resistant nickel alloys; system of alloying; corrosion parameter; mean rate of corrosion; critical temperature; mathematical regression model

Поступила 23.06.2016