



ДОЛГОВЕЧНОСТЬ НАПЛАВЛЕННЫХ РЕМОНТНЫХ ШВОВ НА МОНОКРИСТАЛЬНОМ ЖАРОПРОЧНОМ НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

А. Ф. БЕЛЯВИН, В. В. КУРЕНКОВА, Д. А. ФЕДОТОВ

ИЦ «Пратт и Уитни-Патон». 03150. г. Киев-150, ул. Горького, 68. E-mail: vkurenkova@pwpaton.com

В современных газотурбинных установках увеличение рабочей температуры газа приводит к сокращению срока службы лопаток. По этой причине их ремонт становится первоочередной задачей. Восстановление торцевой кромки монокристаллических рабочих лопаток методом наплавки является довольно сложной задачей. Для выбора подходящего присадочного материала проведены термоциклические испытания образцов наплавленных швов на сплаве CMSX-4 с монокристаллической структурой. Рассмотрена эволюция структуры в условиях циклического окисления при высокой температуре. Оптимизирован выбор присадочного материала, который обеспечивает высокую жаростойкость и стабильность структуры металла шва. Этим требованиям удовлетворяет материал на кобальтникелевой основе, который ранее был апробирован и хорошо зарекомендовал себя при комплексной технологии ремонта рабочей лопатки из сплава ЗМИ-ЗУ, включавшей восстановление торца пера наплавкой с последующим нанесением на поверхность изделия электронно-лучевым осаждением металлического жаростойкого покрытия для обеспечения требуемых служебных характеристик изделия. Библиогр. 18, табл. 4, рис. 10.

Ключевые слова: монокристалльный сплав, наплавка, дендритный рост, зерна случайной ориентации, рафт-структура, зона термического влияния, циклическое окисление, жаростойкость, покрытие, шпинель, оксид иттрия

В связи с существенным повышением рабочей температуры газа (примерно на 150 °С) и возросшим уровнем тепловой напряженности лопаток промышленных газотурбинных установок (ГТУ) возникла необходимость в разработке новых подходов к ремонту и нанесению покрытий, которые обеспечивали бы защиту лопаток турбин от высокотемпературной газовой коррозии, повышали сопротивление образованию трещин термической усталости, увеличивая их ресурс.

Температура газа на выходе из камеры сгорания современной промышленной ГТУ составляет приблизительно 1420 °С, соответственно температура на входе в турбину — 1180...1200 °С для ГТУ мощностью 45...47 МВт.

Торцевая кромка рабочих лопаток относится к малонагруженным областям, где температура превышает 1000 °С и может достигать 1050...1150 °С [1]. В процессе эксплуатации газовых турбин, работающих при высокой температуре, характерен неравномерный нагрев поверхности пера лопатки в газовом потоке. В связи с несимметричной работой камер сгорания температура газового потока неодинакова, из-за чего лопатки при вращении в турбине, попадающие в факел пламени, подвергаются воздействию различной температуры. Неравномерный нагрев приводит к повышению внутренних термических напряжений: сжимающих при повышении температуры и растягивающих

при ее снижении, что вызывает возникновение в металле наплавленного шва термоусталостных трещин. Таким образом, на торце рабочей лопатки, кроме коррозионных и эрозионных повреждений (в результате касания о лабиринтное уплотнение), могут образовываться термоусталостные трещины, параллельные оси лопатки.

Основная цель настоящих исследований состояла в выборе для ремонта (восстановления) торца пера монокристаллической лопатки (изготовленной из сплава CMSX-4) присадочного материала, обладающего достаточной жаростойкостью и коррозионной стойкостью при рабочих температурах, что обеспечивает возможность формирования бездефектных наплаваемых швов. Наплаваемый материал также должен сочетаться с материалом основы и жаростойким электронно-лучевым покрытием, наносимым в конце комплексного ремонта лопаток.

Материалы и методы исследования. Основной лопаток служил безуглеродистый монокристаллический сплав второго поколения CMSX-4 (аналог сплав ЖС32) следующего состава, мас. %: Ni-9Co-6,5Cr-6,0W-0,6Mo-6,5Ta-5,6Al-1,0Ti-3,0Re-0,1Hf, для которого характерны высокая прочность, стабильность структуры и высокое сопротивление ползучести [2].

В экспериментах применяли образцы (4 шт.), вырезанные из хвостовика рабочей лопатки первой ступени газотурбинного двигателя. Поверх-



Таблица 1. Химический состав основного и присадочных материалов, мас. %

Базовый сплав и варианты присадочной проволоки	Ni	Co	Cr	Al	Ti	W	Mo	Ta	Re	Nb	Hf	Si	Fe	C	\sum_{Al+Ti}
CMSX-4	Основа	9,0	6,5	5,6	1,0	6,0	0,6	6,5	3,0	-	0,1	-	-	-	6,6
PWA 795	15,0	Основа	20,0	4,4	0,2	9,0	-	3,0	-	-	1,1	0,045...0,1 Y	-	0,35	4,6
FSX 414	10,0	»	29,0	-	-	7,5	-	-	-	0,5Mn	-	-	<1,0	0,25	-
IN 625	Основа	1,0	21,5	0,4	0,4	-	9,0	-	-	3,65	-	0,5	0,5 Mn	0,1	<0,8

ность под наплавку каждого образца была обработана абразивной бесконечной лентой KK711 P40 на шлифовальной машине PWS 3/200DH.

Импульсную аргонодуговую наплавку осуществляли с использованием источника «NOBART 120» и применением трех видов присадочной проволоки диаметром от 0,8 до 1,2 мм. Процесс вели путем перемещения электрода в направлении, перпендикулярном превалирующему направлению роста монокристалла <001>. При наплавке образцы фиксировали в тисках для обеспечения плоскости наплавления (110). Как правило, на образцы накладывали пять валиков. После нанесения каждого валика поверхность зачищали металлической щеткой. После наплавки образцы отжигали в вакууме при температуре 950 °С (2 ч) для снятия сварочных напряжений.

Оценку качества наплавленных швов проводили визуально с применением капиллярного контроля и по шлифам с использованием сканирующего электронного микроскопа «CamScan-4», оснащенного энергодисперсионным анализатором «ENERGY 200» (с программным обеспечением INCA). Микротвердость наплавленных швов измеряли на приборе «Micro-Duomat 4000E» при нагрузке 10 ...20 г.

Для проведения сравнительной оценки жаростойкости исследуемых присадочных материалов образцы из сплава CMSX-4 с наплавленными валиками испытывали на циклическое окисление в установке CM FURNACES Bloomfield-1710BL (с) на следующем режиме: нагрев до температуры 1150 °С в течение 5 мин + выдержка при максимальной температуре 50 мин + охлаждение до 50 °С 5 мин [3]. Данный режим применяется для оценки термоциклической долговечности образцов с покрытиями. Условия испытаний были достаточно жесткими и незначительно отличались от температурных условий работы лопаток в реальных двигателях. Верхняя температура испытаний была близка к реальной температуре (1050...1150) °С на поверхности торца пера рабочих лопаток в турбине современных ГТУ.

Жаростойкость оценивали весовым методом по относительному изменению (уменьшению) массы образцов путем построения кинетических кривых

окисления, а также по глубине фронтального и локального окисления ($h_{\text{фронт}} + h_{\text{лок}}$) за время испытания — 400 термоциклов (т/ц) — наплавленных швов, полученных с использованием различных присадочных материалов. Рекомендуются метод непосредственного измерения глубины коррозии использовать при неравномерном процессе окисления. Термоциклическим испытаниям в качестве эталона подвергали и образец базового сплава CMSX-4.

Жаростойкость наплавленных швов прежде всего определяли визуально — путем осмотра образцов после каждых 50 т/ц испытаний для выявления участков интенсивного окисления, а относительное изменение массы наплавленных швов по сравнению с исходным состоянием (ввиду сложной конфигурации образцов) — весовым методом.

Для обеспечения жаростойкости и коррозионной стойкости наплаваемого материала предпочтение отдавали высокохромистым (с содержанием хрома порядка 20 мас.%) присадочным материалам на основе никеля или кобальта. Рассмотрены четыре варианта сплавов для наплавки: IN 625/FSX 414; PWA 795; IN 625; FSX 414 (табл. 1).

Структуру наплавленных швов исследовали на микрошлифах в исходном состоянии и после завершения термоциклических испытаний.

Экспериментальная часть. Критериями оценки качества швов являлось отсутствие трещин и других дефектов, возникающих при формировании швов в условиях соблюдения ориентации подложки и направления движения источника сварки (перпендикулярно превалирующему направлению роста монокристалла).

Как отмечалось в работе [4], наплавка лопаток на монокристалльных сплавах имеет ряд существенных особенностей. Базовыми критериями качества наплавленного шва и структурного совершенства ростовой монокристаллической структуры являются: ориентационная однородность шва и линии сплавления с основным металлом; отсутствие в шве зерен случайной ориентации (ЗСО) [5]; отсутствие кристаллизационных трещин и других дефектов.

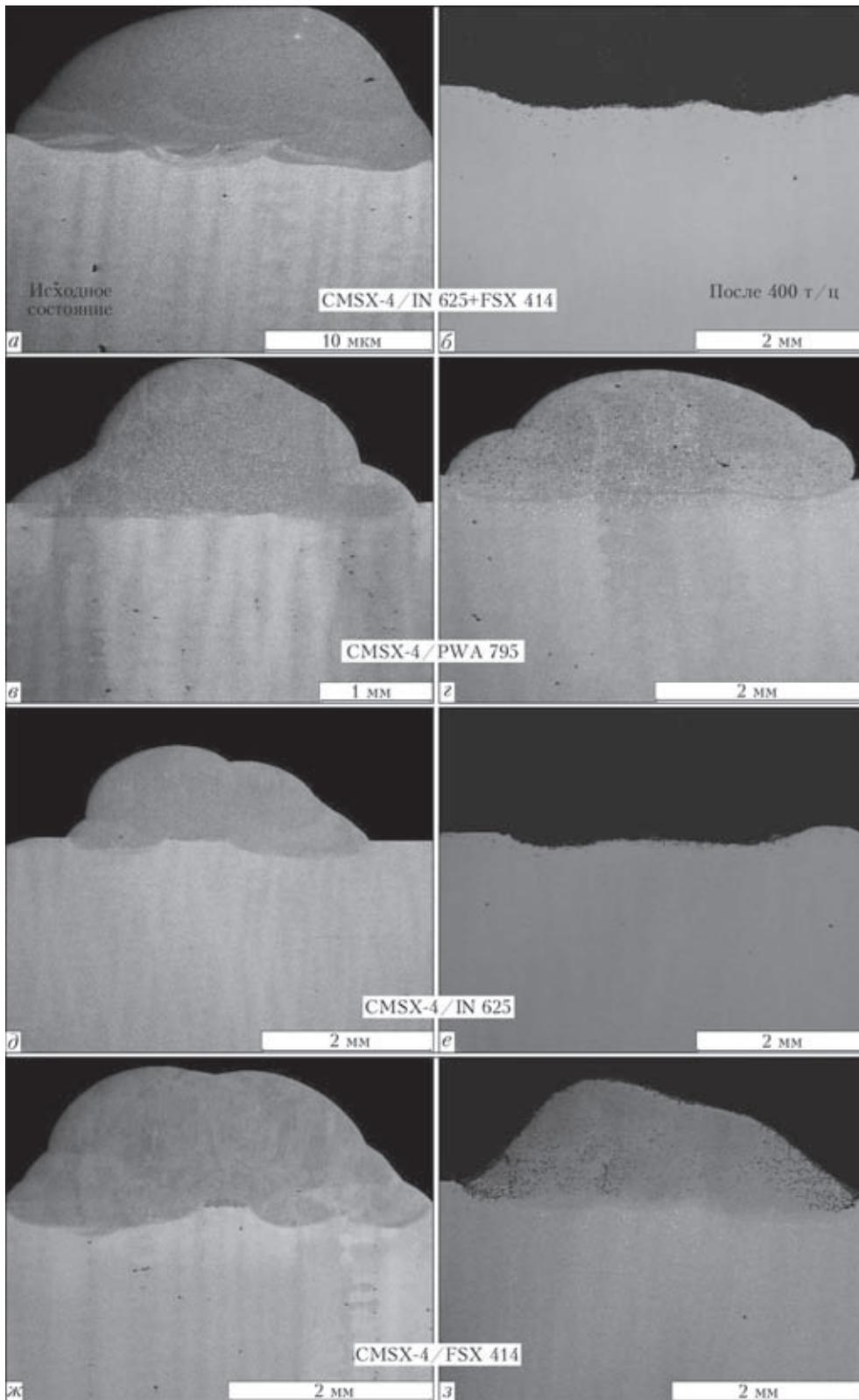


Рис. 1. Структура наплавленных швов на образцах из сплава CMSX-4 с использованием различных присадок до (а, в, д, ж) и после (б, г, е, з) термоциклических испытаний

Установлено, что, управляя формой сварочной ванны при аргонодуговом ТИГ процессе, можно обеспечить плоский фронт кристаллизации, при котором создаются условия направленной кристаллизации, позволяющие сохранить преобладающее направление роста монокристалла как

минимум на высоту 1/2...2/3 полного шва. Минимальная скорость импульсной аргонодуговой наплавки и вкладываемая мощность процесса предотвращают образование на фронте кристаллизации ЗСО и, как следствие этого, межкристаллитных трещин.

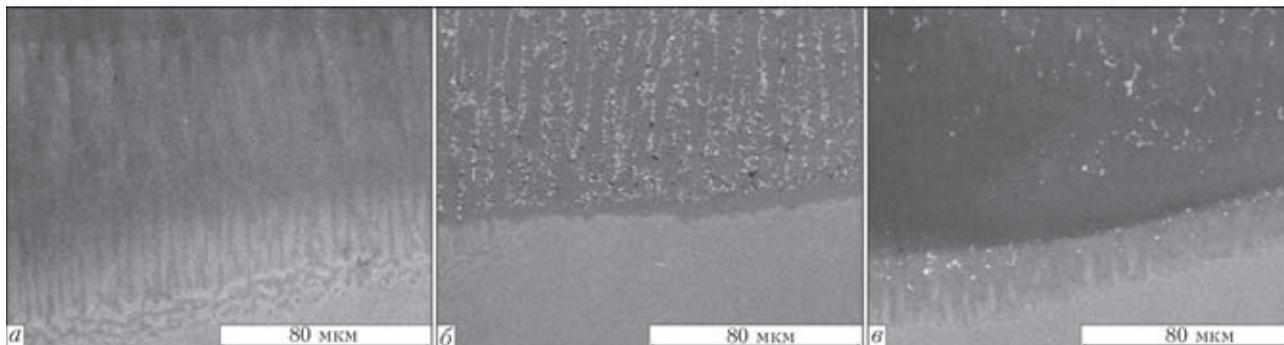


Рис. 2. Микроструктура линии сплавления швов, наплавленных на образцы из сплава CMSX-4 с использованием различных присадок IN 625 (а), PWA 795 (б) и FSX 414 (в)

Как видно из структур поперечного сечения швов, наплавленных с применением различных материалов до и после термоциклических испытаний (рис. 1), сформированные наплавленные швы имели достаточно плотные бездефектные структуры, которые различались вследствие использования сплавов разных систем легирования, а именно никелевого жаростойкого сплава IN 625 и кобальтовых коррозионноустойчивых сплавов PWA 795 и FSX 414. В зоне сплавления швов, составляющей 30...100 мкм, просматривались структурное совершенство ростовой монокристаллической структуры и эпитаксиальный рост монокристалла в наплавляемом шве (рис. 2).

При исследовании различных участков швов, в том числе корневых (с перегревом в начале ведения процесса), было обнаружено существенное

влияние присадочного материала на целостность и качество наплавки, а именно: при формировании криволинейного фронта кристаллизации, как правило, образовывались зерна случайной ориентации. При использовании в качестве присадки никелевых сплавов по границам таких зерен в процессе кристаллизации или послесварочной термообработки как на линии сплавления, так и в самом шве образовывались кристаллизационные трещины (рис. 3, а, в). В случае применения кобальтовых присадочных материалов (рис. 3, б, г) этого не наблюдали. Даже при наличии дефектов в основе (субзерен с большеугловыми границами, пор и др., рис. 3, б, г) формирование грубых ЗСО на линии сплавления не приводило к появлению и развитию межкристаллитных трещин. Это можно объяснить тем, что в кобальтовых сплавах от-

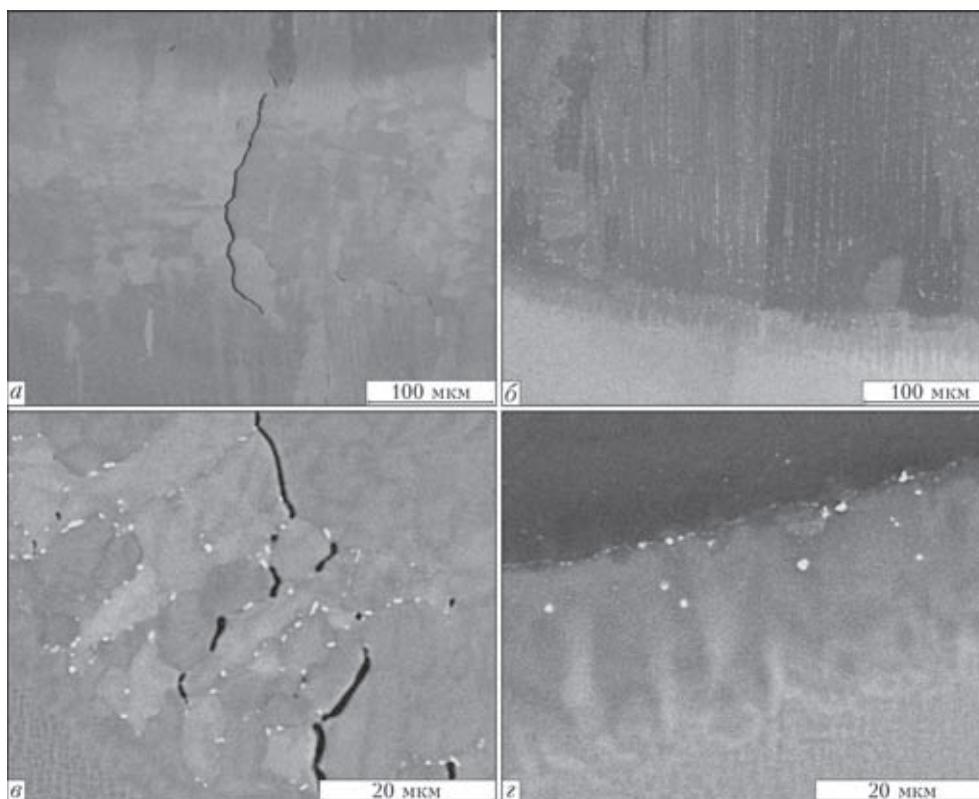


Рис. 3. Дефекты в структуре швов, наплавленных с применением присадочных материалов на никелевой (а, в) и кобальтовой (б, г) основах

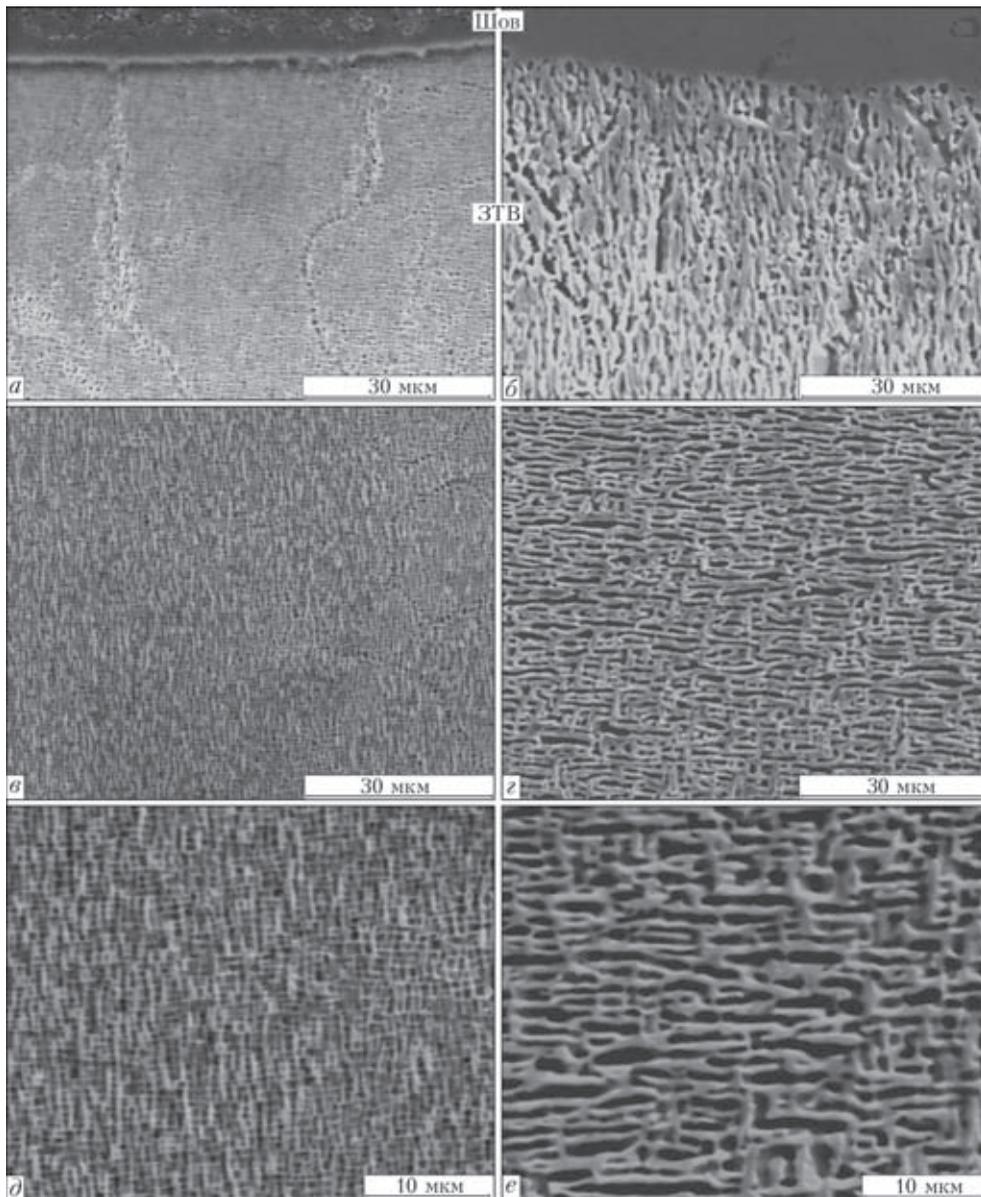


Рис. 4. Эволюция (γ - γ')-микроструктуры сплава CMSX-4 до (а, в, д) и после (б, г, е) термоциклических испытаний

существует явление твердофазного дисперсионного упрочнения (характерное для высоколегированных никелевых сплавов), т. е. выделение из твердого раствора частиц упрочняющей γ' -фазы вызывает в наплавленных швах появление трещин дисперсионного твердения.

Для четкого понимания процесса окисления и деградации наплавленного слоя на монокристалле в первую очередь рассматривали эволюцию микроструктуры основы в результате длительного воздействия высокой температуры. Структура исходного монокристаллического сплава CMSX-4 представляет собой γ -твердый раствор, упрочненный частицами γ' -фазы размером $0,2 \dots 0,5$ мкм, объемная доля которой составляет примерно 71,5 об. % [6] (рис. 4, а, в, д). При длительных циклических высокотемпературных испытаниях в результате диффузионных процессов в монокристаллическом сплаве частицы упрочняющей γ' - Ni_3Al фазы коа-

гулируют с изменением морфологии и срачиваются, образуя так называемую рафт-структуру в виде расположенных параллельно пластин длиной до 10 мкм (рис. 4, б, г, е). Отрицательный мисфит (несоответствие периодов кристаллических решеток основных структурных γ - и γ' -фаз) является одной из причин возникновения внутренних напряжений [7]. Под воздействием этих напряжений и градиента температуры (изменения знака термических напряжений при нагреве–охлаждении) в случае термоциклических испытаний кубоидные частицы γ' -фазы специфическим образом коалесцируют путем срачивания в пластины или стержни, которые равновероятно ориентированы вдоль направления $\langle 100 \rangle$ (рис. 4, г, е) [6, 8].

Рафт-структура в условиях приложения внешней нагрузки представляет собой термодинамически более равновесную систему, поскольку уровень межфазной поверхностной энергии в ней

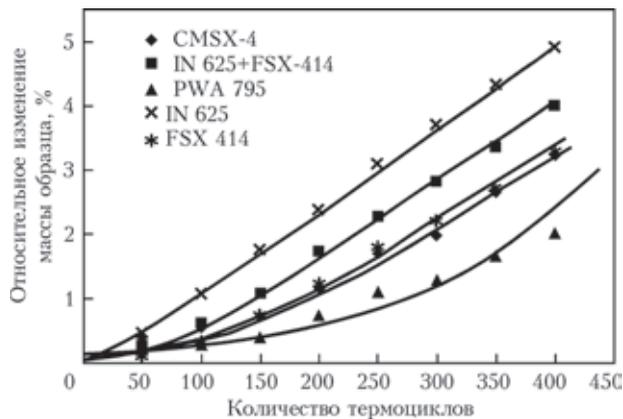


Рис. 5. Кинетика окисления различных присадочных материалов и сплава CMSX-4

ниже, чем в структуре с кубическими дисперсными выделениями γ' -фазы. В монокристаллах при отсутствии карбидных фаз и минимальном количестве эвтектической γ' -фазы рафт-структура является более совершенной и менее подвержена локальным изменениям. Кроме того, она обеспечивает более низкий темп разупрочнения материала: улучшает сопротивление ползучести, предотвращая движение дислокаций через слой [8, 9].

Как показано в работе [10], деформация материала при термическом воздействии в условиях термоциклирования развивается по механизму активного растяжения–сжатия. При длительном повторении цикла растяжения–сжатия это вызывает формирование субструктуры, благоприятной для зарождения трещин, особенно на этапе охлаждения и нарастания растягивающих напряжений. Важной особенностью деформации монокристалла является сохранение исходной кристаллографической ориентировки оси лопатки при многократном циклическом нагреве и охлаждении.

В процессе импульсной наплавки монокристалльного сплава возникает зона термического влияния (ЗТВ). В данной области (глубина 30...50 мкм) в результате температурного воздействия происходит частичное растворение упрочняющей γ' -фазы (рис. 4, а). В процессе термического воздействия при циклическом окислении в рассматриваемом объеме имеет место не только повторное выделение интерметаллидной фазы Ni_3Al , но и ее эволюция в сторону укрупнения и огрубления. Однако после 400 т/ц в $(\gamma+\gamma')$ -микроструктуре ЗТВ не было отмечено сращивания пластин упрочняющей фазы и образование рафт-структуры, что отчетливо наблюдалось во всех других областях материала основы (рис. 4, б, з, е).

Зависимость изменения массы образцов в условиях термоциклических испытаний ($50 \leftrightarrow 1150^\circ C$) приведена на рис. 5. Основным сплавом CMSX-4 является жаропрочным термически стабильным материалом. Интенсивность его окисления при термоциклировании незначительная (по сравнению

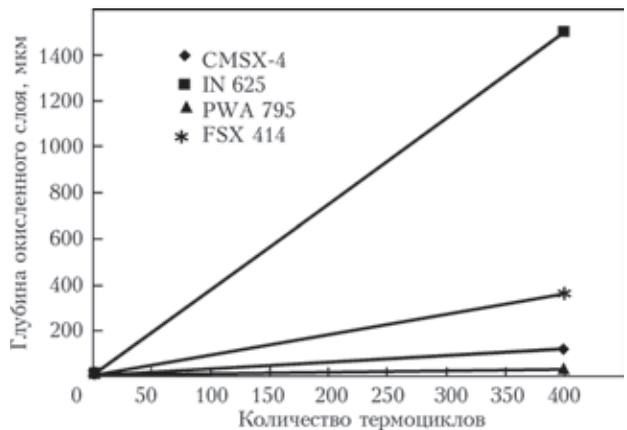


Рис. 6. Зависимость толщины оксидной пленки на поверхности наплавленных швов от различных присадок после термоциклических испытаний

с некоторыми из рассмотренных присадочных материалов), на что указывает относительно небольшой угол наклона экспоненциальной кривой окисления.

После 400 т/ц испытаний на поперечных микрошлифах наплавленных образцов определяли глубину и характер распределения продуктов окисления как в основном материале (сплаве CMSX-4), так и в материале швов (рис. 6). После окисления при $t_{max} = 1150^\circ C$ сплава CMSX-4 его окалина состоит из двух слоев: внешнего толщиной 4 мкм – сложной шпинели на основе никеля Ni , $Co(Cr, Al)_2O_4$ и внутреннего толщиной 5 мкм – на основе оксида Al_2O_3 . Пленка на основе оксида алюминия преимущественно сплошная и определяет жаростойкость сплава (рис. 7, а). Вместе с тем при быстром охлаждении сплава в условиях циклического окисления защитная пленка Al_2O_3 растрескивается и отслаивается. При каждом повторном цикле пленка (оксид Al_2O_3) образуется вновь, но при меньшем содержании алюминия. Последний расходуется из приповерхностных слоев базового сплава, что приводит к исчерпанию его запаса и снижению жаростойкости основы [11]. При скалывании защитной пленки в отдельных местах наблюдали образование на поверхности образца пленки оксида никеля и подоксидной пленки на основе шпинели на глубине порядка 120 мкм при фронтальном окислении на глубину 8...10 мкм.

При увеличении времени испытаний образцы с наплавленными швами, полученными с применением никелевой присадки IN 625, окислялись более интенсивно при высокой температуре, чем с кобальтовой. За полное время проведения термоциклических испытаний (400 т/ц) наплавленные швы полностью выгорели: материал окислился, а продукты окисления осыпались при охлаждении, что наблюдалось визуально и на микрошлифах (см. рис. 1, б, е, рис.7, б). ЗТВ под деградирован-

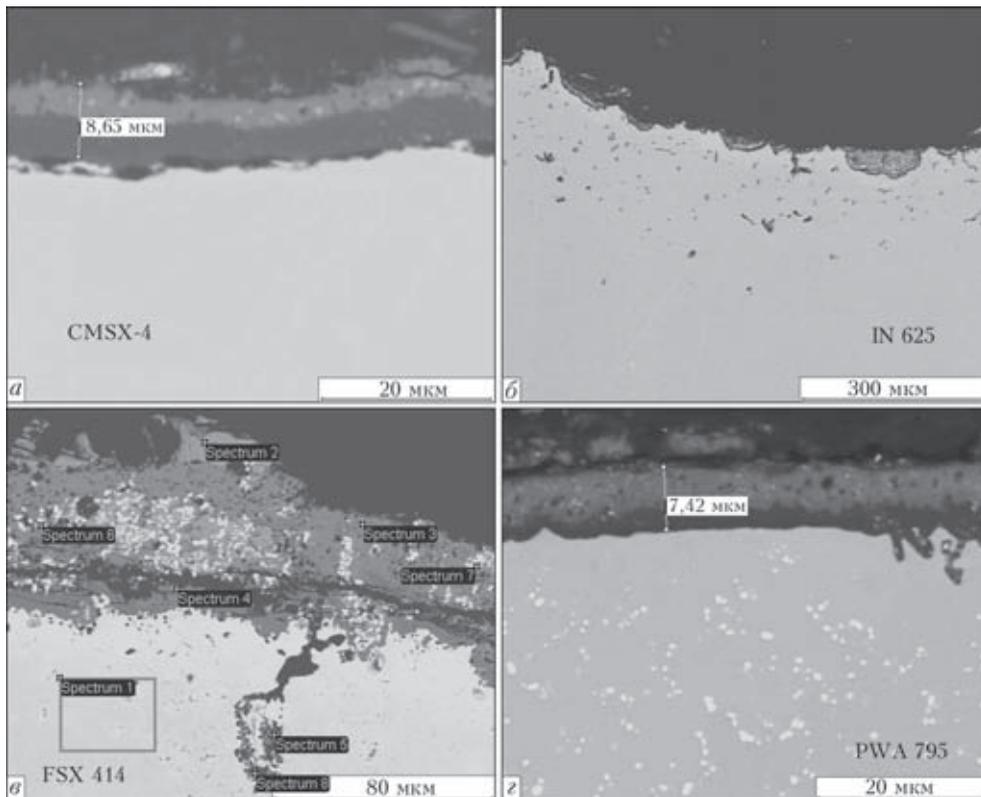


Рис. 7. Оксидная пленка на поверхности основного металла (а) и наплавленных швов, сформированных с помощью различных присадочных материалов после 400 т/ц

ным швом также подверглась внутреннему окислению (рис.7, б): наблюдались участки локального и фронтального повреждения поверхности сплава и выделение большого количества дискретных оксидных и грубых нитридных фаз, свидетельствующих о существенной деградации основного материала под швом.

Выбор сплава IN 625 в качестве присадочного материала для наплавки монокристалла был предопределен его высоким сопротивлением усталости, прочностью на разрыв, удовлетворительным сопротивлением ползучести, стойкостью против окисления, свариваемостью и технологичностью. Однако данные свойства сплава сохраняются при предельной температуре эксплуатации — 900...950 °С. Легирование сплава IN 625 титаном, молибденом, ниобием обеспечивает его жаропрочность. Однако при содержании молибдена более 3 мас. % (сплав IN 625 содержит 9 мас. % Mo) его жаростойкость снижается, так как при нагреве свыше 900 °С оксид молибдена MoO₃ является летучим.

Хром, входящий в состав IN 625 в количестве 21,5 мас. %, обеспечивает надежную защиту против окисления и коррозии при температуре 950...1000°С, образуя пленку Cr₂O₃. Защитные свойства Cr₂O₃ снижаются с повышением температуры (выше 1000 °С) на воздухе, так как происходит трансформация Cr₂O₃ в летучий

оксид CrO₃. Соответственно при максимальной температуре испытаний 1150 °С поверхностный слой шпинели и защитной пленки на основе оксида хрома (III), прилегающие к металлу шва, разрушаются. Снижение массы образца при окислении при температуре выше 1100 °С связано также с возможным испарением окалины.

Швы, сформированные присадками на основе кобальта, успешно простояли в течение 400 ч циклических испытаний при температуре 1150 °С. Кинетические кривые окисления образцов располагаются в нижней части графика (см. рис. 5), что свидетельствует о меньшей скорости окисления по сравнению с никелевыми присадками.

Использование в качестве присадочного материала сплава FSX 414 позволило сформировать доста-

Таблица 2. Химический состав наплавленного шва, сформированного с применением присадочной проволоки FSX 414 после 400 т/ц (рис. 7, в), мас. %

Спектр	C*	O	Cr	Co	Ni	W
Spectrum 1	-	0,26	20,84	56,96	14,16	7,77
Spectrum 2	-	21,68	2,27	54,92	20,89	0,25
Spectrum 3	-	31,58	35,96	26,84	2,87	2,75
Spectrum 4	-	32,93	39,39	23,61	4,08	-
Spectrum 5	12,39	37,91	45,79	2,67	2,86	0,38
Spectrum 6	5,32	19,07	4,06	25,42	9,18	40,94
Spectrum 7	-	28,78	27,21	26,65	3,1	14,26
Spectrum 8	24,66	18,28	46,94	5,92	3,31	0,89

* Здесь и в табл. 4 углерод для определения типа структурных фаз дан качественно ввиду ошибки прибора (нагорания на образце).

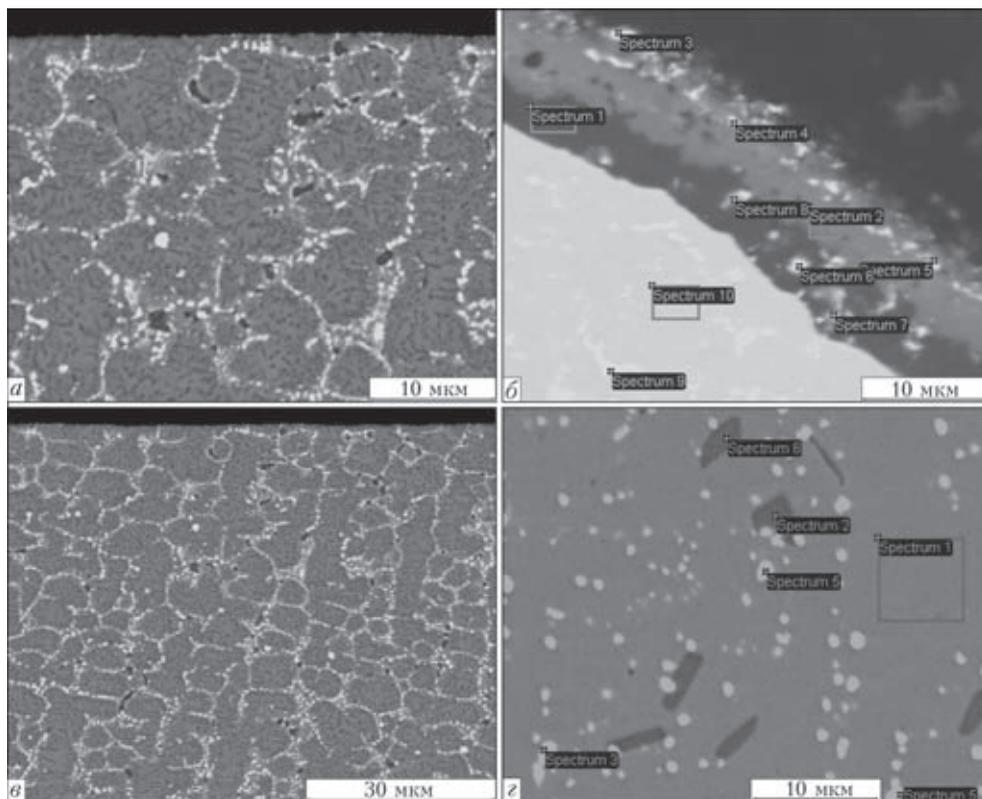


Рис. 8. Эволюция структуры присадочного материала PWA 795 до (а, в) и после (б, г) термоциклических испытаний

точно плотный окалиностойкий наплавленный шов на сплаве CMSX-4 (см. рис. 1, з, рис. 7, в). Основной легирующий компонент кобальтового сплава FSX 414 (хром в количестве 29 мас. %) обеспечил надежное сопротивление окислению наплаваемого материала при повышенной температуре. Матричный раствор сплава FSX 414 упрочнен за счет введения вольфрама (7,5 мас. %) и дисперсионно упрочнен карбидами преимущественно типа $Me_2_3C_6$ (углерод составляет 0,1...0,15 мас. %). В донной части уже сформированного шва присутствовали и другие типы карбидов MC (на основе тантала и гафния из базового сплава).

Толщина продуктов фронтального окисления на поверхности металла шва из сплава FSX 414 после испытаний составляла 40...80 мкм, а глубина внутреннего окисления — 400 мкм (рис. 7, в). Наблюдали гетерогенную морфологию оксидной пленки на поверхности шва на базе шпинелей на основе кобальта, хрома, никеля и локализованное проникновение продуктов окисления по границам зерен на глубину до 50 мкм (см. табл. 2). Как следует из микроструктуры шва после 400 т/ц испытаний, наиболее интенсивное окисление происходило в точке взаимодействия трех составляющих, а именно базового сплава, наплавленного материала и собственно атмосферы печи. В боковых зонах шва, прилегающих к основе, т. е. в зонах наиболее активной взаимодиффузии, наблюдали локальное формирование продуктов окисления (оксидов, нитридов) в металле шва и ЗТВ (см. рис. 1, з). В

противовес этому центр шва и область межфазной границы наплавленного материала и основы не была подвержена окислению и соответственно деградации материала. Таким образом, при термоциклическом окислении материал наплавки — сплав FSX 414 — показал удовлетворительные результаты по жаростойкости, а наплавленный им шов на монокристалльном сплаве CMSX-4 в большей части сохранился (даже при наличии поликристаллической структуры на линии сплавления, рис. 3, б).

Как видно из рис. 5, кинетическая кривая окисления образца с наплавкой из сплава PWA 795 (Co-15Ni-20Cr-4,4Al-8,7W-2,7Ta-1Hf-0,045Y-0,35C) расположена ниже всех. Данный материал оказался наиболее жаростойким по результатам высокотемпературных циклических испытаний. Применение сплава на кобальтовой основе обеспечило минимальную скорость окисления наплавленного шва (см. рис. 1, в), который сохранил свою конфигурацию после 400 т/ц испытаний (см. рис. 1, з, г).

На структуре исходного шва, наплавленного сплавом PWA 795, по всему фронту кристаллизации четко прослеживается ориентированный столбчатый дендритный рост закристаллизовавшегося металла вдоль направления монокристалла [001] (см. рис. 1, в, г). При сохранении плоского фронта кристаллизации на линии сплавления наблюдали эпитаксиальный рост наплавленного металла, когда дендриты избыточного твердого раствора на основе наплаваемого материала кристал-



лизуются, наследуя решетку зерен базового сплава (см. рис. 2, б). Что касается тонкой структуры металла шва, то она имеет трехфазное строение. Ее основу составляет матричный γ -твердый раствор и сетка карбидных фаз, обрамляющих тонкие дендриты (рис. 8, а, в). Как правило, при кристаллизации из жидкости образуются карбиды типа MeC на основе гафния, тантала, циркония и др.

После термоциклических испытаний глубина фронтального окисления по всей поверхности шва на основе сплава PWA 795 составляла 9...10 мкм. Защитная пленка была плотной и имела двухслойное строение, отмечена хорошая адгезия с наплавленным металлом шва (см. рис. 7, з, рис. 8, б). Внутренний слой, прилегающий к основе, по химическому составу соответствовал защитной пленке Al_2O_3 , а внешний слой – шпинели типа $(Ni, Co)(Cr, Al)_2O_4$ с включениями Al_2O_3 , TaO и Y_2O_3 (табл. 3) [11, 12].

Микротвердость металла шва, наплавленного сплавом PWA 795 (рис. 9), отражает изменения, которые протекают на межфазной границе наплавка/основа в процессе циклического окисления. После наплавки микротвердость металла шва достигала 4800 МПа, что обусловлено упрочнением матричного раствора междендритной сеткой карбидных фаз. В ходе испытаний в металле шва активно протекают диффузионные процессы, вызывающие частичное растворение вторичных упрочняющих фаз, в частности, карбидов MeC на основе тантала и гафния, которые трансформировались в глобулярные дискретные формы. С этим связано снижение микротвердости шва до 3200 МПа. Сглаживание кривой на графике по линии сплавления свидетельствует о процессах диффузии и выравнивании химического состава материала наплавки.

Повышенное сопротивление окислению наплавки из кобальтового сплава PWA 745 достигается за счет удачно выбранного химического состава наплавляемого материала, содержащего, кроме основных, другие легирующие элементы, такие как 2,7 мас. % Ta, 1 мас. % Hf и 0,045 мас. % Y. Рассмо-

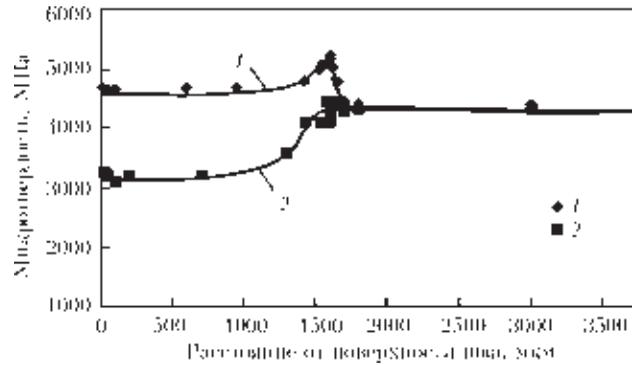


Рис. 9. Микротвердость металла шва, наплавленного материалом PWA 795 на монокристалльный сплав CMSX-4, до (1) и после (2) термоциклических испытаний

трим влияние (вклад) каждого из составляющих кобальтового сплава в функциональные характеристики наплавки монокристалльного никелевого сплава CMSX-4.

Легирующая система присадочного материала — сплава PWA 795 (Co–Ni–Cr–Al–W) имеет высокую термическую структурную стабильность (по сравнению с другими никелевыми присадками) в температурном интервале 800...1100 °С, поскольку при этом исключено фазовое $\gamma \rightarrow \gamma'$ -превращение при охлаждении в интервале 900...700 °С. Такая фазовая трансформация ассоциируется с объемными изменениями, особенно увеличением температурного коэффициента линейного расширения материала, приводящими к высоким термическим напряжениям, которые возникают в оксидной пленке при охлаждении [9, 12]. Кобальт, будучи основой материала присадки PWA 795, увеличивает растворимость хрома (его содержание — 20 мас. %) в матрице, затрудняя образование хрупкой хромовой фазы α -Cr, которая формируется в никелевых системах совместно с γ' -Ni₃Al и снижает сопротивление ползучести материала. В целом частицы α -Cr отрицательно влияют на механические свойства, например, на сопротивление усталости. Вместе с тем хром и алюминий улучшают окислительную стойкость наплавки.

Наличие около 15 мас. % Ni стабилизирует ГЦК решетку твердого раствора на основе ко-

Т а б л и ц а 3. Химический состав оксидной пленки на поверхности шва, наплавленного с применением присадочной проволоки PWA 795 после 400 т/ц (рис. 8, б), мас. %

Спектр	O	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Hf	Ta	W
Spectrum 1	50,86	46,85	-	0,64	1,14	0,51	-	-	-	-
Spectrum 2	40,9	25,05	-	6,03	18,05	9,97	-	-	-	-
Spectrum 3	28,74	1,73	1,07	0,82	2,11	1,18	13,25	28,91	18,59	3,61
Spectrum 4	35,93	10,94	0,59	3,76	10,34	5,59	5,73	3,86	15,3	7,96
Spectrum 5	39,92	17,73	1,08	5,42	14,65	8,1	-	3,33	9,34	0,43
Spectrum 6	36,56	20,56	2,33	0,96	1,25	0,46	-	6,55	29,53	1,82
Spectrum 7	42,26	30,38	1,22	0,49	1,03	0,18	-	6,27	17,06	1,13
Spectrum 8	45,11	24,28	2,09	1,68	2,13	1,18	-	5,54	16,59	1,4
Spectrum 9	-	1,2	2,1	9,21	18,87	7,57	-	20,18	36,89	3,98
Spectrum 10	-	3,81	-	21,07	45,19	18,67	-	-	0,71	10,55



бальта, а хром и вольфрам (8,7 мас. %) соответственно упрочняют твердый раствор.

Тантал и гафний в количестве 2,7 и 1 мас. % совместно, присутствующие в композиции материала, улучшают механические свойства никелькобальтовых сплавов, упрочняя γ -твердый раствор (Ta) и облагораживая морфологию карбидных фаз.

Хотя для наплавки монокристаллов стремятся применять низкоуглеродистые композиции присадочных материалов, в случае сплава PWA 795 содержание углерода достигает 0,35 мас. %. Однако наличие данного компонента не способствует развитию диффузионных процессов на линии сплавления ввиду образования карбидных фаз типа MeC, т. е. полного связывания углерода в химическое соединение. При довольно широкой области взаимной растворимости и высокой температуре образования карбиды MeC имеют форму, близкую к округлой. Карбиды, располагаясь по границам дендритов/зерен и внутри дендритных ячеек, выполняют модифицирующие функции, способствуют измельчению зерен и препятствуют рекристаллизации при высокой температуре. Они упрочняют как само зерно, так и его границы, тормозя диффузионные процессы и миграцию дислокаций, повышая тем самым термостабильность сплавов. С этой точки зрения карбиды (Ta, Hf, W)C в наплавленном металле являются основным упрочнителем при температуре до 1200 °C и выше. Превалирующий в шве монокарбид TaC более прочно связан с матрицей по сравнению с другими карбидными фазами.

Легирование сплава PWA 795 гафнием в количестве 1 мас. % вызывает относительное уменьшение объемной доли выделений карбидов шрифтовой морфологии. Образовавшиеся в первую очередь частицы карбидов (Hf,Ti)C являются дополнительными центрами кристаллизации и способствуют выделению карбидов в более благоприятной форме в виде дискретных ограненных частиц, что наблюдалось нами после испытаний (см. рис. 8, з, табл. 4). Легирование гафнием улучшает сопротивление окислению металла шва [9].

Алюминий, присутствующий в материале наплавки (4,4 мас. %), играет важную роль в обеспечении жаростойкости наплаваемых швов. Во-первых, в металле шва он гарантирует форми-

рование в процессе окисления пленки Al_2O_3 , сохраняющей свои защитные свойства при температуре выше 1000 °C. Во-вторых, при исследовании исходной структуры металла наплавленного шва, кроме упрочняющих карбидных фаз в матричном растворе, наблюдаются регулярные выделения интерметаллидной фазы β -(Ni,Co)Al размером 0,5...0,7 мкм, обеспечивающие жаростойкость металла. Интерметаллидная фаза, присутствующая в сплаве PWA 795, имеет высокую стабильность в кобальтовой матрице по сравнению со сплавами на никелевой основе при температуре выше 1000 °C. Это можно объяснить медленной диффузией алюминия и иттрия к поверхности во время выдержки при высокой температуре. В процессе испытаний данная фаза коагулирует, при этом сохраняется в большей части наплавленного шва и является резервом алюминия в композиции шва (см. рис. 8, з, табл. 4) [13].

Известно, что иттрий в количестве 0,34...0,4 мас. % (наряду с редкоземельными элементами – церием, лантаном, гадолинием) оказывает эффективное защитное действие при высокотемпературном окислении [14].

Ранее рассмотренное уменьшение массы образцов наплавленных сплавами, не содержащими иттрия, обусловлено тем, что во время охлаждения при каждом цикле испытаний окалина растрескивается и отслаивается. Плохая адгезия пленки с подложкой связана с наличием пор, которые образуются в результате конденсации вакансий на границе окалина–подложка, формирующихся в результате диффузии элементов из металла в оксидную пленку. Введение иттрия в никелевые (кобальтовые) сплавы приводит к значительному уменьшению микропористости оксидной пленки [15]. Установлено уменьшение дефектности пленки Cr_2O_3 благодаря внедрению в нее иттрия [16]. Этот эффект уменьшает диффузионный поток ионов кислорода вследствие большого атомного радиуса, выделяясь преимущественно на вакансиях, дислокациях, субграницах и границах зерен. В результате этого затормаживаются диффузионные процессы и соответственно вырастает жаростойкость защитной пленки.

Благодаря большей химической активности иттрия к кислороду, чем металла основы, в том чис-

Т а б л и ц а 4. Химический состав металла шва, наплавленного с применением присадочной проволоки PWA 95 после 400 т/ц (рис. 8, з), мас. %

Спектр	C*	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Hf	Ta	W
Spectrum 1	2,52	3,83	-	20,36	43,55	18,09	0,73	0,46	10,46
Spectrum 2	6,36	13,84	0,39	9,89	33,76	29,96	-	2,07	3,73
Spectrum 3	11,54	0,6	2,51	4,89	10,1	4,3	22,56	40,9	2,59
Spectrum 4	8,98	0,64	2,72	4,03	8,39	3,24	26,8	42,92	2,27
Spectrum 5	9,65	0,46	2,86	3,92	8,69	3,34	22,57	46,67	1,85
Spectrum 6	5,05	14,13	0,48	9,86	34,77	29,69	-	1,56	4,45



ле хрома и алюминия, иттрий связывает поступающий кислород, высвобождая относительно большое количество резервного хрома в поверхностных слоях, и таким образом, обеспечивая окислительную стойкость металла наплавки.

В результате легирования иттрием возникает зона, содержащая высокодисперсные оксидные частицы Y_2O_3 в приповерхностном слое окислы. Наличие иттрия подавляет на сплаве или шве образование оксидов NiO и $NiWO_4$, не обладающих защитными свойствами, благодаря стабилизации Cr_2O_3 , Al_2O_3 и шпинели $Ni(Cr, Al)O_4$. В результате внедрения в них иттрия и растворения оксида Y_2O_3 образуются оксиды $(Cr, Y)_2O_3$ и $Ni(Cr, Al, Y)O_4$. Подтверждением внедрения иттрия в оксиды являются необычно большие значения параметров их решеток: у $(Cr, Y)_2O_3$ $a = 5,42...5,43$ нм, а у $Ni(Cr, Al)O_4$ $a = 8,35$ нм.

Защитная способность оксидов также обусловлена меньшим количеством дефектов в их кристаллической решетке, большей силой связи ионов, меньшим коэффициентом самодиффузии в ней и в образовании поверхностной оксидной защитной пленки с более плотной структурой, чем у оксидов NiO и $NiWO_4$.

Иттрий используют для улучшения жаростойкости сплавов различного типа и покрытий, на которых в процессе окисления образуется защитная пленка Al_2O_3 . Он способен улучшать жаростойкость сплавов. Если в сплаве достаточно хрома, то при окислении и образовании пленки Cr_2O_3 , иттрий улучшает ее жаростойкость не только при статическом, но и при циклическом окислении (особенно для кобальтовых сплавов) [9, 11].

При циклическом окислении сплава с иттрием (как в нашем случае) защитная пленка в основном сохраняет свою целостность и имеет хорошую адгезию с защищаемой подложкой. При высоком сродстве к кислороду иттрий активно диффундирует на межфазную границу (с окислительной средой) и образует оксиды [17]. Эти иттрийсодержащие частицы локализуются вблизи защитной пленки Al_2O_3 , т. е. в зоне с высокой активностью кислорода и алюминия (хрома) и легко обогащаются алюминием, что приводит к образованию иттриевых гранатов $YAlO_3$ или YAl_5O_{12} . Именно данные соединения прорастают в защитную пленку Al_2O_3 и обеспечивают надежное зацепление пленки с подложкой [13].

Таким образом, высокая жаростойкость наплавляемого материала — сплава PWA 795 — определена оптимальным легированием кобальтовой основы и модифицированием ее активными компонентами (иттрием и гафнием) [18]. В данной композиции иттрий обеспечивает высокую адгезию оксидной пленки с материалом наплавки.

При достаточном резерве и малой скорости диффузии иттрия к поверхности в кобальтовом сплаве также обеспечивается высокая стабильность интерметаллида $Ni(Co)Y$ по сравнению со сплавами типа $Ni-Co-Cr-Al$, что определяет жаростойкость наплавляемого металла. Иттрий стабилизирует оксидные пленки оксида алюминия и оксида хрома на поверхности сплава, что обеспечивает повышенное сопротивление окислению и позволяет в некоторых случаях обходиться без применения защитных покрытий на турбинных лопатках.

Гафний положительно влияет на прочностные и пластические свойства наплавляемого сплава. Модифицирующая роль гафния проявлялась в том, что в процессе окисления дисперсные частицы HfO_2 «декорируют» внутренние границы пленки $\alpha-Al_2O_3$ (см. рис. 8, б, табл. 3). Это упрочнение границ положительно влияет на сопротивление ползучести оксидной пленки [18].

Вопрос комплексного ремонта включает не только восстановление наплавкой верхнего торца пера лопатки, но и последующие операции механической (абразивной) обработки изделия, формирование верхнего торца пера (усика) лопатки, финишную двухстадийную термообработку изделия, включая и нанесение защитного покрытия. Актуальной в данных условиях является задача защиты рабочей поверхности монокристаллических лопаток, работающих при температуре $1100...1200$ °C и изготовленных из ренийсодержащих монокристаллических сплавов с предельным содержанием легирующих элементов. Легирование жаропрочных никелевых сплавов тугоплавкими металлами и уменьшение количества элементов, обеспечивающих удовлетворительную жаростойкость поверхности изделий горячего тракта ГТУ, а также исключение из состава углерода, требует применения защитных покрытий, предохраняющих от высокотемпературного окисления.

При выборе композиций покрытий необходимо учитывать химию базового сплава, жаростойкость покрытия, которая определяется не только интегральным содержанием алюминия, хрома, кобальта и др., временем потери его работоспособности по механизму: $\gamma + \beta(NiAl) \rightarrow \gamma + \beta + \gamma'(Ni_3Al) \rightarrow \gamma + \gamma'$, но и способностью к восстановлению пленки шпинели $\alpha-Al_2O_3 + \alpha-Cr_2O_3$ или $Ni(Cr, Al)_2O_4$, комплексом физических, химических и механических свойств.

Параллельно с наплавкой на монокристаллический сплав CMSX-4 проводили работы по наплавке материала PWA 795 на сплав равноосной кристаллизации ЗМИ-3У с последующим осаждением жаростойкого покрытия системы $Co-Ni-Cr-Al-Y$. Результаты исследований показали хорошее сочетание материала подложки и ремонтной наплавки

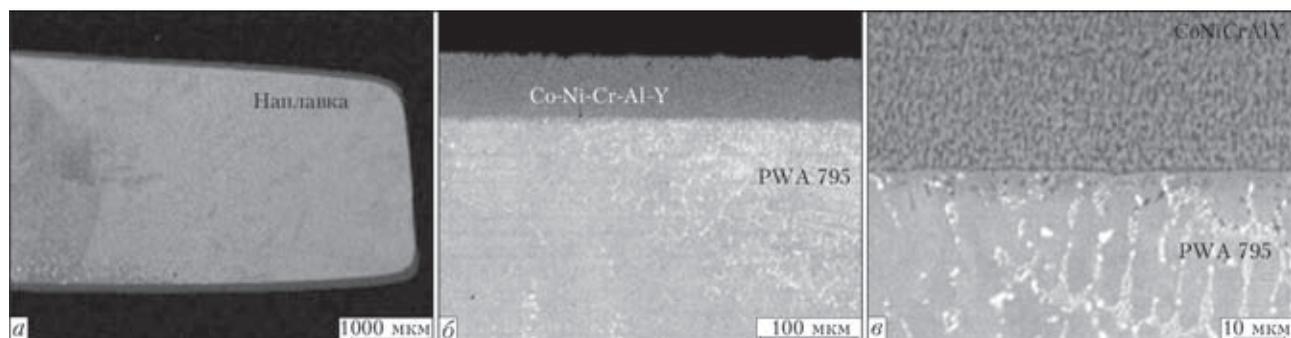


Рис. 10. Микроструктура торца рабочей лопатки ГТК-10-4, восстановленного методом наплавки ТИГ с осажденным защитным покрытием

с защитным слоем покрытия. Межфазные границы были плотными, бездефектными, без явно выраженных развитых диффузионных зон (рис. 10).

Для подтверждения выше установленных положительных моментов применения наплавки PWA 795 на монокристалльный сплав CMSX-4 целесообразно провести комплексный ремонт рабочей лопатки с последующим электронно-лучевым осаждением термобарьерного покрытия NiCoCrAlY/ZrO₂-Y₂O₃.

Выводы

1. Для сравнительной оценки жаростойкости присадочных материалов, наплавляемых на монокристалльный сплав CMSX-4, были проведены термоциклические испытания (при $t_{\max} = 1150$ °С, время одного цикла – 1 ч) образцов с наплавленными швами и образца базового сплава.

2. Сплав IN 625 является хорошим материалом для ремонта изделий наплавкой из жаропрочных сплавов при рабочей температуре деталей до 950 °С. При более высокой температуре и жестких термоциклических режимах нагружения сформированные швы полностью прогорают. Следовательно, использование жаростойкого покрытия на лопатках, где имеется подобный ремонт, не обеспечивает удовлетворительную защиту от окисления при высоких температурах эксплуатации современных теплонапряженных ГТУ.

3. По кинетике окисления наиболее жаростойким оказался присадочный материал PWA 795, который обеспечил минимальную скорость окисления наплавленного шва. Толщина фронтальной оксидной пленки на поверхности шва не превышала 10 мкм при локальной глубине окисления не более 30 мкм. Формирующаяся на шве PWA 795 оксидная пленка имеет двухслойное строение и обеспечивает хорошую защиту наплавляемого металла от высокотемпературного окисления. Отмечается хорошая адгезия пленки с металлом шва благодаря легирующему комплексу сплава и содержанию в нем иттрия.

4. Тантал и гафний связывают углерод (0,35 мас. %) в карбидные фазы MeC и улучшают их морфологию, соответственно совершенствуя механизм карбидного упрочнения. Тантал, присутствующий в сплаве в количестве 2,7 мас. %, влияет на термическую стабильность материала наплавки, а гафний улучшает пластичность металла шва, благодаря диспергированию карбидных частиц по границам зерен и их сфероидизации.

5. Наличие алюминия и никеля в материале кобальтовой присадки способствует образованию в шве β -(Ni,Co)Al-фазы, обеспечивающей жаростойкость материала. Данная фаза сохраняется в большей части шва и после 400 т/ц испытаний.

6. Присадочные материалы на кобальтовой основе обеспечивают удовлетворительную жаростойкость при высокой (1150 °С) температуре испытаний. Швы, сформированные с применением кобальтовых присадочных материалов, не подвержены возникновению трещин вследствие дисперсионного твердения (подобно никелевым) даже при наличии зерен случайной ориентации, возникающих в процессе кристаллизации. Выбор присадки на основе кобальта оправдан также тем, что основная упрочняющая фаза в них — карбиды — более стабильны, чем γ' -фаза (в никелевых сплавах) и растворяются в меньшей степени при температуре 1150 °С.

1. Shukin S., Annerfeldt M., Bjorkman M. Siemens SGT-800 industrial gas turbine enhanced to 47 MW. Design modifications and operating experience // Proc. of ASME turbo expo 2008: Power for land, sea and air GT2008, June 9–13, 2008, Germany. – P. 1–6.
2. Wilson B. C., Hickman J. A., Fuchs G. E. The effect of solution heat treatment on a single-crystal Ni-based superalloy // JOM. – 2003. – № 3. – P. 35–40.
3. Wortman D. J., Duderstadt E. C., Nelson W. A. Bond coat development for thermal barrier coating // Trans. ASME. J. Eng. Gas Turbines Power. – 1990. – 12, № 10. – P. 527–530.
4. Восстановление монокристалльных рабочих лопаток с применением аргонодуговой наплавки и нанесения теплозащитного покрытия. Ч. I / А. Ф. Белявин, Д. А. Федотов, В. В. Куренкова и др. // Совр. электротехнология. – 2013. – № 1. – С. 49–57.
5. Anderson T. D., DuPont J. N. Stray grain formation and solidification cracking susceptibility of single crystal Ni-base superalloy CMSX-4 // Met. and materials Trans A. – 2010. – 41, № 1. – P. 181–195.



6. *Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов* / Р. Е. Шалин, И. Л. Светлов, Е. Б. Качанов и др. – М.: Машиностроение, 1997. – 336 с.
7. *Temperature dependence of lattice parameter, misfit and thermal expansion coefficient of matrix, γ' -phase and superalloy* / D. Sieborge, H. Brehm, F. Wunderlich et al. // *Z. Metallkd.* – 2001. – **92**. – P. 58–61.
8. *Caron P., Lavigne O.* Recent studies at ONERA on superalloys for single crystal turbine blades // *J. AerospaceLab.* – 2011. – Issue 3, № 11. – P. 1–14.
9. *Каблов Е. Н.* Литые лопатки газотурбинных двигателей. – М.: МИСиС, 2001. – 632 с.
10. *Тихомирова Е. А., Азизов Т. Н., Сидохин Е. Ф.* О термической усталости жаропрочных сплавов // *Авиац. материалы и технологии.* – 2012. – № 3. – С. 3–5.
11. *Коломыцев П. Т.* Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
12. *Jackson R. D.* The effect of bond coat oxidation on the microstructure and endurance of two thermal barrier coating systems: *Dis.*, 2009. – 193 p.
13. *Toscano J.* Influence of composition and processing on the oxidation behavior of MCrAlY-coatings for TBC applications // *Energy & Environment Band.* – 2008. – **28**. – P. 187.
14. *Никитин В. Н.* Коррозия и защита лопаток газовых турбин. – Л.: Машиностроение, 1987. – 272 с.
15. *Tien I. K., Rand W. H.* The effect of active element addition in void formation during oxidation // *Ser. Metal.* – 1972. – № 1. – P. 55–57.
16. *Michels H. T.* The effect of dispersed reactive metal oxides on the oxidation resistance of nickel – 20 % chromium alloys // *Met. Trans.* – 1976. – № 3. – P. 379–388.
17. *Долговечность* конденсационных ТЭП на современном жаропрочном никелевом сплаве / В. С. Малашенко, А. Н. Шелковой, В. В. Грабин и др. // *Пробл. СЭМ.* – 2000. – № 1. – С. 23–34.
18. *Liu J.* Mechanism of lifetime improvement in thermal barrier coatings with Hf/ or Y modification of CMSX-4 superalloy substrates: *Dis.*, 2007. – 209 p.

Поступила в редакцию 25.10.2013

НОВАЯ КНИГА

Во втором квартале 2014 г. выйдет в свет книга

Л. М. Лобанов, В. И. Махненко, А. С. Миленин. Практические рекомендации Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины по ремонту сваркой магистральных трубопроводов без вывода из эксплуатации. — Киев: Международная ассоциация «Сварка», 2014. — 8 печ. л.

Издание посвящено вопросам оценки несущей способности магистральных газо- и нефтепроводов с обнаруженными характерными технологическими и эксплуатационными дефектами формы и несплошности материала, а также типичным методам ремонта сваркой без вывода из эксплуатации. В частности, обобщены основные аспекты актуальных отечественных и зарубежных нормативных документов, современные подходы механики разрушения и численного анализа напряженно-деформированного состояния сварных конструкций, новейшие разработки специалистов Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины. Сформулированы практические инженерные алгоритмы, позволяющие оценивать фактическую степень поврежденности участков магистральных трубопроводов на основе данных технической диагностики, планировать ремонт дефектных трубопроводных элементов без вывода их из эксплуатации с позиций эффективности и безопасности проведения работ, прогнозировать ресурс эксплуатации участков трубопровода после ремонта.

Для инженерного персонала организаций, эксплуатирующих магистральные трубопроводы, специалистов неразрушающего контроля и технической диагностики трубопроводных систем, научных работников, занимающихся вопросами прочности сварных конструкций и методами восстановления их несущей способности, и преподавательского состава высших учебных заведений соответствующего профиля.

Заказы на книгу направлять в редакцию журнала «Автоматическая сварка».