



УДК 621.791.92:526.001.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА МОНОКРИСТАЛЬНОЙ ЛОПАТКЕ ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТОРЦА ПЕРА НАПЛАВКОЙ TIG

А. Ф. Белявин, В. В. Куренкова, Д. А. Федотов

ООО «Патон Турбайн Технолоджис».
03028, г. Киев, ул. Ракетная, 26. E-mail: vkurenkova@patontt.com

Оценивали циклическую долговечность теплозащитного покрытия $ZrO_2-Y_2O_3$ на кобальтовом сплаве PWA 795, применяемом в качестве наплавляемого материала при восстановлении поврежденного торца пера рабочей лопатки наземной ГТД, изготовленной из монокристалльного сплава CMSX-4. Установлено, что после 300 термоциклов печных циклических испытаний теплозащитное покрытие, нанесенное на материал наплавки, имеет больший запас долговечности, чем покрытие на базовом сплаве. При длительном высокотемпературном воздействии происходит изменение химического состава связующего покрытия $NiCoCrAlY$ в сторону $CoNiCrAlY$, что вносит положительный эффект в повышение структурной стабильности системы, замедляя таким образом процесс высокотемпературного окисления и деградации теплозащитных покрытий, а скорость роста TGO снижается на 30 % по сравнению с базовым сплавом. Подтверждено положительное влияние микролегирования активным компонентом (гафнием) наплавляемого сплава на улучшение адгезионной прочности TGO и связующего слоя. Библиогр. 20, табл. 2, ил. 12.

Ключевые слова: монокристалльный сплав; наплавка; теплозащитное покрытие; TGO; зона обезлеги-рования; микролегирование; подавление волнистости; модифицирование; зернограничное упрочнение

Надежность и ресурс газотурбинных двигателей (ГТД) и газотурбинной установки (ГТУ) определяются работоспособностью таких максимально нагруженных конструктивных элементов, как вращающиеся рабочие лопатки первой ступени турбин. Сегодня максимальная рабочая температура газового потока на входе в турбину составляет 1400... 1600 °С. Рабочие лопатки противостоят не только механическим нагрузкам, но одновременно и высокотемпературному окислительному воздействию газовой атмосферы.

В настоящее время эффективность работы евро-турбинной установки (250 МВт) составляет 38 %, а ГТУ (375 МВт) — 40 % в работающем открытом цикле (или ГТУ (570 МВт) — 60 % в комбинированном цикле) [1, 2].

Последние 20 лет основное развитие турбостроения направлено на увеличение эффективности работы газотурбинных установок и достижение КПД свыше 50 % в результате повышения температуры газа на входе в турбину. Для этого требуется улучшение качества базовых материалов и развитие более сложного внутреннего и внешнего охлаждения теплонагруженных компонентов ГТД. Одной из основных задач является увеличение долговечности работы компонентов турбин путем создания новых материалов и систем защитных покрытий, а также разработки технологий восстановительного ремонта

рабочих лопаток после выработанного ресурса ГТД и ГТУ.

Рабочие лопатки ГТУ, изготовленные из никелевых суперсплавов, в процессе эксплуатации подвергаются высокотемпературному коррозионно-эрозионному и термоусталостному воздействию. Для ремонта дорогостоящих изделий применяют различные технологии по устранению эксплуатационных дефектов и восстановлению структуры базового сплава [2]. Нанесение теплозащитных покрытий (ТЗП) является финишным этапом процесса восстановления лопаток после их эксплуатации.

Применение ТЗП на рабочих лопатках является одним из путей улучшения эксплуатационной долговечности теплонагруженных изделий и более эффективной работы газотурбинных установок. В комбинации с внутренним пленочным охлаждением ТЗП обеспечивают не только снижение температуры подложки, но и изолируют изделия от воздействия газовой среды и, следовательно, позволяют повысить температуру газа на входе в турбину, снизить массу охлаждающего воздушного потока.

В ООО «Патон Турбайн Технолоджис» успешно апробирована технология восстановления способом наплавки TIG торца пера рабочей лопатки [3]. На последнем этапе восстановительного ремонта на лопатку из монокристалльного сплава способом электронно-лучевого осаждения (EB PVD) нанесли ТЗП с металлическим связующим подслоем.

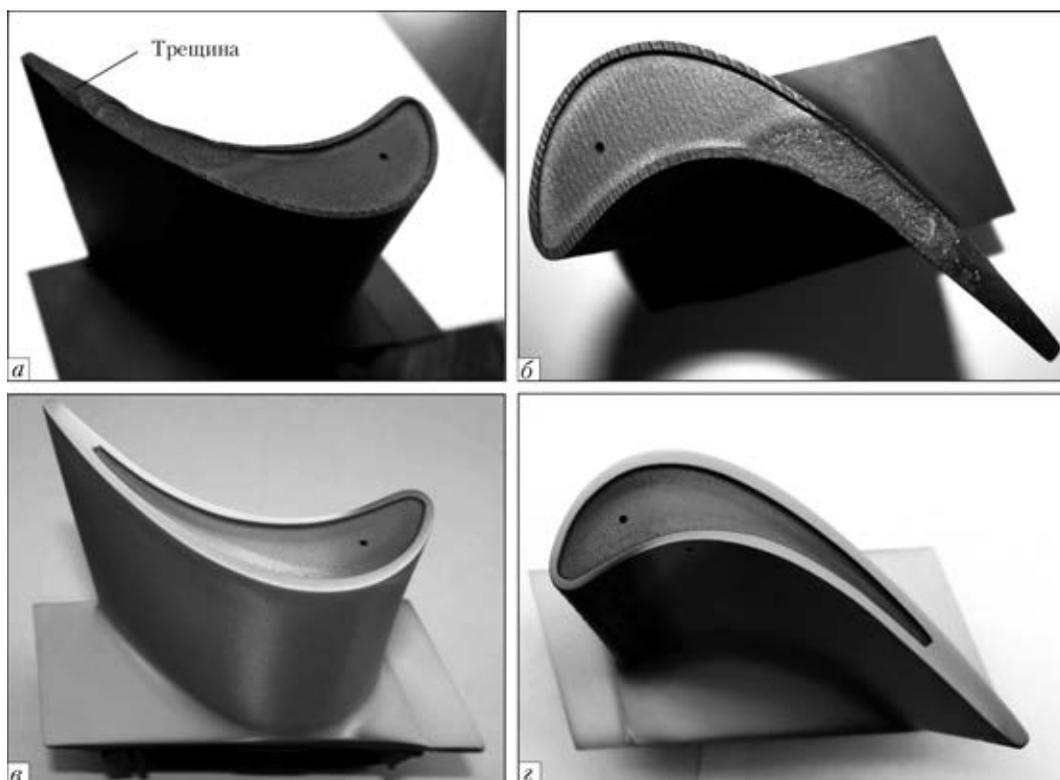


Рис. 1. Общий вид рабочей лопатки ТВД ГТД после эксплуатации (а, б) и комплексного восстановительного ремонта (в, з)

Окисление связующего слоя при высокой температуре является процессом, определяющим долговечность ТЗП современных газотурбинных установок. Долговечность ТЗП, полученных с использованием EB PVD с общепринятым подслоем MeCrAlY и сформированной защитной пленкой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, определяется составом металлического подслоя, критической толщиной термически выращенного оксидного слоя — TGO, скоростью зарождения и распространения трещины на межфазной границе, макроскопическими повреждениями (отслоением) керамического слоя и т. д. Существенное влияние оказывает также скорость роста оксидной пленки и ее адгезия со связующим слоем ТЗП при теплосменах.

Основная задача исследований заключалась в определении работоспособности восстановленной рабочей лопатки с ТЗП и сравнительной оценке ее термоциклической долговечности на базовом монокристаллическом сплаве, а также на материале, наплавленном на торец лопатки.

Материалы и методы исследований. Исследования проводили на рабочих лопатках первой ступени наземного ГТД после неустановленного срока эксплуатации. Детали изготовлены из монокристаллического сплава CMSX-4, мас. %: Ni-9Co-6,5Cr-6,0W-0,6Mo-6,5Ta-5,6Al-1,0Ti-3,0Re-0,1Hf. Одна из лопаток имела существенные повреждения торцевой части пера — уменьшение высоты пера вследствие износа «пояска», формирующего углубление торца, деградацию материала и трещину на торце пера (рис. 1, а). Данные дефекты были вызваны коррозионно-эрозионным воздействием газового потока и касанием торца пера лопатки о лабиринтное уплотнение турбины.

В процессе ремонта лопатки с использованием плоскошлифовального станка «HARIG 612» сняли поврежденный «поясок» торцевой части пера. Остатки покрытия удалили при помощи ручной шлифовки и воздушно-абразивной обработки с последующим проведением капиллярного контроля.

Восстановительную наплавку торца пера выполняли способом TIG с использованием присадочной проволоки PWA795F диаметром 0,7 мм и сварочного аппарата «HOBART 120». Многопроходный процесс осуществляли в импульсном режиме, а перемещение электрода — перпендикулярно основному направлению роста монокристаллической лопатки $\langle 001 \rangle$.

Формирование внешних поверхностей торца пера проводили на станке СШО-1 и плоскошлифовальном станке «HARIG 612». Внутреннюю поверхность формировали на электроэрозионном станке «HANSVEDT» с помощью электрода, повторяющего контуры углубления новой лопатки. Углубление торца лопатки после обработки составило 1,25 мм.

После капиллярного контроля (для выявления возможных дефектов наплавленных швов) на лопатку способом электронно-лучевого осаждения в вакууме наносили металлический связующий подслоем NiCoCrAlY. После дробеструйной и термической обработки на него осаждали керамическое покрытие $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (рис. 2, б).

На первом этапе исследовали восстановленный наплавкой торец пера с ТЗП. На микрошлифах продольного сечения выходной кромки изучали исходную структуру металла наплавленного шва на предмет сплошности и кристаллизационных дефектов, а также морфологию межфазных границ. Анализировали структуру и адгезию связующего слоя на ремонтном участке, а также состояние керамического покрытия. Параллельно изучали структуру ТЗП,



сформированного на базовом материале лопатки, т.е. на сплаве CMSX-4 другой рабочей лопатки ГТД того же типа. Керамическое покрытие наносили в одной садке на обе лопатки, металлический связующий подслои на обеих лопатках имел аналогичный химический состав.

Шлифы образцов, вырезанные из лопаток до и после испытаний, исследовали на сканирующем электронном микроскопе SamScan-4; химический состав оценивали с применением энергодисперсионного анализатора ENERGY 200 (с программным обеспечением INCA). Микротвердость основного материала, связующего слоя, материала наплавки и межфазных границ измеряли на приборе «Micro-Duromat 4000E» при нагрузке 0,1...0,2 Н.

Восстановленные лопатки с ТЗП испытывали на воздухе в установке CM FURNACES Bloomfield-1710BL (с) по часовому циклу. Применяли нагрев до 1100 °С (5 мин) + выдержка при максимальной температуре (45 мин) + охлаждение до 50 °С (10 мин). При этом скорость нагрева/охлаждения составляла более 100 °С/мин. Температура испытаний соответствовала условиям работы лопаток в реальном двигателе.

Ввиду того, что рабочие лопатки имели относительно большой размер и обеспечить равномерный нагрев изделия в малой лабораторной установке было сложно, их распускали на сегменты. Испытывали три сегмента пера лопаток — торец (20 % торца пера по высоте), центральную (50 %), и корневую часть пера (80 %), а также сегмент, вырезанный из платформы. Образцы имели высоту 20 мм с сохранением полного профиля пера исходной лопатки.

Долговечность лопаток оценивали визуально по состоянию ТЗП на образцах в процессе проведения термоциклических испытаний. Основным критерием служило надежное сцепление ТЗП со связующим покрытием, т.е. отсутствие сколов керамического слоя. Образцы снимали с испытаний после

обнаружения на них скалывания керамического слоя (примерно 20 % общей площади образцов). Лопатки испытывали в течение 300 термоциклов (режим испытаний рабочих лопаток наземных турбин (47 МВт) от производителя).

В процессе испытаний изучали кинетику окисления связующего слоя и адгезию керамического покрытия при различных материалах подложки: базовом сплаве и материале ремонтной наплавленной зоны. Оценивали интенсивность деградации ТЗП и диффузионные процессы, протекающие на межфазных границах.

Экспериментальные результаты. На рис. 1, а, б показано состояние торца рабочей лопатки после эксплуатации и полного цикла восстановления. В процессе комплексного ремонта не только отреставрировали поврежденный торец лопатки, но и нанесли ТЗП для увеличения долговечности теплонагруженного изделия. Нанесение ТЗП с жаростойким связующим подслоем NiCoCrAlY является финишным этапом ремонта рабочих лопаток.

На этапе разработки восстановительного ремонта рабочих монокристаллических лопаток наземной турбины (45 МВт) выбрали и апробировали присадочный материал (сплав PWA 795) — для аргодуговой импульсной наплавки торца пера. Данный материал обеспечил высокую жаростойкость швам, наплавленным способом TIG на монокристаллическом сплаве при высокотемпературных термоциклических испытаниях [3]. Его химический состав соответствует следующей композиции, мас. %: Co-20Cr-15Ni-4,4Al-0,2Ti-9W-3Ta-1,1Hf-(0,045...0,1)Y-0,35C. Применение присадочного материала на кобальтовой основе способствовало обеспечению минимальной скорости окисления наплавленных швов вследствие формирования прочной защитной оксидной пленки с высоким уровнем адгезионных характеристик.

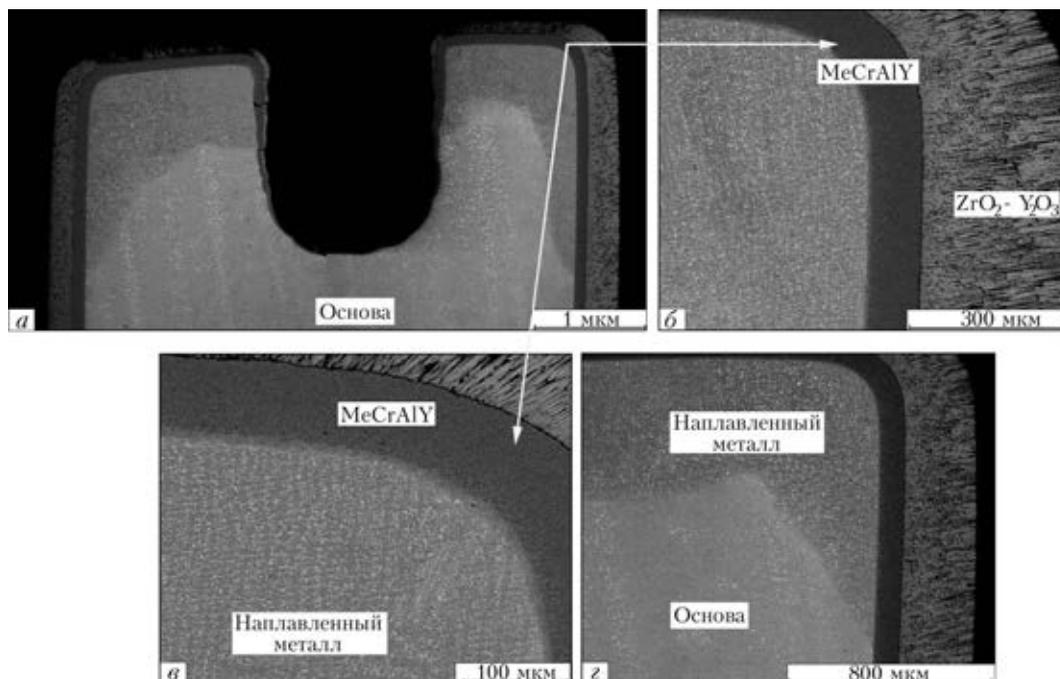


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения торца пера рабочей лопатки, сформированного способом наплавки TIG с жаростойким и теплозащитным покрытием: а — общий вид; б-г — фрагменты восстановленного торца пера

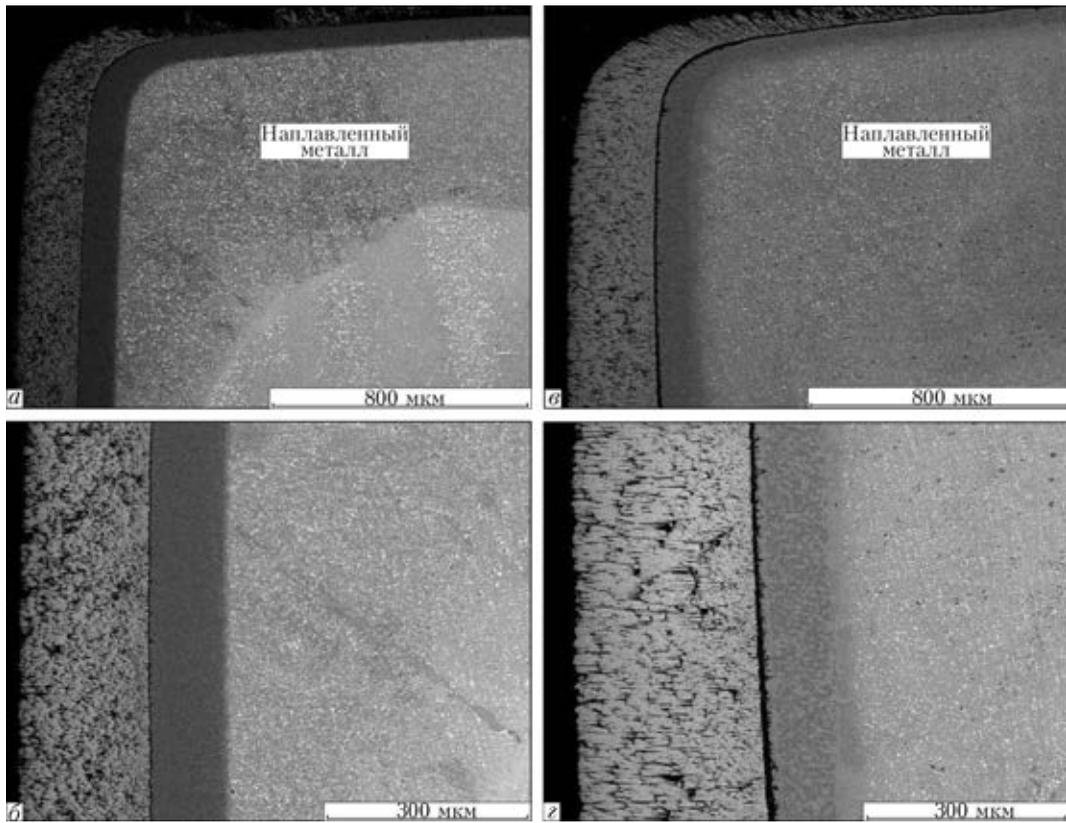


Рис. 3. Микроструктура ТЗП на торце рабочей лопатки, восстановленной способом наплавки TIG до (а, б) и после 300 ч термоциклических испытаний (в, г)

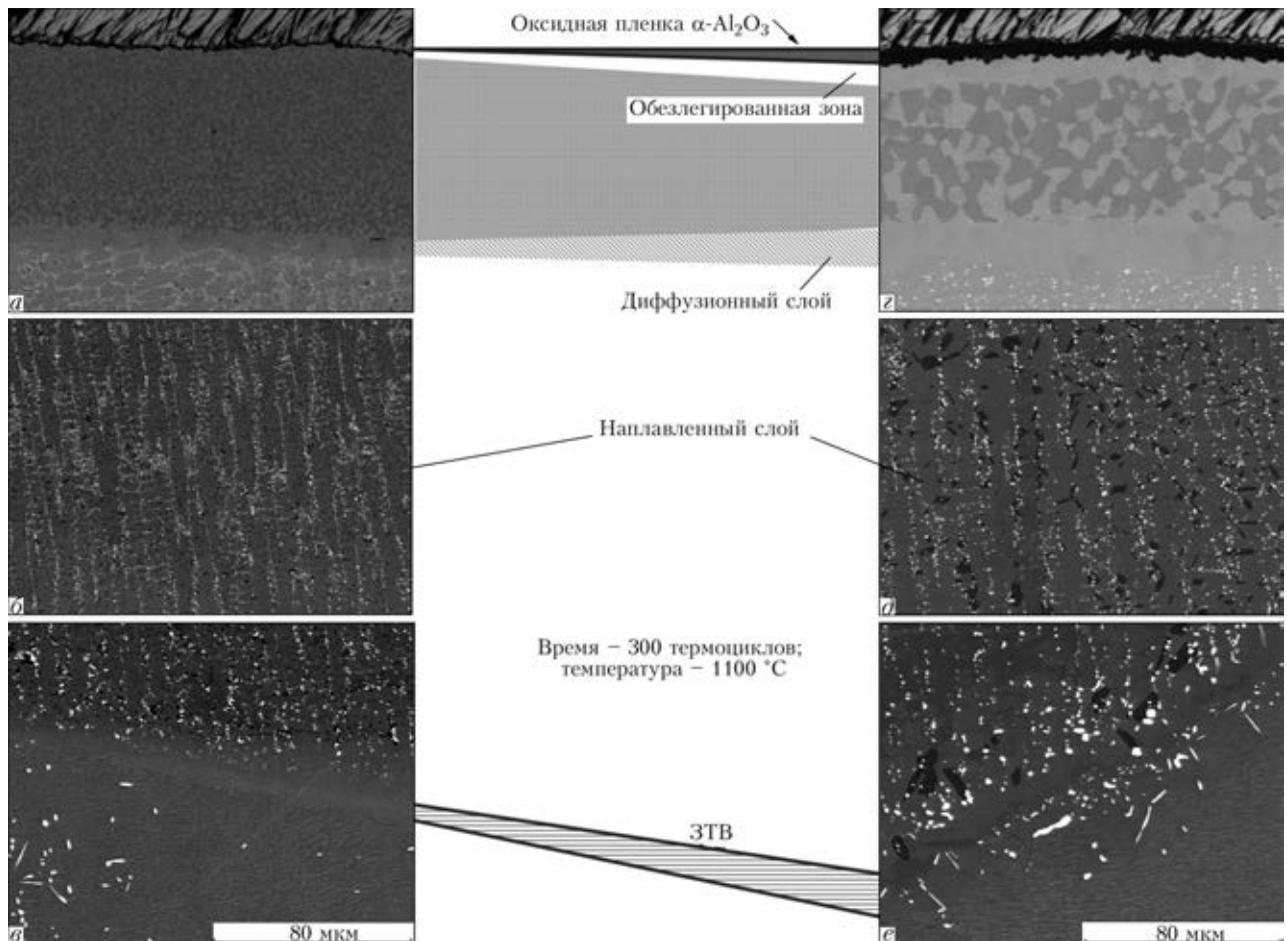


Рис. 4. Эволюция основных зон ТЗП (а-е) при термоциклических испытаниях



Исходную микроструктуру отреставрированного торца лопатки изучали в продольном сечении верхней части пера со стороны выходной кромки (рис. 2). Получен качественный наплавленный шов на сплаве CMSX-4 с минимальным развитием зоны термического влияния (отсутствие пор, непроваров или кристаллизационных трещин). Шов формировали на монокристалле при минимальных значениях скорости и вкладываемой мощности ведения процесса импульсной наплавки, благодаря чему получили плоский фронт кристаллизации, обеспечивающий создание условий направленной кристаллизации, позволяющих сохранить превалярующее направление роста монокристалла как минимум до половины высоты шва.

В областях криволинейности фронта кристаллизации (правая и левая части продольного сечения, соответствующие корыту и спинке лопатки) отмечены единичные зерна случайной ориентации (ЗСО) — рис. 3, а, б. В никелевых сплавах наличие таких дефектов может вызвать развитие кристаллизационных трещин при охлаждении или последующей термообработке. Однако швы, сформированные с применением кобальтовых присадочных материалов (сплава PWA-795), не подвержены возникновению трещин, вызванных дисперсионным твердением (в отличие от в никелевых сплавах) даже при наличии ЗСО, возникающих в процессе кристаллизации. Это показало, что наличие данных несовершенств ростовой структуры не вызывает возникновения трещин в металле швов или ЗТВ при использовании кобальтовой присадки для сварки/наплавки никелевых монокристаллов [3].

Связующий слой и керамическое ТЗП на ремонтном наплавленном участке имеют хорошую адгезионную прочность и характерную для электронно-лучевого осаждения структуру (рис. 2, 3). В условиях печных термоциклических испытаний при максимальной температуре 1100 °С конфигурация и целостность исследованной наплавленной зоны сохранялись. После 300 термоциклов, судя по структуре восстановленного торца пера, деградацию основы и наплавленного слоя не обнаружено (рис. 3). В ходе термоциклирования первое скалывание керамического слоя (примерно 10 %) лопаток ТВД ГТД зафиксировано после 126 термоциклов на сегменте лопатки без наплавленного слоя, т.е. с ТЗП на базовом сплаве. Все остальные образцы как с наплавленным швом, так и без такового простояли 300 термоциклов, показав удовлетворительную адгезию керамического покрытия с металлическим подслоем.

ТЗП рассматривают как комплексную систему, состоящую из подложки — базового суперсплава, алюминийсодержащего связующего слоя между подложкой и ТЗП, термически выращенного оксидного слоя (ТГО), а также собственно внешнего керамического покрытия [4–7]. Все составляющие находятся в тесной взаимосвязи между собой и при эксплуатации или термоциклических испытаниях подвергаются структурным изменениям, которые влияют на функциональные характеристики и долговечность ТЗП (рис. 4).

Оксидная защитная пленка Al_2O_3 толщиной 0,7...1,1 мкм, сформировавшаяся в процессе электронно-лучевого осаждения керамического слоя $ZrO_2-Y_2O_3$ на межфазной границе связующий

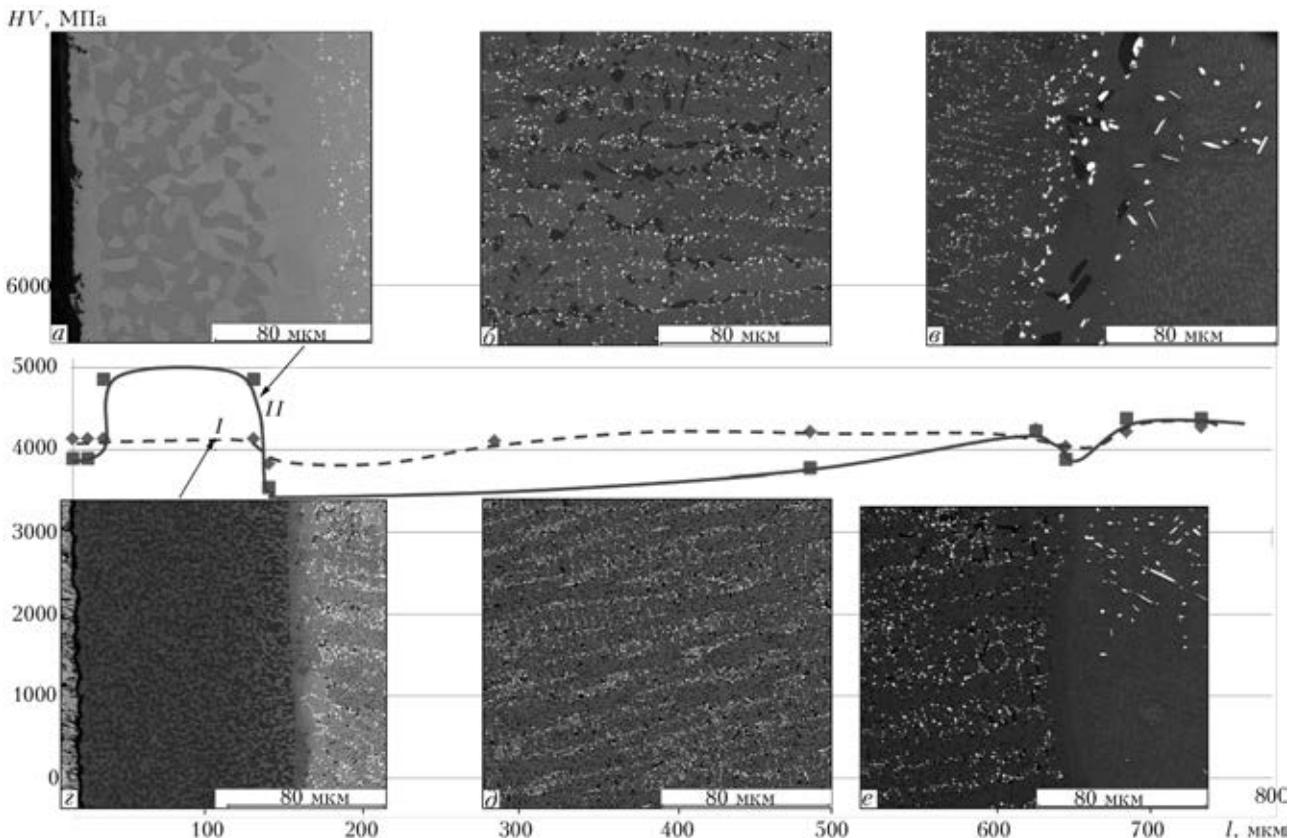


Рис. 5. Микротвердость основных зон ТЗП на наплавленном металле после 300 ч термоциклических испытаний (а–в, II) и до них (г–е, I)



слой/керамика, обеспечивает надежное сцепление металлического и керамического слоев, а также является протектором для ограничения процессов внутренней диффузии и окисления компонентов на поверхности связующего слоя (рис. 4, з). TGO представляет собой стабильный оксид алюминия α - Al_2O_3 , коэффициент диффузии кислорода через который является довольно низким.

В процессе высокотемпературного окисления на воздухе алюминий из связующего слоя расходуется на поддержание гомогенности защитной пленки, вследствие чего происходит как увеличение ее толщины, так и образование под пленкой зоны обезлегирования алюминием — однофазного γ -твердого раствора (рис. 4, з).

Связующий жаростойкий подслой является значимым компонентом системы ТЗП. Его химический состав, толщина, микроструктура и шероховатость поверхности влияют на долговечность ТЗП, гомогенность и целостность защитной оксидной пленки в процессе окисления. Применяемое в серийном производстве связующее покрытие NiCoCrAlY обеспечивает эффективную защиту жаропрочных

сплавов в условиях изотермического и циклического окисления, отличается высоким значением сопротивления термической усталости. В исходном состоянии связующий слой имеет равноосную двухфазную структуру, состоящую из матричного γ -твердого раствора и жаростойкой β -NiAl-фазы (рис. 4, а). При высокотемпературных испытаниях диффузионные процессы в связующем слое и на границах в течение 300 термоциклов приводят как к огрублению β -фазы, так и частичному ее растворению. Именно β -NiAl-фаза является основным источником алюминия для образования и поддержания защитной функции оксидной пленки Al_2O_3 на межфазной границе металл/керамика, ее доля влияет на долговечность покрытия при эксплуатации (рис. 4, а, в).

Наплавленный слой имеет дендритную направленную гетерофазную структуру и состоит из матричного твердого раствора на основе кобальта, сетки карбидных фаз типа MeC (на основе тантала, гафния) и дисперсной жаростойкой β -NiAl-фазы (рис. 4, б). Облагораживание структуры металла наплавки в ходе высокотемпературных испытаний отражается в снижении значений микротвердости (от 4200 до 3500 МПа) вследствие растворения карбидных фаз MeC штриховой морфологии и выделения их в виде дискретных равноосных частиц размером 0,5...1,5 мкм (рис. 5), β -фаза коагулирует и сохраняется в количестве, обеспечивающем жаростойкость ремонтной зоны после 300 термоциклов (рис. 4, д.)

Как показано в работе [3], при импульсной наплавке способом TIG глубина зоны термического влияния (ЗТВ) в монокристалльном сплаве составляла не более 30...50 мкм. Структурно это выражалось в частичном растворении упрочняющей γ' -фазы в материале основы на глубину 15...20 мкм без какого-либо выделения вторичных фаз, что вызывало незначительное снижение микротвердости металла приграничной зоны основы. Под воздействием высокой температуры и активизации диффузионных процессов в ходе испытаний на линии сплавления основа/наплавка, особенно в местах выхода на поверхность междендритных областей первого порядка монокристалла, происходило локальное выделение из твердого раствора дисперсных карбидных фаз на глубину около 20 мкм (рис. 4, е).

Увеличение концентрации легирующих элементов в жаростойком покрытии и сохранение после испытаний почти 80 об. % укрупненной жаростойкой β -фазы вызвало повышение микротвердости покрытия от 4100 до 4850 МПа (рис. 5). Это является позитивным для материала торца в случае, когда при эксплуатации происходит механическое воздействие на перо рабочей лопатки, его истирание.

В результате испытаний лопатки с ТЗП, нанесенным на базовый сплав CMSX-4, установлено, что объем жаростойкой интерметаллидной фазы за 300 термоциклов уменьшился вдвое, кроме того, ее часть при расходе алюминия на создание и развитие оксидной пленки трансформировалась в γ' -фазу. Ширина зоны обезлегирования под пленкой Al_2O_3 составила 22...25 мкм. Это отразилось в умень-

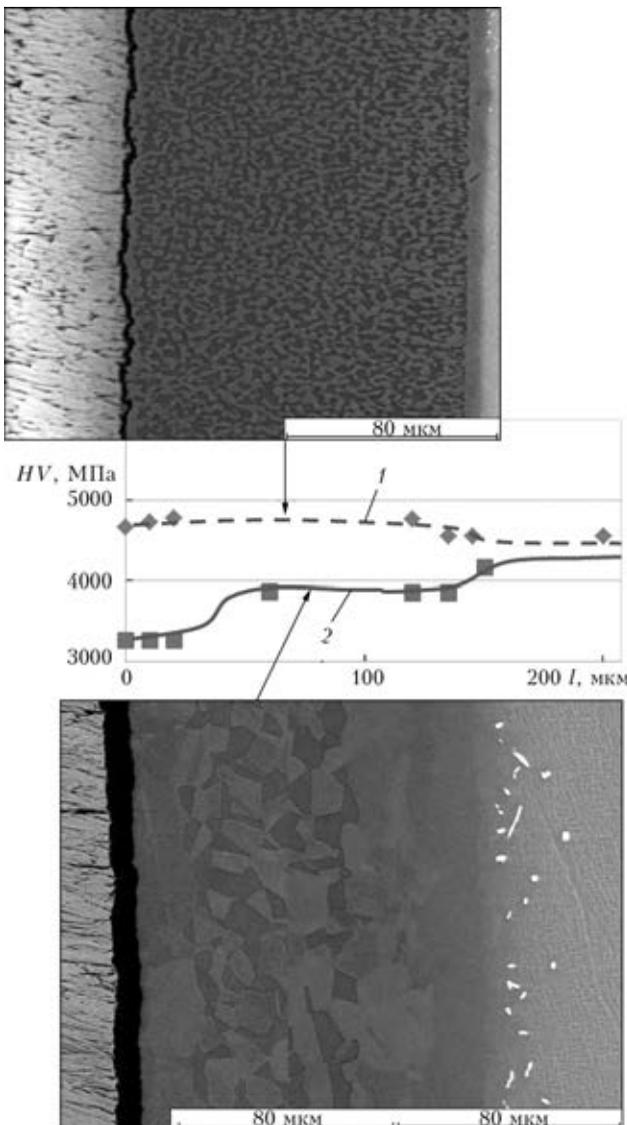


Рис. 6. Микротвердость основных зон ТЗП на основном металле (сплаве CMSX-4) до и после 300 ч термоциклов

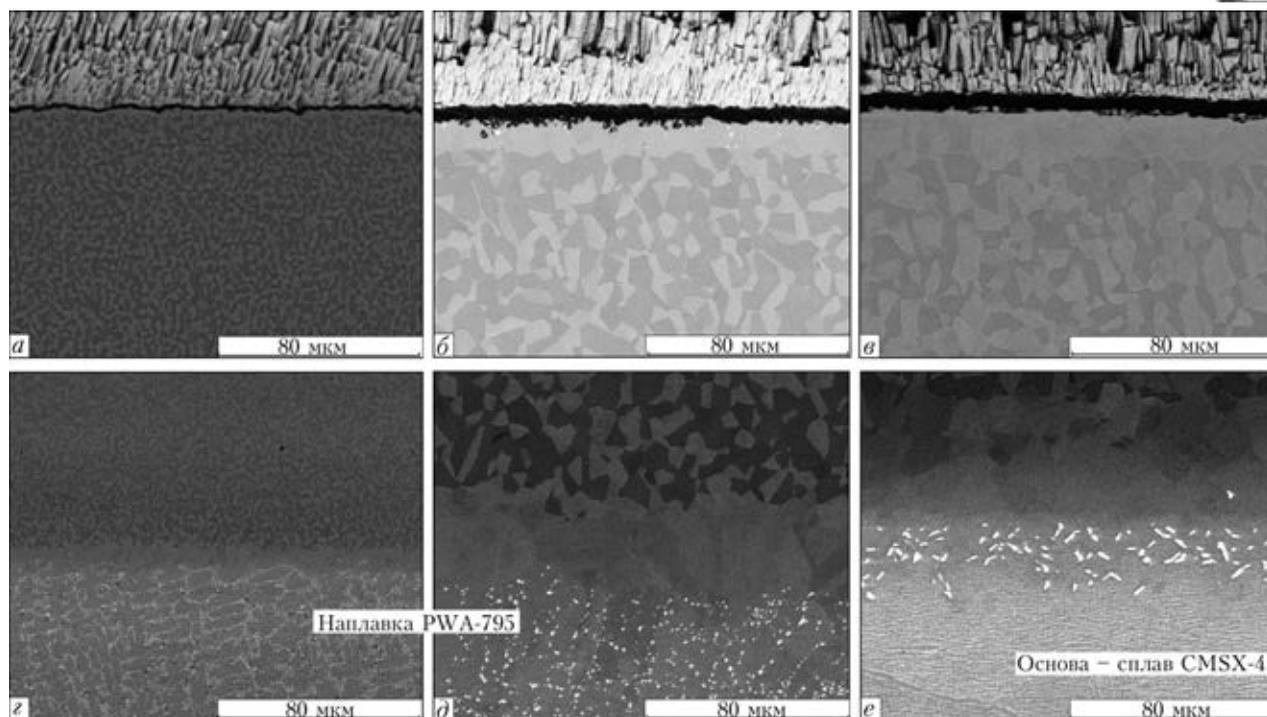


Рис. 7. Состояние межфазных границ связующий слой/керамика (а-в) и основа/связующий слой (г-е) до (а, г) и после (б, в, д, е) испытаний

шении микротвердости данной зоны до 3200...3500 МПа, по сравнению с 4100 МПа в начале испытаний (рис. 6).

Показана эволюция межфазных границ системы ТЗП до (рис. 7, а, г) и после (рис. 7, б, в, д, е) термоциклических испытаний. Отмечано различие в состоянии межфазной границы (ТГО) после высокотемпературного окисления связующего слоя: образование развитой (прорастающей) оксидной пленки с хорошей адгезией толщиной 3,0...4,5 мкм при ТЗП на материале наплавки (рис. 7, б, 8, д) и гомогенной пленки толщиной 6...7 мкм с удовлетворительной адгезией, когда основой выступает сплав CMSX-4 (рис. 7, в). Интенсивность процессов, протекающих на внутренней границе сплав/связующий слой косвенно связана с интенсивностью диффузионного взаимодействия на границе с керамикой. Так, на границе металлического подслоя с основой образуется диффузионная зона, представляющая собой трехфазную область γ' -твердого раствора с выделениями γ -фазы и топологически плотноупакованные Р-фазы на основе трения и вольфрама [8] (рис. 7, е). Межфазная граница покрытия с материалом наплавки развита незначительно и представляет собой твердый раствор без каких-либо включений (рис. 7, д).

Анализ состояния ТЗП $ZrO_2-Y_2O_3$ на различных подложках, т.е. на сплавах монокристалльном CMSX-4 и наплавленном PWA795, показал, что процессы окисления на межфазной границе со связующим слоем более интенсивно протекают в первом случае. Об этом свидетельствуют прежде всего толщина ТГО примерно 6...7 мкм (рис. 8, е) и ширина обезлегированной зоны шириной 22...25 мкм. Малая объемная доля грубой β -фазы и наличие выделений γ' -фазы в γ -твердом растворе указывают на исчерпание защитных свойств жаростойкого связующего слоя и снижение его сопротивления против

термоциклического окисления после 300 термоциклов (рис. 8). Оксидная пленка ТГО после испытаний в течение 300 термоциклов имеет недостаточную адгезию с металлическим подслоем и в процессе изготовления микрошлифов скалывается вместе с керамическим теплозащитным слоем (рис. 8, б, г).

В области ремонтной зоны при нанесении ТЗП и связующего слоя на материал наплавки пленка $\alpha-Al_2O_3$ надежно защищает связующий слой даже после подрыва керамики при порезке образцов (рис. 8, а, в). Она достаточно прочно сцеплена с материалом подслоя в результате прорастания в него, ее толщина составила меньше 4 мкм.

В процессе термоциклических испытаний в связующих слоях ТЗП происходят структурные изменения, вызванные активными диффузионными процессами, различающимися на основном сплаве и материале наплавки (рис. 9, табл. 1). После 300 термоциклов количество кобальта в связующем слое, диффундирующего из кобальтовой наплавки, увеличивается от 23 до 36...40, а хрома — до 20 мас. %, что не зафиксировано на основном сплаве. Таким образом, состав нанесенного на лопатку покрытия $NiCoCrAlY$ трансформируется в $CoNiCrAlY$.

Долговечность ТЗП, полученных способом электронно-лучевого осаждения, при циклическом высокотемпературном окислении определяется преимущественно составом связующего слоя и содержанием кобальта [7]. Введение кобальта в покрытия $MeCrAlY$ стабилизирует γ - и β -фазы внутри большого температурного интервала, таким образом подавляя образование $\gamma'-Ni_3Al$ -фазы, которая формируется из γ -твердого раствора при температуре ниже 1000 °С в тройной системе. Данная трансформация ассоциируется с увеличением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) связующего слоя [9] и может приводить к развитию высоких термических напряжений в плен-

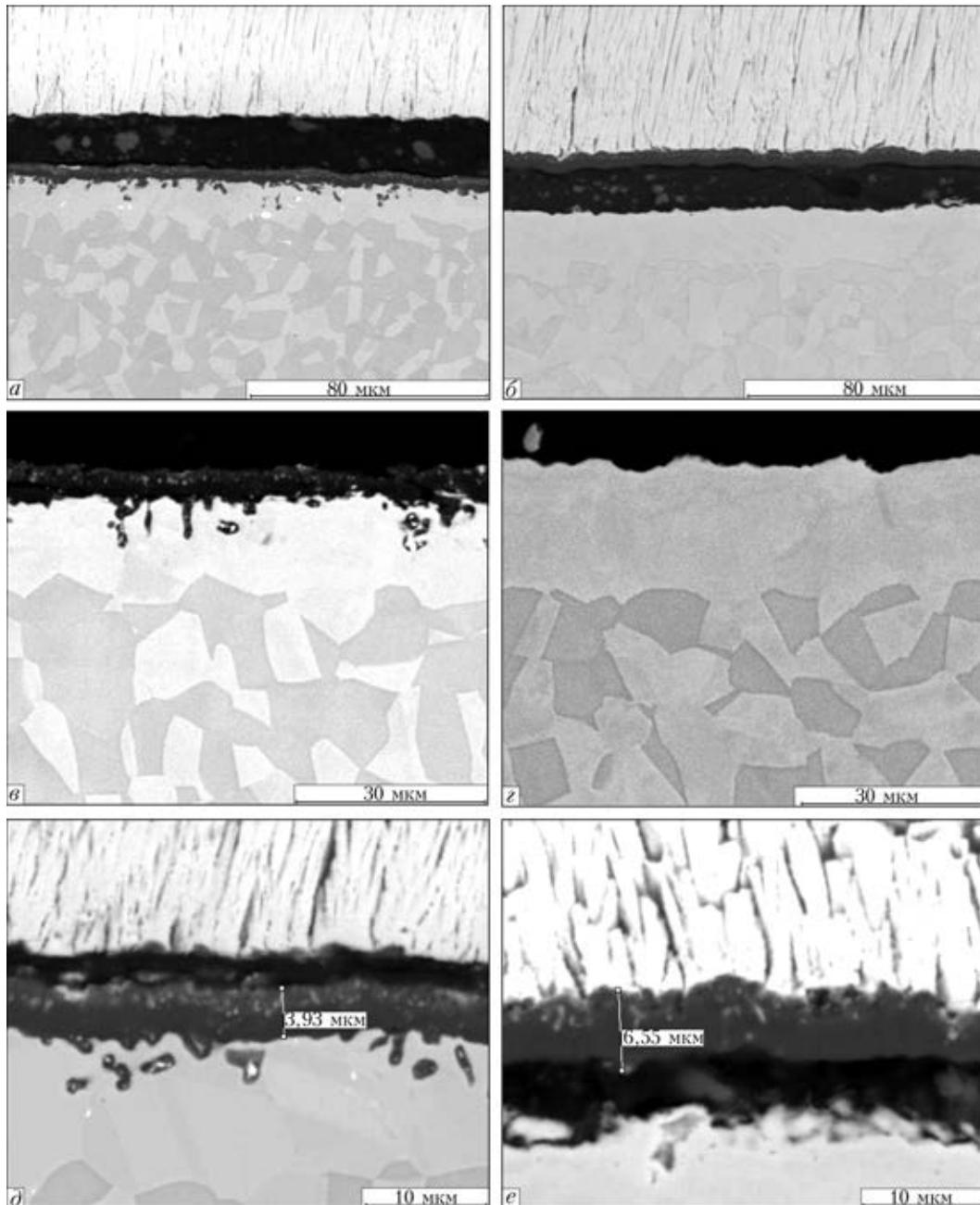


Рис. 8. Адгезия и структура TGO на металлическом подслое после 300 термоциклов испытаний на наплавленном материале (а, в, д) и материале основы (б, з, е)

ке при охлаждении. В покрытиях CoNiCrAlY достигается лучшая адгезия защитной пленки, чем в покрытиях NiCoCrAlY, что обусловлено фазовой стабильностью системы CoNiCrAlY в температурном интервале 800...1100 °С [10]. Повышение концентрации кобальта в покрытиях CoNiCrAlY способствует увеличению растворимости хрома в γ -Ni матрице, затрудняя формирование хрупкой γ -Cr-фазы, которая наряду с γ' -фазой снижает сопротивление ползучести покрытий и оказывает отрицательное воздействие на их механические свойства (преимущественно усталость).

В покрытиях CoNiCrAlY интерметаллидная итрийсодержащая фаза Ni(Co)Y имеет большую стабильность при температуре 1000 °С, чем фаза Ni(Y) в покрытиях на основе никеля [9]. В результате диффузия иттрия к поверхности в кобальтовых по-

крытиях во время высокотемпературной выдержки замедляется, что обеспечивает лучшую адгезию защитной пленки на CoNiCrAlY даже при более высоком содержании иттрия.

Долговечность покрытий CoNiCrAlY существенно выше, чем NiCoCrAlY. Это определяется их большей структурной стабильностью, следовательно, меньшим значением ТКЛР связующего слоя, а также снижением несоответствия ТКЛР системы ТЗП. В результате уровень напряжений, возникающих в оксидной пленке при охлаждении, снижается и увеличивается срок службы покрытий [7].

После испытаний в связующем слое обнаружались такие элементы, как тантал, вольфрам, гафрий, продифундировавшие из материала кобальтовой наплавки или сплава (табл. 1, рис. 9). Тантал улучшает предел текучести и сопротивление окисле-

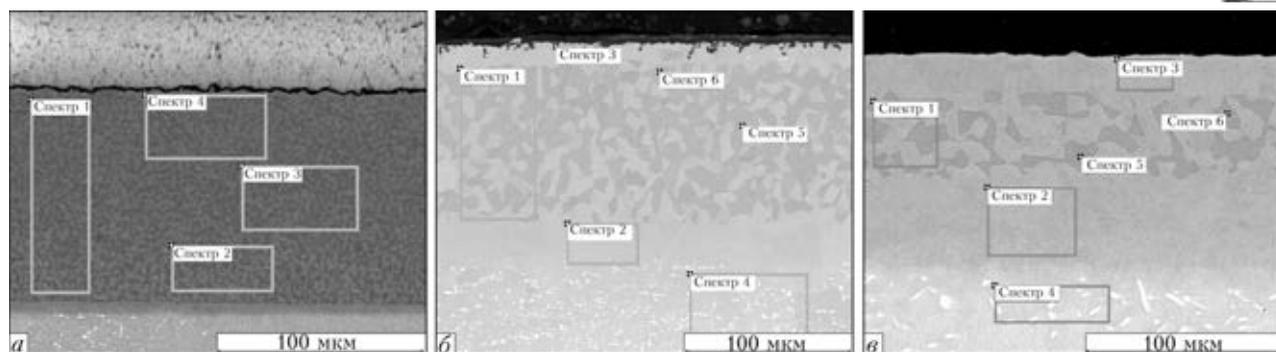


Рис. 9. Зоны ТЗП на сплавах CMSX-4 и PWA-795, в которых измерялся химический состав до и после термоциклических испытаний

Таблица 1. Химический состав зон ТЗП на сплавах CMSX-4 и PWA-795 до и после термоциклических испытаний									
№ спектра	Al	Cr	Co	Ni	Y	Ta	W	Re	Ti
Исходное состояние ТЗП на CMSX-4 (рис. 9, а)									
1	10,98	13,46	23,42	52,15	–	–	–	–	–
2	10,82	13,46	23,54	52,18	–	–	–	–	–
3	11,02	13,48	23,85	51,66	–	–	–	–	–
4	10,1	14,43	24,82	50,44	0,2	–	–	–	–
Состояние ТЗП после 300 термоциклов на PWA-795 (рис. 9, б)									
1	11,47	12,95	27,62	45,5	–	–	2,45	–	–
2	4,26	20,3	36,2	33,88	–	0,45	4,9	–	–
3	4,55	20,23	34,37	36,47	–	0,87	3,51	–	–
4	3,67	20,43	40,03	26,04	–	2,54	7,29	–	–
5	16,1	7,21	21,92	52,8	–	0,74	1,23	–	–
6	16,43	7,3	21,82	52,54	–	0,61	1,3	–	–
Состояние ТЗП после 300 термоциклов на CMSX-4 (рис. 9, в)									
1	10,0	10,88	19,01	57,55	–	1,12	1,44	–	–
2	6,18	14,06	21,85	53,31	–	1,2	3,05	–	0,33
3	6,37	14,39	22,6	54,55	–	–	2,09	–	–
4	6,39	5,56	11,99	56,52	–	6,02	8,24	4,62	0,65
5	16,41	5,41	13,66	64,13	–	–	–	–	0,39
6	16,85	5,45	12,95	64,75	–	–	–	–	–

нию покрытий $MgAlY$, а вольфрам повышает жаропрочность матричного γ -твердого раствора [11, 12].

Малые добавки таких активных элементов, как гафний, цирконий, иттрий, лантан, церий, значительно повышают сопротивление против высокотемпературного окисления. Основное полезное действие этих элементов состоит в улучшении адгезии оксидной пленки и снижении скорости ее роста [13]. Гафний (1,1 % в наплавке) является важным легирующим элементом, поскольку он повышает прочность, вязкость разрушения и жаростойкость материала. В работе [12] показано, что 0,15...0,7 % гафния достаточно для улучшения окислительной стойкости, сопротивления коррозии и улучшения долговечности ТЗП в целом. Гафний как активный элемент также подавляет рост метастабильной модификации Al_2O_3 [13].

Отличаясь наибольшим, как и иттрий, сродством к кислороду продифундировавший из наплавки гафний обнаруживается и в составе TGO, и в металле приповерхностной зоны связующего слоя (рис. 10, табл. 2). Можно отметить положительное влияние гафния в обеспечении адгезии и защитных

свойств пленки Al_2O_3 на связующем слое (рис. 7, б, 8, в, д).

После 300 ч термоциклических испытаний связующее покрытие можно рассматривать как систему, микролегированную гафнием и/или иттрием (из наплавки), по сравнению с обычным покрытием на основном сплаве CMSX-4. В первом случае развитая пленка TGO имеет хорошее сцепление с металлической подложкой и надежно защищает даже при скалывании поверхностного слоя керамики при порезке, во втором, — TGO имеет хорошую адгезию с ТЗП и отслаивается вместе с керамикой, оголяя таким образом металл (рис. 8, б, г, е).

Гафний концентрируется преимущественно на поверхности покрытия в виде оксидов (светлых фаз), образующихся в процессе окисления. Структуры TGO на модифицированном покрытии подтверждают тот факт, что активные элементы (иттрий, гафний, цирконий) образуют сегрегации в виде соединений под пленкой TGO, а избирательное окисление их на внешней поверхности связующего слоя приводит к формированию локальных прикреплений, обеспечивающих механическое сцепление защитной пленки (и керамики) с подслоем, тем

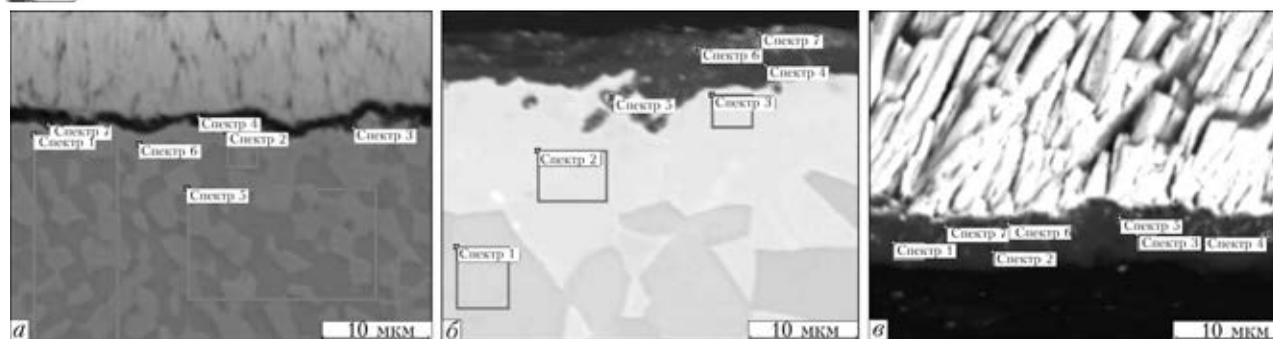


Рис. 10. TGO на сплавах CMSX-4 и PWA-795 до и после термоциклических испытаний

Таблица 2. Химический состав TGO и прилегающих областей ТЗП на сплавах CMSX-4 и PWA-795 до и после термоциклических испытаний

№ спектра	O	Al	Cr	Co	Ni	Y	Zr	Hf	W
Исходное состояние ТЗП на CMSX-4 (рис. 10, а)									
1	–	10,83	13,55	24,08	51,55	–	–	–	–
2	–	6,68	19,73	30,02	43,44	0,13	–	–	–
3	18,46	20,98	12,87	18,21	22,02	7,46	–	–	–
4	37,01	22,23	2,96	3,32	4,36	4,98	25,14	–	–
5	–	11,07	13,61	23,69	51,62	–	–	–	–
6	–	5,75	20,41	31,16	42,67	–	–	–	–
7	29,3	33,43	8,26	11,73	13,66	3,62	–	–	–
Состояние ТЗП после 300 термоциклов на PWA-795 (рис. 10, б)									
1	–	17,10	7,45	22,39	53,06	–	–	–	–
2	–	5,01	19,94	34,71	35,72	0,18	–	0,61	3,84
3	–	5,33	20,26	34,86	35,67	–	–	0,20	3,69
4	48,88	49,32	–	–	–	0,75	–	1,05	–
5	32,13	13,31	3,74	5,54	5,53	–	–	39,75	–
6	55,95	31,49	–	0,28	0,29	8,19	–	3,80	–
7	52,76	21,88	0,56	0,59	0,87	4,89	17,75	0,70	–
Состояние ТЗП после 300 термоциклов на CMSX-4 (рис. 10, в)									
1	50,45	47,95	–	–	–	1,60	–	–	–
2	49,26	50,07	–	–	0,47	0,21	–	–	–
3	50,27	49,58	–	–	–	0,15	–	–	–
4	48,27	37,62	–	–	0,39	13,72	–	–	–
5	49,14	47,17	–	–	–	3,69	–	–	–
6	49,27	33,81	0,56	0,95	1,51	4,61	9,28	–	–
7	48,60	36,5	0,46	–	0,44	7,72	6,29	–	–

самым улучшая ее адгезионную прочность [11, 14]. Формирование неравномерной границы раздела связующий слой/TGO может увеличивать сопротивление против распространения трещины при термоциклических испытаниях ТЗП.

Малые добавки иттрия (0,1...0,5 мас. %) как активного элемента, обычно присутствующего в покрытии $MeCrAlY$, улучшают адгезию TGO. Однако иттрий, вводимый в больших концентрациях, увеличивает скорость роста оксидной пленки за счет того, что частицы, образующиеся (внедряемые) в пленке, становятся короткими «тропами» для проникновения кислорода на границу с металлическим подслоем. Значительное содержание иттрия влияет на формирование различных выделений смешанных оксидов Y–Al по границам зерен оксидной пленки, таких как $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG – иттрий-алю-

миниевый гранат) и $YAlO_3$ (YAP – иттрий-алюминиевый перовскит).

С одной стороны, эти иттриевые алюминаты, располагаясь под пленкой TGO, оказывают отрицательное влияние на адгезию и целостность оксидного слоя при теплосменах из-за различия ТКЛР с Al_2O_3 . С другой стороны, положительное влияние Y–Al оксидных частиц заключается в обеспечении надежной адгезии пленки со связующим слоем. Поэтому оптимальная концентрация иттрия в покрытии является очень важным фактором для поддержания защитной функциональности оксидной пленки [7].

Морфология пленки на немодифицированном покрытии (на материале основы) отличается большей гомогенностью состава, преимущественно Al_2O_3 , толщиной 6...7 мкм и низкой адгезией со связующим слоем. В верхней части пленки обнаруживаются светлые иттрий-содержащие выделения,



которые, скорее всего, образовались в начальный момент окисления (рис. 8, *e*). Поскольку на поверхности связующего слоя после отслаивания TGO не обнаружено остатков иттриевых алюминатов (игл), то, вероятно, резерва иттрия было недостаточно в составе покрытия для сохранения удовлетворительной адгезии пленки при термоциклировании или связующий слой исчерпал свой ресурс по алюминию в процессе испытаний [12, 14, 15].

При микролегировании связующего слоя гафнием и иттрием из наплавки в ходе высокотемпературных циклических испытаний изменяется структура TGO — она переходит из общепринятой столбчатой в равноосную мелкозернистую, т.е. происходит модифицирование структуры пленки [9, 16].

Диффузионные процессы наиболее активно протекают по границам зерен, а значит, и интенсивнее в случае мелкого зерна. Согласно полученным данным, процесс очисления покрытия при наличии гафния происходит медленнее, следовательно, скорость роста пленки TGO снижается на 30...35%. Возникающее противоречие можно объяснить тем, что мелкие моноклинные частицы HfO_2 декорируют границы в тройных точках внутри пленки $\alpha-Al_2O_3$, т.е. увеличивают сопротивление ползучести TGO посредством упрочнения границ. Такие выделения частиц по границам зерен пленки предполагают торможение диффузии элементов вдоль этих границ (в том числе кислорода) ввиду большого атомного радиуса гафния. По этой причине скорость роста пленки будет значительно снижена. (Скорость диффузии кислорода сквозь пленку при наличии иттрийсодержащих частиц — значительно выше).

При термоциклических испытаниях долговечность ТЗП определяется последовательным зарождением, распространением и слиянием микротрещин на межфазной границе, накопление которых предшествует отслоению и полному скалыванию от подложки больших объемов керамического покрытия [4, 17]. Разрушение непосредственно связано с высоким (3...6 ГПа) уровнем остаточных сжимающих напряжений в TGO, возникающих первоначально из-за несоответствия коэффициентов термического расширения керамики и материала подложки. Эти напряжения появляются в процессе роста TGO в начальный период окисления и составляют менее 1 ГПа [4–7]. Поскольку TGO подвергается в ходе испытаний большому плоскостному сжатию, особенно при охлаждении, то тонкая оксидная пленка стремится к релаксации этих напряжений посредством растяжения и искривления поверхности при упругопластической деформации связующего слоя [4, 6]. Эти перемещения вызывают растягивающие напряжения, направленные по нормали к границе раздела (рис. 11). Напряжения релаксируются ползучестью или возникновением волнистости границы раздела.

Волнистость (морщинистость) TGO является важной микроструктурной особенностью, обусловленной печными термоциклическими испытаниями ТЗП. Для монокристалльного сплава CMSX-4 волнистость в основном возникает на границе TGO/связующий слой. В ходе циклического окисления и достижения TGO критической толщины в вершинах волнистой пленки образуются зародыши микро-

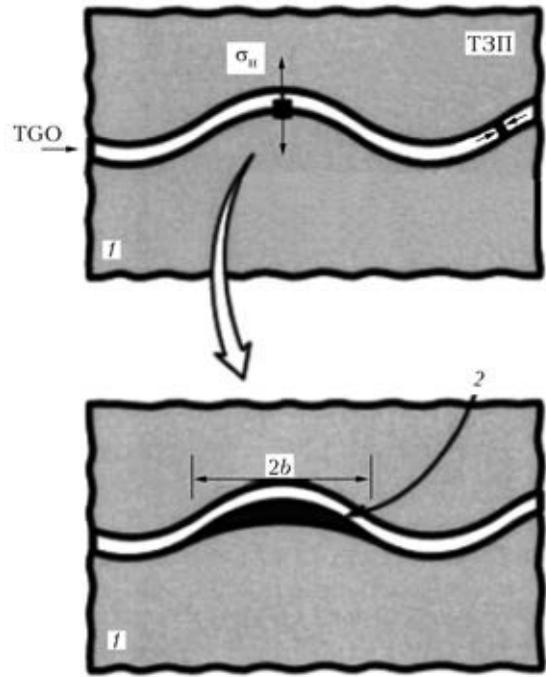


Рис. 11. Схема начала разрушения ТЗП при термоциклических испытаниях [3]: 1 — связующий слой; 2 — отслоение; 2b — ширина отслоившегося участка

трещин со стороны связующего слоя, которые, распространяясь и объединяясь, вызывают скалывание керамического слоя. Это происходило в случае нанесения ТЗП на основной сплав (рис. 8, *z*, 9).

Однако в случае нанесения ТЗП на наплавленный материал в процессе микролегирования связующего слоя гафнием (иттрием) волнистость TGO подавляется и отмечается существенное улучшение долговечности ТЗП (рис. 8, *a*, *e*, *д*). Эта особенность рассмотрена в работах [12, 14, 15, 18, 19]. В связующем слое с повышенным (за счет модифицирования активным элементом гафнием) пределом текучести могут уменьшаться или предотвращаться амплитудные изменения морщинистости поверхности в процессе термоциклирования [20]. Установлено, что для микролегированного гафнием и ит-

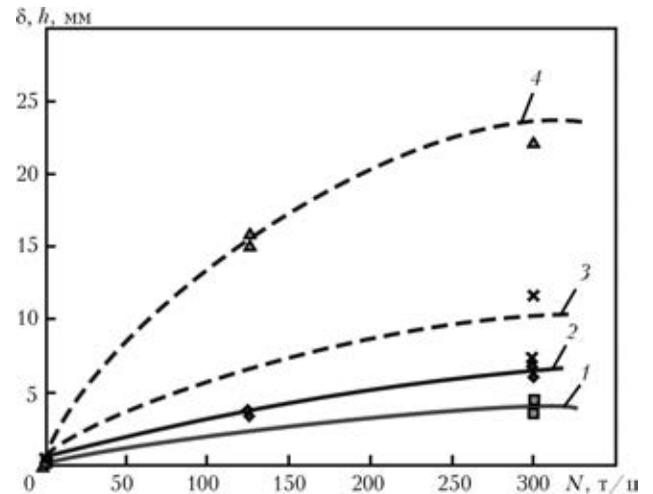


Рис. 12. Кинетика роста защитной пленки $\alpha-Al_2O_3$ (1, 2) и глубины δ обезлегирования связующего слоя под пленкой (3, 4) на лопатке из сплава CMSX-4 в процессе термоциклических испытаний: 1, 3 — ТЗП на сплаве PWA-795; 2, 4 — ТЗП на сплаве CMSX-4



трием подслоя уровень остаточных сжимающих напряжений внутри модифицированного TGO значительно ниже и остается относительно постоянным в ходе всего испытания ТЗП как результат подавления волнистости. Поскольку в случае легирования металлического подслоя гафнием (и иттрием) обнаруживается снижение скорости роста защитной пленки на 30 %, а уменьшение TGO должно сокращать уровень энергии растягивающих напряжений, то снижается тенденция к возникновению волнистости и скалыванию TGO + ТЗП.

Значения сжимающих остаточных напряжений внутри TGO постепенно уменьшаются как временная функция термоциклических испытаний ТЗП на сплаве CMSX-4. Это постепенное снижение свидетельствует о том, что возникновение волнистости TGO приводит к релаксации сжимающих остаточных напряжений внутри пленки.

Значение ТКЛР покрытий (Ni, Pt) Al составляет примерно $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что значительно ниже, чем у стандартных покрытий MeCrAlY ($18...22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в температурном интервале $400...1000 \text{ C}$ [10]. Следовательно, остаточные напряжения, возникающие в защитной пленке, в результате несоответствия значений ТКЛР Al_2O_3 ($7...8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и связующего слоя будут выше у покрытий MeCrAlY, чем у (Ni, Pt) Al, поэтому и релаксационная волнистость TGO будет больше. В работах [12–18] рассматривается положительное влияние модифицирования гафнием и иттрием (Ni, Pt) Al связующих слоев на подавление волнистости и увеличение долговечности ТЗП.

Улучшение долговечности ТЗП на микролегированном гафнием (из наплавки) связующем слое связано с подавлением волнистости границы связующий слой/TGO, что, собственно, включало такие процессы, как снижение скорости роста оксидной защитной пленки; улучшение сопротивления ползучести за счет зернограничного упрочнения частицами оксидов HfO_2 , пограничную адгезию пленки в результате образования сегрегаций Hf/Hf⁴⁺.

В ходе проведения исследований показано, что при легировании связующего слоя компонентами из материала наплавки уменьшалась не только скорость окисления TGO за счет стабилизации структуры, но и значения напряжений в оксидной пленке ввиду снижения ТКЛР металлического подслоя в процессе термоциклических испытаний. Все это способствовало увеличению долговечности ТЗП на материале наплавки, по сравнению с ТЗП на базовом сплаве лопатки. График кинетики окисления связующего слоя, характеризующий толщину защитной пленки и ширину зоны обезлегирования связующего слоя наглядно иллюстрирует большую функциональность и долговечность системы ТЗП на высоколегированном жаростойком кобальтовом сплаве PWA 795, применяемом в качестве наплавки (рис. 12). Использование данного сплава не только обеспечило жаростойкость и прочность восстановленного наплавкой TIG торца лопатки, но также способствовало облагораживанию химического состава и структуры как связующего слоя ТЗП, так и защитной оксидной пленки TGO.

Активный компонент наплавки гафний, диффундирующий в связующий слой, обеспечивает хорошую адгезию TGO, модифицирует его и способ-

ствует замедлению процесса окисления ТЗП при высокотемпературных циклических испытаниях, уменьшая роль (значимость) процентного содержания иттрия в исходном содержании металлического подслоя.

Таким образом, в результате исследований установлено, что выбранный материал наплавки (сплав PWA 795) обеспечивает не только формирование качественных ремонтных швов с высокой прочностью и жаростойкостью при температуре эксплуатации рабочих лопаток $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, но также хорошо сочетается с металлическим подслоем ТЗП, улучшая его химический состав и функциональные характеристики в условиях высокой температуры.

Выводы

1. Проведены исследования циклической долговечности ТЗП системы YSZ на материале базового сплава — монокристалльном CMSX-4 и кобальтовом сплаве PWA 795, применяемом в качестве наплавляемого материала при восстановлении поврежденного торца пера рабочей лопатки.

2. Установлено, что после 300 термоциклов печных циклических испытаний ТЗП, нанесенное на материал наплавки, имеет больший запас долговечности, чем покрытие на базовом сплаве, т.е. процесс окисления и деградации ТЗП в данном случае протекает медленнее, а скорость роста TGO снижена на 30 % по сравнению с базовым сплавом.

3. Показано, что выбранный в качестве наплавки кобальтовый сплав не только обеспечивает жаростойкость и прочность восстановленного способом наплавки TIG торца лопатки, но и способствует изменению химического состава связующего слоя NiCoCrAlY при высокотемпературных испытаниях в сторону CoNiCrAlY, что вносит положительный эффект в повышение структурной стабильности системы, замедляя таким образом высокотемпературное окисление и деградацию ТЗП.

4. В результате испытаний подтверждено положительное влияние микролегирования активным компонентом — гафнием — наплавляемого сплава на улучшение адгезионной прочности TGO + керамического и связующего слоев благодаря измельчению зерна оксидной пленки, ее упрочнения оксидными частицами по границам зерен и за счет образования сегрегаций под TGO, которые выступают как связующие звенья между металлическим подслоем и пленкой.

Авторы статьи выражают благодарность доктору технических наук И. С. Малащенко за квалифицированную помощь в работе.

1. Shukin S., Annerfeldt M., Bjorkman M. Siemens SGT-800 industrial gas turbine enhanced to 47MW. Design modifications and operating experience // Proc. of ASME Turbo Expo 2008: Power for Land, Sea and Air GT2008. — Germany, 2008. — P. 1–6.
2. Fact sheet: SGT5-8000H gas turbine/www.siemens.com/press/energy/innovationaward.
3. Белявин А. Ф., Куренкова В. В., Федотов Д. А. Долговечность наплавленных ремонтных швов на никелевом жаропрочном сплаве CMSX-4 в условиях циклического окисления // Автомат. сварка. — 2014. — № 2. — С. 13–25.
4. Mechanisms for the failure of electron beam physical vapor deposited thermal barrier coatings induced by high tempera-



- ture oxidation, in elevated temperature coatings: science and technology / M. J. Stiger, N. M. Yanar, F. S. Pettit, G. H. Meier // The Minerals & Materials Society. — 1999. — № 9. — P. 51–65.
5. *Mechanics* controlling the durability of thermal barrier coatings / A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson et al. // Progress in materials science. — 2001. — 46 (5). — P. 505–553.
 6. *Creep* effects on the spallation of an alumina layer from a NiCoCrAlY coating / H. E. Evans, A. Strawbridge, R. A. Carolan, C. B. Ponton // Materials Science and Engineering. — 1997. — A225. — P. 1–8.
 7. *Evans A., Wang J., Mum D.* Mechanism-based life prediction issues for thermal barrier coatings // Thermal barrier coating workshop, NASA/CP-1998-207429. — 1997. — P. 45–52.
 8. *Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов* / П. Е. Шалин, И. Л. Светлов, Е. Б. Качанов и др. — М.: Машиностроение, 1997. — 336 с.
 9. *Modelling* of phase equilibria in MCrAlY coating systems / D. Achar, R. Munoz-Arroyo, L. Singheiser, W. J. Quadackers // Surface and Coatings Technology. — 2004. — 187, Is. 2, 3. — P. 272–283.
 10. *Influence* of composition and processing on the oxidation behavior of MCrAlY-coatings for TBC applications. Juan Toscano Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt // Energy & Environment Band. — 2009. — 28. — P. 187.
 11. *Bestor M. A.* Investigation of the effect of hafnium and chromium addition on the microstructures and short-term oxidation properties of DC magnetron sputtered β -NiAl bond coats deposited on Ni-based superalloys: Dis., 2010. — P. 190.
 12. *Pat.* EP 2483432 A1. Super oxidation and cyclic damage resistant nickel-base superalloy and articles formed therefrom / B. T. Hazel, K. S. O'hara. — Publ. 8.12.2010.
 13. *Song P.* Influence of material and testing parameters on the lifetime of TBC systems with MCrAlY and NiPtAl bondcoats: Dis, 2011. — 136 p.
 14. *Fritscher K., Schulz U., Leyens C.* Lifetime-determining spalling mechanisms of NiCoCrAlRE / EB-PVD zirconia TBC systems // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. — 2007. — 38, Is. 9. — P. 734–746.
 15. *Liu J.* Mechanisms of lifetime improvement in thermal barrier coatings with hafnium and/or yttrium modification of CMSX-4 superalloy substrates: Dis., 2007. — 209.
 16. *Development* of improved bond coat for enhanced turbine durability / B. Hazel, J. Rigney, M. Gorman et al. // Superalloys TMS, 2008. — P. 753–760.
 17. *Bond* strength, bond stress and spallation mechanics of thermal barrier coatings / M. Gell, E. Jordan, K. Vaidyanathan et al. // Surface and Coating Technology. — 1999. — 120–121. — P. 53–60.
 18. *Мак-Линн М.* Механические свойства жаропрочных сплавов и эвтектик направленной кристаллизации // Жаропрочные сплавы для газовых турбин. — М.: Металлургия, 1981. — С. 212–236.
 19. *Liu J.* Effects of bond coat surface preparation thermal cycling lifetime and failure characteristic of thermal barrier coatings: Dis., 2002. — P. 128.
 20. *Karlsson A. M., Evans A. G.* A numerical model for the cyclic instability of thermally grown oxides in thermal barrier system // Acta Mater. — 2001. — № 49. — P. 1793–1804.

Evaluated was a cyclic fatigue life of heat-protective coating $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$ on cobalt alloy PWA 795, used as a surfaced material in restoration of damaged edge of blade airfoil of on-land GTU, manufactured of single-crystal alloy CMSX-4. It was found that after 300 thermal cycles of furnace cyclic tests the heat-protective coating, deposited on surfaced material, has a larger margin of life than the coating of the base alloy. At long-time high-temperature effect the change of chemical composition of bond coating NiCoCrAlY occurs to the side of CoNiCrAlY, that provides a positive effect in the increase of structural stability of the system, thus delaying the process of high-temperature oxidation and degradation of heat-protective coatings, and the growth of TGO is reduced by 30 % as compared with the base alloy. The positive effect of microalloying by an active component (hafnium) of alloy being surfaced for improvement of adhesion strength TGO and bond layer was confirmed. 20 Ref., 12 Figures.

Key word: single-crystal alloy; surfacing, heat-protective coating; TGO; zone without alloying; microalloying; suppression of waveness; modifying; grain-boundary hardening

Поступила 20.01.2015

СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГИЯ ДЛЯ СТАЛЕЛИТЕЙНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ



Компания «Tata Steel» приняла решение о строительстве парка солнечной энергии стоимостью 25 млн фунтов стерлингов, который сможет обеспечить «зеленой» энергией всю работу производства «Tata Steel», расположенного в Сканторп (Великобритания). В настоящее время энергетическая гелиоустановка находится на стадии разработки. После появления информации о возможной продаже металлургического завода Сканторп директор Kinetic Solar заявил, что солнечная электростанция сможет решить некоторые проблемы завода, обеспечивая внутренние потребности сталелитейной компании энергией, а также снизит выбросы углерода благодаря бесплатным и возобновляемым источникам. Проект сократит затраты на электроэнергию.

В своем заявлении директор Kinetic Solar уточнил, что проект солнечной электростанции, который будет реализован компанией, сможет обеспечить до 38 МВт возобновляемой электроэнергии на металлургических объектах. В дополнение к этому создание проекта также будет способствовать ряду экономических выгод для региона.

<http://www.azovpromstal.com/news/>