УДК 620.197:620.22

СОЛОВЙОВА Ж.Ф., МДГУ імені Петра Могили
МАЛЮЧЕНКО І.О., МДГУ імені Петра Могили

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КОРОЗІЙНОГО РУЙНУВАННЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ

У статті розглянуто властивості дешевих залишкових рідких палив, застосування їх у газотурбінних установках та вплив цих палив на корозійне руйнування конструкційних матеріалів.

The publication deals with the features of cheap latent oil fuel, which is used at gas-turbine plants. The authors deal with influence of this fuel on corrosion of constructive materials.

1. Постановка загальних проблем та їх зв'язок з науково-практичними задачами

Економічність застосування газових турбінних установок (ГТУ) в різних галузях промисловості пов'язана з використанням в них дешевих залишкових рідких палив. Однак, широке застосування цих палив в суднових ГТУ обмежено їх корозійною агресивністю. Корозійні властивості палив обумовлені в значному ступені їх невуглецевоводневими складовими – продуктами окиснення і сірчастими сполуками [1].

На розвиток корозії деталей ГТУ істотно впливає мінеральний склад важких палив. Відклади паливної золи є причиною виключно високотемпературного руйнування матеріалів.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій

Основними золоутворюючими компонентами важких палив є Na, V, Fe, Ca, Si, SO_3, та ін; у відкладах – продукти корозії сплавів, як результат агресивності складових часток золи. Золоутворюючі компоненти утворюють шлак, що впливає на руйнування металів.

Серед компонентів золи, що обумовлюють його агресивність – натрій, ванадій та їх сполуки. У паливі натрій представлений хлористим натрієм, ванадій – розчинними порфіринами. При спалюванні палив утворюються оксиди (SO_2 та SO_3) в присутності кисню і хлористого натрію утворюють сірчанокислий натрій Na_2SO_4 ($t_{пл}$ = 884 °C).

Органічні сполуки ванадію в процесі горіння палива утворюють декілька оксидів, найбільш стійким є V_2O_5 ($t_{пл}$ = 657 °C).

Натрію сульфат і ванадію (V) оксид сублімуються і потім конденсуються на відносно холодних поверхнях. Комплексні сполуки натрію та ванадію, що виникають при цьому у відкладах, мають температуру плавлення ще більш низьку, ніж вихідні сполуки. Ванадил – ванадат натрію ($Na_2O{\cdot}V_2O_4{\cdot}5V_2O_5$) плавиться при температурі 625 °C. В залежності від співвідношення натрію та ванадію температура плавлення у ванадатів може опинитися нижче 538 °C (сполуки 75 % V_2O_5 и 25% Na_2SO_4 у співвідношенні V:Na = 83:17 плавляться при температурі 521 °C). За наявністю у відкладах розплавлених ванадатів розвивається ванадієва корозія, особливо шкідлива при температурі вище 600 °C. Припускають, що при температурі до 600 °C на більшій частині утворюються тонкі окисні плівки, що складаються головним чином з α-Fe_2O_3. З підвищенням температури до 700 °C в оксидних плівках, окрім оксиду заліза утворюється α-Cr_2O_3.

Захисні властивості плівки обумовлені рядом факторів, з яких суцільність є найбільш необхідною. Суцільність плівок обумовлюється співвідношенням об'єму оксиду металу до об'єму металу при дотриманні умови:

$$2{,}5 > \frac{V_{MeO}}{V_{MeO}} > 1.$$

Окрім суцільності плівка повинна мати добру адгезію до металу, міцність та еластичність. Коефіцієнти розширення плівки та металу повинні бути достатньо близькими. Врешті, плівка повинна бути хімічно стійкою в умовах впливу на неї корозійного середовища, в тому числі продуктів згоряння важких палив, основними агресивними компонентами яких є натрій та ванадій.

Багато авторів вважають [2-3], що окиснення металу прискорюється через розчинення окисної плівки металу в окислах ванадію та його сполук, коли вони знаходяться у розплавленому стані, тобто при температурі вище 600 °С. Окисна плівка, як відомо, має захисні властивості і гальмує процес окиснення металів.

При температурі вище 650 °С всі сплави, що застосовуються у газотурбобудуванні, в значному ступені підлягають корозії, викликаної сполуками натрію та ванадію (ванадати натрію $NaVO_3$, $Na_4V_2O_7$). Інтенсивність корозії деталей газових турбін залежить від кількості зольних відкладів, що утворюються на них, та часу їх впливу.

3. Мета досліджень

Враховуючи, що високотемпературну ванадієву корозію деталей газових турбін, що працюють на дешевих залишкових паливах, викликають зольні відклади, представляє інтерес визначити їх корозійну агресивність.

4. Методика досліджень

Визначення зольності дизельного палива (ДП) показало, що в ньому міститься 0,035 % золи. Для проведення корозійних випробувань в натуральній золі палива, ДП необхідно було б спалювати у великій кількості у лабораторних умовах, що практично зробити дуже важко. Тому порівняльні (одиничні) випробування проводили в натуральній золі палива ДП, а обробку методик дослідження механізму корозійних руйнувань проводили у штучній золі (близькій за складом до золи важкого палива) наступного складу: 41,6 % V_2O_5, 11,2% Na_2SO_4, 16,0% Al_2O_3, 7,0 % SiO_2, 6,4 % NiO, 16,0 % Fe_2O_3, 1,8 % CuO. Для визначення ступеню корозійних руйнувань в роботі використовували пластини розміром 10х10х4 мм із сталі ІХ18Н9Т. Зважені з точністю до 0,0002 г пластини вміщували у кварцеві тиглі і нагрівали у муфельній печі (холостий дослід). В ту ж саму піч вміщували зразки, занурені у золу, що досліджувалась. Досліди проводили впродовж 5,10, а в окремих випадках 50 годин, при температурі 850 °С. Задана температура підтримувалась автоматично з точністю ±5 °С. Охолоджені після досліду зразки вивільняли з продуктів корозії за наступною методикою [4]: кип'ятили зразки 2 години у розчині 30 % луги та 2 % розчині марганцевокислого калію. Промиті зразки вміщували у 25 % розчин азотної кислоти та 5 % розчин перекису водню на 4 години при температурі 60 °С. Кінцева обробка складалася з промивки, сушки і зважування зразків. Корозійні втрати зразків визначалися за формулою (середнє значення трьох паралельних дослідів).

$$\Delta K = \frac{g_1 - g_2}{S_\tau} \quad \text{г/м}^2\cdot\text{г},$$

де g_1 – вага зразка до випробувань, г; g_2 – вага зразка – після випробувань, г; S – площа зразка, м^2; τ – час, г.

5. Результати досліджень

Як правило, швидкість корозії конструктивних матеріалів залежить від умов експерименту і різна в окремі проміжки часу, що обумовлено дією на поверхню металу продуктів, утворених в процесі досліду. Залежність швидкості корозії у часі виражає кінетику процесу руйнування металу і приведена на графіку.

Як видно з графіка (рис.1), найбільші

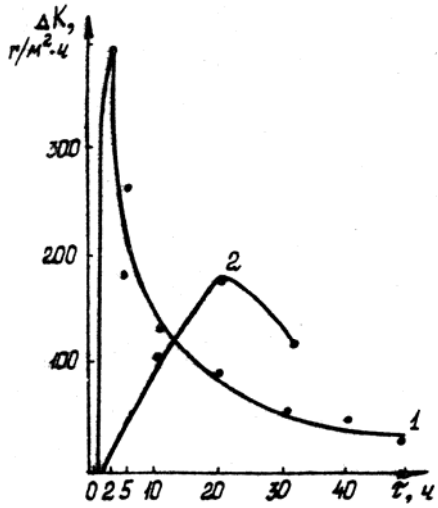

Рис. 1

швидкості корозії матеріалу ІХ18Н9Т відмічені в перші 2 години при уміщенні зразків у нагріту до 850 °С піч і впродовж 20 годин при нагріві зразків разом із піччю.

Значні швидкості корозії у випадку занурення зразків із золою у нагріту піч (крутий підйом по кривій) можна пояснити низькими захисними властивостями природної окисної плівки на поверхні металу в період впливу на неї розплавлених ванадатів. При поступовому нагріві зразків з піччю утворюється штучна окисна плівка, більш інертна по відношенню до продуктів згоряння палива. Гальмування процесу пов'язано з утворенням на поверхні металу штучних захисних шарів продуктів корозії.

Особливо значна швидкість корозії металу у ванадію (V) оксиду (512,8 г/м^2·г). Механізм корозійної дії ванадію можливо представити наступним чином. Паливо спалюється в камері згоряння газової турбіни при великому надлишку повітря, а через те, що нижчі оксиди ванадію у окисному середовищі нестійкі (при температурі до 1500 °С) і легко переходять у форму найвищої валентності – є всі основи очікувати утворення ванадію (V) оксиду V_2O_5. Проявляючи змінні ступені окиснення (в залежності від умов середовища), ванадій може каталізувати окиснення інших речовин, сам відновлюватися, а потім знов окиснюватися з надлишком окисника [5-6]:

$$Fe + V_2O_5 \rightarrow FeO + V_2O_4.$$

Потім відбувається регенерація ванадію (V) оксиду

$$V_2O_4 + ½\ O_2 \rightarrow V_2O_5.$$

Оскільки в продуктах корозії сталі міститься іноді до 40 % Fe_2O_3 механізм його утворення може бути описаний наступними реакціями:

$$4Fe + 3V_2O_5 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 3V_2O_3;$$
$$V_2O_3 + O_2 \rightarrow V_2O_5.$$

Методом рентгеноструктурного аналізу і визначенням магнітної сприйнятливості показано, що при контакті заліза з ванадію (V) оксидом та газовою фазою, що містить кисень, відбуваються наступні основні реакції:

$$4Fe + 3V_2O_5 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 3V_2O_3;$$
$$V_2O_3 + O_2 \rightarrow V_2O_5;$$
$$Fe_2O_3 + V_2O_5 \rightarrow 2FeVO_4;$$
$$7Fe + 8FeVO_4 \rightarrow 5Fe_3O_4 + 4V_2O_3;$$
$$V_2O_3 + O_2 \rightarrow V_2O_5.$$

Таким чином, стикаючись з оксидними плівками, ванадію (V) оксид реагує з ними, утворюючи ванадати заліза, або розчиняє їх. В процесі розчинення, що йде одночасно з окиснювально-відновлюваними реакціями, виникають зони пересиченого розчину, з яких в ванадати випадають у вигляді надлишкової фази.

Ванадати, що виділилися з пересиченого розчину або утворилися при безпосередній взаємодії ванадію (V) оксиду з оксидами заліза, знаходяться у контакті з металами, реагують з ними, утворюючи різні оксиди, в тому числі і нижчі оксиди ванадію, що повторно окиснюються киснем газової фази до ванадію (V) оксиду. Звідси, ванадію (V) оксид активно бере участь в процесі окиснення металу і майже не витрачається на утворення оксидів. Лише найбільша частина ванадію (V) оксиду може витрачатися на утворення ванадатів: в цьому випадку вони стійкі і лишаються у складі продуктів корозії.

Враховуючи вказане, були проведені порівняльні корозійні дослідження матеріалу 1Х18Н9Т в різних середовищах: окисному (повітря, повітря) та нейтральному (азот). Схема установки приведена на рис. 2.

Установка представляє собою кварцеву трубку І довжиною 950 мм та діаметром 18 мм, поміщену у

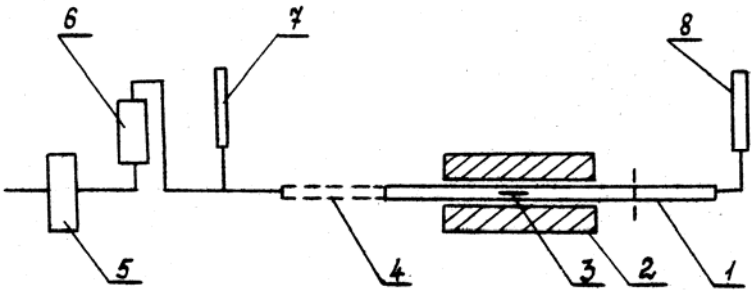

Рис. 2

горизонтальну трубчасту піч 2, що нагрівалась до певної температури. Тиглі зі зразками 3, зануреними у золу або ванадію (V) оксид, поміщалися у холодну частину кварцової трубки 4, через яку пропускався газ зі швидкістю 8 л/г. Перед дослідженням у середовищі азоту та кисню газ пропускали через трубку впродовж 10 хв для видалення повітря. Газ з балону пропускали через очисний та осушувальний фільтри 5 і 6, втрати на вході та виході контролювали пінними витратомірами 7 і 8. Після досягнення у печі заданої температури трубка зі зразками поміщалися у нагріту зону. Температура випробування 850 °С підтримувалась автоматично, з точністю +5 °С. Час випробування зразків – 5 год.

Результати дослідження приведені на діаграмі (рис. 3). Як видно з діаграми, із зміною інертного середовища на

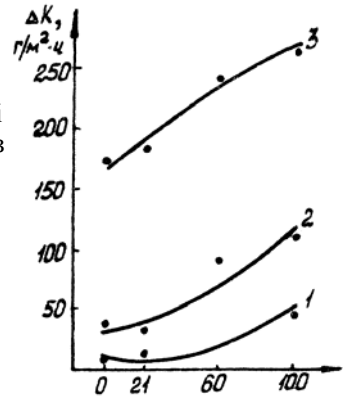

Рис. 3
1 – зола ДП; 2 – штучна зола;
3 – ванадію (V) оксид

Література

1. Лосиков Б.В., Фатьянов А.Д., Микулин Ю.В., Александрова Л.А. Топлива для стационарных и судовых газовых турбин. – М.: Химия, 1970. – 340 с.
2. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
3. Хоникевич А.А. Химия и коррозия в судостроении. – М.: Судостроение, 1988. – 380 с.
4. Романов В.В. Методы исследования коррозии металлов. – Л.: Судостроение, 1989. – 270 с.
5. Ахметов Н.С. Общая неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1998. – 627 с.
6. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2000. – 543 с.