



**МОСКОВСКИЙ
ПОЛИТЕХ**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ЗАЙЦЕВ НИКОЛАЙ ГРИГОРЬЕВИЧ

**ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЕТАЛЕЙ ГАЗОТУРБИННЫХ
УСТАНОВОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Овчинников Виктор Васильевич

Москва 2018

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 3 |
| Глава 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ..... | 10 |
| 1.1 Теплозащитные покрытия..... | 10 |
| 1.2 Методы нанесения керамического слоя..... | 11 |
| 1.3 Плазменное напыление на воздухе..... | 12 |
| 1.4 Электронно-лучевое осаждение (ЭЛО)..... | 13 |
| 1.5 Структуры покрытий, полученные методами ЭЛО и ПН..... | 15 |
| 1.6 Причины разрушения теплозащитных покрытий..... | 16 |
| 1.7 Методы повышения термостойкости покрытий, получаемых плазменным напылением..... | 17 |
| 1.8 Лазерное оплавление покрытия..... | 18 |
| Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ..... | 37 |
| 2.1. Материал подложек для напыления покрытий..... | 37 |
| 2.2 Свойства порошковых материалов..... | 38 |
| 2.3. Нанесение покрытий методом APS..... | 40 |
| 2.4 Процесс лазерной обработки керамического слоя ТЗП..... | 44 |
| 2.5 Металлографические исследования..... | 47 |
| 2.6 Испытания на жаростойкость..... | 48 |
| 2.7 Испытание покрытий на термостойкость..... | 49 |
| 2.8 Испытания на стойкость к эрозии..... | 50 |
| 2.9 Определение прочности сцепления покрытия с подложкой..... | 52 |
| Глава 3. ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ..... | 53 |
| 3.1 Влияние параметров режима плазменного напыления на структуру теплозащитного покрытия..... | 53 |
| 3.2 Результаты отработки технологических параметров режима нанесения керамического слоя ТЗП..... | 55 |
| 3.3 Состав и структура теплозащитных покрытий..... | 58 |
| Выводы к третьей главе..... | 61 |

| | |
|--|-----|
| Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО СЛОЯ ТЗП..... | 62 |
| 4.1 Результаты отработки режимов..... | 62 |
| 4.2 Особенности строения поверхностного слоя керамических покрытий после обработки лазерным излучением | 66 |
| 4.3 Исследование микроструктуры керамического слоя теплозащитного покрытия после оплавления..... | 70 |
| 4.4 Результаты определения химического состава покрытия | 81 |
| 4.5 Шероховатость поверхности керамического покрытия до и после лазерной обработки | 82 |
| 4.6 Травление поверхности покрытия фокусированным ионным пучком | 85 |
| 4.7 Рентгенофазовый анализ покрытий после оплавления..... | 87 |
| Выводы к четвертой главе..... | 90 |
| Глава 5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ | 92 |
| 5.1 Испытание на эрозионный износ теплозащитных покрытий..... | 92 |
| 5.2 Стойкость к эрозионному воздействию гетерогенного газового потока теплозащитных покрытий | 93 |
| 5.3 Результаты испытаний на термостойкость..... | 102 |
| 5.4 Результаты испытаний покрытий на жаростойкость | 110 |
| 5.5 Испытания на прочность сцепления покрытия с подложкой..... | 115 |
| 5.6 Апробация разработанной технологии создания теплозащитного покрытия на рабочей лопатке..... | 116 |
| Выводы к пятой главе | 119 |
| ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ..... | 121 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 123 |
| Приложение А Параметры режимов плазменного напыления | 134 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Теплозащитные покрытия (ТЗП) являются неотъемлемым конструкционным элементом деталей горячего тракта

современных авиационных и энергетических газотурбинных двигателей. ТЗП - это многослойная система, защищающая жаропрочный сплав изделия в ходе эксплуатации от пагубного воздействия рабочего тела. В классическом исполнении выделяют два основных слоя: жаростойкий металлический подслой и огнеупорный керамический слой (КС). Наиболее востребованным материалом КС является оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия из-за его уникальных свойств.

Плазменное напыление на воздухе является весьма эффективным и экономичным методом нанесения КС. Получаемое покрытие обладает низкой теплопроводностью по сравнению с покрытиями, нанесенными другими методами, что достигается за счет особенностей строения его микроструктуры. Однако, слоистая структура таких покрытий менее устойчива к внутренним напряжениям, вызываемым термоциклическими нагрузками, разницей коэффициентов термического расширения (КТР) слоев, фазовыми переходами и ростом оксидов на поверхности жаростойкого подслоя, чем столбчатая структура, формируемая в процессе электронно-лучевого осаждения (ЭЛО).

ЭЛО, чаще, применяется для нанесения КС на поверхности деталей авиационного назначения, реже в энергетических или газоперекачивающих машинах. Микроструктура, формируемого покрытия характеризуется упорядоченными столбиками (столбчатая структура), которые обеспечивают возможность сдерживать рост внутренних напряжений в покрытии в результате воздействия вышеперечисленных факторов. Стоит отметить, что технология ЭЛО требует значительных затрат на оборудование и его обслуживание, характеризуется низкой производительностью и уступает слоистой структуре покрытий, получаемых плазменным напылением с точки зрения теплопроводности.

В связи с вышеизложенным довольно остро стоит задача повышения эксплуатационных свойств КС, формируемого методом плазменного напыления.

Параллельно решаются вопросы повышения фазовой стабильности, путем получения новых составов покрытий на основе оксида циркония, а также повышения термостойкости за счет формирования сегментированной структуры при напылении или последующей обработке покрытия.

Одним из перспективных способов повышения эксплуатационных свойств КС ТЗП – лазерная обработка поверхности покрытия. За счет изменения микро- и макроструктуры КС можно повысить эрозионную стойкость и термостойкость покрытия, в результате чего ожидается повышение ресурса в долговременной перспективе.

В связи с вышесказанным актуальными являются обоснованный выбор лазерного источника для проведения модификации структуры КС и разработка технологии нанесения ТЗП на детали горячего тракта ГТД и ГТУ с последующей лазерной обработкой с целью повышения ресурса при температурах эксплуатации 1000–1200 °С.

Целью работы является повышение стойкости керамического слоя теплозащитного покрытия, полученного плазменным напылением, к термоциклическим нагрузкам при температурах в диапазоне 1000–1200 °С, эрозионному воздействию гетерогенного газового потока и стойкости к скалыванию при изотермическом нагреве до 1100 °С путем изменения структуры покрытия в результате лазерной обработки.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Осуществить обоснованный выбор источника лазерного излучения для обработки керамического слоя теплозащитного покрытия на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия;
2. Отработка режимов плазменного напыления жаростойкого металлического и керамического слоев;
3. Выбор оборудования и отработка режимов лазерной обработки керамического слоя;
4. Установление взаимосвязей между режимами лазерной обработки и конечной микро- и макроструктурой керамического слоя.

5. Исследование влияния режимов лазерной обработки керамического слоя теплозащитного покрытия на его эрозионную стойкость в гетерогенном фазовом потоке, термостойкость, стабильность микро- и макроструктуры ТЗП при изотермической нагреве и последующей выдержке.

6. Апробирование режимов и технологии лазерной обработки по применимости теплозащитного покрытия для защиты γ -TiAl сплава.

7. Разработка рекомендаций по лазерной обработке керамических теплозащитных покрытий на основе оксида циркония.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые установлена возможность получения сегментированной структуры с вертикальными каналами и вертикальной ориентацией кристаллитов при оплавлении поверхностного слоя теплозащитного покрытия на основе диоксида циркония излучением диодного лазера с П-образным распределением плотности энергии в пятне на подложках из никелевого сплава и гамма алюминида титана.

2. Выявлена зависимость повышения эксплуатационных характеристик теплозащитного покрытия после лазерного оплавления от параметров структуры оплавленного слоя. Покрытия с вертикальными каналами, в количестве 4 – 10 на 1 мм способствуют увеличению термостойкости покрытия не менее, чем в два раза. Керамический слой с оплавленной поверхностью на глубину до 60 мкм обладает эрозионной стойкостью выше не менее, чем в 2 раза по сравнению с аналогичным покрытием без лазерной обработки.

3. Получены данные о том, что проведение лазерной обработки поверхности покрытия на основе $ZrO_2-7Y_2O_3$ формирует покрытие с микроструктурой, содержащей уплотненный поверхностный слой, характеризуемый высокой микротвердостью, пористостью менее 1%, наличием вертикальных каналов и вертикально-ориентированной текстуры.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Разработана и реализована в опытно-промышленном масштабе технология получения теплозащитных покрытий на основе оксида циркония,

стабилизированного оксидом иттрия, обеспечивающая работу деталей горячего тракта энергетических ГТУ и авиационных ГТД в температурном диапазоне 1000–1200 °С. Получены патенты на изобретение и полезную модель.

2. Разработанный способ, обеспечивший возможность получения теплозащитного покрытия, нанесенного способом плазменного напыления на воздухе с последующей лазерной обработкой на сплаве на основе γ -TiAl, был использован при выполнении НИР по Госзаданию № 11.1934.2017/ПЧ от 31.05.2017 г. Достигнуто увеличение термостойкости при температуре нагрева покрытия 1000 °С в 2,7–3 раза.

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние лазерной обработки с помощью диодного лазера на микроструктуру и свойства керамического слоя теплозащитного покрытия на основе оксида циркония, нанесенного на подложки из никелевого жаропрочного сплава и γ -TiAl сплава.

2. Закономерности и механизмы формирования рекристаллизованной структуры оплавленного слоя керамического покрытия на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия в процессе лазерной обработки.

3. Механизм повышения термостойкости керамического слоя теплозащитного покрытия на основе оксида циркония и формирование микроструктуры с количеством вертикальных каналов 4 – 10 шт/мм.

4. Закономерности, описывающие влияние лазерной обработки с помощью диодного лазера на микроструктуру и свойства керамического слоя теплозащитного покрытия на основе оксида циркония с различной толщиной.

Методы исследования. Поставленные задачи решались с использованием экспериментальных методов исследования. Исследование микроструктуры покрытий проводилось в соответствии со стандартом ASTM C633. Для исследования микроструктуры порошков и покрытий использовалась оптическая и электронная микроскопия, проводились

испытания на жаростойкость, термостойкость, эрозионную стойкость и прочность сцепления покрытия с подложкой.

Достоверность результатов проведенных в ходе работы исследований обеспечивалось использованием современного технологического лазерного оборудования, известных и широко используемых компьютерных программ, статистической обработкой результатов измерений и соответствием требованиям ГОСТ при проведении испытаний макетных образцов.

Личный вклад автора. Соискатель активно принимал участие в постановке, подготовке и проведении экспериментов, лично проводил отработку режимов нанесения и обработки покрытий, микроструктурные исследования, обработку и анализ полученных результатов, принимал участие в подготовке и написании научных публикаций. Соавторы публикаций принимали участие в подготовке и обсуждении результатов полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на российских и международных научно-практических конференциях: «XXII Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям» 2014 (Санкт-Петербург), Международный технологический форум «Инновации. Технологии. Производство» 2015 (Рыбинск), 17-ая Международная научно-практическая конференция «Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика» 2015 (Санкт-Петербург), International Thermal Spray Conference, 2015 (США, Калифорния, Лонг Бич), Veam Technologies & Laser Application 2015 (Санкт-Петербург), Всероссийская научно-техническая конференция «Авиадвигатели XXI века» 2015 (Москва), International Thermal Spray Conference 2016 (Китай, Шанхай), Научно-техническая конференция «Новые разработки в области защитных, теплозащитных и упрочняющих покрытий для деталей ГТД» 2016 (Москва), Международный технологический форум «Инновации. Технологии. Производство» 2017 (Рыбинск), International Thermal Spray Conference 2017 (Германия, Дюссельдорф).

Публикации. Основное содержание и результаты диссертационной работы изложены в 3-х статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, патенте на изобретение № 2611738.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, заключения, списка литературы из 127 наименований. Работа содержит 135 страниц машинописного текста, в том числе 31 таблиц, 53 рисунка и 1 приложение.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Теплозащитные покрытия

Повышение температур рабочего тела в газотурбинных установках потребовало разработки теплозащитных покрытий, предотвращающих разрушение деталей под действием теплового потока.

Теплозащитное покрытие (ТЗП) – это система, состоящая из керамического огнеупорного материала и жаростойкого покрытия, предварительно, осажденного на поверхность изделия. Основная функция огнеупорного материала - снижение температуры за счет низкой теплопроводности, отражательной способности и других свойств [1,2].

Первое ТЗП появилось в 1980-х, когда их применяли на внутренней поверхности камеры сгорания энергетической газотурбинной установки (ГТУ) для увеличения ее ресурса. Впоследствии, ТЗП стали применять и на другие изделия ГТУ (рабочие лопатки, сопловые лопатки и другие).

Современные энергетические и авиационные газотурбинные двигатели (ГТД) имеют температуру рабочего тела, превышающую температуру плавления конструкционных материалов из которых изготавливаются детали ГТД. Поэтому их эксплуатация невозможна без применения ТЗП.

В строении традиционного ТЗП можно выделить основных функциональных слоев, как представлено на рисунке 1.1. [2,3,4]

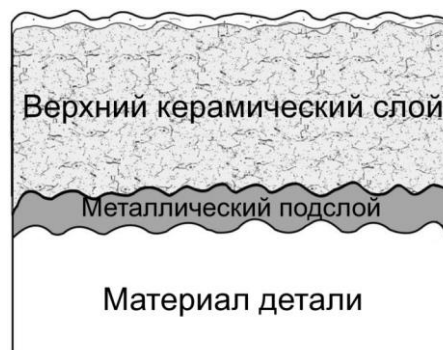


Рисунок 1.1 – Схема строения теплозащитного покрытия

На жаропрочный сплав наносят металлический подслоя, основными задачами которого является снижение напряжений, вызываемых разницей КТР основы и керамического слоя, а также защита от окисления, которая обеспечивается за счет образования защитной оксидной пленки (ТВО), которая предпочтительно должна состоять из α - Al_2O_3 . [3-5] Рост ТВО должен быть медленным и равномерным, а структура сплошная бездефектная.

На поверхность наносят керамический слой (КС). Помимо снижения температуры на поверхности детали к его функциям также относят защиту от прямого доступа агрессивной среды и защиту от эрозионного износа. В качестве материала для керамического слоя наиболее широкое распространение получил оксид циркония, частично стабилизированный оксидом иттрия 6-8% по массе (YSZ). Данный материал имеет низкий коэффициент теплопроводности (2,3 Вт/м·К при 1000 °С для плотного материала) и стабильно высокий коэффициент термического расширения (КТР) ($11 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ в диапазоне 20-1000°С). [5-7] Среди его недостатков необходимо указать дестабилизацию тетрагональной фазы t' -YSZ $\rightarrow m$ -YSZ + c -YSZ, высокую анионную проводимость, высокую скорость спекания – это определяет максимальную температуру эксплуатации, которая оценивается в 1200°С. На сегодняшний день этот материал используется в большинстве ГТД и ГТУ, как отечественного, так и зарубежного производства.

1.2 Методы нанесения керамического слоя

На сегодняшний день существует множество способов нанесения КС на поверхность деталей. Промышленные методы нанесения покрытий можно разделить на три основные группы (исключая лакокрасочные и гальванические методы): физическое парогазовое осаждение (PVD), химическое парогазовое осаждение (CVD) и газотермическое напыление (ГТН). [2-8] В каждой из этих групп есть свои подвиды методов формирования покрытий, которые отличаются по видам применяемых материалов, источником нагрева, структурами и свойствами получаемых покрытий.

Наиболее широкое распространение получили электронно-лучевое осаждение (ЭЛО) и порошковое плазменное напыление на воздухе (ПН) [2,8,9]. Активно развиваются технологии плазменного нанесения покрытий путем распыления суспензий и растворов прекурсоров, а также вакуумные методы плазменного нанесения, в том числе осаждение из парогазовой фазы.

1.3 Плазменное напыление на воздухе

Плазменные потоки получают с помощью плазмотронов. На сегодняшний день разработано большое многообразие конструктивных исполнений плазмотронов.

В классическом исполнении, плазмотрон состоит из медного катода с конусообразным вольфрамовым наконечником и медного полого цилиндрического анода, за которым расположено сопло. Между катодом и анодом при подаче электрического тока загорается дуга, которая привязывается к вольфрамовому наконечнику катода и, перемещается по внутренней стенке анода. В свою очередь электроды охлаждаются водой. Между катодом и анодом подают газ или смесь газов (аргон, водород, азот и другие). При этом происходит нагрев потока, приводящий к диссоциации и ионизации газов, они приобретают высокую скорость на выходе, и при рекомбинации отдают своё тепло частицам, подаваемым в струю плазмы. Напыляемый порошковый материал подается в плазменную струю радиально (как в сам плазмотрон, так и на срез сопла) или аксиально, плавится и ускоряется в направлении покрываемой детали.

Тенденции развития плазменных распылителей – увеличение эффективности процесса. Другие конструкции плазмотронов (с диэлектрическими вставками между электродами, многоэлектродные – трехкатодные, треханодные и другие), способные обеспечить более длительную, надежную и стабильную работу плазмотрона.

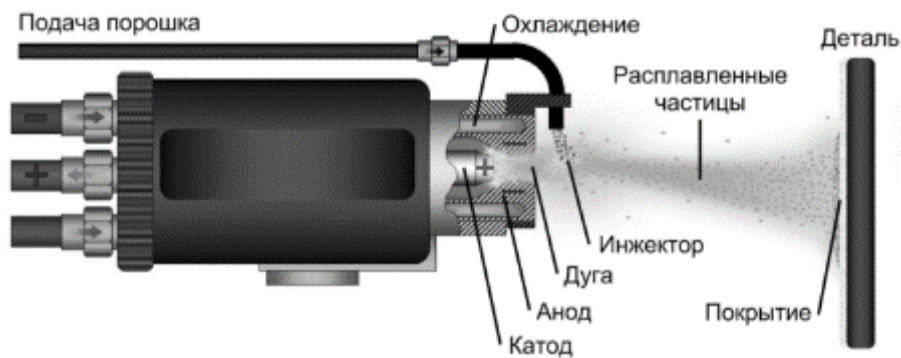


Рисунок 1.2 – Принципиальная схема плазмотрона

Плазменное напыление в основном применяется для создания теплоизоляционных, электроизоляционных, пористых, изнашиваемых покрытий. Часто используются для создания керамических покрытий, сочетающих свойства износостойкости с тепло- и электроизоляцией [2-4].

К преимуществам данного метода нанесения в отношении ТЗП относят:

- высокую производительность;
- гибкость процесса;
- экономичность;
- широкий ассортимент применяемых материалов.

К недостаткам можно отнести:

- низкую равномерность покрытия на подложках сложной формы;
- низкую термостойкость слоистой структуры;
- контакт с кислородом из атмосферы (нежелательно для металлического жаростойкого подслоя).

Нанесение покрытий на внутренние стенки жаровых труб, перья и полки сопловых лопаток, реже рабочих лопаток наземных ГТУ чаще применяют плазменное напыление покрытий.

1.4 Электронно-лучевое осаждение (ЭЛО)

Технология ЭЛО относится к процессам PVD и по многим показателям превосходит другие методы нанесения теплозащитных покрытий.

Процесс протекает в камере при давлении 10^{-1} - 10^{-4} Па. Чем ниже давление в камере, тем меньше влияние остаточных паров на прохождение электронного луча и меньше загрязнений покрытия посторонними материалами. Электронный луч с источника (источников, если их несколько) направляется на мишень, нагревая и испаряя материал с ее поверхности. Пары, образующиеся в процессе испарения материала с поверхности мишени, создают облако в камере, в котором располагаются детали, на поверхность которых необходимо нанести покрытие. По своему принципу ЭЛО относится к технологиям прямого воздействия, то есть нанесение покрытия происходит напрямую от источника на поверхность, поэтому для нанесения покрытия со всех сторон требуется обеспечить вращение подложки внутри камеры. В связи с этим на изделиях сложной формы равномерность покрытия полностью не достигается. Скорость осаждения составляет порядка 0,1 – 10 мкм/ч. В процессе нанесения покрытия подложка нагревается до 900 – 1000 °С. [10]

К преимуществам данной технологии можно отнести:

- высокую скорость испарения материала (по сравнению с аналогичными методами);
- сравнительно быстрое осаждение (по сравнению с другими методами физического и химического осаждения) – 0,05–0,2 мкм/мин;
- возможность получения толстых покрытий и чистоту получаемого покрытия;
- полную автоматизацию процесса.

Следует отметить существенные недостатки технологии ЭЛО:

- низкая равномерность покрытия на подложках сложной формы;
- низкая стехиометрия пленок;
- низкая степень загрузки камеры;
- необходимость вакуума;
- возникновение радиационного излучения.

Для нанесения КС ТЗП на детали авиационных ГТД чаще всего применяют электронно-лучевое осаждение, где требования по термостойкости покрытий ставятся наравне с их теплопроводностью. [11]

1.5 Структуры покрытий, полученные методами ЭЛО и ПН

Структура покрытия, получаемого после ПН представляет собой слоистое тело с порами по границам и внутри напыленных частиц (рисунок 1,3, а), которые в процессе нанесения были частично или полностью расплавлены и в результате столкновения с подложкой в той или иной степени были деформированы и кристаллизованы. Такая структура обеспечивает низкий коэффициент теплопроводности за счет значительного количества границ разделов и пор. Для данного вида покрытий важно, чтобы поверхность покрываемой детали обладала высокой энергией. Для этого поверхность детали очищают и подвергают физической и термической активации.

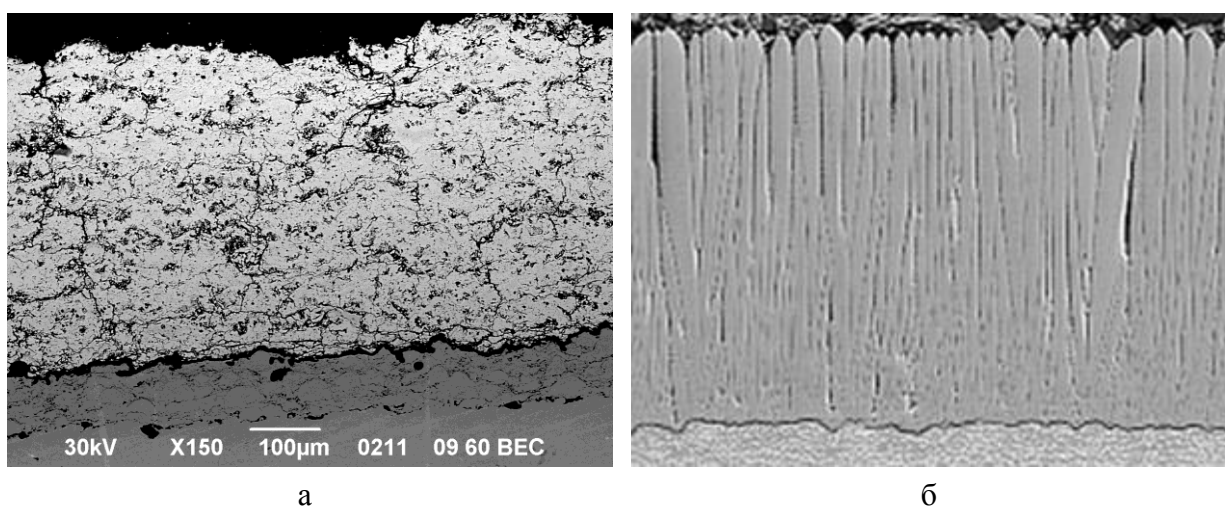


Рисунок 1.3 – Слоистая структура покрытия, полученного методом ПН (а), столбчатая структура, полученная методом ЭЛО (б)

При ЭЛО конденсируемый материал формирует на поверхности подложки столбчатую структуру. Направление столбиков определяется шероховатостью поверхности, чем она ниже, тем ровнее будет рост столбиков (рисунок 1.3, б).

Такая структура обеспечивает высокую термостойкость покрытия, так как связь между отдельными столбиками минимальна и такое покрытие более устойчиво к растягивающим напряжениям. Однако коэффициент теплопроводности материала покрытия с такой структурой близка к коэффициенту теплопроводности плотного материала.

1.6 Причины разрушения теплозащитных покрытий.

В зависимости от условий эксплуатации покрытия подвергаются различным видам износа. Каждая машина имеет индивидуальные особенности при эксплуатации. Для наземных и авиационных двигателей характерны высокие температуры на поверхности деталей турбины (порядка 900 -1050 °С и 1000 - 1300 °С, соответственно), термоциклические нагрузки, связанные с частым изменением режима работы (запуски и остановки, взлет, посадка, крейсерский режим). При таких условиях быстро накапливаются напряжения на границе КС и МП, которые вызваны рядом факторов:

- снижение пластичности металлического подслоя, за счет фазовых переходов, вызванных снижением концентрации алюминия, который расходуется на образование ТВО;
- ростом ТВО;
- различием КТР подслоя, оксидов роста и керамики;
- процессов спекания керамического слоя;
- неравномерности температурного поля и других факторов.

Также, отмечено, что при термоциклических нагрузках активнее происходит окисление подслоя из-за образования микротрещин в ТВО, которые открывают доступ кислороду [11-15].

Для морских и газоперекачивающих турбин характерна горячая коррозия, из-за высокого содержания солей в окружающей среде и низкокачественного топлива. При использовании некачественного топлива в жаровых трубах и сопловых и рабочих лопатках накапливаются элементы S, V которые приводят к дестабилизации тетрагональной фазы оксида циркония, применяемого в качестве КС, что приводит к образованию моноклинной фазы. Переход от тетрагональной структуры к моноклинной сопровождается увеличением объема кристаллической решетки на 4%, что неизбежно приводит к отслоению покрытия. Также, образующиеся соли при таких температурах обладают сравнительно низкой температурой плавления и переходя в жидкое состояние, затекают в микротрещины, а при снижении температуры кристаллизуются, что приводит к разрушению покрытия. [16,17]

Температура газа в современных ГТУ растет, в результате чего снижается риск возникновения коррозионного разрушения покрытий, а основными причинами сколов и отслоений остаются низкая термостойкость и скалывание КС из-за высоких внутренних напряжений.

1.7 Методы повышения термостойкости покрытий, получаемых плазменным напылением

В 1991 году был запатентован метод плазменного нанесения покрытия с вертикальными каналами, которые сегментируют покрытие, предавая ему повышенную термостойкость. В последствии было запатентовано еще несколько методов, при которых формировалось покрытие с вертикальными каналами [18-20].

Суть, заложенная в каждом из предложенных методов, заключается в том, чтобы обеспечить температурный градиент в процессе нанесения покрытия, чтобы обеспечить максимальный эффект усадки керамического материала при кристаллизации, в результате чего, образуются усадочные трещины, которые в процессе напыления образуют вертикальные каналы (рисунок 1.4).

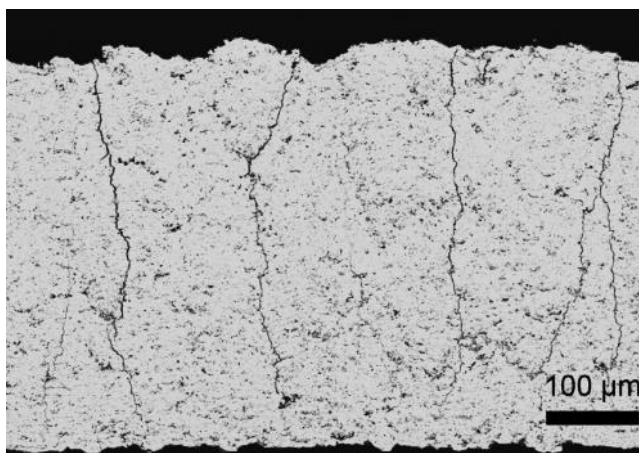


Рисунок 1.4 – Сегментированное покрытие с вертикальными каналами

Преимуществом данного метода стало повышение эрозионной стойкости, за счет получения более плотных покрытий и увеличение термостойкости, за счет сегментации. К недостаткам можно отнести общее повышение коэффициента теплопроводности покрытия, связанного с уменьшением

пористости и локальным повышением нагрузки на жаростойкий подслоя, за счет прямого доступа агрессивной среды через вертикальные каналы к основе.

Для получения покрытия со структурой, имитирующей столбчатую, была разработана технология гибридного напыления – плазменное напыление из парогазовой фазы (PS-PVD). Это гибрид технологии порошкового плазменного напыления в низком вакууме с технологией плазменного напыления в контролируемой атмосфере. При давлении в камере порядка $1 \cdot 10^2$ Па длина плазменной струи достигает 1 – 1,5 метров и подаваемый порошок успевает полностью расплавиться и начать испаряться, а при осаждении формируется столбчато-игольчатая структура [21,22]. Несмотря на то, что термостойкость таких покрытий повышается, для обеспечения процесса требуется вакуумная камера, что приводит к увеличению стоимости процесса, а производительность снижается. Необходимо отметить, что процессом сложно управлять и невозможно контролировать стехиометрию получаемых покрытий, так как температура давления паров разных элементов и их оксидов, входящих в состав покрытий отличаются (рисунок 1.5).

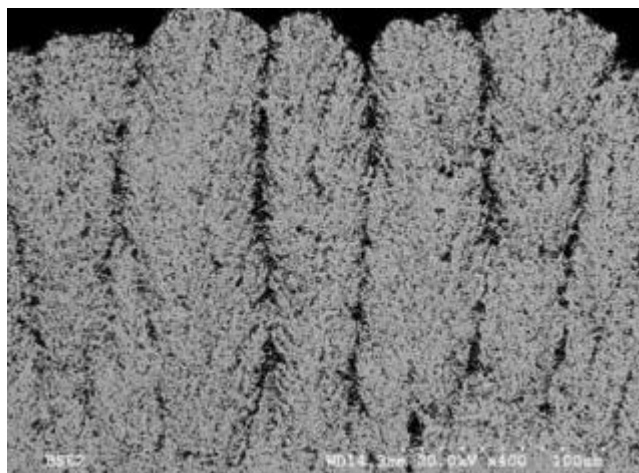


Рисунок 1.5 – Структура покрытия, полученная методом PS-PVD

В последнее десятилетие начали активно развиваться технологии суспензионного напыления покрытий и напыление растворов прекурсоров. [23-28]

1.8 Лазерное оплавление покрытия.

Технология лазерной обработки поверхности наиболее широко применяется на металлических деталях, но также известны случаи обработки поверхности покрытий, в том числе и керамических [29-33].

Основная особенность лазерной обработки заключается в том, что можно сообщить тепловую энергию только в поверхностные слои, не подвергая при этом основную деталь какому-либо воздействию. При воздействии лазерного излучения (ЛИ) с оплавлением поверхности приводит образованию вертикально-ориентированных зерен, уплотнению поверхностных слоев и уменьшению шероховатости поверхности [29,33].

В ряде работ [36-45] авторами получены результаты успешной модификации структуры теплозащитного покрытия на основе оксида циркония. При этом основным выбором для обработки покрытий – твердотельный лазер, в частности Nd:АИГ и газовый лазер, в частности углекислотный. Рассмотрим подробнее физику процесса взаимодействия ЛИ и вещества.

Лазерное излучение – это электромагнитная волна, эффективность взаимодействия которой с веществом в большей степени зависит от такого параметра как длина волны и от природы вещества мишени (проводник, полупроводник или диэлектрик).

В отличие от металлов, которые имеют большое количество свободных электронов на внешнем энергетическом уровне поглощение ЛИ в керамике происходит фононами, так как валентная зона не имеет свободных электронов. [46, 47] Наиболее эффективное поглощение происходит в диапазоне от 10 мкм и далее, что соответствует лазеру с CO₂ газовым источником (длина волны 10,6 мкм). Для ближнего УФ, видимого и ближнего ИК спектра керамические материалы типа оксида циркония, корунда и других практически прозрачны (коэффициент поглощения порядка 10-15%) [34]. Однако, приведенный коэффициент поглощения справедлив для плотного материала. Известно, что ЛИ хорошо поглощается на дефектах кристаллической решетки, на ионах переходных материалов. Покрытия, полученные методом ПН характеризуются значительным количеством дефектов в виде пор, границ

разделов между сплэтами. Если рассматривать материал оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, то даже для плотной структуры в данном материале присутствует большое количество дефектов решетки (вакансии).

По представленным данным можно сделать вывод о том, что длина волны является важным параметром, который следует учитывать при выборе ЛИ, но не первичным.

Обращаясь к открытым литературным источникам, было выявлено, что основными видами лазеров, применяемых для модификации поверхности керамического слоя ТЗП являются твердотельные Nd:АИГ и газовые СО₂-лазеры, реже волоконные [36-45]. Данных по применению диодных лазеров не найдено. Это может быть связано с тем, что диодные лазеры нашли широкое применение относительно недавно.

Одним из наиболее важных параметров лазерного пучка является распределение энергии по сечению. В случае газовых и волоконных источников распределение энергии по сечению подчиняется закону Гаусса, в случае АИГ распределение энергии близко к нормальному. Однако, для получения равномерно оплавленного слоя желательно П-образное распределение энергии в сечении пучка как у диодных лазеров.

В работе [49] использовали специальное устройство, которое устанавливается на оптическую систему и позволяет преобразовывать форму пятна и изменять распределение энергии по сечению. По сути применяется система линз, предназначенная для частичного рассеяния пучка.

При лазерном оплавлении поверхности керамического слоя ТЗП происходит очень быстрый нагрев с образованием расплава, который мгновенно кристаллизуется (скорость охлаждения $10^6 - 10^7$ К/с) после удаления пятна воздействия.

В результате образуется модифицированный, так называемый глазированный слой, который характеризуется низкой шероховатостью, высокой плотностью, а в результате усадки происходит сегментация оплавленного слоя [40-48]. Были проведены работы, в которых сегментация

покрытия не происходила за счет поддержания высокой температуры образцов и последующего медленного охлаждения.

Одна из особенностей данной модификации заключается в том, что под оплавленным слоем сохраняется характерная слоистая структура с неизменной пористостью, а, следовательно, сохраняется низкая теплопроводность.

Сам оплавленный слой состоит, преимущественно, из вертикально-ориентированных кристаллов. Данная структура в некоторой степени может имитировать столбчатую структуру покрытий, получаемых методом ЭЛО. Вертикальная ориентация кристаллов в оплавленном слое обусловлена температурным градиентом – отвод тепла происходит в направлении холодной основы и внешней среды, поэтому рост кристаллов происходит в нормальном направлении к подложке.

Авторы работы [43] показали, что при обработке оксида циркония в оплавленном слое могут образовываться дефекты в виде пустот. Как результат скопления и объединения пор покрытия. При повторной обработке с варьированием мощности удалось снизить количество дефектов, однако вторичный термоудар вызывает отслоение модифицированного слоя. В ряде других работ [37, 45] в оплавленном слое пустоты отсутствуют, либо их количество незначительно.

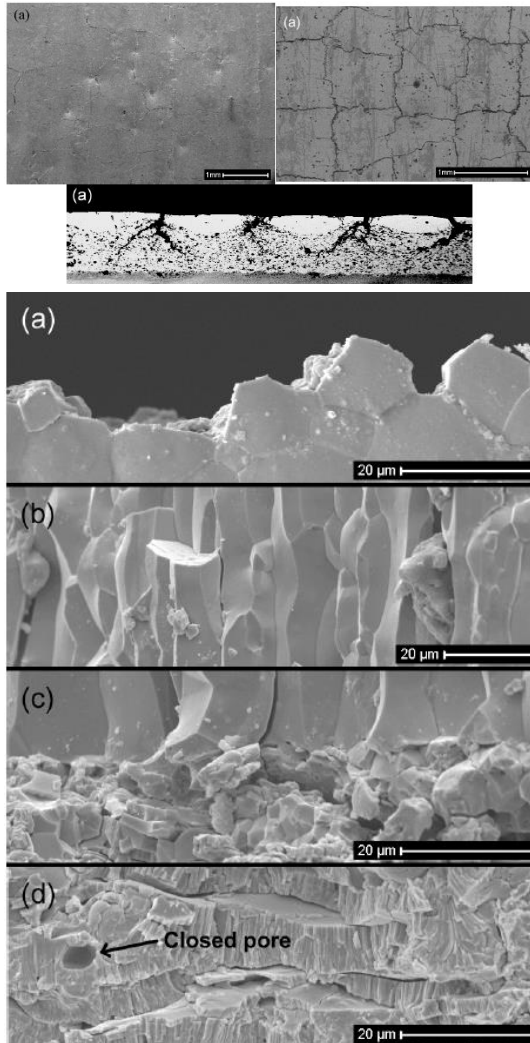
В различных работах прослеживается тенденция ухода в сторону равномерного распределения энергии по сечению пучка. Это связано с двумя факторами: неравномерность толщины оплавленного слоя и образование горизонтальных трещин. Предпочтительно, чтобы толщина оплавленного слоя была равномерной, так как это может сказываться на ресурсе покрытия при эксплуатации. Анализ литературных данных показал, что для снижения неравномерности толщины желательно, чтобы было П-образное распределение энергии, в противном случае необходимо увеличение зоны перекрытия зон сканирования, либо смещение вдоль оси перетяжки лазерного пучка. Последнее может вызвать сильные флуктуации мощности, и как следствие, уменьшение равномерности обработки [40].

В таблице 1.1 отражены основные результаты работ, посвященных лазерному оплавлению керамического слоя ТЗП, на основе диоксида циркония.

Таблица 1.1 – Основные результаты работ по лазерной обработке ТЗП

| Графический материал | Основные результаты и выводы по проведенной работе | Источник |
|--|---|-------------|
|  | <p>Использованный лазер: 2,5 кВт Nd:АИГ лазер непрерывного действия с ламповой накачкой КС: $8Y_2O_3 - ZrO_2$(CoakenTechno Co.);</p> <p>При воздействии лазера происходит следующий ряд процессов: нагрев, расплавление и быстрая кристаллизация.</p> <p>Глубина проплавления зависит от интенсивности потока, скорости прохода лазерной головки и теплофизических свойств материала.</p> <p>Размер и направления зерен зависит от направления оплавления и скорости кристаллизации, которая зависит от интенсивности лазерного излучения. Чем выше интенсивность, тем быстрее скорость затвердевания. Чем выше скорость затвердевания, тем меньше размер кристаллов.</p> <p>При положительном градиенте температуры от подложки к поверхности покрытия, формируются ровные кристаллы, ориентированные перпендикулярно к поверхности.</p> <p>Размер и форма кристаллов разнятся. Это, вероятно, связано с шероховатостью обрабатываемого покрытия. При Ra 20–50 мкм образуется диффузионно-отражающая граница, которая отражает часть пучка с длиной волны ~1 мкм, а часть проникает в пустоты покрытия, в результате чего тепловое вложение по площади различается, отсюда разный размер и форма зерен.</p> <p>Структура с такими зернами очень схожа с той, что получается при электронно-лучевом осаждении. Трещинки образуются из-за усадки после оплавления.</p> <p>Твердость верхнего слоя значительно возрастает: при размере зерен >5 мкм HV около 1300, при размере зерен 2 – 3 мкм достигает HV=2300.</p> <p>Размер зерен в оплавленном слое зависит от параметров обработки, в том числе скорости сканирования, плотности мощности и смещения от фокальной плоскости.</p> | <p>[36]</p> |

LG5



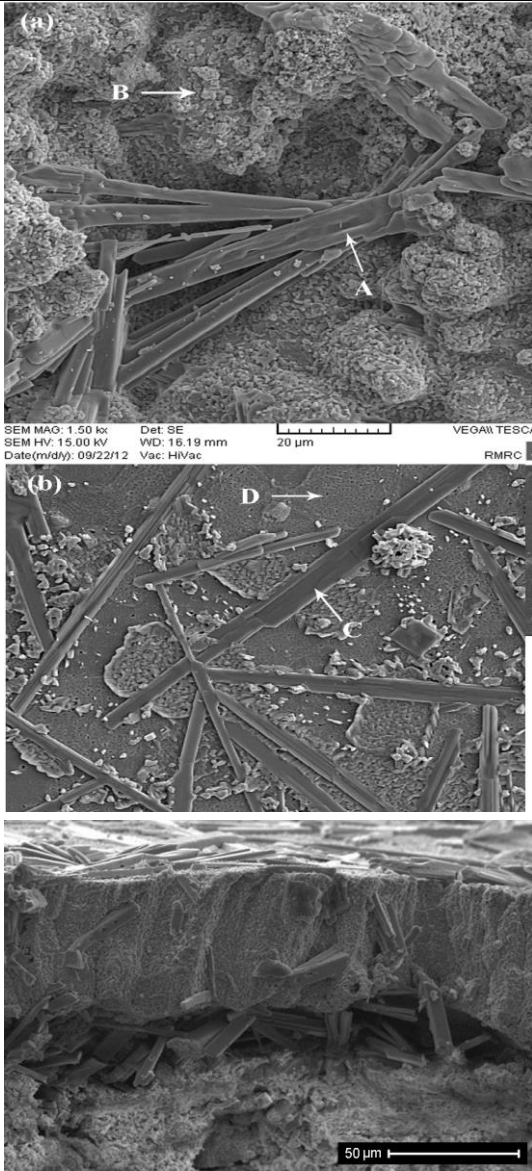
Использованный лазер: 6 кВ CO₂ непрерывный лазер (10,6 мкм) Rofin-Sinar RS6000
КС: Metco 204NS – 7-8% YSZ; PAW 286 – NiCoCrAlY;
Для оплавления применяли расфокусированный пучок.

После оплавления цвет стал светло-желтым, а сама поверхность стекловидной.
Ra/Rq и Ra'/Rq' шероховатость поверхности измеренная и с отсевом эффекта трещин,
соответственно. У неглазированных образцов Ra~14 мкм, Rq~18 мкм. В наибольшей
степени на шероховатость влияют скорость сканирования и размер области перекрытия.
На поверхности имеются раковины, вероятно образуются в результате освобождения
газов в областях скопления наибольшей пористости.

Структура покрытия (a, b, c), необработанная (d). Зерна ориентированы вертикально.
Глубина проплавления 70–170 мкм.

В оплавленной зоне не обнаружена моноклинная фаза. Размер зерна наибольший у
образца с наибольшей мощностью обработки и снижается по мере ее уменьшения.

[37]



Использованный лазер: Nd:АИГ импульсный лазер (модель PIM3475, средняя мощность 750 В, 1,06 мкм)

Плазменное покрытие чешуйчатое и состоит из наночастиц и микроколонночек, оплавленное покрытие имеет более крупные колонны направленные соосно в приповерхностном слое.

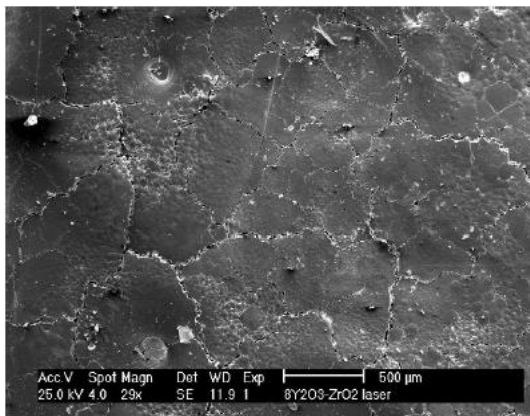
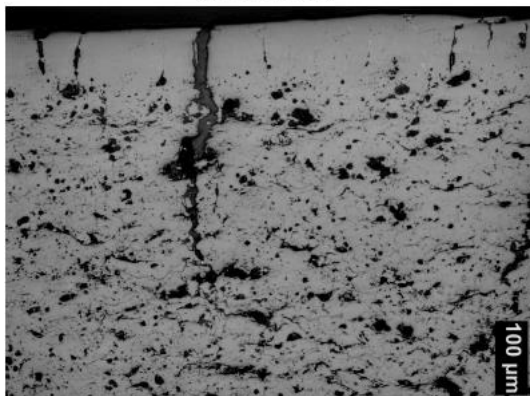
Горячая коррозия в обоих привела к вытягиванию Y_2O_3 , дестабилизации оксида циркония до моноклинной фазы. Из-за чего объем покрытия увеличился, и покрытие было значительно повреждено.

Оплавленные образцы имеют коррозионную стойкость (при 1000 °C) примерно в два раза выше, чем не оплавленные. Это связано с меньшей шероховатостью поверхности, которая обеспечила меньший контакт поверхности с коррозионными агентами (V_2O_5 , Na_2SO_4 и их смесь). Повышенная плотность также благотворно повлияла на скорость коррозии, однако, из-за наличия вертикальных каналов солевой расплав проник внутрь покрытия.

Уменьшение площади поверхности и создание сети микротрещин на поверхности оплавленного слоя способствует увеличению жизнеспособности покрытия.

[38]

8Y LASER



Термоциклирование
1000±50 °С – 500 циклов

Использованный лазер: 4 кВ HAASHL 4006D Nd-АИГ лазер непрерывного действия с ламповой накачкой

КС: 8Y₂O₃ – ZrO₂(8Y)(METCO 204NS); 22,5MgO - ZrO₂ (22M); 25CeO₂ - 2,5Y₂O₃ – ZrO₂(25C); ЖП: PraxairZRO-113/114;

Поверхность оплавленного слоя гладкая и ровная. Цвет оплавленной керамики желто-белый. Визуально похожа на прозрачное стекло.

Изменение цвета керамики после оплавления связано с нарушением стехиометрии в покрытии, что подтверждается восстановлением цвета керамики до оригинального после отжига на воздухе при 1250 °С в течение 5 ч.

По данным металлографического исследования образцы 8У и 25С имеют относительно однородную структуру оплавленного слоя, а у 22М она неоднородна, трещины разных размеров, под разным углом. Это связано с разностью давления паров Оксидов магния и циркония. Часть трещин в образцах 25М ветвятся за зоной оплавления.

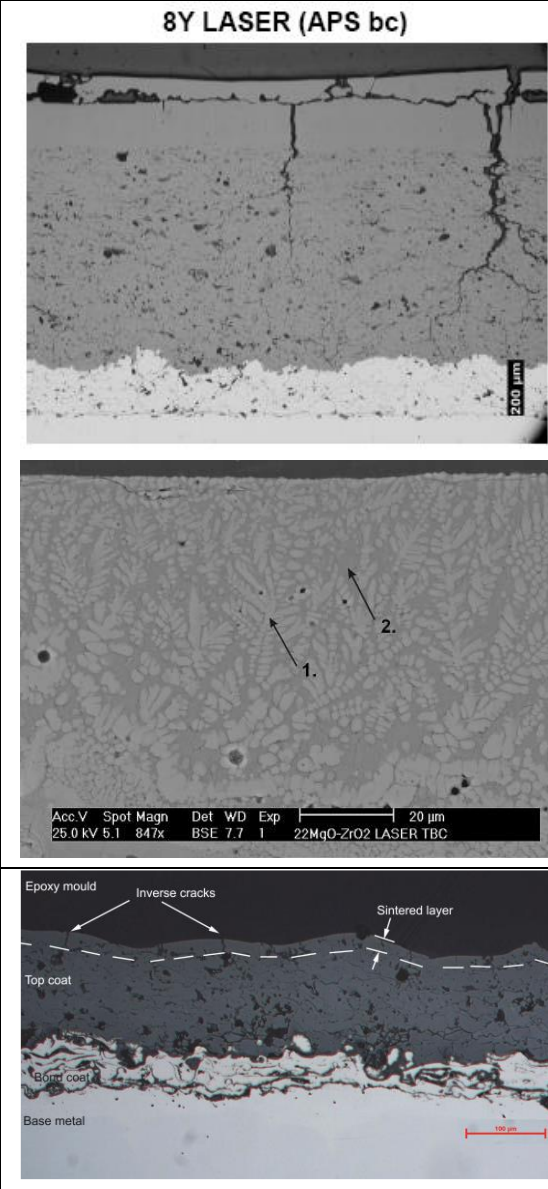
Оплавленный слой характеризуется дендритной структурой и вертикально направленными кристаллами (колоннами), которые образуются в результате быстрой кристаллизации из расплава и из-за наличия градиента температуры. На поверхности 8У имеются пяти- и шестиугольные кристаллы. В 25С весь слой вертикальных кристаллов ZrO₂-t'. В покрытии 22М преобладание дендритной структуры.

Эрозионная стойкость образцов 8У и 25С выросла на ~35%, а для 22М упала.

Оплавление имеет незначительное воздействие на теплопроводность и стабильность фазового состава покрытия.

Коррозионная стойкость покрытия не выросла, хотя сам оплавленный слой все же можно считать коррозионностойким. Условия испытаний 65Na₂SO₄-35V₂O₅ (мольные %) при 650 °С в течение 200 ч. Коррозионный агент перед нанесением на образцы спекали в течение 2 ч при 800 °С для максимального приближения к условиям эксплуатации. В

[39]



процессе коррозионного воздействия образовалась моноклинная фаза оксида циркония за счет обеднения иттрием, который затрачен на образование YVO_4 кристаллов. Устойчивость к термоциклическим нагрузкам выросла в значительной степени благодаря наличию вертикальных каналов.

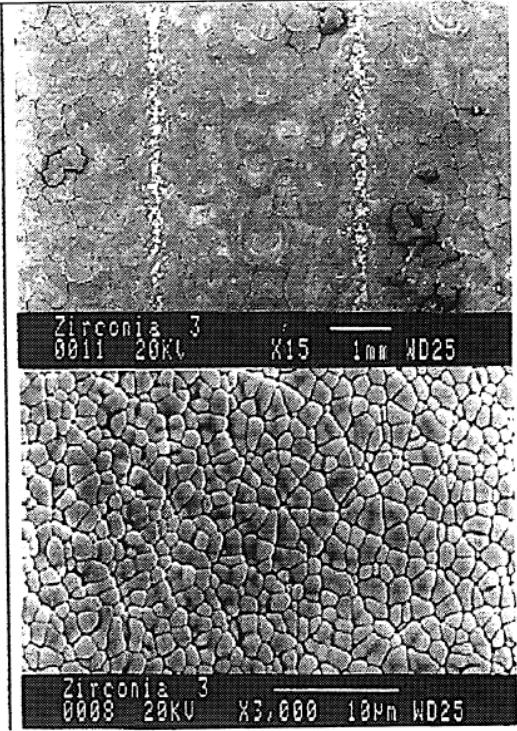
8Y с оплавлением имеет наилучшие характеристики и может успешно применяться на стационарных деталях.

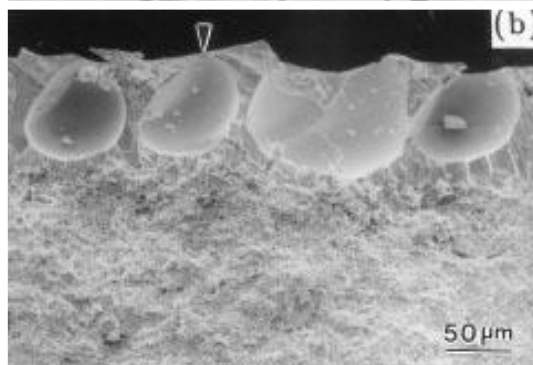
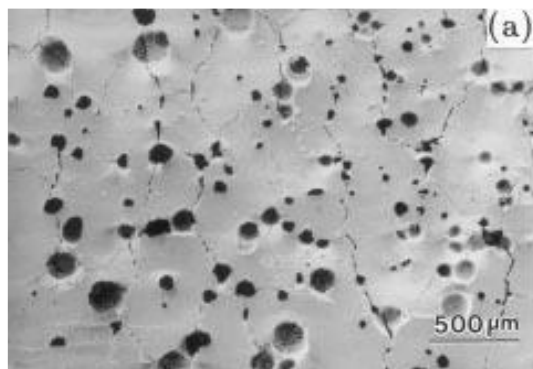
Использованный лазер: Промышленный импульсный лазер Nd:АИГ (Huffman HP-8S8), длина волны 1,06 мкм

КС: $8Y_2O_3 - ZrO_2$ - METCO 204NSЖП: AMDRY 962-Ni-22Cr-10Al-1Y.

Толщина оплавленного слоя составляет порядка 24 мкм, пористость основного КС составляет 13,1%, в оплавленном слое измеренное значение составило 4,6%. В оплавленном слое образовались вертикальные каналы, имеющие перпендикулярное направление относительно плоскости покрытия. Структура и толщина оплавленного слоя

[40]

| | | |
|--|---|-------------|
| | <p>зависят от мощности лазерного излучения, скорости сканирования и параметров импульса.</p> <p>Испытания в печи показали, что скорость окисления металлического подслоя ниже на образцах после лазерной обработки керамического слоя. Снижение скорости окисления металлического подслоя объясняется тем, что за счет образования плотного слоя КС затрудняется проникновение кислорода. Снижение шероховатости положительно сказывается на аэродинамических свойствах.</p> | |
|  | <p>Использованный лазер: 1 кВ CO₂ лазер непрерывного действия с расфокусированным пучком 8% YSZ, без подслоя.</p> <p>В результате оплавления достигнуто снижение шероховатости с Ra=10 мкм до Ra=3,6 мкм, увеличение микротвердости с 900 HV до 1700 HV. Оплавленный слой имеет ячейковую структуру, по мнению авторов, размер ячеек зависит от скорости сканирования, чем она выше, тем меньшего размера ячейки формируются. Это связано со скоростью охлаждения. Также влияет мощность, чем она выше, тем больше ячейки. По результатам РФА, после оплавления из покрытия исчезла моноклинная фаза, но образовалась тетрагональная не трансформируемая, также основной фазой является тетрагональная и небольшое количество кубической (как и в порошке и после напыления). Исчезновение <i>тi</i> образование <i>t'</i> фаз авторы связывают с высокими скоростями нагрева и охлаждения в процессе лазерного оплавления. Оплавленный слой показал повышенную коррозионную стойкость за счет высокой плотности при комнатной температуре в 3% растворе NaCl.</p> | <p>[41]</p> |



Использованный лазер: CO₂ лазер 10,6 мкм импульсного и непрерывного действия
КС: 20Y₂O₃ – ZrO₂;ЖП: Ni–22Cr–10Al–1Y;

В данной работе рассматривается коэффициент оптической передачи мощности при фокусировке сферической линзой и цилиндрической с формой пятна в виде полосы.

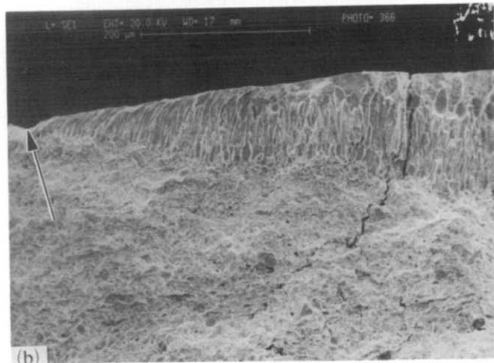
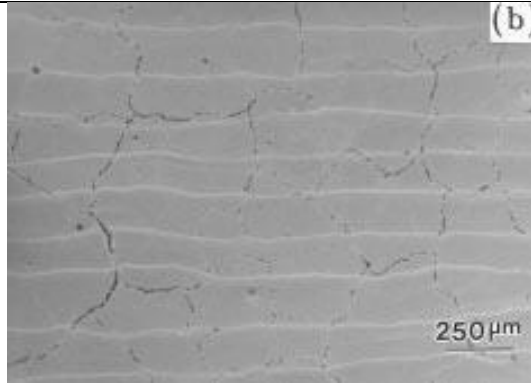
Обработка проводили в импульсном и непрерывном режимах работы лазера. Коэффициент передачи рассматривали сначала на черной матовой резине, «стреляя» в точку.

Ширина оплавленной зоны несколько меньше размера пучка (16 мм), что авторы связывают с эффектом частичного рассеяния энергии. Эффект не значительный, поэтому им пренебрегают. Максимальная глубина оплавления на резине составила при плотности мощности 7,5 Дж/мм². Коэффициент оптической передачи мощности составляет 0,3 – 0,65. Важно отметить, что коэффициент снижается при уменьшении скорости сканирования, что объясняется рассеиванием луча в плазме, образующейся у поверхности при обработке.

Авторы устанавливают зависимость образования различных дефектов от плотности мощности и скорости сканирования (крупные закрытые поры, малые раковины, большие раковины и др). В результате проведенных работ было установлено, что получение бездефектного оплавленного слоя при обработке в непрерывном режиме с использованием цилиндрической линзы невозможно. Количество дефектов значительно снижается при повторном оплавлении, однако оно приводит к отслоению оплавленного слоя.

В импульсном режиме максимальная глубина оплавленного слоя 110 мкм (в непрерывном режиме 170 мкм). При использовании импульсного режима происходит меньший прогрев покрытия и при подборе скорости, мощности и частоты импульса (100-800 Гц) можно снизить вероятность образования плазмы в области обработки, а также предотвратить появление дефектов в виде отслоений и пузырей в оплавленном слое.

[42]



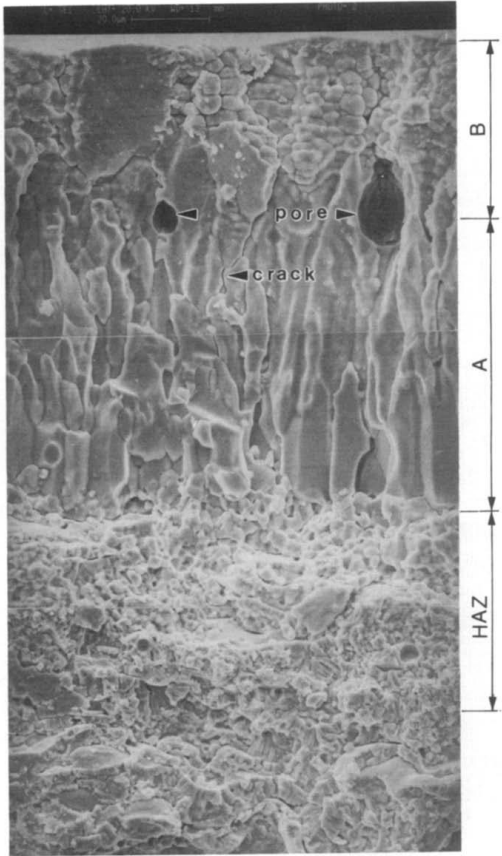
Использованный лазер: 3 кВ многомодовый CO₂лазер непрерывного действия с расфокусированным пучком
КС: 20Y₂O₃ – ZrO₂ ЖП: Ni-22Cr-10Al-1Y;

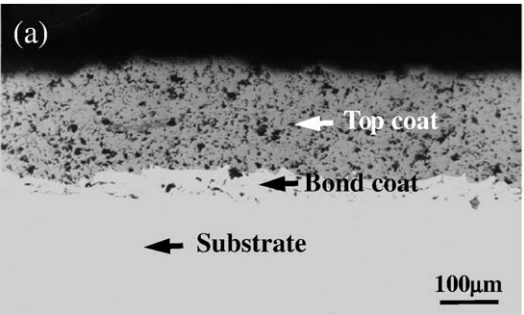
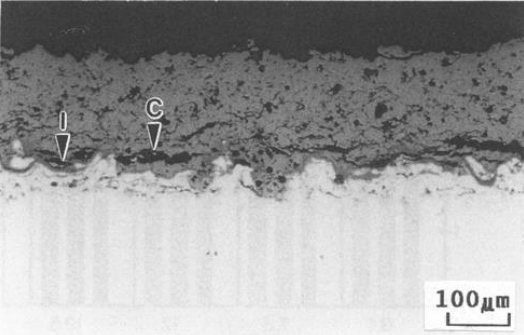
Проведен анализ взаимодействия лазерного излучения и материала покрытия, нанесенного плазменным напылением на воздухе. Подобраны режимы способствующие передачи до 65% мощности лазерного луча в обрабатываемый материал.

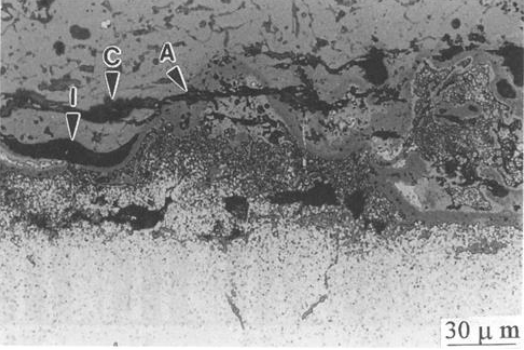
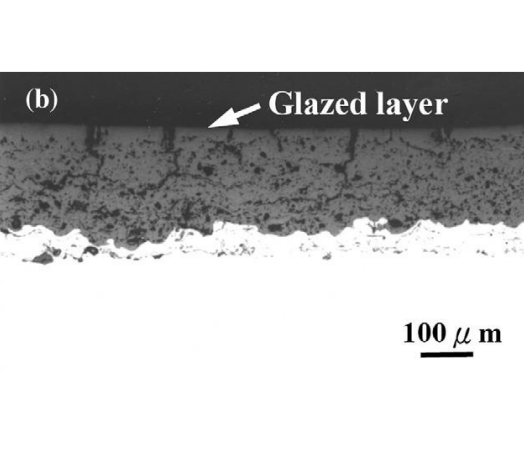
В результате обработке формируется блестящий слой со сниженной шероховатостью. Отмечается локальная сегментация покрытия вертикальными каналами на глубину оплавления. Равномерная глубина оплавления не достигнута. Оплавленный слой характеризуется кубической фазой оксида циркония с вертикально-ориентированными зернами в средней части оплавленного слоя и дендритами на поверхности. Оплавленный слой характеризуется высокой плотностью, однако в зависимости от режима могут образовываться поры, в том числе крупные (до ~70 мкм), форма которых может быть близкой к сферической, либо нерегулярной.

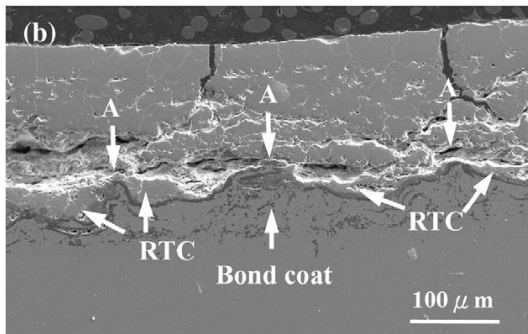
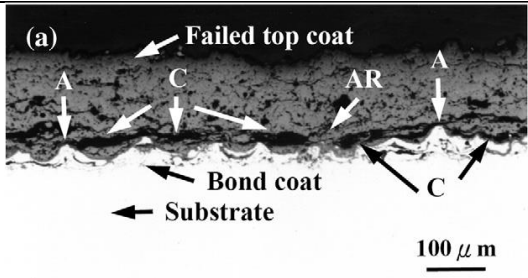
Под оплавленным слоем есть небольшая зона термического влияния (на рисунке представлена как HAZ). ЗТВ характеризуется частичным уплотнением структуры, а поверхность частиц оплавлена, о чем свидетельствуют округлые границы зерен.

[43]



| | | |
|---|--|-------------|
|  <p>(a)</p> <p>← Top coat</p> <p>← Bond coat</p> <p>← Substrate</p> <p>100µm</p> | <p>Использованный лазер: Импульсный CO₂ лазер 10,6 мкм</p> <p>КС: XY₂O₃ – ZrO₂ (6.1, 7.3, 12, 19.5 = X - процентное содержание оксида иттрия по массе); ЖП: Ni–22Cr–10Al–1Y;</p> <p>Глубина оплавленного слоя составляет порядка 36 мкм, поверхность выровнялась, а структура стала плотной. Вертикальные каналы выходят за пределы оплавленного слоя, в среднем длина канала составляет 80-100 мкм.</p> <p>Образцы подвергли испытаниям при 910 °С с нанесенными коррозионными агентами (водяной раствор Na₂SO₄ и водная суспензия V₂O₅). Испытания проводились циклами по одному часу. Разрушение покрытий происходило по принципу истощения КС по Y₂O₃ с образованием YVO₄ и дальнейшим переходом тетрагональной решетки в моноклинную и кубическую. Сульфат натрия разрушал покрытие на границе с металлическим подслоем.</p> <p>В данной работе показано, что количество стабилизирующей добавки не оказывает существенного влияния на скорость коррозии, в то время, как количество пентаоксида ванадия на прямую влияет на скорость коррозии. По мнению авторов работы, оплавленный слой увеличил коррозионную стойкость за счет уплотненной структуры, тем самым препятствуя проникновению коррозионных агентов, а второй механизм – это повышение устойчивости к внутренним напряжениям, вызванным фазовыми переходами и ростом кристаллов YVO₄ за счет образовавшихся после лазерной обработки вертикальных каналов.</p> | <p>[44]</p> |
|  <p>(b)</p> <p>← Glazed layer</p> <p>100µm</p> | <p>Использованный лазер: CO₂ лазер с цилиндрической линзой</p> <p>КС: XY₂O₃ – ZrO₂ (6.1, 7.3, 12, 19.5 = X - процентное содержание оксида иттрия по массе); ЖП: Ni–22Cr–10Al–1Y;</p> <p>Оплавленный слой характеризуется высокой плотностью и наличием вертикальных каналов.</p> <p>Испытания на термостойкость проведены при следующих условиях: нагрев в печи до 1100 ± 5 °С и последующим охлаждением струей сжатого воздуха в течение 10 мин.</p> | <p>[45]</p> |

| | | |
|--|--|-------------|
|  | <p>Авторы работы выделяют два механизма разрушения, которые зависят от содержания оксида иттрия, а, следовательно, определяют фазовый состав покрытия. Первый механизм разрушения характеризуется доминированием термических напряжений, а второй механизм характеризуется доминированием окисления металлического подслоя, связанного с ростом окалины и процессами, связанными с этим. Покрытия, с кубической фазой (12, 19,5) и высоким содержанием моноклинной фазы (7,3) подвержены первому механизму разрушения. После оплавления их ресурс увеличился в 2 – 6 раз. Покрытие, с высоким содержанием тетрагональной фазы и малым количеством моноклинной (6,1), характерен второй механизм разрушения. Его ресурс имеет незначительное повышение после лазерной обработки.</p> <p>Механизм повышения термостойкости авторы объясняют релаксацией напряжений, возникающих в покрытии в процессе эксплуатации за счет вертикальных каналов.</p> | |
|  | <p>Использованный лазер: Импульсный CO₂ лазер КС: 25 масс.%CeO₂–2.5масс.%Y₂O₃–ZrO₂; ЖП: Ni–22Cr–10Al–1Y;</p> <p>Испытания на термостойкость проведены при следующих условиях: нагрев в печи до 1100 ± 5 °С и последующим охлаждением струей сжатого воздуха в течение 10 мин. Образцы с покрытием после лазерного оплавления показали повышение ресурса не менее, чем в 1,5 раза больше, чем без обработки. Разрушение произошло по границе КС - ТВО.</p> <p>Авторы работы связывают повышение ресурса при испытаниях на термостойкость с образованием вертикальных каналов после лазерной обработки в оплавленном слое, которые способствуют релаксации напряжений, возникающих процессе испытаний.</p> | <p>[46]</p> |



1. Оплавление YSZ возможно на всех видах современных промышленных лазерных установках (газовых (CO₂), твердотельных, оптоволоконных и, вероятно, диодных). В зависимости от типа источника варьируется длина волны и распределение энергии по сечению лазерного пучка, в результате чего, например, CO₂ лазерам с Гаусовым распределением требуется меньше мощности и большее перекрытие пятна для получения однородной структуры и равномерного проплавления. Вероятно, что на диодном лазере с его равномерным распределением перекрытие должно быть небольшим.

2. Поверхностный слой исходного покрытия YSZ, который необходимо подвергнуть оплавлению, следует формировать с заниженной пористостью, чтобы избежать образования раковин на поверхности. Так как их количество, размер и распределение зависит от пористости изначального покрытия и его состава.

3. Оплавленный слой характеризуется изменением цвета и степени прозрачности (на вид как стекло). После отжига цвет покрытия возвращается к исходному цвету порошка, сохраняя глянцевый блеск. Оплавленный слой почти весь состоит из вертикально-ориентированных зерен. Фазовый состав может изменяться, закономерностей в фазовых переходах не выявлено. Оптимальная глубина оплавленного слоя порядка 10 – 15% от толщины КС.

4. Неизбежно формируются вертикальные трещины, ориентированные перпендикулярно друг другу. Благодаря их наличию уменьшается модуль упругости, что повышает устойчивость покрытия к термоциклическим нагрузкам. Теплопроводность изменяется незначительно, отмечают небольшое повышение, которое связывают с наличием вертикальных трещин. Глубина вертикальных трещин должна быть около глубины проплавленного слоя, а направление перпендикулярно подложке. На разных режимах могут формироваться разные трещины по направленности распространения, длине и ширине. Трещины, которые проникают в глубь покрытия принято считать благоприятными, а те, которые образуются под углом отличным от нормального ($\pm 15^\circ$) способствуют преждевременному разрушению покрытия.

5. При отработке режима наибольшее значение имеют скорость прохода и интенсивность лазерного излучения. Интенсивность зависит от заданной мощности и фокусировки пучка. На CO_2 лазерах чаще используют расфокусированный пучок.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Материал подложек для напыления покрытий

Для отработки режимов газотермического напыления использованы образцы размером 100x20x3 мм из стали 12Х18Н10Т (таблица 2.1), которая относится к классу нержавеющей хромистых аустенитных сталей.

Таблица 2 – Химический состав стали 12Х18Н10Т

| Марка стали | Содержание элементов, % масс. | | | | | | | |
|-------------|-------------------------------|-------|-------|-----------|----------|-------|--------|---------|
| | С | Si | Mn | Cr | Ni | Cu | S | P |
| 12Х18Н10Т | ≤ 0,12 | ≤ 0,8 | ≤ 2,0 | 17,0-19,0 | 9,0-11,0 | ≤ 0,3 | ≤ 0,02 | ≤ 0,035 |

При оптимизации параметров напыления, выборе режима лазерной и термической обработки покрытий, проведения испытаний на определение жаростойкости и эрозионной стойкости были использованы образцы размером 100x20x3 мм из жаропрочного никелевого сплава марки ВЖ-98 (таблица 2.2), из которого изготавливаются некоторые детали горячего тракта турбин.

Таблица 2.2 – Химический состав никелевого сплава марки ВЖ-98

| Марка сплава | Содержание элементов, %масс. | | | | | | | | |
|--------------|------------------------------|-----------|-------|-----------|---------|-------|-------|---------|-------|
| | Ni | W | Fe | Cr | Ti | Si | Mn | P | C |
| ВЖ98 | Осн. | 13,0-16,0 | ≤ 4,0 | 23,5-26,5 | 0,3-0,7 | ≤ 0,8 | ≤ 0,5 | ≤ 0,013 | ≤ 0,1 |

Для проведения испытаний на жаростойкость и термостойкость использованы образцы размером 30x30x3 мм из жаропрочного сплава марки ВЖ-98. Для определения прочности сцепления подложки с покрытием использовали образцы в виде бочонка диаметром 15 мм, высотой 30 ±2 мм.

Также в работе проведены исследования термостойкости покрытия, нанесенного на подложку из сплава гамма-алюминид титана TiAl(Nb,Cr,Zr)В,La (таблица 2.3) размером 45x45x4 мм.

Таблица 2.3 – Химический состав сплава гамма-алюминид титана

| Марка сплава | Содержание легирующих элементов, %масс. | | | | | | | | |
|--------------------|---|------|------|------|------|------|-----|------|---------|
| | Ti | Al | Nb | Cr | La | B | Si | Zr | Примеси |
| TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La | 54,6 | 17,1 | 17,3 | 2,82 | 0,04 | 1,35 | 0,2 | 3,85 | ≤1 |

2.2 Свойства порошковых материалов

Для нанесения металлического подслоя в исследованиях использован порошок марки ТСЗП-BC2 (Praxair, США) на никелевой основе (химический состав приведен в таблице 2.4).

Таблица 2.4 – Химический состав порошок марки ТСЗП-BC2

| Данные | Содержание элементов, %масс. | | | | |
|----------------|------------------------------|-----------|-----------|----------|-----|
| | Ni | Co | Cr | Al | Y |
| Сертификат(ХА) | Осн. | 18,0–30,0 | 15,0–23,0 | 5,0–10,0 | ≤1 |
| Измерено (XRF) | 46,7 | 22,8 | 20,8 | 8,9 | 0,8 |

Измеренные физические свойства порошка представлены в таблице 2.5. Текучесть порошков определяли по ГОСТ 20899–98. Насыпную плотность измеряли по ГОСТ 19440–94. Гранулометрический состав определяли методом сухого просеивания по ГОСТ 18318–94.

Таблица 2.5 – Физические свойства порошка ТСЗП-BC2

| Текучесть порошка, сек/50 г. | Насыпная плотность, г/см ³ | Гранулометрический состав (разделение по фракциям, %) | | | | | | | |
|------------------------------|---------------------------------------|---|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----|
| | | +106 | -106 +90 | -90 +71 | -71 +63 | -63 +53 | -53 +36 | -36 +20 | -20 |
| 17 | 4,14 | 0,07 | 13,59 | 32,8 | 25,37 | 18,53 | 9,16 | 0,48 | 0 |

Морфология порошка определена при увеличении X100 в оптический микроскоп представлен на рисунке 2.1. Большая часть частиц имеет сферическую или форму близкую к сферической. Некоторые частицы имеют сателитный дефект (слипшиеся сферы).

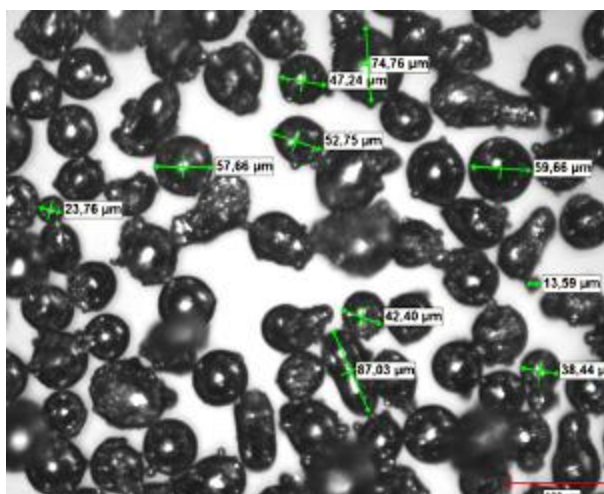


Рисунок 2.1 – Порошок марки ТСЗП-BC2

Для нанесения керамического слоя использовали порошок марки ТСЗП-T141 с химическим составом, приведенным в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Химический состав порошка ТСЗП-T141

| Марка | Метод исследования | ZrO ₂ | HfO ₂ | Y ₂ O ₃ | Примеси |
|-----------|---------------------|------------------|------------------|-------------------------------|---------|
| ТСЗП-T141 | По сертификату (XA) | 90,9 – 92,8 | | 6,57 – 7,8 | < 0,25* |
| | Измерено (XRF) | 89,9 | 1,3 | 7,7 | < 0,5 |

* В сертификате указано суммарное содержание примесей (Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, CaO), содержание каждой не превышает 0,05 %масс.

Проведен рентгенофазовый анализ полученных порошков, по его результатам рассчитаны параметры их кристаллической структуры. Порошки на основе ZrO₂-Y₂O₃ представляют собой однофазный диоксид циркония *t*-ZrO₂ (пр.гр. *P4₂/nmc*). В таблице 2.7 приведены результаты РФА порошка.

Таблица 2.7 – Параметры элементарной ячейки порошка YSZ

| Фаза | Содержание %масс | M или R _{wp} фактор | Параметры ячейки | | Размер ОКР, нм | Микроискажения ε, % |
|----------------------------|------------------|------------------------------|------------------|--------------|----------------|---------------------|
| | | | <i>a</i> , Å | <i>c</i> , Å | | |
| <i>t</i> -ZrO ₂ | 100 | R _{wp} = 10.7 | 3.6247 (4) | 5.1705 (8) | 21,8 (3) | 0,47 (3) |

Необходимо отметить, что пики на дифрактограммах сильно уширены (рисунок 2.2). По уширению дифракционных максимумов для порошка YSZ по методу

Ритвельда в среде FullProf рассчитан размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажения кристаллической решетки (ϵ).

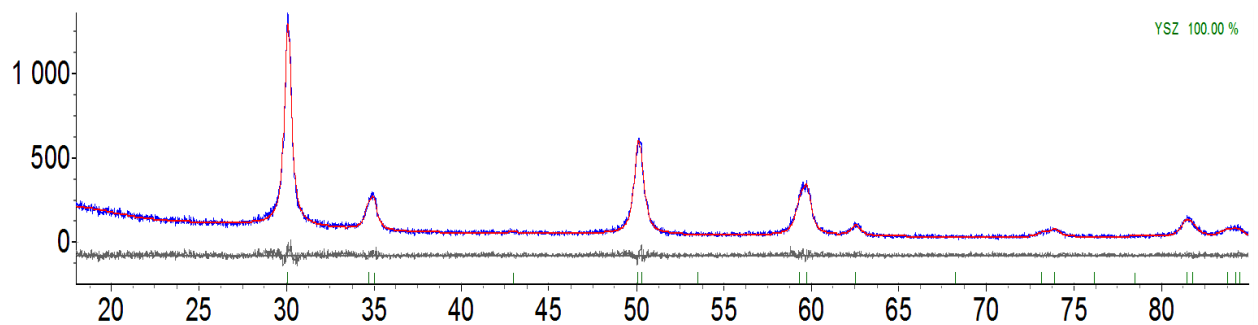


Рисунок 2.2 – Дифрактограмма порошка YSZ

Гранулометрический и морфологический состав порошка YSZ показан на рисунке 2.3.

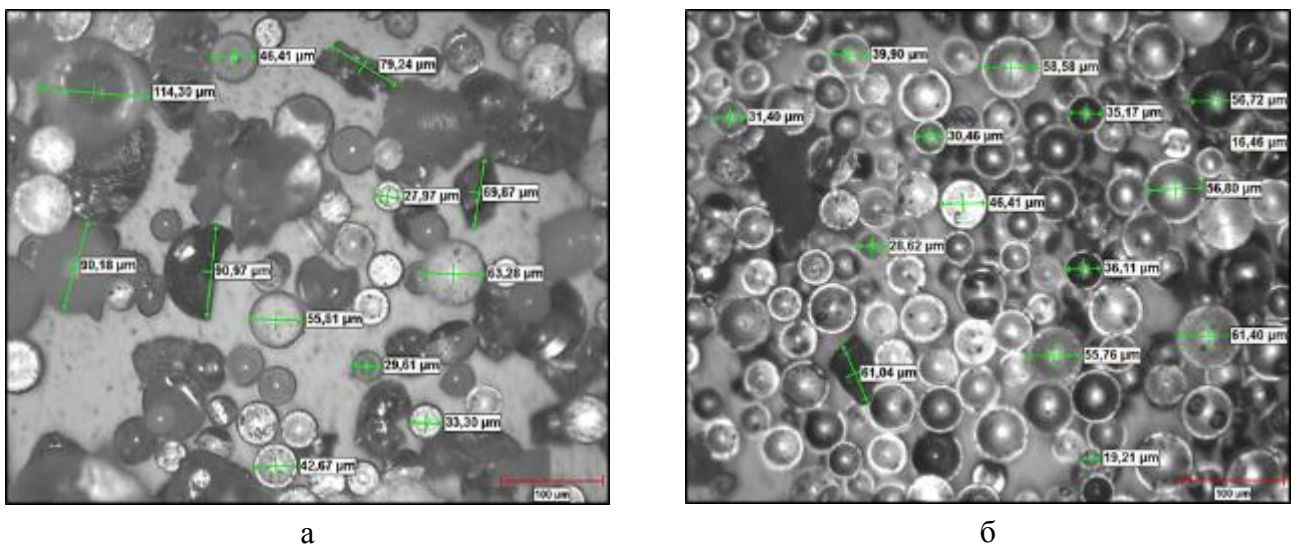


Рисунок 2.3 – Гранулометрический и морфологический состав порошка YSZ

2.3. Нанесение покрытий методом APS

Для нанесения покрытий использована сдвоенная установка плазменного и высокоскоростного напыления НВП (ТСЗП, Россия). Состав установки:

- шкаф управления системой Simatic S7-300;
- пульт управления VIP 6000;
- блок газоподготовки;
- холодильник РС-250;

- источник тока РРС 2002;
- плазмотрон F4.

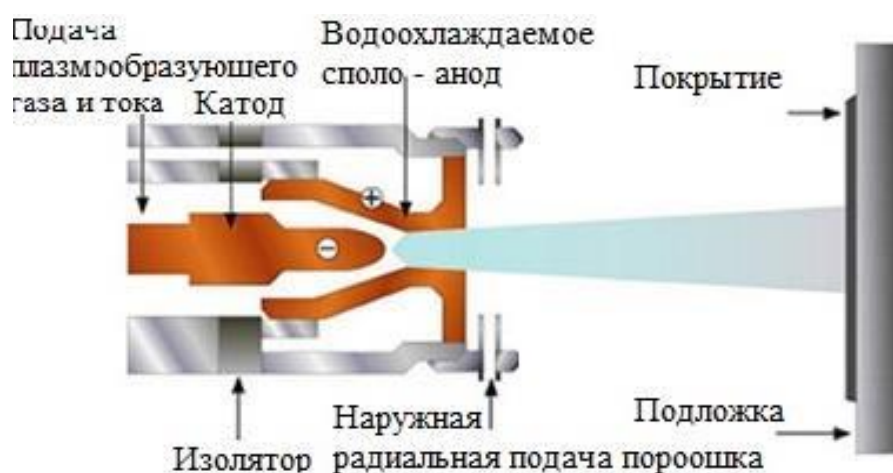
В режиме плазменного напыления в качестве плазмообразующего газа использована смесь аргона (ГОСТ 10157–79) и водорода (ГОСТ 3022–80, марка А). В режиме высокоскоростного напыления использована смесь керосина (ГОСТ 25549-90) и кислорода (ГОСТ 5583-78). Для подачи порошков использован питатель PF 2/2 с двумя колбами; в качестве транспортирующего газа применен аргон (ГОСТ 10157–79). Скорость и траектория перемещения плазмотрона относительно образца задается на 6-осевом манипуляторе KUKA KR-15/2 с помощью программы.



а



б



в

Рисунок 2.4 – Робот-манипулятор KUKA KR 15/2 (а), панель управления установкой VIP 6000 (б) и схема устройства плазмотрона (в) для напыления покрытий

Из литературных данных известно, что наибольшее влияние теплотворную функцию плазменной струи оказывает расход плазмообразующих газов, чем больше расход аргона, тем выше энтальпия плазменной струи, а с увеличением водорода происходит увеличение напряжения дуги между катодом и анодом, за счет ее удлинения, а также, обладая высокой теплопроводностью водород обеспечивает передачу тепловой энергии плазменной струи в подаваемый в нее материал. Также расход газов влияет на скорость истечения струи, а, следовательно, на скорость напыляемых частиц и их время пребывания в струе. [1-3, 50]

Путем изменения дистанции от среза сопла плазмотрона до напыляемой поверхности можно воздействовать на микроструктуру формируемого покрытия. Чем дольше частица находится в плазменной струе, тем больше тепловой энергии она получит, соответственно, чем меньше она находится в плазменной струе, тем меньше она нагреется. [51] При этом стоит учитывать, что, хоть водородная плазма и обладает восстановительными свойствами, тем не менее в струю попадает кислород из атмосферы, который взаимодействует с напыляемым материалом. Поэтому материалы, обладающие химическим сродством к кислороду, могут образовывать оксиды, которые в последствии войдут в состав покрытия.

Для отработки режима плазменного напыления жаростойкого покрытия были выбраны критерии, определяющие его качество. Покрытие должно быть сплошным, однородного матового серого цвета без следов пережогов, окисления, цветов побежалости. Покрытие не должно иметь трещин, сколов, вздутий или отслоений. [2,3,52]

Микроструктура покрытия должна характеризоваться следующими показателями:

- толщина покрытия должна быть в диапазоне от 100 до 250 мкм;
- оксидные включения не должны превышать больше 5%;
- пористость покрытия не должна превышать 5%.

Допускаются включения не полностью проплавленных частиц порошка, граница подложка-покрытие должна быть однородной, не допускается образование трещин, отслоений.

В качестве переменных параметров напыления выбраны: расход вторичного плазмообразующего газа и дистанция напыления. Параметры плазменного напыления приведены в Приложении А. Эксперимент включает пять режимов напыления (таблица 2.8):

- нулевой (центральная точка) – ЖП-0;
- холодный на длинной дистанции – ЖП-ХД;
- холодный на короткой дистанции – ЖП-ХК;
- горячий на длинной дистанции – ЖП-ГД;
- горячий на короткой дистанции – ЖП-ГК.

Таблица 2.8 – Изменение параметров напыления жаростойкого покрытия

| Непостоянный параметр | ЖП-ХК | ЖП-ХД | ЖП-0 | ЖП-ГК | ЖП-ГД |
|------------------------|-------|-------|------|-------|-------|
| Расход водорода, л/мин | – | – | 0 | + | + |
| Дистанция, мм | – | + | 0 | – | + |

Для отработки режима плазменного напыления керамического покрытия были выбраны критерии оценки его качества, приведенные ниже.

Покрытие должно быть сплошным, цвет может варьироваться от темно-серого до белого. Допустимы оттенки желтого цвета. Покрытие не должно иметь трещин, вздутий, сколов или отслоений. Микроструктура керамического слоя должна характеризоваться следующими показателями:

- толщина покрытия должна быть в диапазоне от 180 до 600 мкм;
- пористость покрытия должна быть в диапазоне от 8 до 20 %;
- не допускается наличие горизонтально-ориентированных трещин (идуших параллельно поверхности подложки);

Допустимы включения в количестве не более 1% по объему и не полностью проплавленные частицы порошка. Допускается образование вертикальных трещин с отклонением не более 25°.

В качестве переменных параметров напыления выбраны: расход вторичного плазмообразующего газа и дистанция напыления. Параметры плазменного напыления приведены в Приложении А. Эксперимент включает пять режимов напыления (таблица 2.9):

- нулевой (центральная точка) – КС-0;
- холодный на длинной дистанции – КС-ХД;
- холодный на короткой дистанции – КС-ХК;
- горячий на длинной дистанции – КС-ГД;
- горячий на короткой дистанции – КС-ГК.

Таблица 2.9 – Изменение параметров напыления керамического слоя

| Непостоянный параметр | ЖП-ХК | ХП-ХД | ЖП-0 | ЖП-ГК | ЖП-ГД |
|------------------------|-------|-------|------|-------|-------|
| Расход водорода, л/мин | – | – | 0 | + | + |
| Дистанция, мм | – | + | 0 | - | + |

2.4 Процесс лазерной обработки керамического слоя ТЗП

Источником излучения данного лазера являются диодные модули. Их световое излучение (длина волны 1030 нм) собирается через оптоволокно и с помощью оптической системы (ВО-SF) фокусируется на поверхности обрабатываемой детали.

В состав установки Плакарт LN-6 входят:

- шкаф управления системой PLC
- пульт управления VIP 6000;
- блок газоподготовки;
- система охлаждения источника и оптической системы;
- диодный источник лазерного излучения LDF;
- оптическая система ВО-SF.

Оптическая система ВО-SF (рисунок 2.5, а) имеет высокую пригодность для оплавления керамических покрытий на деталях разной геометрии благодаря техническим характеристикам и характеру распределения энергии по сечению пучка (рисунок 2.5, б).

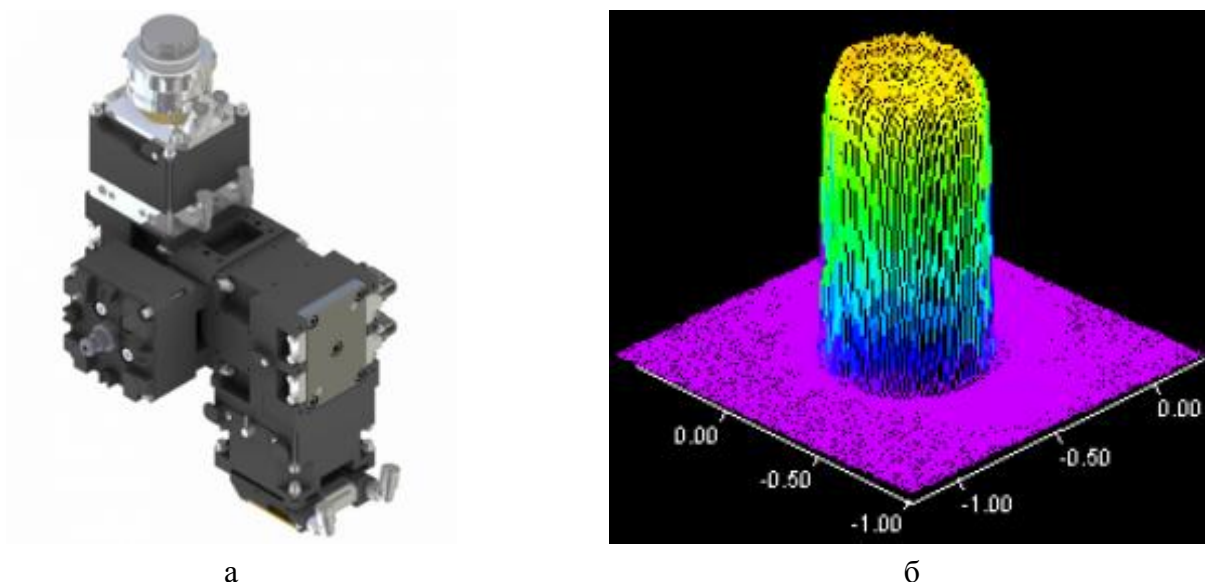


Рисунок 2.5 – Оптическая система ВО-SF (а) и и характер распределения энергии по сечению пучка (б)

Технические характеристики комплекса Плакарт LN-6 с оптической системой ВО-SF:

- параметр качества лазерного луча (ВРР) – 100 мм/мрад;
- максимальная мощность лазерного луча – 6 кВт;
- потеря мощности излучения в оптической системе < 2 %;
- фокусное расстояние – 350 мм;
- диаметр пучка на фокусном расстоянии – 2,9 мм.

Наибольшее влияние на формирование оплавленного слоя покрытия при лазерной обработке оказывают скорость лазерного сканирования и мощность излучения. [37,41-46] В таблице 2.10 приведены переменные параметры для проведения отработки лазерной обработки. Полная информация по режимам в приложении В.

Сформулированы критерии оценки оплавленного слоя керамического покрытия. Оплавленный слой по внешнему виду должен быть гладкий, глянцевый, от черного до белого цвета. На поверхности допускается наличие пор, каверн и сетки трещин.

В таблице 2.10 приведены переменные параметры режимов технологического окна для проведения отработки лазерной обработки керамического слоя ТЗП.

Таблица 2.10 – Переменные параметры лазерной обработки покрытия

| Мощность излучения, Вт | Скорость перемещения оптической системы, м/с | | | | |
|------------------------|--|-----------|---------|----------|---------|
| | V1 = 0,01 | V2 = 0,05 | V3 =0,1 | V4 = 0,2 | V5 =0,3 |
| P1 =300 | ЛО-1 | | | | |
| P2 = 350 | ЛО-2 | ЛО-6 | | | |
| P3 = 400 | ЛО-3 | ЛО-7 | | | |
| P4 = 500 | ЛО-4 | ЛО-8 | | | |
| P5 = 600 | ЛО-5 | ЛО-9 | | | |
| P6 = 800 | | ЛО-10 | | | |
| P7 = 1000 | | ЛО-11 | | | |
| P8 = 1250 | | ЛО-12 | | | |
| P9 = 1500 | | ЛО-13 | ЛО-15 | ЛО-19 | |
| P10 = 1800 | | ЛО-14 | ЛО-16 | ЛО-20 | |
| P11 = 2100 | | | ЛО-17 | ЛО-21 | |
| P12 = 2500 | | | ЛО-18 | ЛО-22 | |
| P 13 = 2900 | | | | ЛО-23 | ЛО-25 |
| P14 = 3500 | | | | ЛО-24 | ЛО-26 |
| P 15 = 4100 | | | | | ЛО-27 |
| P 16 = 5000 | | | | | ЛО-28 |

По микроструктуре оплавленного слоя покрытия требования сводятся к следующим:

- оплавленный слой должен иметь толщину от 20 до 120 мкм;

- зерна в оплавленном слое должны обладать ориентацией нормальной к поверхности подложки;
- могут образоваться вертикальные каналы на всю длину оплавленного слоя. Допустимо распространение вертикальных каналов до жаростойкого подслоя;
- оплавленный слой должен обладать высокой плотностью. Допустимы единичные включения крупных пор в оплавленном слое.

2.5 Металлографические исследования

Микроструктуру покрытий изучали на поперечных шлифах в соответствии со стандартом ASTM C633. Шлифы подготовлены в несколько этапов. Резку образцов производили на отрезном станке Brillant 220, затем образцы заливали в эпоксидную смолу KEM35 «холодным» способом. Для шлифования и полирования запрессованных образцов использовали пневматический шлифовально-полировальный станок Saphir 550. Для подготовки поверхности к исследованию микроструктуры использовали шлифовальный круг Galaxy, водостойкую шлифовальную бумагу №600, тканевые круги, алмазные суспензии зернистостью 9, 3 и 1 мкм.

Для исследования микроструктуры покрытий, определения микротвердости, пористости и толщины покрытий на изготовленных микрошлифах использовали микроскопы: оптический Axiovert 40 MAT (Zeiss, Германия) и микроскоп-твердомер ZHV μ (Zwick/Roell, Германия). Определение пористости покрытий осуществляется путем графического анализа изображений.

Для исследования микроструктуры порошков и покрытий, а также микроанализа включений использовали растровый электронный микроскоп Versa 3D (FEI, США), оборудованного системой микроанализа. Изображения получали при помощи детекторов вторичных (LVSED) и обратно отраженных электронов (STD).

Дифрактограммы порошков и покрытий получены на приборах D8 Advance (Bruker, Германия) и XRD 6000 (Shimadzu, Japan), фокусировка по Брэггу-Брентано с первичным Ge (111) монохроматором по Иогансону. Параметры съемки: Излучение

$Cu_{K\alpha 1}$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$); диапазон углов $2\theta = 10-100^\circ$; шаг $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$; скорость съемки $2^\circ/\text{мин}$. Качественный фазовый анализ образцов определяли с использованием базы данных ICDD PDF-2. Обработка дифрактограмм выполнена в среде Full Prof Suite (версия Jun 2013). Определение количественного фазового состава выполнено методом Ритвельда.

2.6 Испытания на жаростойкость

Определение жаростойкости покрытий проводилось в лабораторной электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 (СНОЛ 2.5/15) с автоматической регулировкой температуры с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$, которая обеспечивает реализацию требуемых режимов нагрева и выдержки образцов в течение всего периода испытаний.

Образцы загружались в печь при комнатной температуре и устанавливались на шамотный кирпич. После чего печь работала по режиму, указанному в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Режим испытаний образцов на жаростойкость

| Параметр | Значение |
|--|----------|
| Максимальная температура образца, $^\circ\text{C}$ | 1100 |
| Режим нагрева до максимальной температуры, мин. | 120 |
| Время выдержки при максимальной температуре, мин. | 6000 |
| Режим охлаждения до минимальной температуры, мин. | С печью |

После окончания времени выдержки проводили внешний осмотр образцов и металлографическое исследование поперечных шлифов в соответствии со стандартом ASTM C633. После осмотра образцы снова подвергали испытаниям до 500 часов суммарной выдержки. При этом качественным считается покрытие, которое после испытаний сплошное без сколов, трещин и отслоений.

При исследовании шлифов также оценивалась сплошность прилегания покрытия к основе, образование оксидных слоев на поверхности, внутри и под жаростойким покрытием. Образцы с обнаруженными дефектами не допускались к последующим выдержкам в печи.

2.7 Испытание покрытий на термостойкость

Определение термостойкости покрытий при газовом нагреве проводилось на стенде собственной конструкции (рисунок 2.6). Испытания на термостойкость заключаются в циклическом нагреве и охлаждении образца. Источником нагрева является газовая горелка, работающая на смеси пропана (ГОСТ 27578–87) и кислорода (ГОСТ 5583–78). Охлаждение осуществляется постоянно – с тыльной стороны и после отвода горелки – с фронтальной стороны сжатым воздухом (DIN ISO 8573–1).

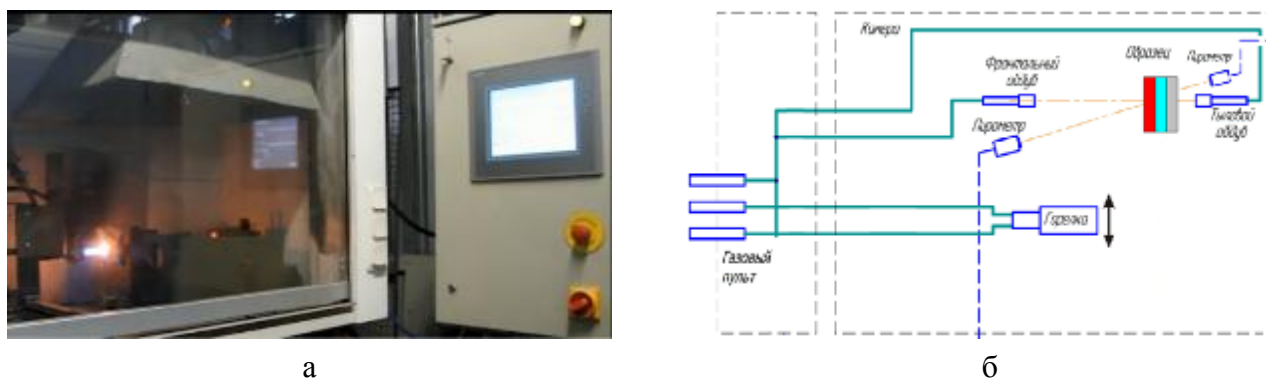


Рисунок 2.6 – Стенд для термоциклических испытаний (а) и схема расположения оборудования (б)

Для измерения температуры на фронтальной стенке образца использован пирометр ИМРАС IPE 140/39 MB18 (спектральный диапазон 3,9 мкм; коэффициент черноты 0,32; диапазон измерений $+200^{\circ}\text{C}$ - $+1800^{\circ}\text{C}$; погрешность $\pm 0,5\%$, свидетельство о поверке №СП 0280867 действительно до 10.2015 г.), а на тыльной стенке образца – пирометр Кельвин (спектральный диапазон 7,8 – 14 мкм; диапазон измерений $+100^{\circ}\text{C}$ - $+1400^{\circ}\text{C}$; погрешность $\pm 2\%$). Процесс испытаний представлен на рисунке 2.7.



а

б

Рисунок 2.7 – Нагрев образца с фронта (а) и регистрация параметров расходов газа (б)

В ходе испытаний (каждые ~ 50 циклов) и после окончания испытаний проводится внешний осмотр образцов. Параметры циклов приведены в таблице 2.12.

Испытания на термостойкость останавливали для образцов с появлением одного или нескольких недопустимых дефектов (трещина, скол, отслоение, прогар и др.), которые превышает 15% от общей площади образца, оголение подслоя площадью более 5% также считать недопустимым дефектом. При достижении 400 циклов испытаний останавливались (вне зависимости от наличия дефектов).

Таблица 2.12 – Режим испытаний образцов на термостойкость

| Параметр | Значение |
|---|----------|
| Максимальная температура фронтальной стенки образца, °С | 1200 |
| Время нагрева до максимальной температуры, сек. | 60 |
| Время выдержки при максимальной температуре, сек. | 30 |
| Минимальная температура фронтальной стенки образца, °С | 40 |
| Время охлаждения до минимальной температуры, сек. | 60 |
| Время выдержки при минимальной температуре, сек. | 30 |

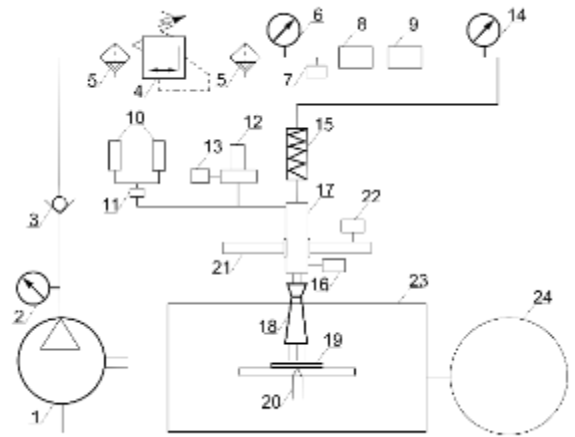
2.8 Испытания на стойкость к эрозии

Установка предназначена для формирования гетерогенного потока с заданными параметрами для воздействия на исследуемые образцы по предлагаемой методике. Установка (рисунок 2.8) состоит из: комплекта оборудования 421СК; сканирующего устройства СКУ-5С; порошкового питателя РВ-85М; пылезащитной камеры ПЗК-С5; устройства очистки воздуха УОВ-1200; компрессора поршневого. Образец устанавливается перед каждым испытанием под разными углами, при этом на каждом образце можно выделить несколько рабочих участков (под каждый угол). Соседние участки маскируются защитной лентой, чтобы не повредить соседние участки. Для закрепления образца в державке в нем сверлится отверстие диаметром 5 мм.

На образец воздействует гетерофазный поток (сжатый воздух и абразивные частицы).



а



б

Рисунок 2.8 – Внешний вид установки для проведения испытаний на стойкость к эрозии (а) и ее компоновочная схема (б): 1 – Компрессор; 2 – Манометр компрессора; 3 – Отсечной клапан; 4 – Модуль подготовки воздуха; 5 – Фильтр регулятор; 6 – Манометр давления в магистрали; 7 – Блок управления подачи воздуха и твердой фазы; 8 – Электропневмоклапан; 9 – Датчик расхода воздуха; 10 – Дозаторы ПВ-45; 11 – Отсечной клапан дозаторов; 12 – Дозатор ПВ-85М; 13 – Блок управления дозатором ПВ-85М; 14 – Манометр давления воздуха на входе в смеситель; 15 – Омический нагреватель воздуха; 16 – Блок управления температурой воздуха на входе в ускоритель; 17 – Смеситель; 18 – Ускоритель гетерогенного потока; 19 – Исследуемый образец; 20 – Термопара на исследуемом образце; 21 – Сканирующее устройство; 22 – Блок управления сканирующим устройством; 23 – Пылезащитная камера; 24 – Установка сбора пыли и очистки воздуха; 25 – Трубопровод; 26 – Кабель управления

Для определения массы образца до эксперимента используются весы для измерения уноса массы образцов покрытий. Точность – 0,1 мг. Для справки определяли температуру потока, воздействующего на образец.

Основным показателем стойкости к эрозии является унос (потеря) массы образца. Для удобства обработки результатов для каждого образца и каждого угла атаки строятся графики уноса массы в зависимости от массы, подаваемого эрозионного агента (абразивных частиц).

Таблица 2.13 – Режим испытаний на стойкость к эрозии

| Параметр испытания | Значение параметра |
|--|--------------------|
| Площадь воздействия потока на образец, мм ² | 78,5 |
| Температура газовой фазы в потоке, °С | 16 |
| Влажность воздуха, % | 85 |

| | |
|---|-------|
| Расстояние от среза сопла до образца, мм | 100 |
| Давление в магистрали, атм | 7,0 |
| Скорость частиц, м/с | 80 |
| Расход твердой фазы, г/мин | 0,330 |
| Размеры твердой фазы (SiO ₂), мкм | 10–60 |
| Время каждого эксперимента, с | 240 |

2.9 Определение прочности сцепления покрытия с подложкой

Определение прочности сцепления покрытий проводили на разрывной машине Z010 (Zwick/Roell, Германия) по клеевой методике на образцах диаметром 15 мм, изготовленных из никелевого жаропрочного сплава.

Бочонок с покрытием склеивается с контробразцом (бочонком без покрытия) клеем НТК ULTRABOND 100 (Германия) в специальной оснастке. Режим испытаний: максимальная нагрузка 9000 Н, преднагрузка 50 Н, скорость испытания 0,1 мм/с.

Основным показателем является прочность на разрыв, которая определяется по формуле:

$$\sigma = F/S,$$

где σ – прочность сцепления на разрыв, МПа; F – разрывное усилие, МПа; S – площадь поперечного сечения образцов, мм².

Различают адгезионный, когезионный и смешанный типы разрушения при данном виде испытаний. Удовлетворительными результатами испытаний приняли значения ≥ 10 МПа.

ГЛАВА 3. ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

3.1 Влияние параметров режима плазменного напыления на структуру теплозащитного покрытия

Для выбора параметров плазменного напыления керамического слоя использован метод планирования эксперимента, описанный в главе 2.

По внешнему виду все образцы характеризуются равномерным серым цветом покрытия, без следов отслоений, вздутий и других дефектов, за исключением образца ЖП-ГК. Цвет покрытия, полученного на этом режиме, желтый в центре сине-зеленый (цвет побежалости). На обратной стороне подложка стала темно-синего цвета, что свидетельствует о наличии перегрева. Для дальнейшего исследования этот образец и режим не использовали.

На рисунке 3.1 представлены микроструктуры образцов теплозащитного покрытия, полученного на различных режимах напыления. Образец ЖП-ХД (рисунок 3.1, б) имеет наименьшую толщину и самые крупные поры, а также наибольшее количество не полностью проплавленных частиц.

Образцы ЖП-ХК, ЖП-0 и ЖП-ГД имеют сопоставимые толщины (рисунок 3.1, а, в, г), но, необходимо отметить, что образцы ЖП-0 и ЖП-ГД обладают большей пористостью по сравнению образцом ЖП-ХК, а границы частиц при этом имеют более выраженное окисление (черные прожилки между частиц).

Увеличение пористости и содержания окисленных частиц в покрытии после напыления на режимах ЖП-0 и ЖП-ГД по сравнению с режимом ЖП-ХК указывает на то, что теплотворная функция плазмы и большее время нахождения частиц в полете, за счет большей дистанции напыления способствуют образованию оксидов на поверхности частиц, а, следовательно, и увеличению содержания оксидов в покрытии.

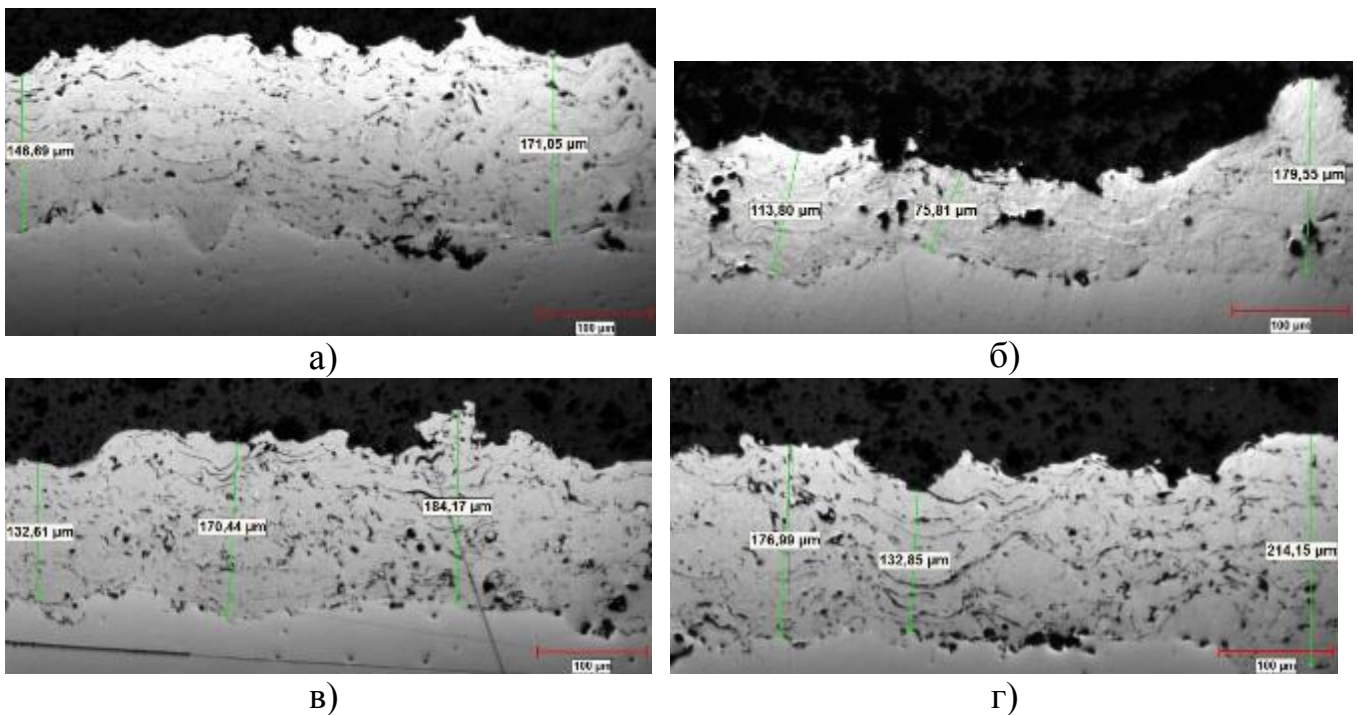


Рисунок 3.1 – Микроструктуры жаростойкого покрытия (оптическая микроскопия):
 а) ЖП-ХК, б) ЖП-ХД, в) ЖП-0, г) ЖП-ГД

При сравнении режимов напыления ЖП-ХК и ЖП-ХД можно предположить, что на меньшей дистанции обеспечивается необходимый прогрев частиц для формирования покрытия, а при увеличении дистанции частицы начинают кристаллизоваться. Поэтому часть из них отскакивает от покрытия, либо происходит лишь частичная деформация остывающих частиц и как результат формируется пористое покрытие, с полностью расплавленными частицами, а коэффициент использования материала снижается. При этом, стоит отметить, что оксидных включений на таком режиме меньше, чем на более горячих режимах.

В результате проведенной отработки три из пяти режимов удовлетворили требованиям, предъявляемым к жаростойкому связующему слою ТЗП.

Для дальнейших исследований выбран режим напыления ЖП-ХК (с наименьшей дистанцией и содержанием водорода в плазмообразующем газе), так как он обеспечивает микроструктуру покрытия с наименьшим количеством допустимых дефектов.

3.2 Результаты обработки технологических параметров режима нанесения керамического слоя ТЗП

По внешнему виду покрытие характеризуется однородным от светло-серого до белого цветом. Следов вздутий, сколов, отслоений или трещин не обнаружено. Выплески электродов и посторонних включений отсутствуют. По результатам визуального осмотра, образцы, полученные на разных режимах, удовлетворяют критериям, установленным во второй главе.

Ниже представлены микроструктуры КС, полученных на разных режимах.

Образец КС-ХК (рисунок 3.2, а, б) характеризуется пористостью порядка 13 - 16 %, Поры распределены в покрытии равномерно. Размер пор варьируется в диапазоне от 1 до 62 мкм. Толщина покрытия 377 – 395 мкм.

Образец КС-ХД (рисунок 3.2, в, г) характеризуется пористостью порядка 11 - 15 %, Поры распределены в покрытии равномерно. Размер пор варьируется в диапазоне от 1 до 71 мкм. Толщина покрытия 493 – 541 мкм.

Образец КС-0 (рисунок 3.2, д, е) характеризуется пористостью порядка 11 - 15 %, Поры распределены в покрытии равномерно. Размер пор варьируется в диапазоне от 1 до 48 мкм. Толщина покрытия 429 – 493 мкм.

Образец КС-ГД (рисунок 3.2, ж, з) характеризуется пористостью порядка 7 - 12 %, Поры распределены в покрытии равномерно. Размер пор варьируется в диапазоне от 1 до 74 мкм. Толщина покрытия 450 – 489 мкм.

Образец КС-ГК (рисунок 3.2, и, к) характеризуется пористостью порядка 8 - 13 %, Поры распределены в покрытии равномерно. Размер пор варьируется в диапазоне от 1 до 66 мкм. Толщина покрытия 431 – 453 мкм.

Включений или следов выплеска материала электродов ни в одном образце обнаружено не было. Дефектов в виде трещин и отслоений также не обнаружено.

Измеренная микротвердость для всех покрытий приблизительно одинаковая и находится в диапазоне $HV_{0,2} 550 - 760$ кгс/мм².

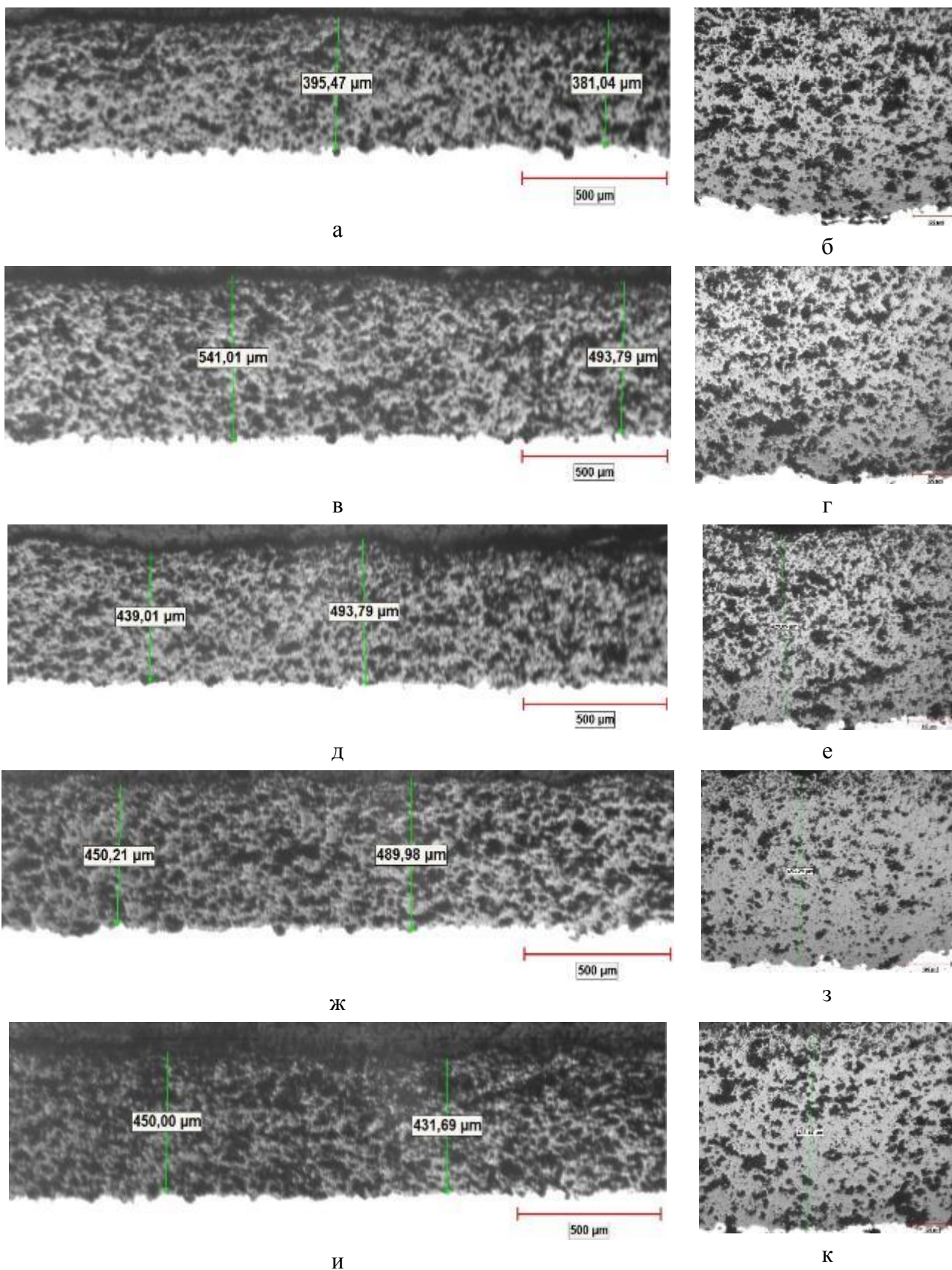


Рисунок 3.2 – Микроструктуры керамического слоя (оптическая микроскопия): а, б) КС-ХК, в, г) КС-ХД, д, е) КС-0, ж, з) КС-ГК, и, к) КС-КД

Согласно данным по металлографическому исследованию образец КС-ХК характеризуется наибольшей пористостью по сравнению с остальными образцами, что объясняется меньшей температурой осаждаемых частиц, так как энтальпия плазменной струи на данном режиме низкая, а из-за меньшей дистанции по сравнению с режимом КС-ХД, частицы не успевают достаточно прогреваться. В результате формируется микроструктура с высокой пористостью. При этом значение толщины покрытия указывает на уменьшение коэффициента использования материала.

Режим КС-ХД и КС-0 характеризуются схожими микроструктурами по распределению пор и их размерам, что можно объяснить компенсацией уменьшенного времени пребывания частицы в плазменной струе на режиме КС-0 увеличением энтальпии струи. Очевидно, что при сопоставимых характеристиках микроструктуры коэффициент использования материала на режиме КС-0 снижается по сравнению с КС-ХД, исходя из данных по толщине покрытия.

Значения пористости на образцах, полученных при напылении на горячих режимах КС-ГК и КС-ГД коррелируют с данными по микроструктурам холодных режимов: с повышением энтальпии плотность покрытия увеличилась, что говорит о проплавлении большего количества частиц. При этом толщина образца КС-ГД чуть меньше, чем образца КС-ХД, что можно объяснить увеличением деформации частиц в процессе напыления на горячем режиме, а, следовательно, и уменьшением толщины покрытия при нанесении за один проход плазмотрона над поверхностью

Характеристики микроструктуры образца КС-ГК коррелируют с характеристиками микроструктуры КС-ХК. Очевидно, что частицы не успевают прогреваться, поэтому коэффициент использования материала падает. Однако, следует отметить, что пористость покрытия образца КС-ГК уменьшилась, поэтому можно предположить, что меньшая фракция, напыляемого порошка успевает расплавиться и обеспечивает большую плотность покрытия.

По требованиям к микроструктуре керамического слоя все выбранные режимы удовлетворяют критерии ТЗП. Режимы с наименьшим коэффициентом

использования материала КС-ХК и КС-ГК не подходят с точки зрения экономики процесса, режим КС-ГД обладает низкой пористостью и на нижнем допустимом значении пористости 8%. Исходя из соображения практичности наиболее оптимальным является режим КС-ХД так как у него наибольший коэффициент использования материала и при этом оптимальное значение пористости.

3.3 Состав и структура теплозащитных покрытий

По данным электронной микроскопии, покрытия КС-ХД на основе $ZrO_2 \cdot 7Y_2O_3$, характеризуется однородностью, отсутствием трещин, расслоений и дефектов на границе раздела подложка-покрытие (рисунок 3.3). По всему объему покрытия равномерно распределены мелкие поры, объемная доля которых составляет 10 - 15%. При большем увеличении видна «слоистая» микроструктура, характерные для покрытий, полученных методом плазменного напыления. На фотографии

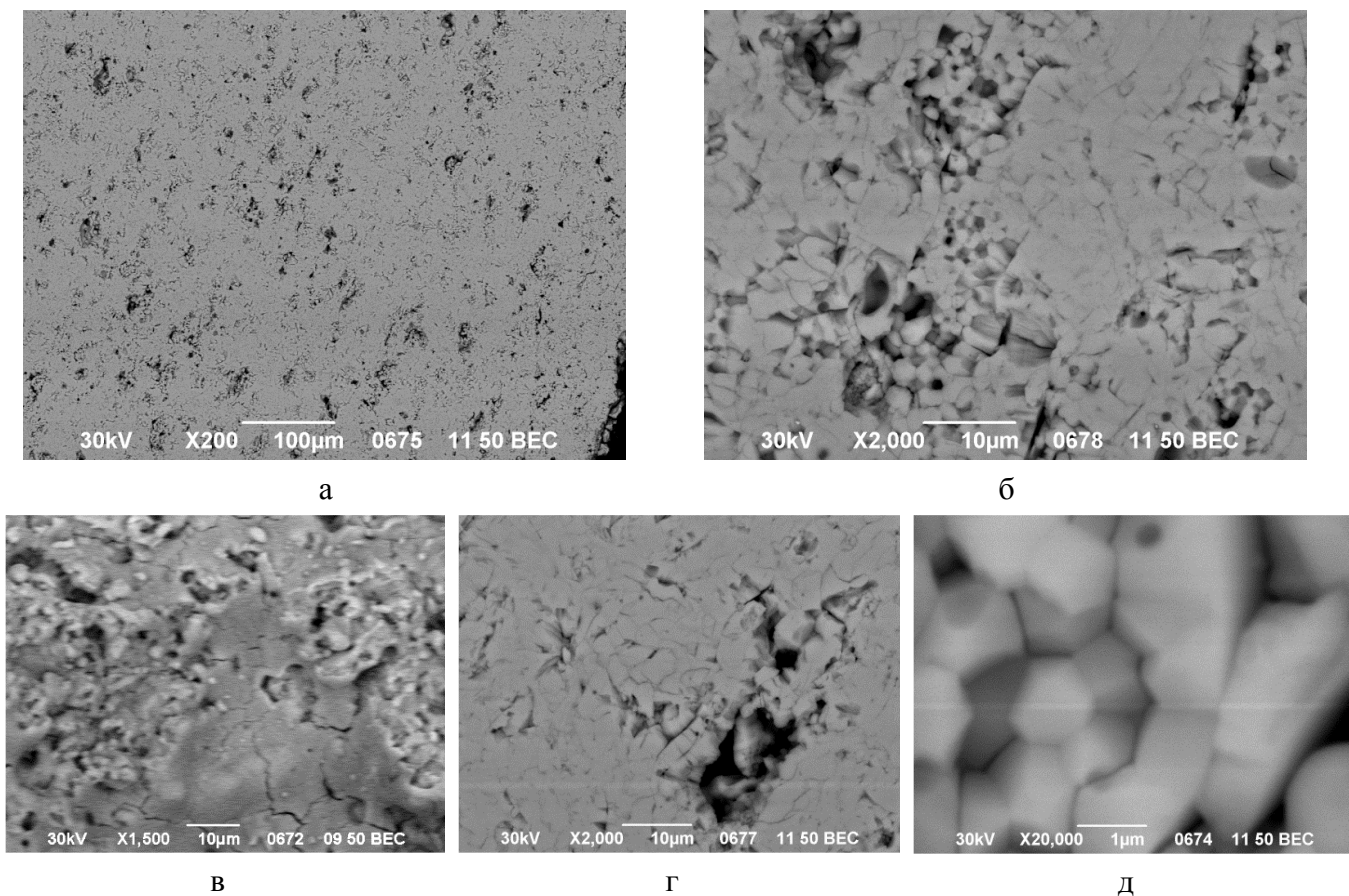
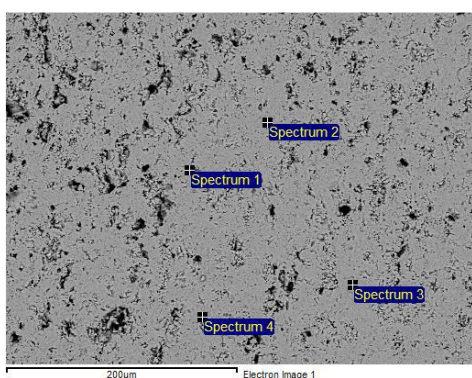


Рисунок 3.3 – Фотографии микроструктуры покрытия КС-ХД (электронная микроскопия)

поверхности покрытия (рисунок 3.3, в–д) прослеживается их ультрадисперсная структура.

По данным микрорентгеноспектрального анализа покрытия КС-ХД (рисунок 3.4), можно сделать вывод, что его химический состав однороден. Соотношение (Zr+Hf):Y находится на предельном уровне стабильности t' -ZrO₂-фазы (~18,0), что является следствием относительно низкого содержания иттрия в порошке и возможного выгорания в процессе напыления [54,55-57].



| Спектр | Содержание элементов, масс. % | | | |
|--------|-------------------------------|-------|----|-------------|
| | Y | Zr | Hf | (Zr + Hf)/Y |
| 1 | 1,61 | 25,25 | – | 15,6832 |
| 2 | 1,45 | 26,15 | – | 18,0345 |
| 3 | 1,27 | 26,27 | – | 20,6850 |
| 4 | 2,30 | 28,04 | – | 12,1913 |

Рисунок 3.4 – Данные микрорентгеноспектрального анализа покрытия КС-ХД

Рентгенофазовый анализ показал, что покрытия на основе диоксида циркония представляют собой смесь t' -ZrO₂ и m -ZrO₂ фаз (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Параметры элементарной ячейки основной фазы покрытий на основе ZrO₂-Y₂O₃

| Образец | Фаза | Содержание, % масс. | R _{wp} | Параметры ячейки, нм | | Размер ОКР, нм | Микроискажения ε, % |
|---------|------------------------|---------------------|-----------------|----------------------|------------|----------------|---------------------|
| | | | | a | c | | |
| КС-ХД-1 | t' -ZrO ₂ | 98,6 (2) | 12,4 | 3,6158 (2) | 5,1699 (3) | 251 (8) | 0,40 (1) |
| КС-ХД-2 | t' -ZrO ₂ | 98,5 (2) | 13,0 | 3,6161 (2) | 5,1701 (4) | 271 (9) | 0,42 (1) |

В большинстве покрытий содержание моноклинной фазы не превышает 2% – это свидетельствует о том, что порошок полностью расплавлен в плазменном потоке [56].

Параметры элементарной ячейки полученных покрытий близки и практически не зависят от режима напыления (в отработанном диапазоне). По сравнению с исходными материалами, значения параметров элементарной ячейки c и a снизились,

но коэффициент тетрагональности (c/a) остался прежним (~ 1.43). По уширению дифракционных максимумов для покрытий КС-ХД был рассчитан размер областей когерентного рассеяния (ОКР), который у основной фазы составил 200 – 300 нм и микроискажения кристаллической решетки (ϵ), которые не превышают 0,5%.

Обобщая результаты выполненных экспериментов по напылению теплозащитных покрытий на режимах с разными параметрами можно сделать следующее заключение.

Увеличение расхода водорода в плазмообразующем газе в исследованном диапазоне повышает коэффициент использования напыляемого порошка, но при этом снижается пористость напыленного покрытия.

Снижение дистанции напыления существенно повышает коэффициент использования напыляемого порошка, но при этом покрытия становятся более плотными – пористость напыленного покрытия от 8 до 14 %.

По результатам исследования микроструктур покрытий и сопоставления их с параметрами напыления, выбранными в соответствии с планом эксперимента, проведен анализ вариабельности.

На коэффициент использования материала больше всего влияет дистанция напыления – при напылении на минимальной дистанции получают максимальные значения коэффициента использования напыляемого порошка. Расход водорода также влияет на коэффициент использования материала: чем выше расход водорода, тем больше порошка проплавляется и осаждается в качестве покрытия.

Использование минимального расхода водорода и большей дистанции позволяет получить оптимальные характеристики микроструктуры покрытия. Пористость покрытия растет с увеличением дистанции и снижением расхода водорода. Что для керамического слоя оптимально, а для металлического жаростойкого, где высокая пористость снижает эксплуатационные свойства, больше подходит короткая дистанция.

Такой характер зависимости свидетельствует о том, что для керамического порошка с низкой теплопроводностью, требуется большее время нахождения в

плазменной струе, что достигается увеличением дистанции напыления, но при этом достаточно низкого расхода водорода.

Исходя из соображения практичности наиболее оптимальным является режим КС-ХД так как у него наибольший коэффициент использования материала и при этом оптимальное значение пористости.

Выводы к третьей главе

1. В результате проведенных исследований процесса плазменного напыления для дальнейших исследований и экспериментов выбраны режимы нанесения жаростойкого покрытия – связующей металлического слоя и керамического слоя ТЗП.

2. На режимах ЖП-ХК (для подслоя) и КС-ХД (для керамики) получены все образцы базового покрытия (БП), так как указанные режимы обладают наибольшим коэффициентом использования материала и при этом, формируемые покрытия обладают оптимальными значениями пористости.

3. Режимы ЖП-ХК (для подслоя) и КС-ХД (для керамики) использованы в дальнейших исследованиях для получения базового покрытия, подвергаемого лазерной обработке.

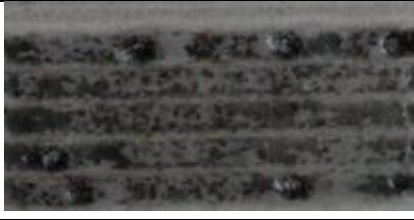

4. По данным электронной микроскопии, покрытия КС-ХД на основе $ZrO_2-7Y_2O_3$, характеризуется однородностью, отсутствием трещин, расслоений и дефектов на границе раздела подложка-покрытие.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО СЛОЯ ТЗП

4.1 Результаты отработки режимов

Описание результатов проведенной отработки лазерной обработки БП с постоянной скоростью V_1 представлены в таблице 4.1. Шифр образцов: БП + шифр режима. Например, БП-ЛО1 (базовое покрытие с обработкой по режиму ЛО-1).

Таблица 4.1 – Описание внешнего вида КС, обработанного со скоростью V_1

| Шифр режима | Внешний вид | Описание |
|-------------|---|--|
| ЛО-1 |  | Покрытие стало матового серого цвета. Образовались две раковины. Поверхность ровная, есть сколы верхней пленки, толщиной несколько микрон. |
| ЛО-2 |  | Покрытие стало матового серого цвета. Образовалась раковина. Поверхность ровная, есть сколы верхней пленки, толщиной несколько микрон. |
| ЛО-3 |  | Оплавленный слой серого цвета, у поверхности образовалась хрупкая пленка, под которой скоплены газы, захваченные быстро затвердевшей пленкой. Образовалась раковина. |
| ЛО-4 |  | Оплавленный слой серого цвета под тонкой хрупкой пленкой, кристаллизовавшейся при высвобождении газов из пор при расплавлении. Несколько крупных раковин в покрытии. |
| ЛО-5 |  | Покрытие стало серого цвета, образовались крупные раковины. Сверху хрупкая непрозрачная пленка, под которой скопились газы во время расплавления керамики. |


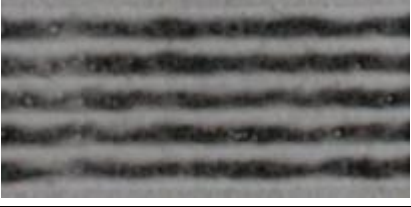


Описание результатов проведенной отработки лазерной обработки БП с постоянной скоростью V_2 представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Описание внешнего вида КС, обработанного со скоростью V_2

| Шифр режима | Внешний вид | Описание |
|-------------|---|--|
| ЛО-6 |  | Покрытие не оплавлено. Зоны воздействия лазера побелели, вероятно, из-за скопления кислорода у поверхности и выжигания загрязнений |
| ЛО-7 |  | Покрытие не оплавлено. Зоны воздействия лазера побелели, вероятно, из-за скопления кислорода у поверхности и выжигания загрязнений. Локально в нескольких точках оплавлены фрагменты покрытия. |
| ЛО-8 |  | Покрытие не оплавлено. Зоны воздействия лазера побелели, вероятно, из-за скопления кислорода у поверхности и выжигания загрязнений. Локально в нескольких точках оплавлены фрагменты покрытия |
| ЛО-9 |  | Покрытие не оплавлено. Зоны воздействия лазера побелели, вероятно, из-за скопления кислорода у поверхности и выжигания загрязнений. Локально в нескольких точках оплавлены фрагменты покрытия |
| ЛО-10 |  | Покрытие не оплавлено. Зоны воздействия лазера побелели, вероятно, из-за скопления кислорода у поверхности и выжигания загрязнений. Локально в нескольких точках оплавлены фрагменты покрытия. |
| ЛО-11 |  | Большая часть покрытия оплавлена. Зоны воздействия лазера побелели, вероятно, из-за скопления кислорода у поверхности и выжигания загрязнений. Высокая шероховатость из-за вздутий. |
| ЛО-12 |  | Большая часть покрытия оплавлена. Зоны воздействия лазера побелели, вероятно, из-за скопления кислорода у поверхности и выжигания загрязнений. Высокая шероховатость из-за вздутий. |
| ЛО-13 |  | Множество вздутий и раковин. Кристаллизовавшиеся пузыри содержат газы. Пленка хрупкая, рассыпается при незначительном механическом воздействии |
| ЛО-14 |  | Множество вздутий и раковин. Кристаллизовавшиеся пузыри содержат газы. Пленка хрупкая, рассыпается при незначительном механическом воздействии. |

Описание результатов проведенной отработки лазерной обработки БП с постоянной скоростью V_3 представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Описание внешнего вида КС, обработанного со скоростью V_3

| Шифр режима | Внешний вид | Описание |
|-------------|---|---|
| ЛО-15 |  | Покрытие сплошное, с мелкими раковинами. Поверхность матовая, шероховатая. |
| ЛО-16 |  | Поверхность имеет большое количество мелких и крупных раковин. Оплавленный слой полупрозрачный, темно-серого цвета. |
| ЛО-17 |  | Поверхность имеет большое количество мелких и крупных раковин. Оплавленный слой полупрозрачный, темно-серого цвета |
| ЛО-18 |  | Поверхность имеет большое количество мелких и крупных раковин. Оплавленный слой полупрозрачный, темно-серого цвета. |

Описание результатов проведенной отработки лазерной обработки БП с постоянной скоростью V_4 представлены в таблице 4.4. Описание результатов проведенной отработки лазерной обработки БП с постоянной скоростью V_5 представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.4 – Описание внешнего вида КС, обработанного со скоростью V₄



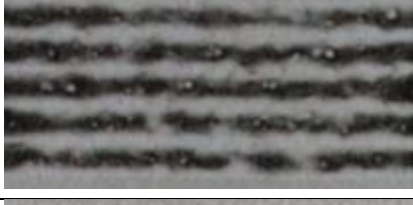

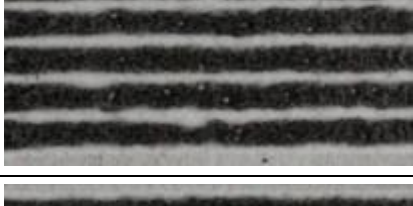

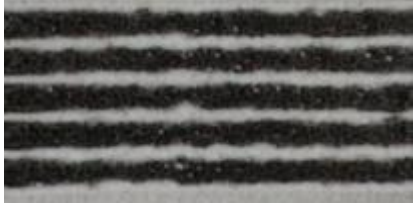
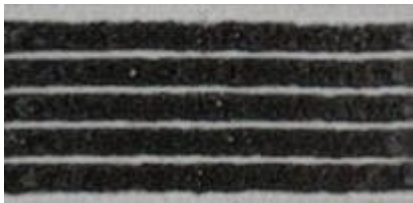
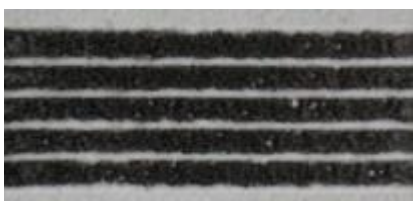
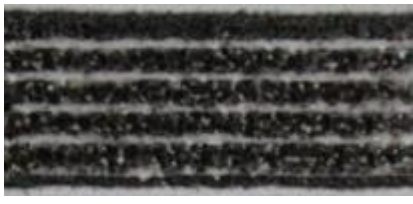
| Шифр режима | Внешний вид | Описание |
|-------------|---|---|
| ЛО-19 |  | Оплавлена часть поверхности, но не полностью. Керамика у поверхности насыщена кислородом. Поверхность шероховатая |
| ЛО-20 |  | Оплавлена часть поверхности, но не полностью. Керамика у поверхности насыщена кислородом. Шероховатость высокая. |
| ЛО-21 |  | Керамика оплавлена полностью, открылись раковины из-за освобождения газов из пор. На поверхности появилась сеть микротрещин |
| ЛО-22 |  | Поверхность значительно почернела, из-за уменьшения анионов кислорода в покрытии. На поверхности образовалась развитая сеть трещин. Образовалось несколько раковин. |
| ЛО-23 |  | Поверхность значительно почернела, из-за уменьшения анионов кислорода в покрытии. На поверхности образовалась развитая сеть трещин. Образовалось несколько раковин |
| ЛО-24 |  | Поверхность значительно почернела, из-за уменьшения анионов кислорода в покрытии. На поверхности образовалась развитая сеть трещин. Образовались мелкие раковины в допустимом количестве. |

Таблица 4.5 – Описание внешнего вида КС, обработанного со скоростью V_5

| Шифр режима | Внешний вид | Описание |
|-------------|---|--|
| ЛО-25 |  | Поверхность значительно почернела, из-за уменьшения анионов кислорода в покрытии. На поверхности образовалась развитая сеть трещин. Образовалось несколько раковин |
| ЛО-26 |  | Поверхность значительно почернела, из-за уменьшения анионов кислорода в покрытии. На поверхности образовалась развитая сеть трещин. Образовалось множество мелких раковин |
| ЛО-27 |  | Поверхность значительно почернела, из-за уменьшения анионов кислорода в покрытии. На поверхности образовалась развитая сеть трещин. Образовалось множество мелких раковин |
| ЛО-28 |  | Поверхность деформирована, почернела большая часть покрытия. В покрытии четко видны включения золотистого цвета, вероятно нитрид циркония, образовавшийся в результате взаимодействия расплава с азотом из атмосферы |

4.2 Особенности строения поверхностного слоя керамических покрытий после обработки лазерным излучением

В процессе отработки получены поверхности керамического слоя, характеризующиеся различными дефектами, цветом и другими особенностями.

На рисунках 4.1 и 4.2 представлены наиболее типичные поверхности, полученные в результате отработки. Поверхности образцов БП-ЛО22 и БП-ЛО23, представленные на рисунке 4.1 а и б, соответственно, характеризуются глянцевой однородной поверхностью с чередующимися черными и белыми полосами, но при этом у образца БП-ЛО22 прослеживаются четкие границы между соседними дорожками (показано стрелками).

Образец БП-ЛО28 похож по цвету на предыдущие образцы, но при это имеет явно дефектную структуру, характеризующуюся множественными трещинами, поверхностными порами и развитой поверхностью.

На рисунке 4.2, а представлено изображение образца БП-ЛО4, на поверхности которого сформировалась тонкая, хрупкая пленка серого цвета, а на оплавочных дорожках образовались крупные раковины. Покрытие БП-ЛО7 стало несколько светлее, чем было до оплавления. При этом есть темные включения, которые вероятно, представляют собой примеси, выгоревшие при лазерном воздействии. Образец БП-ЛО14 несколько схож по внешним признакам с образцом БП-ЛО4, за исключением того, что тонкая серая пленка вспучилась и характеризуется отсутствием сплошности, а на оплавочных дорожках не обнаружены крупные раковины.

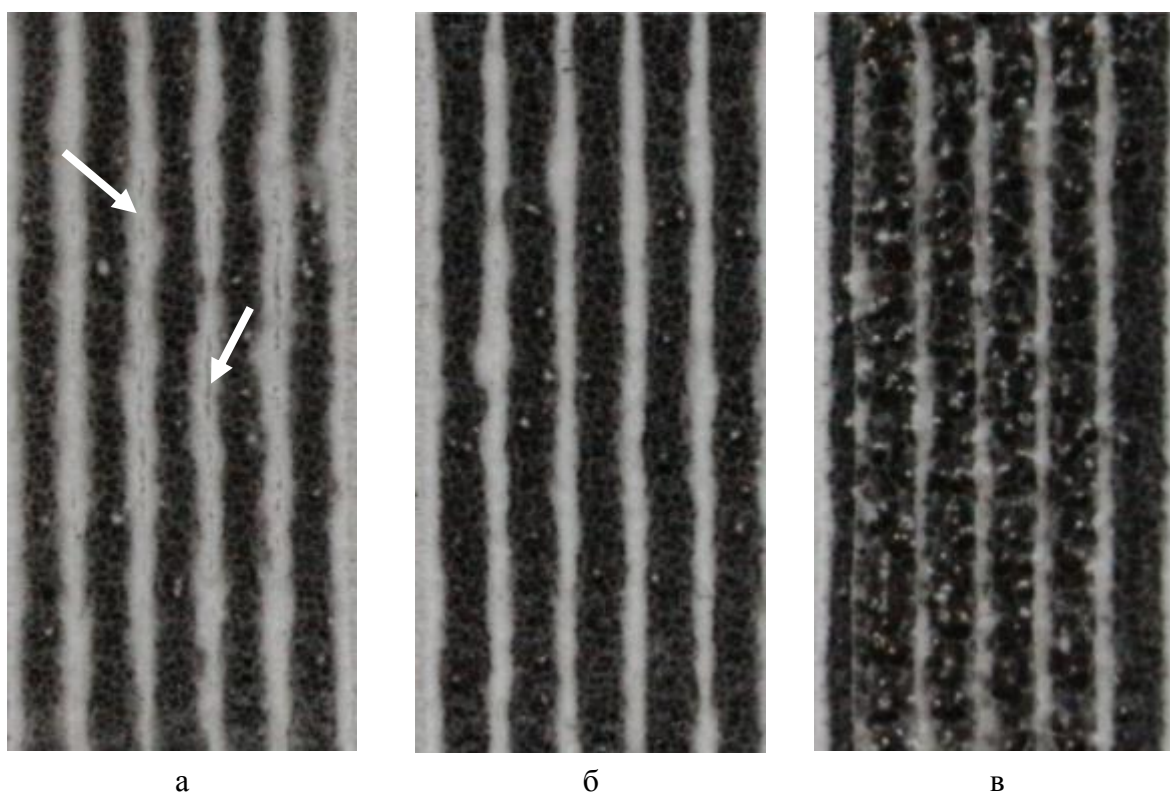


Рисунок 4.1 – Внешний вид керамического слоя БП после лазерной обработки на разных режимах:

а) ЛО-22, б) ЛО-23, в) ЛО-28

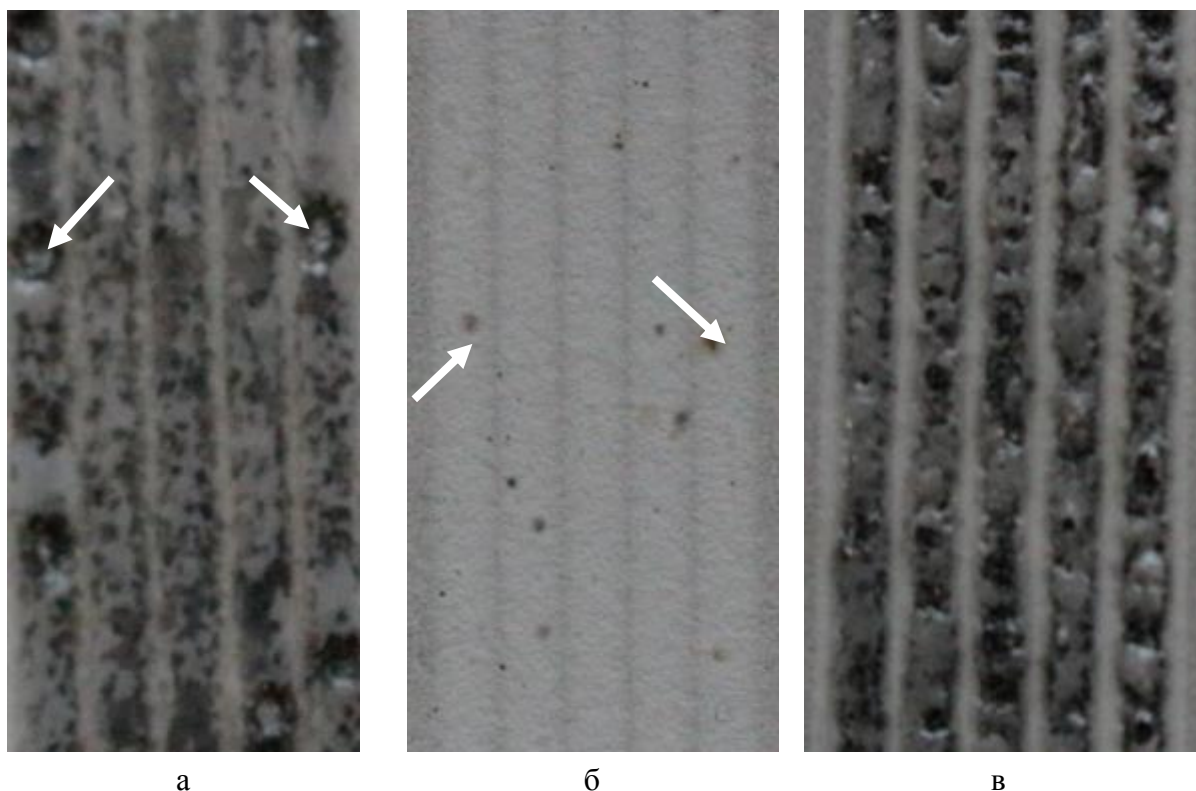
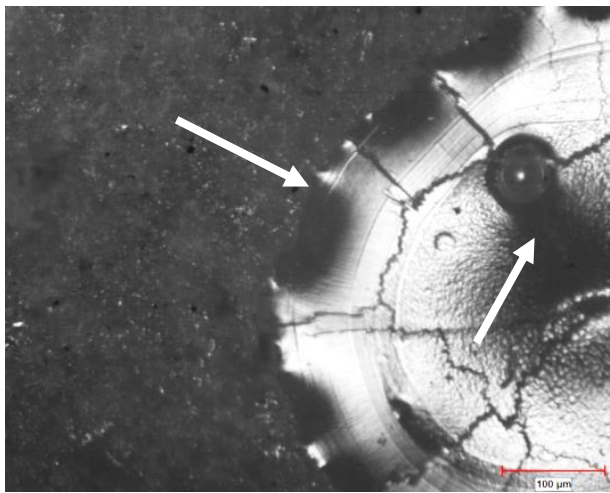
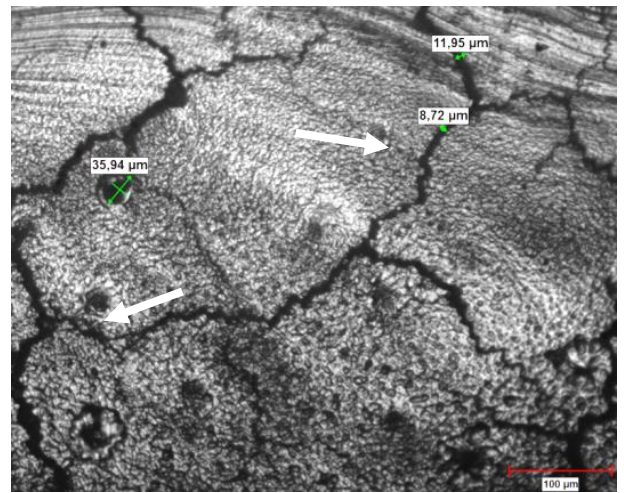


Рисунок 4.2 – Внешний вид керамического слоя БП после лазерной обработки на разных режимах:
а) ЛО-4, б) ЛО-7, в) ЛО-14

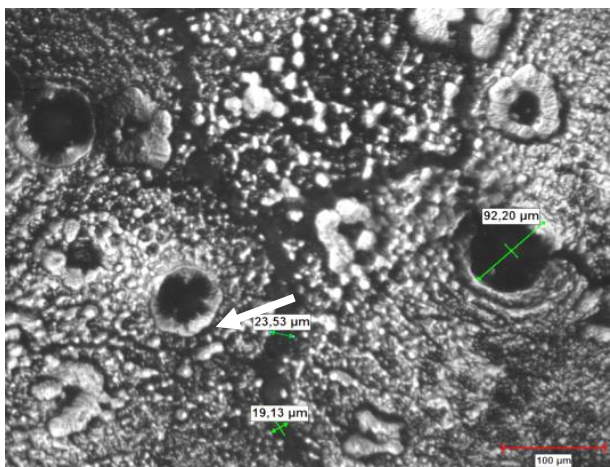
На фотографиях поверхности покрытия при $\times 20$ увеличении (рисунок 4.3) видны характерные особенности внешнего вида оплавленного слоя, которые реализуются при различных режимах. На образце БП-ЛО17 присутствует не оплавленная часть – из-за высокой скорости сканирования и низкой мощности излучения произошло лишь частичное оплавление керамического слоя. В оплавленной зоне видна неравномерность поверхности и раковины. Раскрытие трещин около 7 - 20 мкм. Наиболее равномерное оплавление произведено на образце БП-ЛО19. Раскрытие трещин не более 15 мкм (10 мкм в среднем), встречаются раковины до 40 мкм в диаметре. На образце БП-ЛО22 раскрытие трещин около 20 мкм в среднем, диаметр раковин до 100 мкм, встречаются зоны кристаллизовавшихся брызг расплавленной керамики, что может сказаться на увеличении шероховатости. В оплавленном слое видны поверхности кристаллов оплавленного слоя, имеющие гексагональную форму. Раковины достигают 100 мкм.



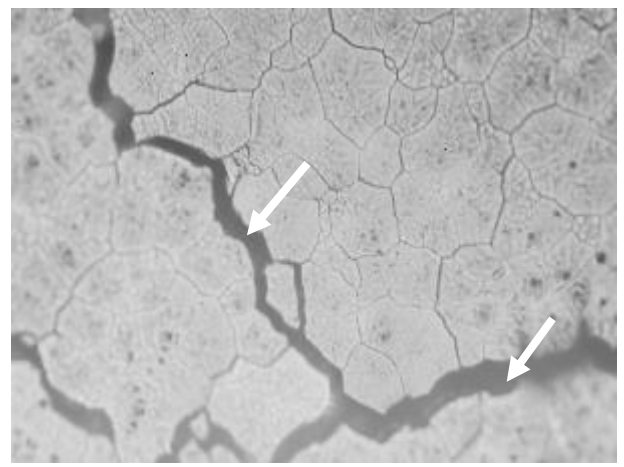
а



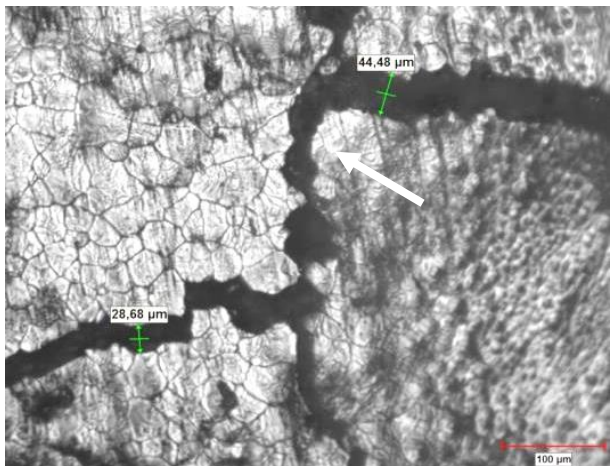
б



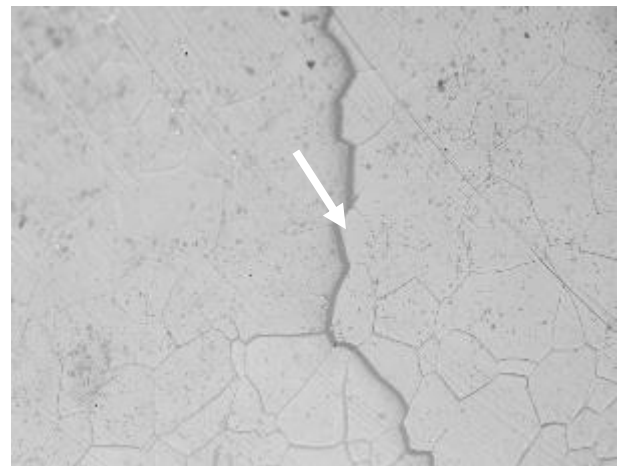
в



г



д



е

Рисунок 4.3 – Фотографии поверхностей керамического покрытия после обработки лазерным излучением (оптическая микроскопия, увеличение x20): а) БП-ЛО16, б) БП-ЛО19, в) БП-ЛО22, г) БП-ЛО23, д) БП-ЛО24, е) БП-ЛО25

Наиболее равномерное оплавление равномерно образовавшимися гексагональными зернами на поверхности и раскрытием трещин до 50 мкм характеризуется образец БП-ЛО24

Приемлемыми по внешнему виду и состоянию поверхности являются образцы, полученные на режимах: ЛО-17, ЛО-18, ЛО-22, ЛО-23, ЛО-24, ЛО-25, ЛО-26, ЛО-27. Дальнейшие исследования целесообразно проводить с образцами, полученными на этих режимах.

4.3 Исследование микроструктуры керамического слоя теплозащитного покрытия после оплавления

В качестве первоначальной оценки микроструктуры керамического слоя покрытия после оплавления использовали оптическую металлографию поперечного сечения образцов. Оптическая микроскопия не позволяет проводить глубокое исследование покрытий, но этот метод эффективен для оценки основных характеристик микроструктуры (примерную объемную пористость, характер распределения пор, их размеры, толщину покрытия и микротвердость) и выявления недопустимых дефектов, таких как отслоения, трещины и другие.

При изучении микроструктур образцов БП-ЛО17 и БП-ЛО18 (рисунок 4.4) выявлено, что оплавленный слой не сплошной – между оплавочными дорожками обнаружены участки с толщиной оплавленного слоя порядка 1 - 5 мкм. При этом разница между минимальной и максимальной толщиной оплавленного слоя достигает значений 140 – 180 мкм для обоих образцов, что не удовлетворяет критериям равномерности толщины оплавленного слоя. В процессе эксплуатации неравномерная глубина оплавленного слоя может сказаться резким градиентом распределения температурного поля, что приведет к росту деформации и напряжений [57-63] в этих участках.

Оплавленный слой характеризуется высокой плотностью с локализацией пустот в некоторых областях. Можно предположить, что пустоты образовались в результате

объединения пор в поверхностном слое в момент, когда он находился в жидком состоянии в результате нагрева от воздействия лазерного излучения.

Измеренная в нескольких точках микротвердость оплавленного слоя образцов варьируется в диапазоне от 1420 до 1560 кгс/мм². Микротвердость неизмененного слоя (основная часть покрытия) варьируется от 700 до 900 кгс/мм². Увеличение микротвердости связано с уплотнением микроструктуры в оплавленном слое [55].

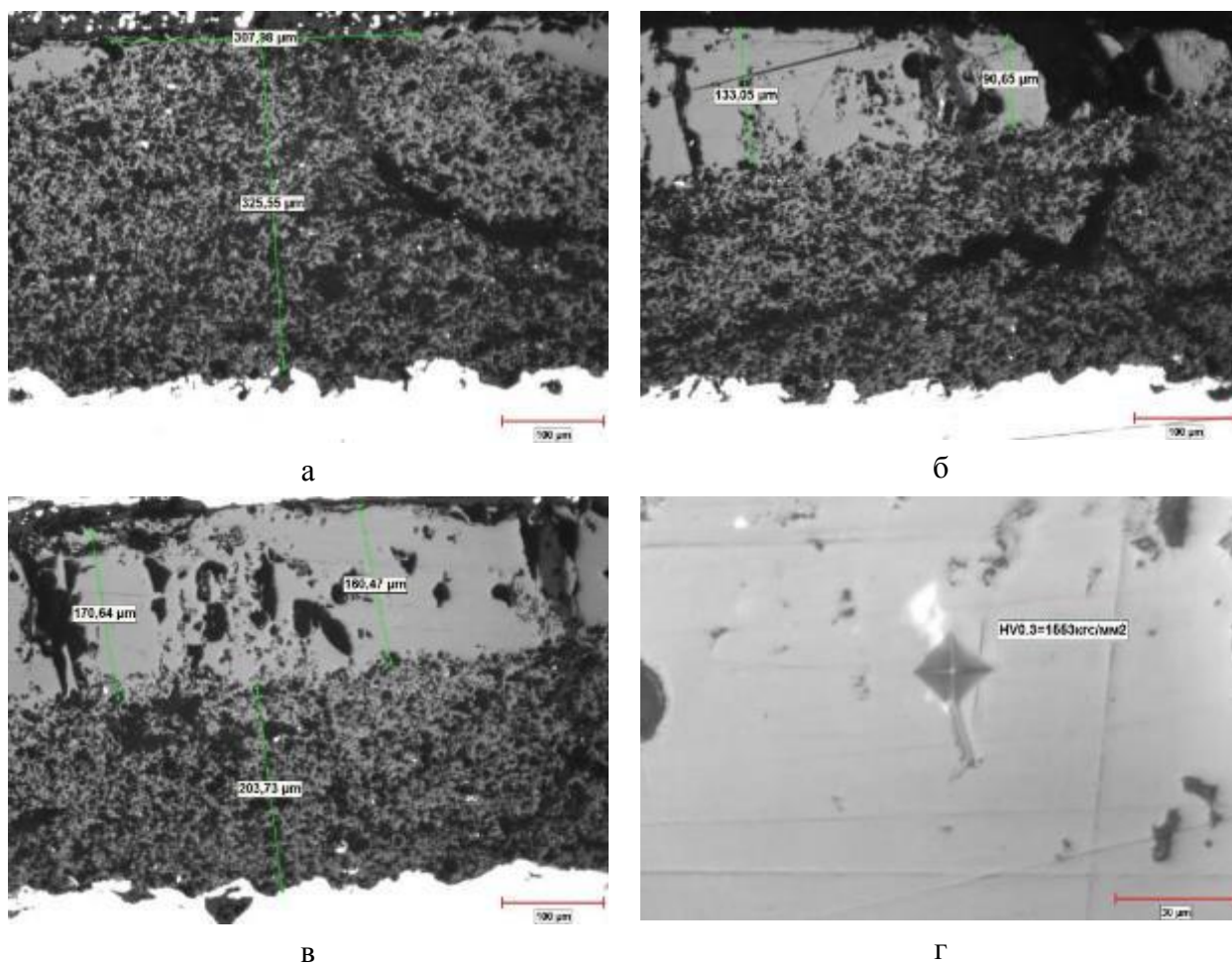


Рисунок 4.4 – а, б) микроструктура покрытия БП-ЛО17, в, г) микроструктура покрытия БП-ЛО18 (оптическая микроскопия)

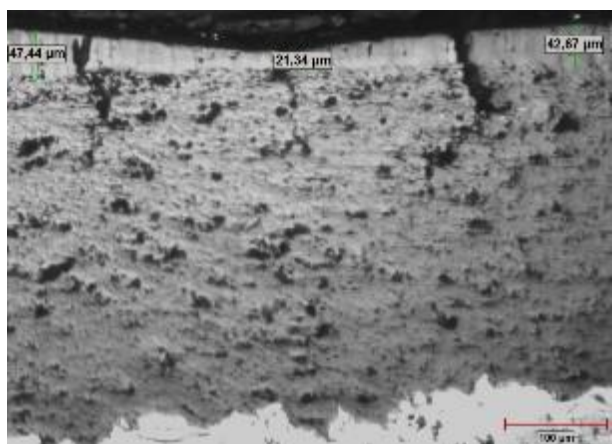
На рисунке 4.4 (а, в) в покрытиях видны трещины, которые распространяются от поверхности по границам оплавленных участков под них. Из литературных данных известно, что для сегментации покрытий допустимо наличие трещин с вертикальной ориентацией к подложке, которые не приводят к скалыванию и отслоению покрытия,

в то время как, трещины, распространяющиеся под углами 60° и более острыми, могут приводить как к локальным отслоениям покрытий, так и к их полному отслоению.

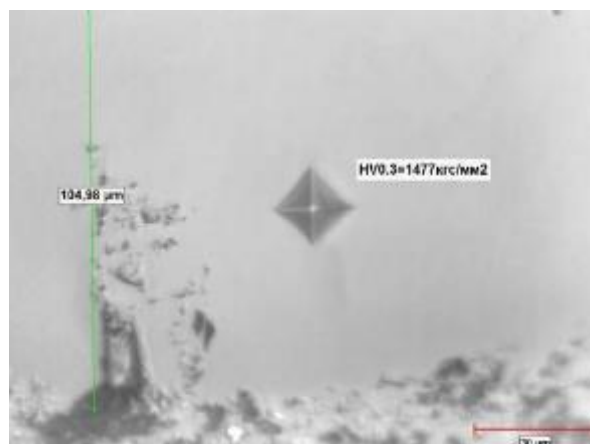
При изучении микроструктур образцов БП-ЛО22, БП-ЛО23 и БП-ЛО24 (рисунок 4.5) выявлено, что с увеличением скорости сканирования, оплавочные дорожки имеют более равномерное распределение оплавленного слоя. Это можно объяснить тем, что скорость сканирования определяет время воздействия лазерного излучения на поверхность покрытия.

При сравнении образцов БП-ЛО18 и БП-ЛО22 (обработка на одинаковой мощности – 2500 Вт) наблюдается выравнивание равномерности толщины оплавленного слоя. Очевидна закономерность зависимости толщины оплавленного слоя от скорости сканирования: чем ниже скорость сканирования, тем глубже происходит оплавление и тем, толще формируется плотный слой, чем меньше время воздействия лазерного излучения, тем тоньше оплавленный слой. За счет увеличения скорости на режиме ЛО-22 удалось достичь меньшей разницы между самым тонким участком оплавленного слоя – 21 мкм и его самым толстым участком – 105 мкм.

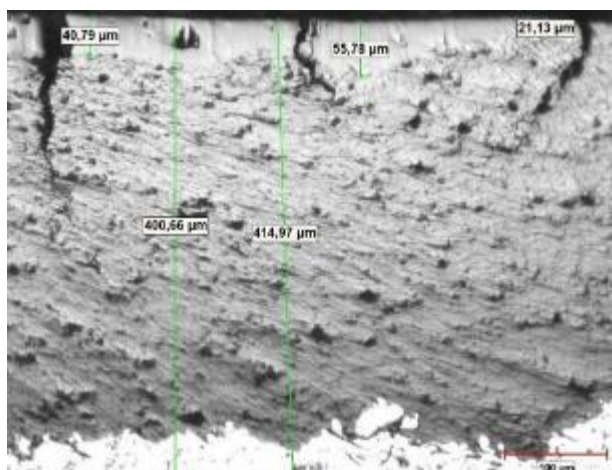
Измеренные значения микротвердости оплавленных слоев на режимах ЛО-22, ЛО-23 и ЛО-24 составляет 1407 – 1552 кгс/мм². Из этого можно заключить, что микротвердость оплавленного слоя не зависит от изменения параметров смежных режимов лазерной обработки. При получении плотного слоя оксида циркония на различных режимах микротвердость имеет разброс в определенном диапазоне, определяем, получаемой микроструктурой.



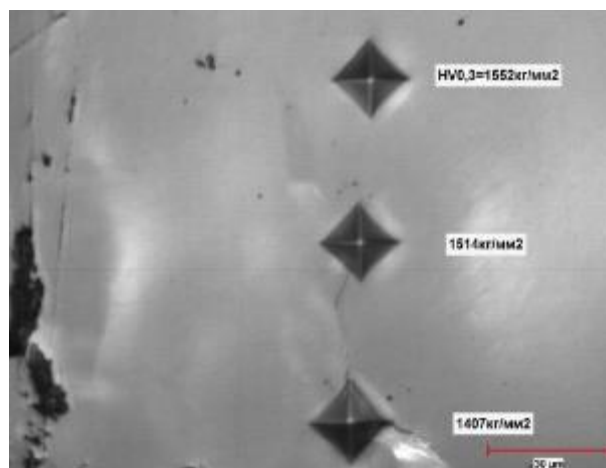
а



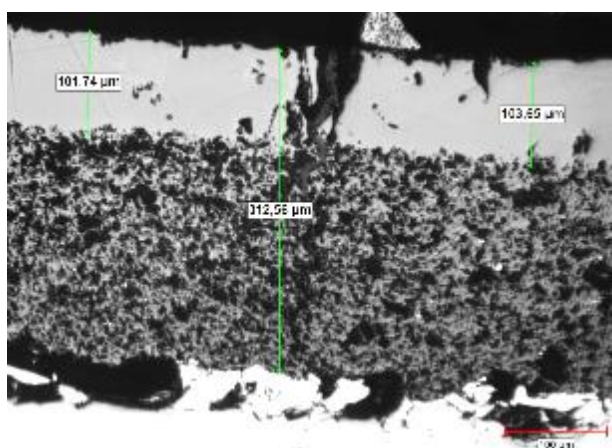
б



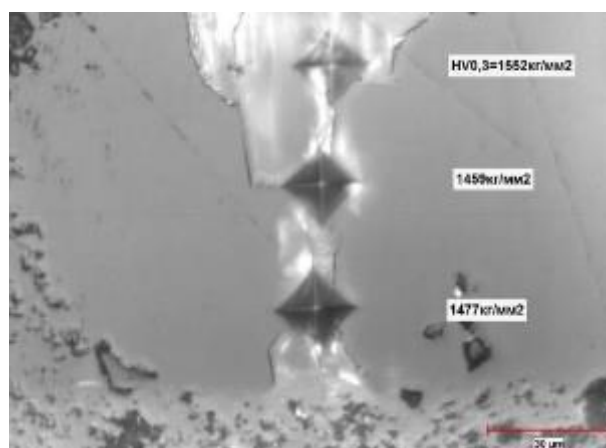
В



Г



Д



Е

Рисунок 4.5 – а, б) микроструктура покрытия БП-ЛО22, в, г) микроструктура покрытия БП-ЛО23, д, е) микроструктура покрытия БП-ЛО24 (оптическая микроскопия)

На образце БП-ЛО23 (рисунок 4.5 в, г) схожая ситуация, что и с БП-ЛО22: более равномерное распределение толщины оплавленного слоя 21 до 120 мкм. Однако в обоих случаях образовались трещинки с углами распространения близкими к критическим значениям.

Образец БП-ЛО24 (рисунок 4.5 д, е) характеризуется равномерной толщиной оплавленного слоя, при этом количество пустот и других дефектов в нем минимально. На изображении (рисунок 4.5 д) видно, что образовался вертикальный канал, который распространяется в нормальном направлении. Таких каналов в этом образце порядка 4 – 8 шт/мм. Таким образом, режим лазерной обработки ЛО-24 позволяет проводить частичную сегментацию керамического слоя ТЗП, при этом толщина оплавленного слоя составляет 60 – 130 мкм.

Измеренные значения микротвердости оплавленных слоев 1400 – 1560 кгс/мм².

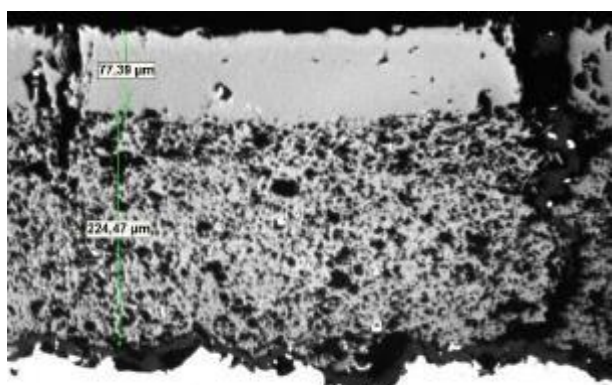
При изучении микроструктур образцов БП-ЛО25, БП-ЛО26 и БП-ЛО27 (рисунок 4.6) установлено, что на режиме ЛО-25 формируется микроструктура с равномерным оплавленным слоем керамического покрытия, при это формируются вертикально-ориентированные каналы в количестве 3 – 5 шт/мм. Толщина оплавленного слоя от 55 до 115 мкм.

На режим ЛО-26 образуются ветвящиеся трещины, а в оплавленном слое формируются множественные дефекты в виде пустот, что можно объяснить уменьшением времени существования жидкого расплава из-за более высокой скорости сканирования. За меньшее время – меньше пор успевает всплыть на поверхность.

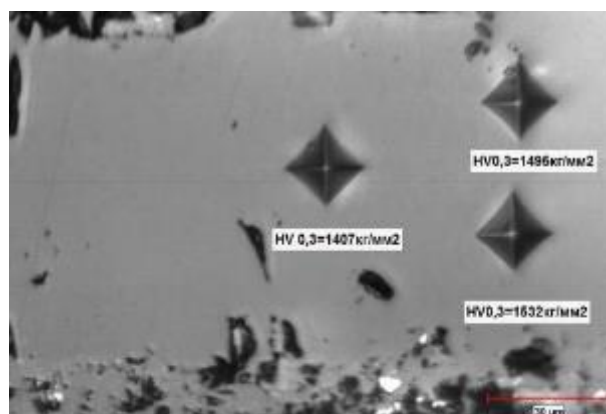
Глубина оплавления КС образца БП-ЛО27 достигает 209 мкм, что превышает 50% толщины покрытия. В его оплавленном слое значительное содержание дефектов.

Микротвердости покрытий, полученных на режимах ЛО-25, 26 и 27 также составляют 1400 – 1570 кгс/мм².

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что микротвердость оплавленного слоя не зависит от режимов его формирования.



а



б

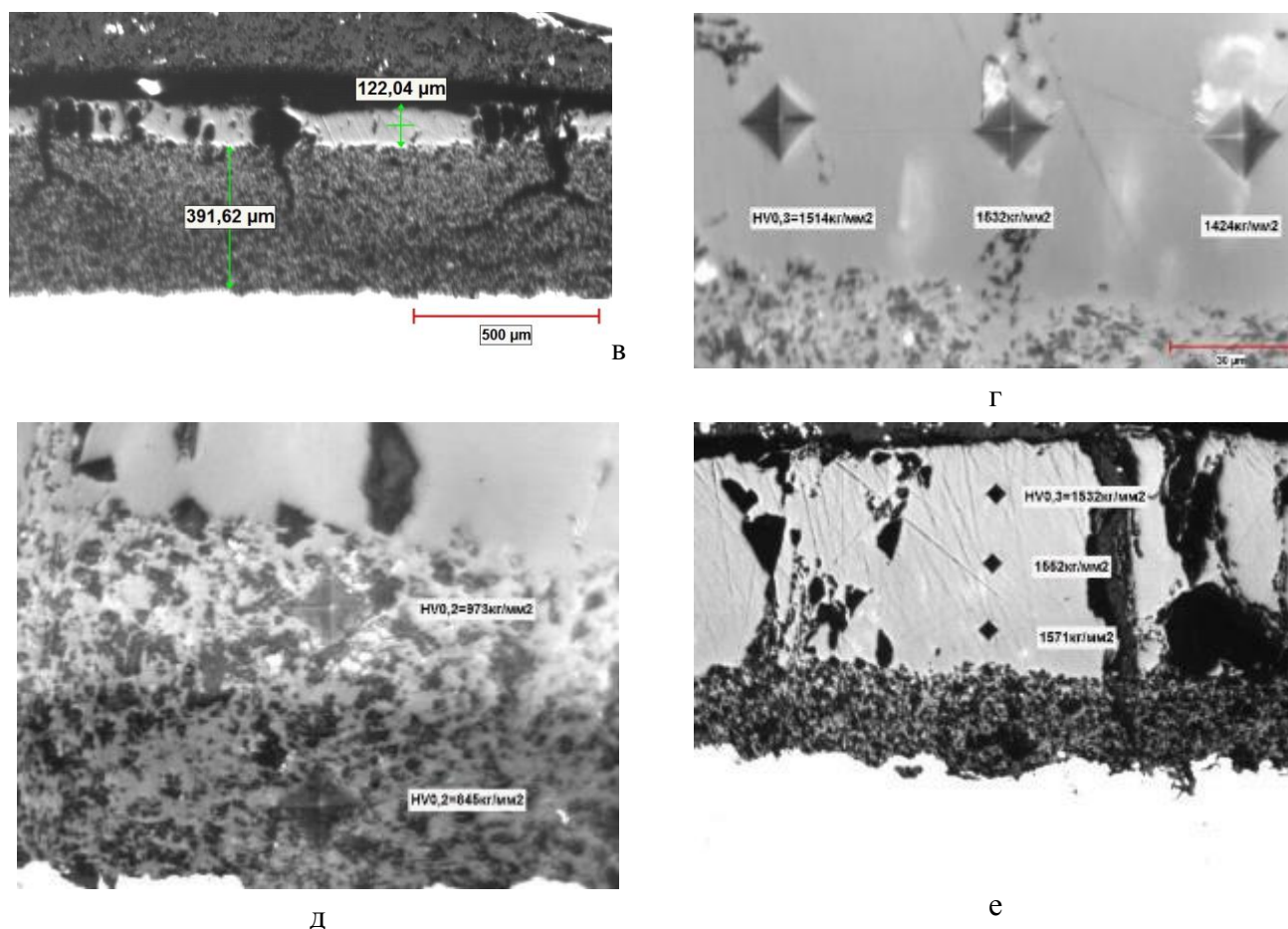


Рисунок 4.6 – а, б) микроструктура покрытия БП-ЛО25, в, г) микроструктура покрытия БП-ЛО26, д, е) микроструктура покрытия БП-ЛО27 (оптическая микроскопия)

Для проведения последующих исследований использовались образцы БП-ЛО22, БП-ЛО23, БП-ЛО24, БП-ЛО25.

Для более детального изучения микроструктуры покрытий было проведено металлографическое исследование на растровом микроскопе с модулями, позволяющими проводить XRF и FIB.

Микроструктура покрытия образца БП-ЛО22 представлена на рисунке 4.7. Большая часть оплавленного слоя имеет равномерную толщину, однако в межоплавленной зоне толщина резко снижается до 10 мкм. Вертикальные каналы распространяются под углом острее 60° , что может привести к скалыванию при дальнейшем росте. На рисунке 4.7, в показан дефект межоплавленной зоны, где часть поверхности не оплавлена.

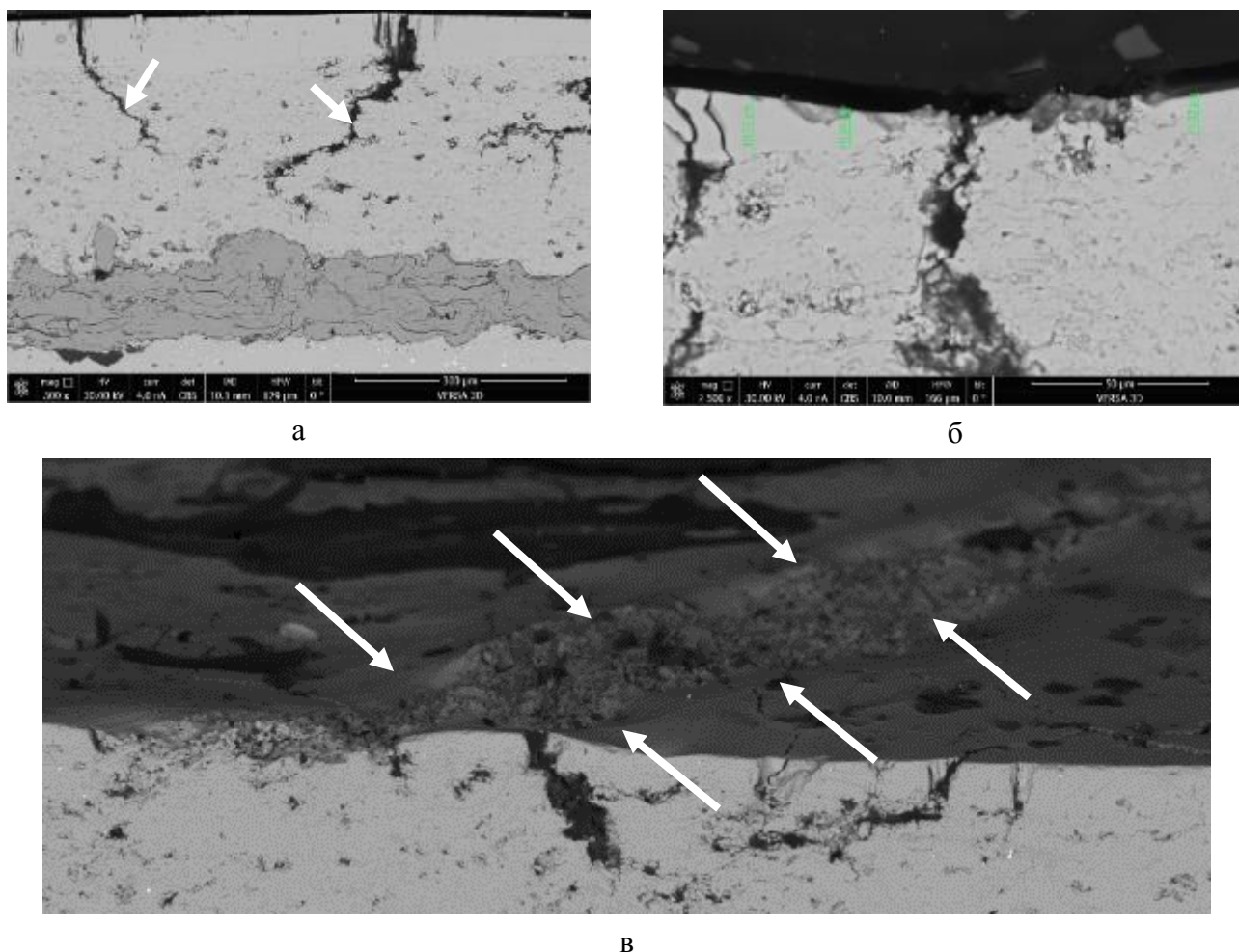


Рисунок 4.7 – Сканирующая электронная микроскопия оплавленного слоя покрытия на режиме БП-ЛО22

Важно отметить, что при отработке учитывались такие факторы, как рассеивание, отражение лазерного излучения и то, что даже с равномерным распределением энергии по сечению пучка, часть тепла будет теряться по краям обрабатываемой зоны. В связи с этим, в режимах отработки добавлено перекрытие 0,5 мм. Так как вся поверхность была обработана, можно предположить, что расплав может обнажать некоторые участки за счет реологии жидкого состояния. Так как на других образцах этот дефект обнаружен не был, можно предположить, что это особенность данного режима.

Тонкая микроструктура покрытия образца БП-ЛО23 представлена на рисунке 4.8. Большая часть оплавленного слоя имеет равномерную толщину, однако в межоплавленной зоне толщина резко снижается до 15 мкм. Часть вертикальных

каналов разветвляется и переходит в горизонтальное направление. Стрелкой указано место, где образовались пустоты, которые могли образоваться в результате пробоподготовки, т.е. произошло выкрашивание частиц в покрытии. Очевидно, что частично, сегментирующие каналы ограничены толщиной оплавленного слоя, но некоторые могут достигать середины покрытия и даже почти жаростойкого подслоя.

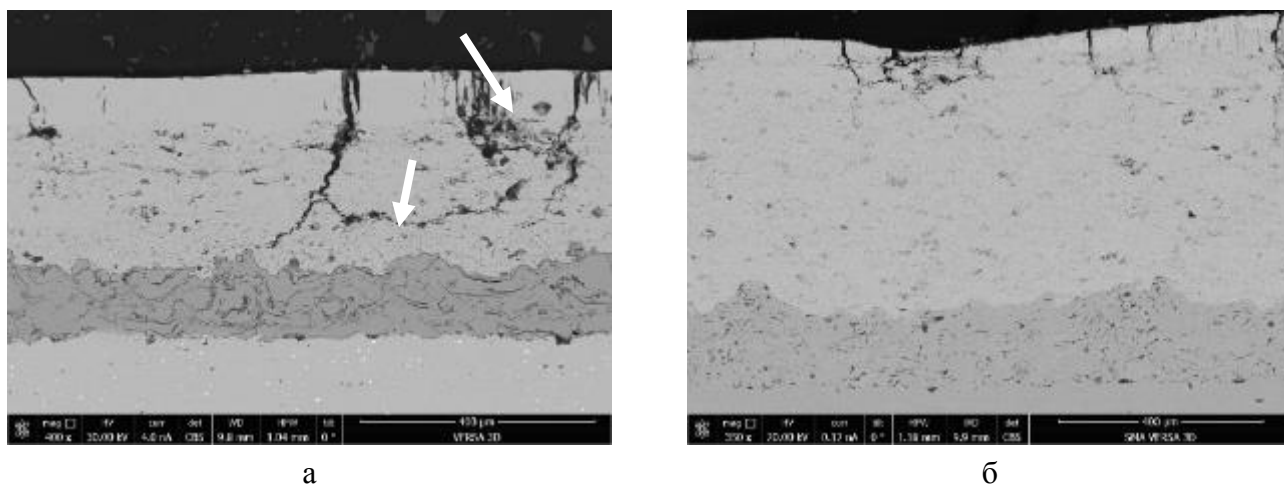


Рисунок 4.8 – Сканирующая электронная микроскопия оплавленного слоя покрытия на режиме БП-ЛО23

Микроструктура покрытия БП-ЛО24 (рисунок 4.9) характеризуется равномерной толщиной оплавленного слоя от 61 до 108 мкм. В оплавленном слое образовались вертикальные каналы с частотой порядка 4 – 8 шт/мм. Длина вертикальных каналов составляет от 56 до 135 мкм.

При большем увеличении видно, что оплавленный слой состоит из вертикально-ориентированных зерен (расположенных в нормальном направлении к подложке).

Поверхность покрытия гладкая, по сравнению с шероховатым БП. На поверхности некоторых зерен обнаружены поры, размером порядка 40 -50 мкм.

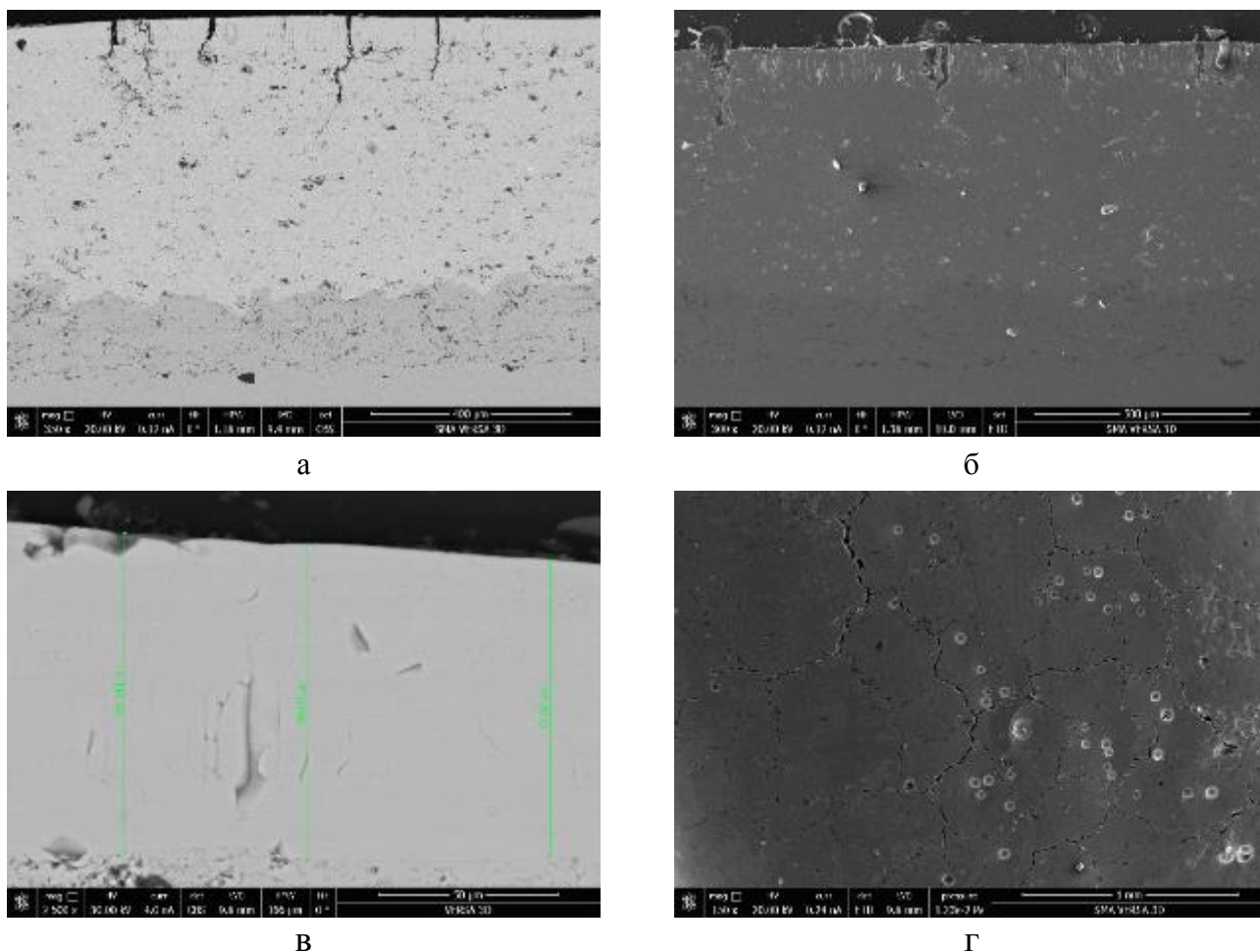


Рисунок 4.9 – Сканирующая электронная микроскопия оплавленного слоя покрытия на режиме БП-ЛО24

Микроструктура покрытия БП-ЛО25 (рисунок 4.10) характеризуется равномерной толщиной оплавленного слоя от 38 до 74 мкм. В оплавленном слое образовались вертикальные каналы с частотой порядка 3 – 5 шт/мм. Длина вертикальных каналов составляет от 26 до 107 мкм.

При большем увеличении видно, что оплавленный слой состоит из вертикально-ориентированных зерен (расположенных в нормальном направлении к подложке).

Поверхность покрытия гладкая, по сравнению с шероховатым базовым покрытием. На поверхности некоторых зерен обнаружены поры, размером порядка 40 – 50 мкм.

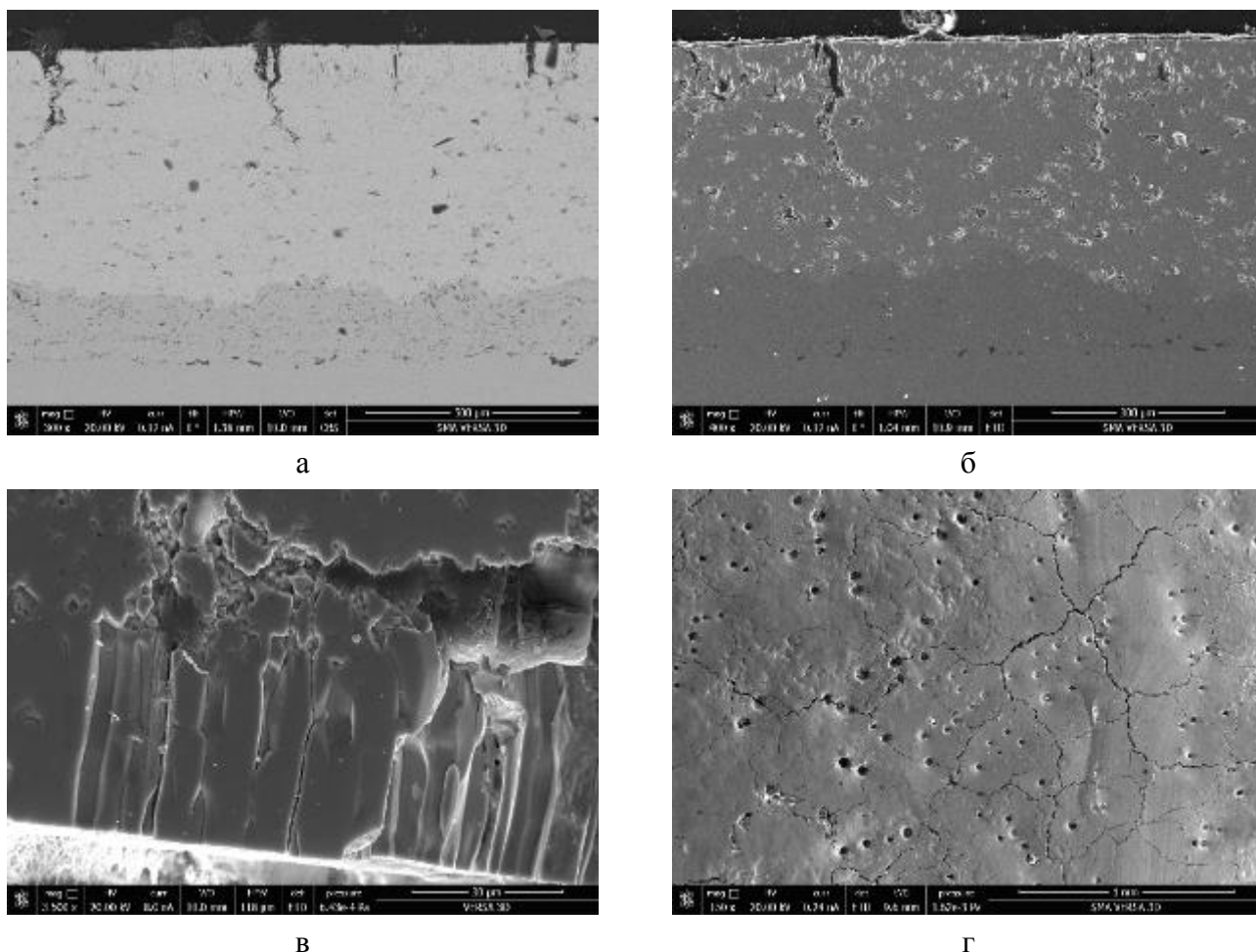


Рисунок 4.10 – Сканирующая электронная микроскопия оплавленного слоя покрытия на режиме БП-ЛО25

Снижение шероховатости покрытия и уплотнение поверхностного слоя с минимизацией сквозной пористости может привести к снижению, образующегося нагара от продуктов горения, а также предотвратить попадание посторонних веществ во внутреннюю полость покрытия. Также сниженная шероховатость способствует улучшению аэродинамических показателей.

На рисунке 4.11 а, б представлены изломы оплавленного слоя образца БП-ЛО24. На изображении хорошо видна микроструктура оплавленного слоя. Вертикально-ориентированные зерна, расположенные в нормальном направлении к поверхности во многом схожи со структурой покрытий, получаемых электронно-лучевым осаждением. Сегментация вертикальными каналами происходит по границе зерен.

В покрытии видны поры (газовые пузыри), но в большей степени оплавленный слой характеризуется плотной структурой. Можно предположить, что в результате

лазерной обработки была получена аксиальная текстура. Под оплавленным слоем не наблюдается зоны термического влияния, что не согласуется с результатами [36]. Форма и размер зерен не изменились в основном покрытии (рисунок 4.12, в, г).

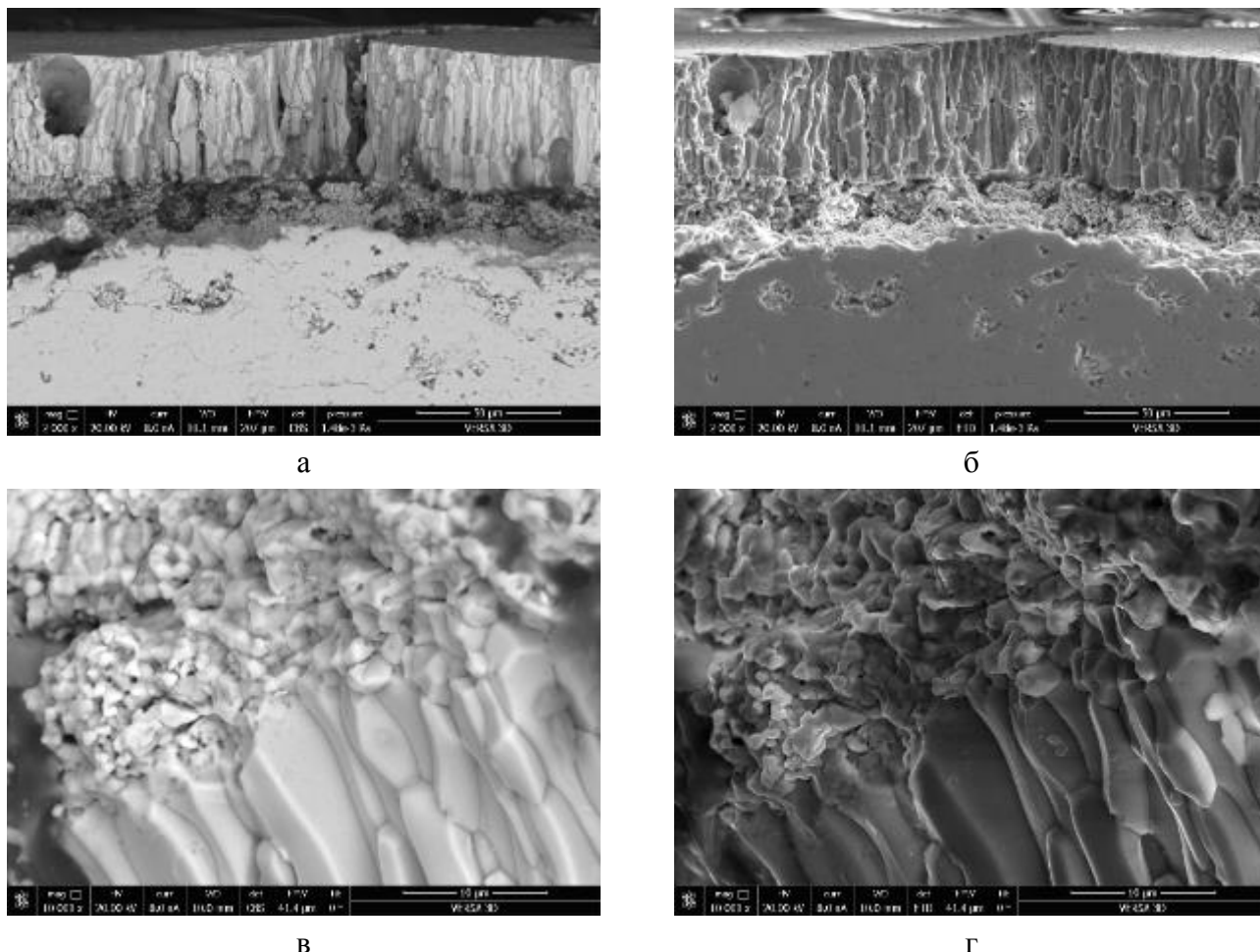


Рисунок 4.12 – Сканирующая электронная микроскопия излома оплавленного слоя образца БП-ЛО24

Наибольший интерес представляют образцы БП-ЛО24 и БП-ЛО25. Их микроstructures в большей степени удовлетворяют критериям микроstructures, приведенным в главе 2. Режимы ЛО-24 и ЛО-25 весьма близки по значениям параметров обработки и позволяют получать наиболее равномерный и однородный оплавленный слой с минимальным количеством дефектов. При этом режимы, на которых не удалось получить оплавленный слой с равномерной толщиной, вертикально ориентированными каналами или поверхность без дефекта не

оплавленной межоплавленной зоны отброшены и в дальнейших испытаниях не использовались.

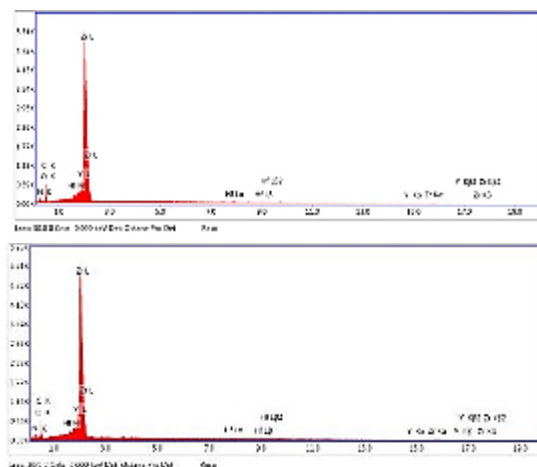
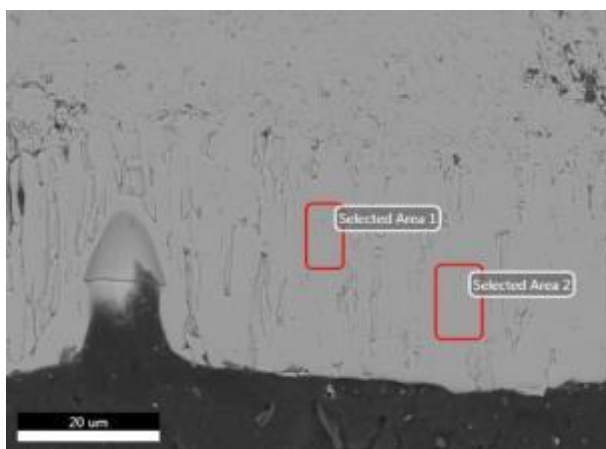
Также можно сделать заключение, что качество поверхности не зависит от режимов обработки в определенном диапазоне, так образцы, обработанные на смежных режимах, обладают сравнительно одинаковой по внешним признакам поверхностями.

4.4 Результаты определения химического состава покрытия

Для исключения возможных изменений химического состава оплавленного слоя, были проведены XRF покрытий с целью определения химического состава.

В оплавленном слое БП-ЛО24 детектируется содержание углерода и азота в количестве 7 и 2 % массовых, соответственно (рисунок 4.13). С учетом возможного размера ошибки (погрешности измерений) - это можно рассматривать, как шум. Исключить проникновение этих элементов в покрытие из атмосферы в процессе обработки, данный метод не позволяет, т.к. для точного определения столь легких элементов необходимо использовать более точное оборудование.

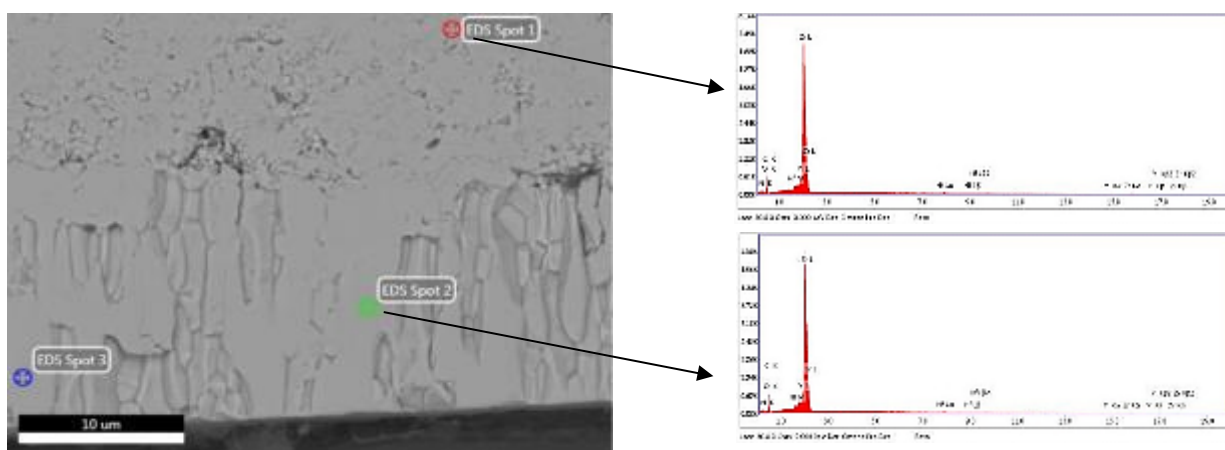
Для образца БП-ЛО25 результат определения элементного состава приведен на рисунке 4.14. Как и в случае БП-ЛО24, в покрытии детектируются азот и углерод, но не только в оплавленном слое, но и в основном покрытии.



| Элемент | Масса, % | | Атомный, % | | Ошибка, % | |
|---------|----------|---|------------|---|-----------|---|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| | | | | | | |

| | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|
| C | 7,0 | 7,0 | 22.1 | 22.3 | 22.1 | 21.9 |
| N | 2,0 | 2,0 | 5.1 | 5.3 | 54.0 | 47.1 |
| O | 21,0 | 21,0 | 46.3 | 46.0 | 12.0 | 12.1 |
| Hf | 1.6 | 1.5 | 0.3 | 0.3 | 13.8 | 13.9 |
| Y | 4.9 | 4.8 | 1.9 | 1.9 | 5.9 | 5.9 |
| Zr | 62.7 | 62.8 | 24.1 | 24.1 | 1.6 | 1.6 |

Рисунок 4.13 – Элементный анализ оплавленного слоя БП-ЛО24



| Элемент | Масса, % | | | Атомный, % | | | Ошибка, % | | |
|---------|----------|------|------|------------|------|------|-----------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| C | 5.5 | 4.8 | 5.6 | 16.8 | 14.5 | 17.6 | 26.9 | 29.2 | 26.9 |
| N | 2.2 | 2.2 | 1.4 | 5.7 | 5.7 | 3.6 | 48.8 | 54.8 | 73.0 |
| O | 21.8 | 22.9 | 21.4 | 49.5 | 52.0 | 49.7 | 12.0 | 11.9 | 12.1 |
| Hf | 1.5 | 1.3 | 1.8 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 14.2 | 15.7 | 13.6 |
| Y | 4.5 | 5.1 | 4.9 | 1.9 | 2.1 | 2.1 | 6,0 | 5.9 | 6.0 |
| Zr | 64.4 | 63.7 | 65.0 | 25.7 | 25.4 | 26.6 | 1,7 | 1.7 | 1.7 |

Рисунок 4.14 – Элементный анализ оплавленного слоя БП-ЛО25

На основании проведенного элементного анализа можно сделать следующее заключение. Лазерная обработка не влияет на элементный состав покрытия. Экспериментально не обнаружено испарение отдельных элементов, а их количество и соотношения в не обработанном и обработанном слоях одинаково.

4.5 Шероховатость поверхности керамического покрытия до и после лазерной обработки

Шероховатость поверхности теплозащитного покрытия является одним из факторов при расчете эффективности работы машин [1,2,62] так как влияет на

аэродинамические потери. Для покрытий, полученных методом ЭЛО характерна шероховатость порядка Ra 2,5 – 3,5 мкм, а для покрытий, нанесенных методом APS характерна шероховатость покрытия порядка Ra 6 – 9 мкм.

При эксплуатации в различных климатических областях, с различными видами топлива на поверхность покрытия так или иначе осаждаются продукты горения, примеси и другие вещества. Большая часть составляющих продуктов нагара может негативно сказываться на ресурсе покрытия. Если покрытие не обладает развитой поверхностью, то нагар образуется менее интенсивно и ресурс покрытия может быть увеличен. Таким образом, чем меньше шероховатость, тем выше ресурс ТЗП.

Шероховатость следующих образцов была измерена профилометром: БП-1, БП-2, БП-3, БП-ЛО24-1, БП-ЛО24-2, БП-ЛО24-3, БП-ЛО25-1, БП-ЛО25-2, БП-ЛО25-3 (цифра после образца обозначает порядковый номер). Результаты представлены в таблице 4.6.

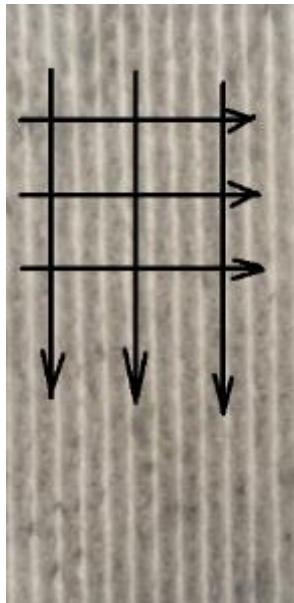
Замеры выполнялись в двух взаимно перпендикулярных направлениях по трем линиям, расположенным на расстоянии 4 мм между соседними (рисунок 4.15).

Для БП разницы между значениями измеренной шероховатости в разных направлениях нет. Среднее значение шероховатости по всем направлениям БП составляет Ra 7,0 мкм.

Таблица 4.6 – Результаты замеров шероховатости на образцах

| Шифр образца | Поперечные замеры | | | | Продольные замеры | | | |
|--------------|-------------------|------|------|------|-------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | Σ1-3 | 1 | 2 | 3 | Σ1-3 |
| БП-1 | 7,12 | 6,68 | 6,94 | 6,91 | 6,61 | 6,49 | 7,14 | 6,74 |
| БП-2 | 7,37 | 6,78 | 7,25 | 7,13 | 6,81 | 7,39 | 7,07 | 7,09 |
| БП-3 | 7,01 | 7,17 | 7,33 | 7,17 | 7,17 | 6,94 | 6,81 | 6,97 |
| БП-ЛО24-1 | 2,44 | 1,45 | 2,21 | 2,03 | 1,72 | 1,29 | 1,21 | 1,40 |
| БП-ЛО24-2 | 2,08 | 2,20 | 2,63 | 2,30 | 1,76 | 1,41 | 0,96 | 1,37 |
| БП-ЛО24-3 | 2,22 | 1,97 | 1,84 | 2,01 | 1,29 | 1,73 | 1,64 | 1,55 |
| БП-ЛО25-1 | 2,26 | 3,37 | 2,93 | 2,85 | 1,8 | 1,6 | 0,96 | 1,45 |
| БП-ЛО25-2 | 2,20 | 2,02 | 1,84 | 2,02 | 0,90 | 1,55 | 0,73 | 1,06 |

| | | | | | | | | |
|-----------|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| БП-ЛО25-3 | 2,19 | 2,15 | 2,85 | 2,39 | 1,12 | 1,14 | 1,5 | 1,25 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|-----|------|



а



б

Рисунок 4.15 – Схема замеров шероховатости (а), непосредственное измерение на образце (б)

Для обработанных покрытий, как и ожидалось, полученные значения шероховатостей ниже, чем для БП. Среднее значение, по трем измерениям на трех образцах, обработанных по режиму ЛО-24, составило R_a 2,11 мкм, что немного ниже, чем, полученное значение на образцах, обработанных по режиму ЛО-25 – R_a 2,42 мкм. Важно отметить, что между значениями шероховатости, полученными при поперечном и продольном измерении обработанных образцов, есть важное отличие – шероховатость, измеренная в продольном направлении почти в два раза меньше шероховатости, измеренной в поперечно направлении. Для образцов БП-ЛО24 среднее значение шероховатости, измеренной продольно, составила R_a 1,44 мкм, а для БП-ЛО25 – R_a 1,25 мкм.

Наблюдаемую неоднородность шероховатости во взаимно перпендикулярных направлениях можно объяснить тем, что при измерении в поперечном направлении измеряются оплавочные дорожки и межоплавочные зоны, у которых направление вертикально-ориентированных зерен оплавленного слоя может отличаться между собой на некоторый угол. Также в межоплавочной зоне ожидается большее

количество особенностей микроструктуры, так как здесь проходит граница двух соседних оплавочных дорожек, оплавленные слои которых, кристаллизовались в разное время. На рисунке 4.16 представлен внешний вид межоплавочной зоны образцов БП-ЛО24 и БП-ЛО25. Из рисунка видно, что межоплавочные зоны характеризуются меньшим размером зерен, а, следовательно, большим количеством сегментов. При этом, на некоторых участках прослеживается граница (небольшая линия, где стыкуются между собой оплавочные дорожки). Все это может оказывать влияние на результаты измерения шероховатости.

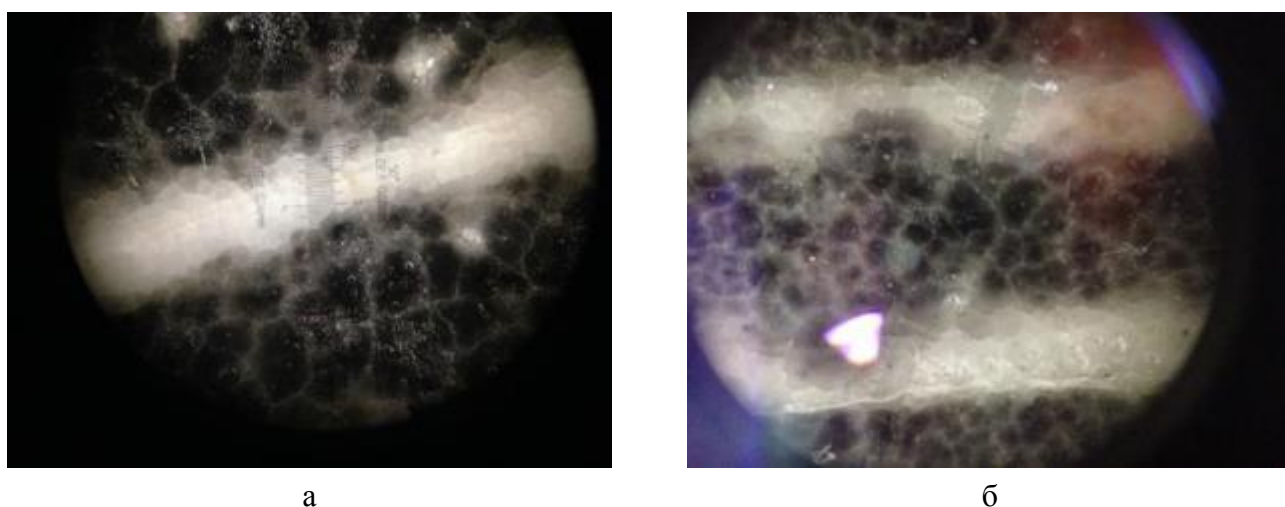


Рисунок 4.16 – Межоплавочные зоны БП-ЛО24 (а), БП-ЛО25 (б)

Полученные значения шероховатости, позволяют сделать вывод, что существенной разницы, с точки зрения шероховатости поверхности, в образцах, полученных на режимах ЛО-24 и ЛО-25 нет.

В результате воздействия лазерного излучения в обоих случаях происходит снижение шероховатости, которое в среднем ниже, чем значения, полученные при измерении шероховатости покрытий, нанесенных методом ЭЛО [3,4].

4.6 Травление поверхности покрытия фокусированным ионным пучком

Для визуализации формы и размеров зерен, а также выявления текстуры было выполнено травление шлифа методом глубокой ионной бомбардировки (Ga^{3+}).

После подготовки шлифа (желательно получать класс поверхности 10–12) проводят ионную бомбардировку поверхности исследуемого материала. В результате такой обработки происходит нагрев поверхностных слоев керамического материала и его частичное испарение. Как следствие, происходит оголение зерен. После ионного травления появляется возможность визуализации структуры.

На рисунке 4.17 представлены изображения с электронного микроскопа после ионного травления (стрелками обозначена область травления). Изменений, по сравнению с нетравленным покрытием, не выявлено.

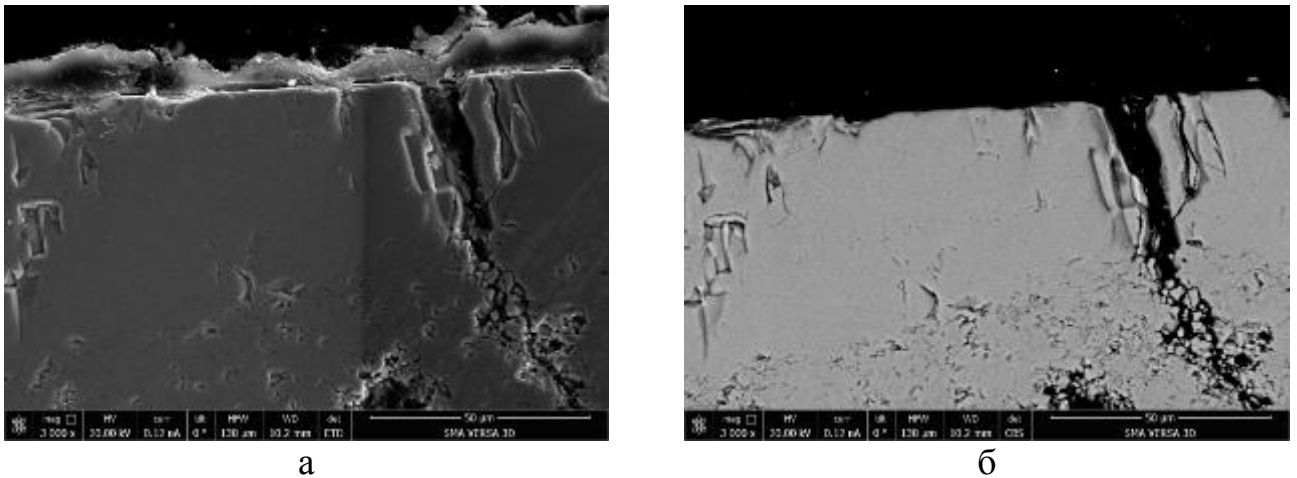


Рисунок 4.17 – Микроструктура покрытия образца БП-ЛО24 после травления ФИП в рассеянном спектре (а) и в отраженном (б)

4.7 Рентгенофазовый анализ покрытий после оплавления

Для определения фазового состава оплавленного слоя выполнен рентгенофазовый анализ покрытий.

Фазовый состав КС ТЗП является одним из критических показателей покрытий на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия [57-60]. После отработки покрытия, содержание моноклинной фазы не превышало 2%. Остальной оксид находился в состоянии тетрагональной и тетрагональной не трансформируемой фаз. Что очень важно для оценки ресурса покрытия в условиях термоциклических нагрузок, возможных деформаций, так как тетрагональная фаза обладает свойством трансформационного упрочнения, благодаря чему, в том числе, стабилизированный оксид циркония нашел широкое применение в промышленности [2,67].

Часть образцов подвергли термической обработке при 900 °С в течение 4 часов для снятия остаточных напряжений, вносимых неравновесным процессом напыления покрытий. Результаты РФА при съемке с поверхности покрытий.

Таблица 4.7 – Результаты РФА с обсчетом по t - ZrO₂ и t - ZrO₂ с c - ZrO₂ с текстурой

| Образец | Фаза | Содержание, % | R _{wp} | Параметры ячейки | | Размер ОКР, нм | Микроискажения ε, % |
|----------|-----------------------|------------------|-----------------|---------------------|------|-------------------|------------------------|
| | | | | a, Å | c, Å | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| БП-ЛО24 | t -ZrO ₂ | 100 | 11,35 | 3,61 | 5,15 | 343 | 0,29 |
| | t -ZrO ₂ | 78,6 | 7,98 | 3,61 | 5,16 | 313 | 0,19 |
| | c -ZrO ₂ | 21,4 | | 5,15 | - | 10000 | 0,51 |
| БП-ЛО25 | t -ZrO ₂ | 100 | 7,32 | 3,61 | 5,16 | 370 | 0,24 |
| | t -ZrO ₂ | 88,86 | 6,19 | 3,61 | 5,16 | 416 | 0,21 |
| | c -ZrO ₂ | 11,14 | | 5,14 | - | 0 (120000) | 0,57 |
| БП-ЛО24Т | t -ZrO ₂ | 100 | 8,29 | 3,61 | 5,16 | 137,4 | 0,36 |
| | t -ZrO ₂ | 78,1 | 6,99 | 3,61 | 5,16 | 164,3 | 0,24 |
| | c -ZrO ₂ | 21,9 | | 5,14 | - | 219 | 1,32 |
| БП-ЛО25Т | t -ZrO ₂ | 97,83 | 7,59 | 3,61 | 5,16 | 122,8 | 0,30 |
| | c -ZrO ₂ | 2,17 | | 5,12 | - | 10000 | 0,28 |

Примечание: серым цветом выделены результаты обсчета с учетом двух фаз и текстуры

В покрытиях БП-ЛО24Т и БП-ЛО25Т после лазерной и термической обработки при 900 °С в течение 4 часов, возможен недостаток по кислороду $t\text{-ZrO}_2\text{-X}$ [40,41].

Обсчет проводился тремя разными способами: без кубической структуры, с кубической структурой и с кубической структурой и текстурой. Наименьшее значение для оплавленных образцов фактора R_{wp} достигается при обсчете с учетом кубической фазы и текстуры.

Серым цветом выделены результаты после обсчета с текстурой и кубической фазой. Рентгенограмма для образца БП-ЛО24 с учетом кубической структуры и текстуры приведена на рисунке 4.18.

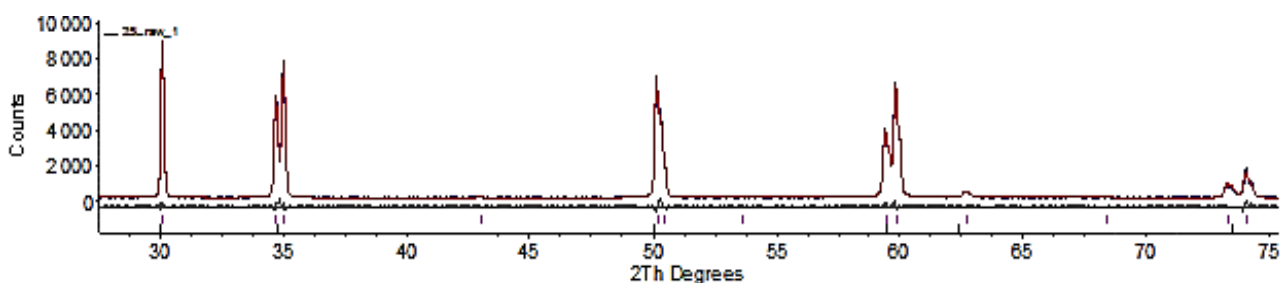


Рисунок 4.18 – РФА БП-ЛО24 с обсчетом $t\text{-ZrO}_2$ с $c\text{-ZrO}_2$ с текстурой

Рентгенограмма для образца БП-ЛО25 с учетом кубической структуры и текстуры приведена на рисунке 4.19.

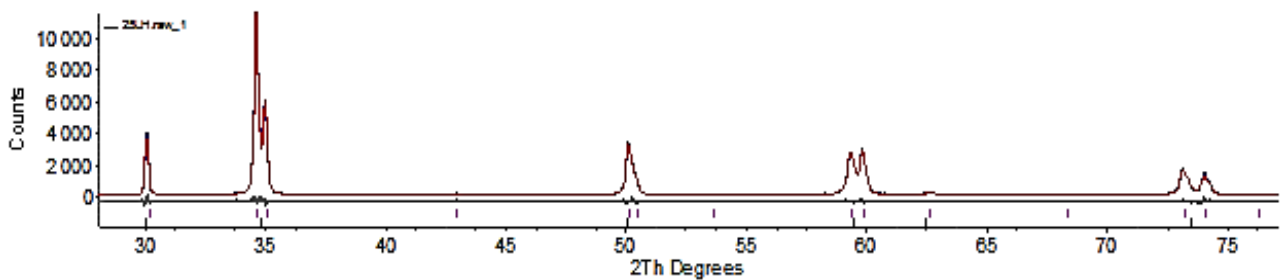


Рисунок 4.19 – РФА БП-ЛО25 с обсчетом $t\text{-ZrO}_2$ с $c\text{-ZrO}_2$ с текстурой

Параметры элементарной ячейки почти неизменны для всех образцов. Область когерентного рассеивания увеличивается после лазерной обработки. Это связано с тем, что при рекристаллизации из расплава размер кристаллитов увеличивается. Моноклинная фаза не обнаружена ни в одном из исследованных образцов.

Появление кубической решетки после лазерной обработки может быть связано с повышением температуры выше температуры перехода $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow c\text{-ZrO}_2$.

Можно предположить, что то, что принято за кубическую решетку на самом деле является тетрагональной, но из-за аксиальной текстуры она выглядит как кубическая. Чтобы исключить влияние текстуры покрытие было механически снято с подложки и стерто в порошок, после чего на нем повторили РФА.

В таблице 4.8 приведены результаты РФА стертого в порошок образца БП-ЛО24П и БП-ЛО25П. Исследование стертого в порошок покрытия подтверждает наличие кубической фазы в покрытиях, образующейся в результате лазерной обработки, но в четыре раза меньше, чем при съемке покрытия. Следовательно, большую часть «видимой» кубической фазы вносит текстура.

Таблица 4.8 – Результаты РФА с обсчетом по $t\text{-ZrO}_2$ с $c\text{-ZrO}_2$

| Образец | Фаза | Содержание, % | R_{wp} | Параметры ячейки | | Размер ОКР, нм | Микроискажения ϵ , % |
|----------|------------------|---------------|----------|------------------|------|----------------|-------------------------------|
| | | | | a, Å | c, Å | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| БП-ЛО24П | $t\text{-ZrO}_2$ | 95,1 | 6,88 | 3,61 | 5,16 | 121,2 (88) | 0,31 |
| | $c\text{-ZrO}_2$ | 4,9 | | 5,12 | - | 10000(450000) | 1,6 |
| БП-ЛО25П | $t\text{-ZrO}_2$ | 94,7 | 6,62 | 3,61 | 5,16 | 131,0 | 0,28 |
| | $c\text{-ZrO}_2$ | 5,3 | | 5,12 | - | 10000(450000) | 1,35 |

С точки зрения стойкости к термоциклическим нагрузкам и эрозионному воздействию кубическая структура может негативно сказаться на свойствах покрытия с после лазерной обработки [2,67,68]. Известно, для защиты некоторых деталей выходного устройства жидкостных ракетных двигателей применяется оксид циркония, полностью стабилизированный в кубическую структуру, что позволяет выдерживать термоудар при запуске.

Внешний вид образцов после термообработки изменился: оплавленные дорожки восстановили белый цвет. Для оксида циркония характерен светло-серый, белый и бежевый цвета, но если его подвергнуть нагреву в вакууме, то он начинает темнеть,

приобретая темно-серый и черный цвет. Это объясняется снижением содержания кислорода в узлах решетки. После лазерной обработки наблюдается схожий эффект.

По данным РФА в покрытиях, после лазерной обработки (таблица 4.9) заселенность позиций атомов кислорода меньше, чем до лазерной обработки и после отжига обработанных покрытий, что согласовывается с данными [43].

В заключении по разделу следует отметить, что в результате лазерной обработки в оплавленном слое образуется $c\text{-ZrO}_2$. Наименьший R_{wp} фактор при обсчете результатов РФА с учетом текстуры и $t\text{-ZrO}_2$, $c\text{-ZrO}_2$. Заселенность позиций кислорода снижается в результате воздействия лазерного излучения.

Таблица 4.9 – Заселенность позиций в покрытии БП-ЛО24

| Обозначение покрытия | Заселенность позиций, % | | |
|----------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|
| | Zr ⁴⁺ | Y ³⁺ | O ²⁻ |
| БП | 0,86 | 0,14 | 0,99 (5) |
| БП-ЛО24 | 0,86 | 0,14 | 0,84 (5) |
| БП-ЛО24Т | 0,86 | 0,14 | 0,95 (5) |

Выводы к четвертой главе

- 1 В результате проведенных исследований влияния режимов лазерной обработки керамического слоя теплозащитного покрытия были выбраны режимы ЛО-24 и ЛО-25 для проведения последующих испытаний.
- 2 По данным металлографического анализа установлено, что на поверхности базового покрытия, подвергнутого обработке по режимам ЛО-24 и ЛО-25, формируется равномерный оплавленный слой с аксиальной текстурой глубиной 61–108 мкм и 38–74 мкм, соответственно. При этом происходит частичная сегментация покрытия с частотой каналов 4 – 8 и 3 – 5 шт/мм для ЛО-24 и ЛО-25, соответственно. Для некоторых каналов глубина превышает толщину оплавленного слоя в 1,5 раза.
- 3 Установлено, что в результате лазерной обработки микротвердость оплавленного слоя увеличивается примерно в 1,5 – 2 раза. При формировании сплошного,

однородного слоя значения микротвердости не зависят от параметров режима лазерной обработке.

- 4 Показано, что вертикально-ориентированные зерна в оплавленном слое керамического покрытия, получаемого в результате лазерной обработки, подобны столбчатой микроструктуре покрытий, получаемых методом электронно-лучевого осаждения.
- 5 Поверхность обработанного керамического слоя снижается 3 – 4 раза по сравнению с базовым покрытием, при этом полученное значение шероховатости ниже, чем у покрытий, получаемых методом электронно-лучевого осаждения.
- 6 Шероховатость покрытий после лазерной обработки отличается в продольном и поперечном направлениях примерно в 2 раза, что связано с особенностями межоплавленной зоны.
- 7 Показано, что лазерная обработка не вызывает изменений химического состава покрытия. По данным РФА отмечено, что снижается заселенность позиций кислорода, но после отжига при 900 °С в течение 4 часов заселенность восстанавливается.
- 8 В оплавленном слое формируется аксиальная текстура тетрагонального оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия с небольшим количеством кубической структуры оксида циркония в количестве порядка ~5,0 %.

ГЛАВА 5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

5.1 Испытание на эрозионный износ теплозащитных покрытий

Процесс эрозии покрытия зависит от ряда факторов, таких как: размер и природа эрозионного агента (абразивных частиц в газовом потоке), угол атаки и другие.

В результате эрозионного воздействия может, как снизиться общий ресурс и эффективность ТЗП, так и его локальное или полное разрушение, которое может привести к выходу из строя отдельные компоненты узлов горячего тракта.

В настоящей работе проведены испытания на эрозионную стойкость в гетерогенном газовом потоке с добавлением частиц оксида кремния под различными углами воздействия.

По данным ряда [70-73] работ известно, что ТЗП, полученные методом плазменного напыления больше подвержены эрозионному износу, чем покрытия, из тех же материалов, нанесенные методами ЭЛО. Объясняется это тем, что столбчатая структура ЭЛО покрытий более плотная, а цельные кристаллы таких покрытий требуют большей энергии для разрушения, чем в покрытиях, полученных методом плазменного напыления, характеризующихся наличием поры, микротрещин и границ между зернами.

Очевидным преимуществом покрытий, модифицированных лазерным излучением, является то, что оплавленный слой по структуре очень схож со структурой покрытий, получаемых методом ЭЛО. Количество пор и границ между зерен, особенно в нормальном направлении к подложке значительно меньше, чем после напыления.

Важно отметить, что одним из факторов, оказывающих значительное влияние на стойкость к эрозии является шероховатость поверхности. Чем больше на поверхности неровностей, тем больше вероятность их повреждения при столкновении с эрозионным агентом. Повреждения могут инициировать развитие трещин, деформацию и частичное скалывание поврежденной области покрытия. [67]

5.2 Стойкость к эрозионному воздействию гетерогенного газового потока теплозащитных покрытий

Для испытаний на стойкость к эрозии в гетерогенном газовом потоке использовались образцы с БП и после лазерной обработки по режимам ЛО-24 и ЛО-25 образцы разделили на две группы:

- образцы без термообработки (БП; БП-ЛО24, БП-ЛО25);
- образцы после отжига при 900 °С в течение 4 часов (БПТ; БП-ЛО24Т, БП-ЛО25Т).

Результаты испытаний на стойкость к эрозии в гетерогенном газовом потоке с углом атаки 90° образцов серии БП; БП-ЛО24, БП-ЛО25 приведены на рисунке 5.1. Образец БП имеет наибольшие повреждения КС и частиц но поврежденный слой жаростойкого покрытия, который частично оказался открыт после уноса КС воздействием потока после 120 секунд воздействия.

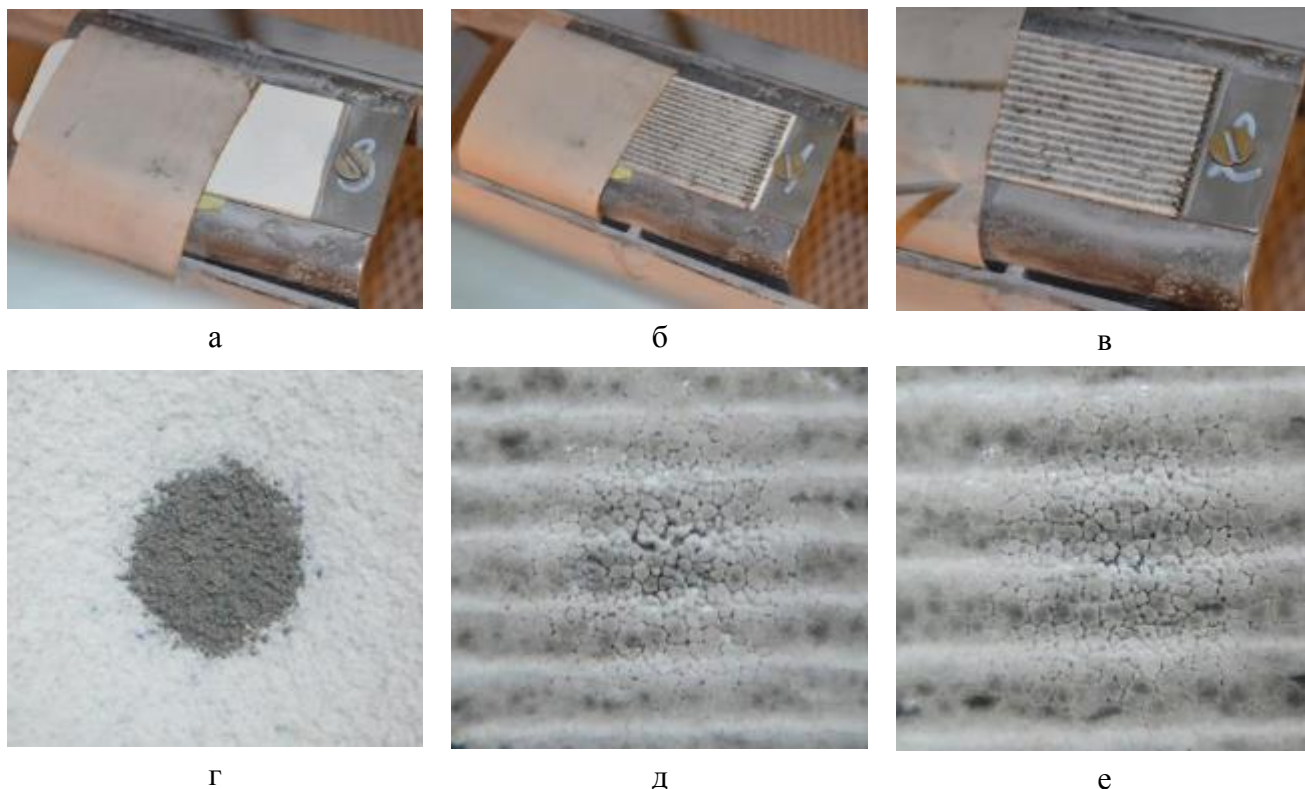


Рисунок 5.1 – Образцы перед испытания под углом 90° БП (а), БП-ЛО24 (б), БП-ЛО25 (в) и после БП (г), БП-ЛО24 (д), БП-ЛО25 (е)

Образцы БП-ЛО24 и БП-ЛО25 имеют следы повреждения КС и его растрескивания, при этом обозначились границы зерен, большая часть из которых сохранила целостность.

На рисунке 5.2 приведены результаты испытаний под углом воздействия 70° .

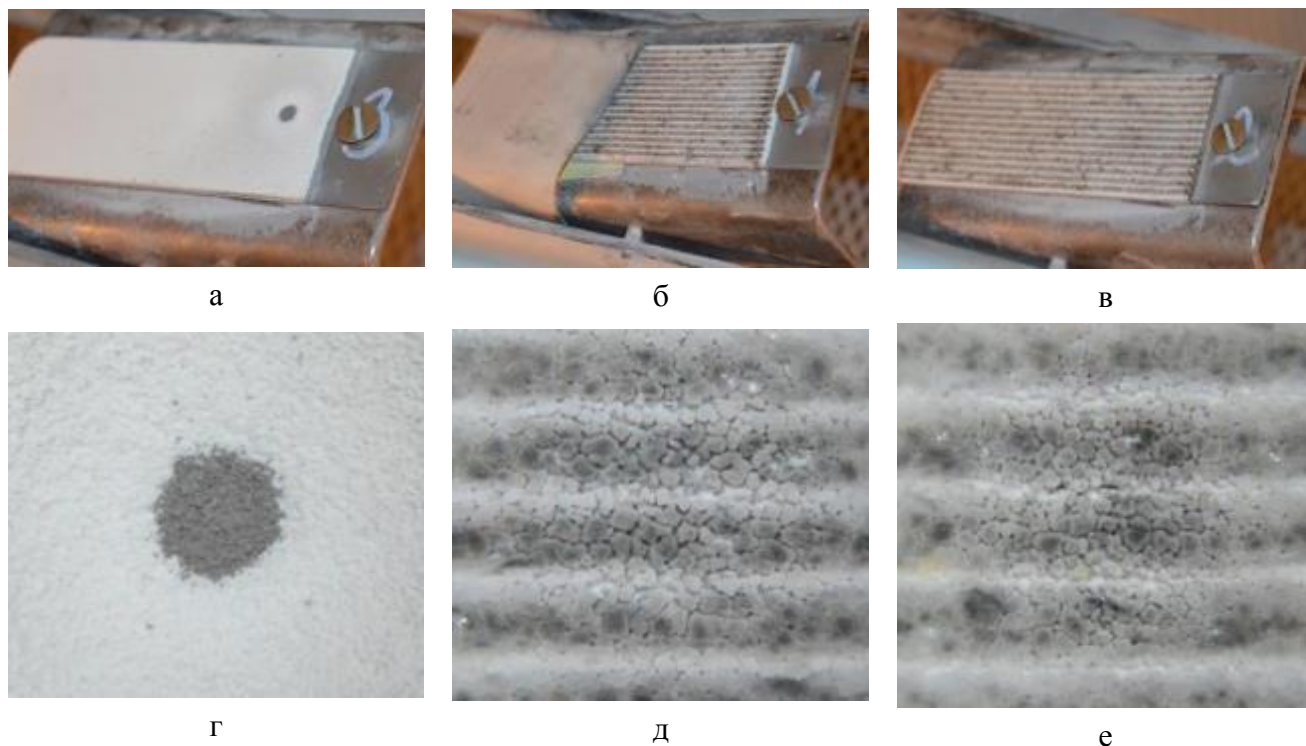


Рисунок 5.2 – Образцы перед испытания под углом 70° БП (а), БП-ЛО24 (б), БП-ЛО25 (в) и после БП (г), БП-ЛО24 (д), БП-ЛО25 (е)

КС БП после воздействия потока под углом 70° также частично сошел до обнажения жаростойкого покрытия (после 135 секунд воздействия), но его площадь меньше, чем при воздействии под нормальным углом. С другой стороны, БП-ЛО24 и БП-ЛО25 имеют большую видимую площадь повреждений, однако зерна сохранилось больше скоплений зерен и повреждения не такие глубокие, как при воздействии потока под прямым углом. Что касается площади, то ее увеличение заметнее на этих образцах из-за особенности поверхности, а под большим углом зона воздействия, очевидно, будет больше.

На рисунках 5.3 и 5.4 представлены образцы серии БП, БП-ЛО24 и БП-ЛО25 до и после испытаний под углами 45° и 20° , соответственно.

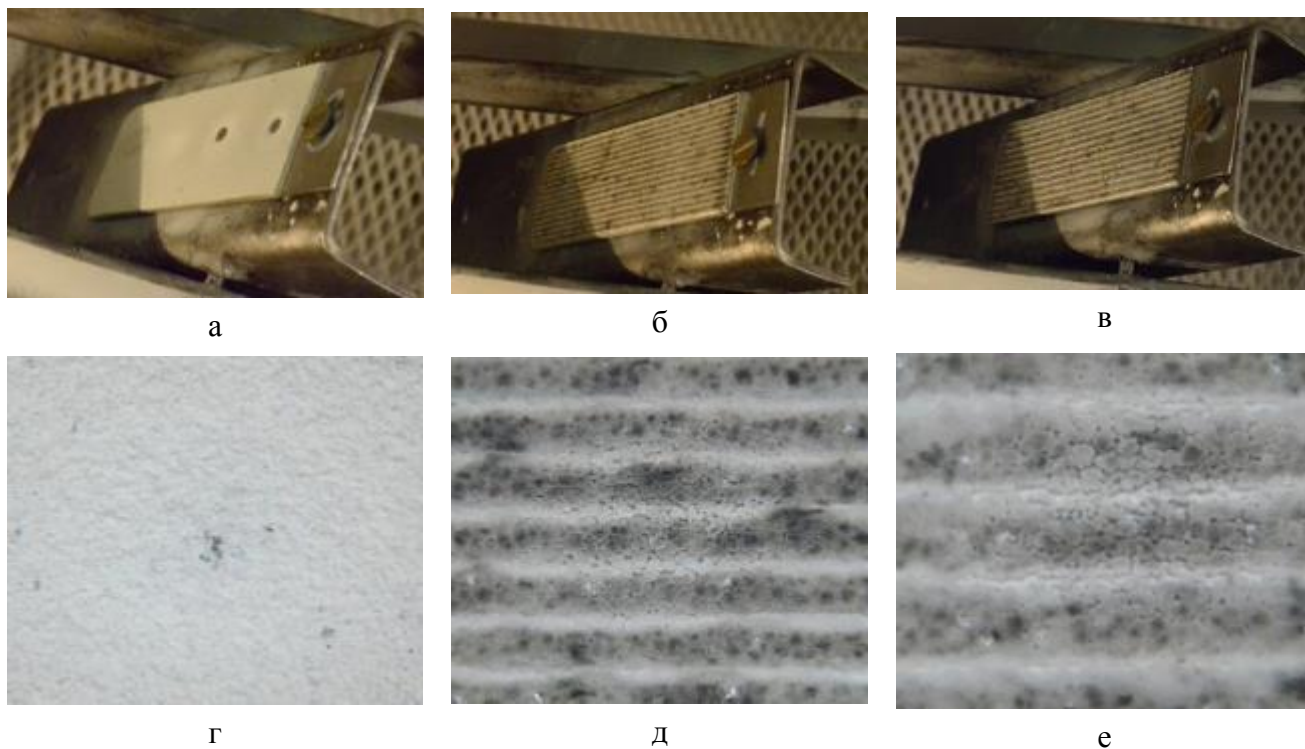


Рисунок 5.3 – Образцы перед испытанием под углом 45° БП (а), БП-ЛО24 (б), БП-ЛО25 (в) и после БП (г), БП-ЛО24 (д), БП-ЛО25 (е)

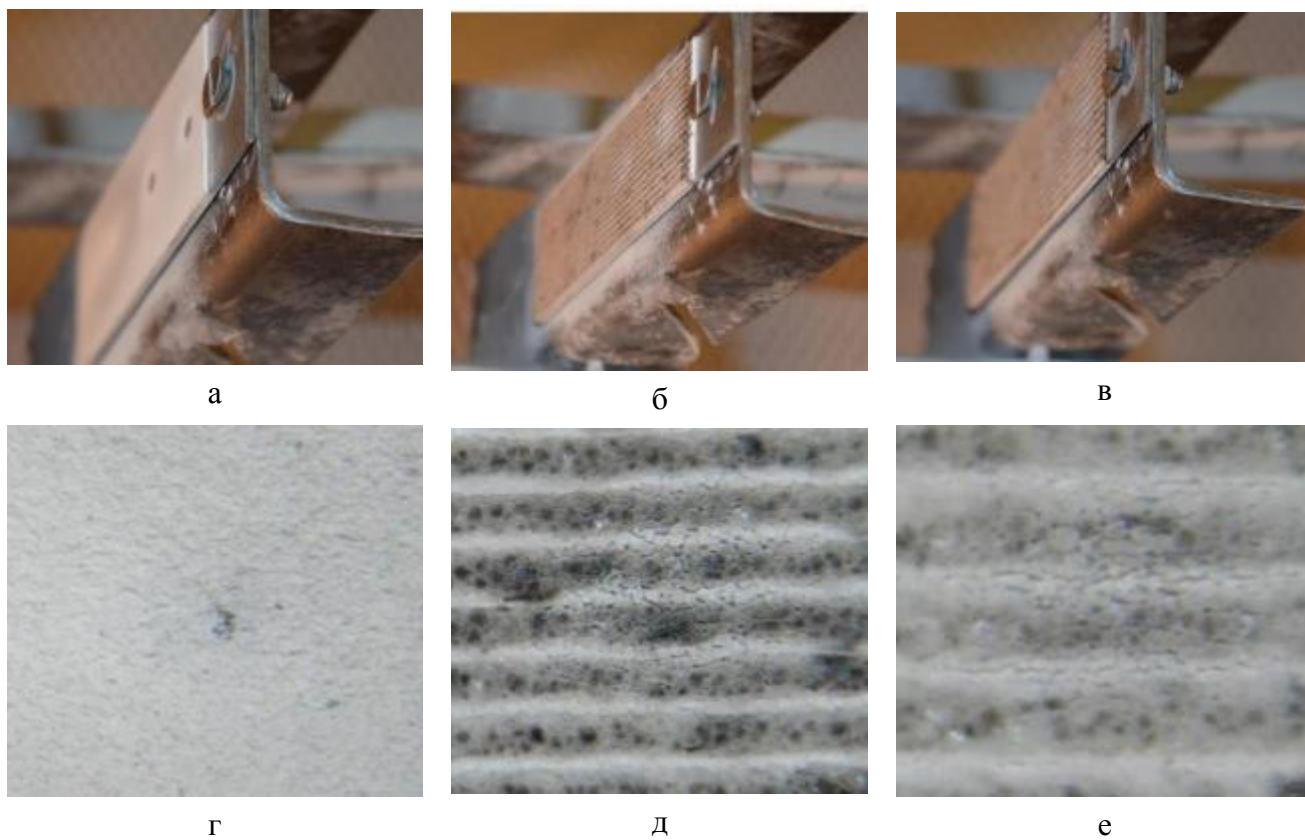


Рисунок 5.4 – Образцы перед испытанием под углом 20° БП (а), БП-ЛО24 (б), БП-ЛО25 (в) и после БП (г), БП-ЛО24 (д), БП-ЛО25 (е)

Под меньшими углами воздействия потока (45° и 20°) наблюдаются схожие интенсивности уноса керамического слоя для каждого образца. Образец БП частично оголил слой жаростойкого покрытия, а образцы с лазерной обработкой демонстрируют меньшую степень повреждения с уменьшением угла атаки. Для этих образцов под углом 20 градусов видимая площадь воздействия, если судить по поврежденной площади уменьшилась, по сравнению с углом воздействия 70 градусов.

Максимальный унос покрытия для всех образцов наблюдается при воздействии потока в нормальном направлении к поверхности покрытия. Следует отметить образец БП, эрозия покрытия на котором достигла пиковых значений уже после 120 секунд. При снижении угла воздействия износ эрозионный износ уменьшается, как видно из рисунка 5.5.

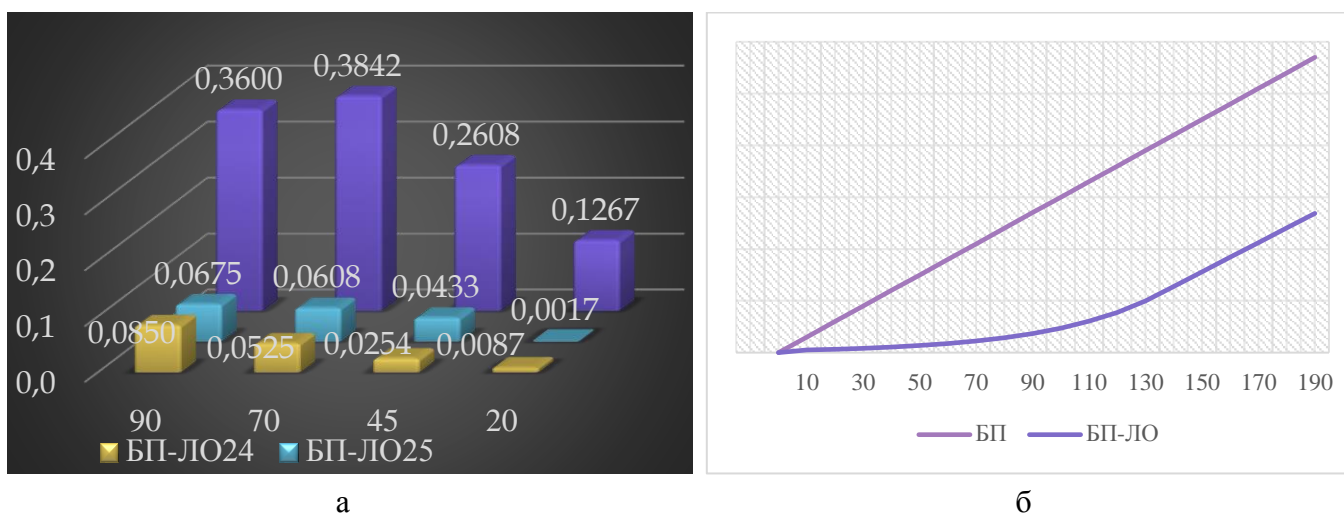


Рисунок 5.5 – Унос массы (мкг/с) для образцов серии БП, БП-ЛО24, БП-ЛО25 (а), характер зависимости потери массы от времени воздействия (б)

Можно сделать заключение, что лазерная обработка способствует увеличению стойкости к эрозионному износу. На рисунке 5.5 представлен график зависимости уноса массы (мкг) покрытия образца в течение 1 секунды.

Очевидно, образцы с модифицированной поверхностью обладают большей стойкостью к эрозионному воздействию. Причиной этому может служить меньшая по сравнению с БП шероховатость поверхности и большая микротвердость

оплавленного слоя. Уменьшение шероховатости приводит к тому, что большая часть частиц, находящаяся в газовом потоке при соударении о, практически, гладкую поверхность отскакивают. Только крупные частицы могут вызывать разрушение и растрескивание твердых, крупных (по сравнению с БП) зерен оплавленной поверхности. Следует отметить, что вертикальная ориентация кристаллов в обработанном слое также играет положительную роль в защитной функции от эрозионного воздействия. В работах [72,74] сообщается, что мелкие частицы могут попадать между зерен, вызывая деформацию и дополнительные напряжения.

В результате лазерной обработки, покрытия обладают повышенной стойкости к эрозионному воздействию, со скоростью уноса массы в 6 и более раз меньшую, чем покрытия без лазерной обработки. При этом характер уноса массы линейный для образцов с БП и экспоненциальный для БП-ЛО24, БП-ЛО25. В первые 70-90 секунд воздействия потока эрозия обработанного покрытия отсутствует или минимальна. Потом, вследствие повреждений верхних зерен начинается износ и постепенный унос, а когда верхний слой разрушается, то характер разрушения становится таким же линейным, как и у покрытий без обработки.

Известно, что в течение эксплуатации ТЗП происходит его спекание, повышается микротвердость, происходит охрупчивание. В ряде работ подтверждено, что при большей наработке покрытие больше подвергается эрозионному воздействию. Образцы подвергли термообработке, с целью получения результатов на стойкость к эрозии после выдержки при высокой температуре. Известно, что в первые несколько часов спекаются границы частичек, мелкие поры, а также происходит упорядочивание микроструктуры.

При испытании на стойкость к эрозии образцов серии БПТ; БП-ЛО24Т, БП-ЛО25Т («Т» означает, что образец прошел термическую обработку) время воздействия на образец БПТ под углами воздействия 90° , 70° , 45° и 20° потока составило 120 секунд, а БП-ЛО24Т и БП-ЛО25Т – 180 секунд. Это изменение связано с тем, что при калибровке режимов было установлено, что образцы серии БП имеют высокую скорость уноса массы и после 120 секунд, возможно полное обнажение

жаростойкого подслоя, в результате чего унос покрытия в оставшемся отрезке времени испытания будет минимальным из-за его отсутствия, что приведет к искажению результатов. Для образцов, подвергнутых лазерной обработке установлено, что в первые 30 – 50 с испытаний унос массы покрытия минимален, но после определенного порога начинается его разрушение, примерно с той же скоростью, что и у покрытий без лазерной обработки. Эти факторы учитывались при проведении испытаний и в последующей обработке результатов по испытанным образцам.

Результаты испытаний на стойкость к эрозии в гетерогенном газовом потоке с углом атаки 90° приведены ниже. Внешний вид образцов представлен на рисунке 5.6.

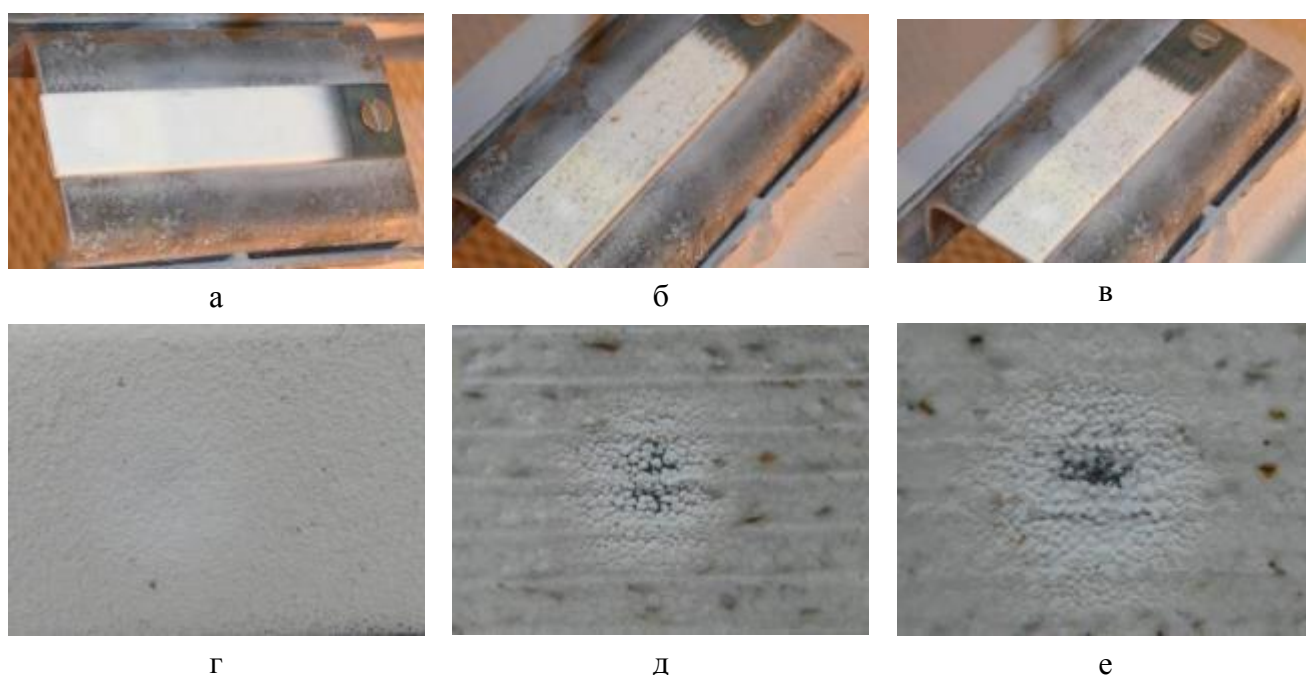


Рисунок 5.6 – Образцы перед испытания под углом 90° БПТ (а), БП-ЛО24Т (б), БП-ЛО25Т (в) и после БПТ (г), БП-ЛО24Т (д), БП-ЛО25Т (е)

На образце БП прослеживается темный жаростойкий слой, который почти обнажился в процессе испытаний. Для образцов БП-ЛО24Т и БП-ЛО25Т зависимость скорости эрозии от времени воздействия не линейная, как для образца БПТ, а имеет следующую зависимость: первые 35 – 40 секунд испытаний внешний вид покрытия почти не менялся, потом начали прослеживаться очертания зерен белого цвета, а глянцевый блеск поверхности сменился матовым, после чего на второй минуте

начался постепенный унос покрытия, но неравномерный, а в нескольких областях в зоне воздействия, после чего на третьей минуте унос покрытия стал таким же активным, как и у покрытий без лазерной обработки. Таким образом, наблюдается экспоненциальная зависимость скорости уноса массы покрытия от времени воздействия гетерогенного газового потока.

Те же зависимости и чуть меньшие скорости уноса массы покрытия наблюдаются под углом воздействия 70° (рисунок 5.7)

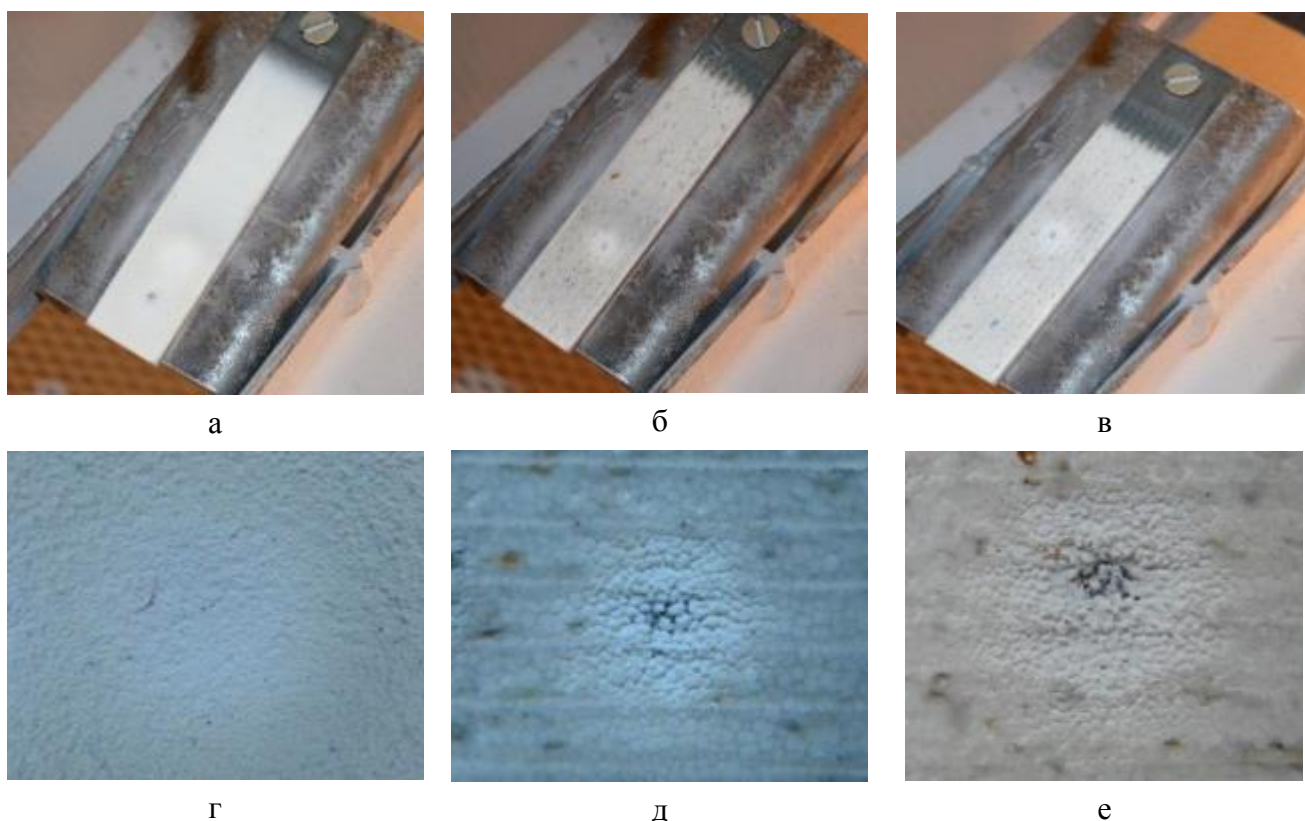


Рисунок 5.7 – Образцы перед испытанием под углом 70° БПТ (а), БП-ЛО24Т (б), БП-ЛО25Т (в) и после БПТ (г), БП-ЛО24Т (д), БП-ЛО25Т (е)

Под углами воздействия 45° и 20° (рисунки 5.8 и 5.9) наблюдается изменение скоростей уноса покрытия для образцов с модифицированной поверхностью в отличие от образца БПТ. Скорость потери массы для этих покрытий меньше в 3–4 раза, что лучше всего объясняется сниженной шероховатостью поверхности образцов БП-ЛО24Т и БП-ЛО25Т.

Меньшая шероховатость позволяет избегать прямых столкновений эрозионных частиц с неровностями поверхности, поэтому они чаще всего просто отскакивают от поверхности. А у шероховатых поверхностей столкновение частиц с выступами на поверхности вызывает их повреждение, растрескивание и скалывание, которое только усиливается, т.к. каждый сколотый фрагмент увеличивает шероховатость поверхности, а новая топология делает покрытие более уязвимым к эрозионному воздействию.

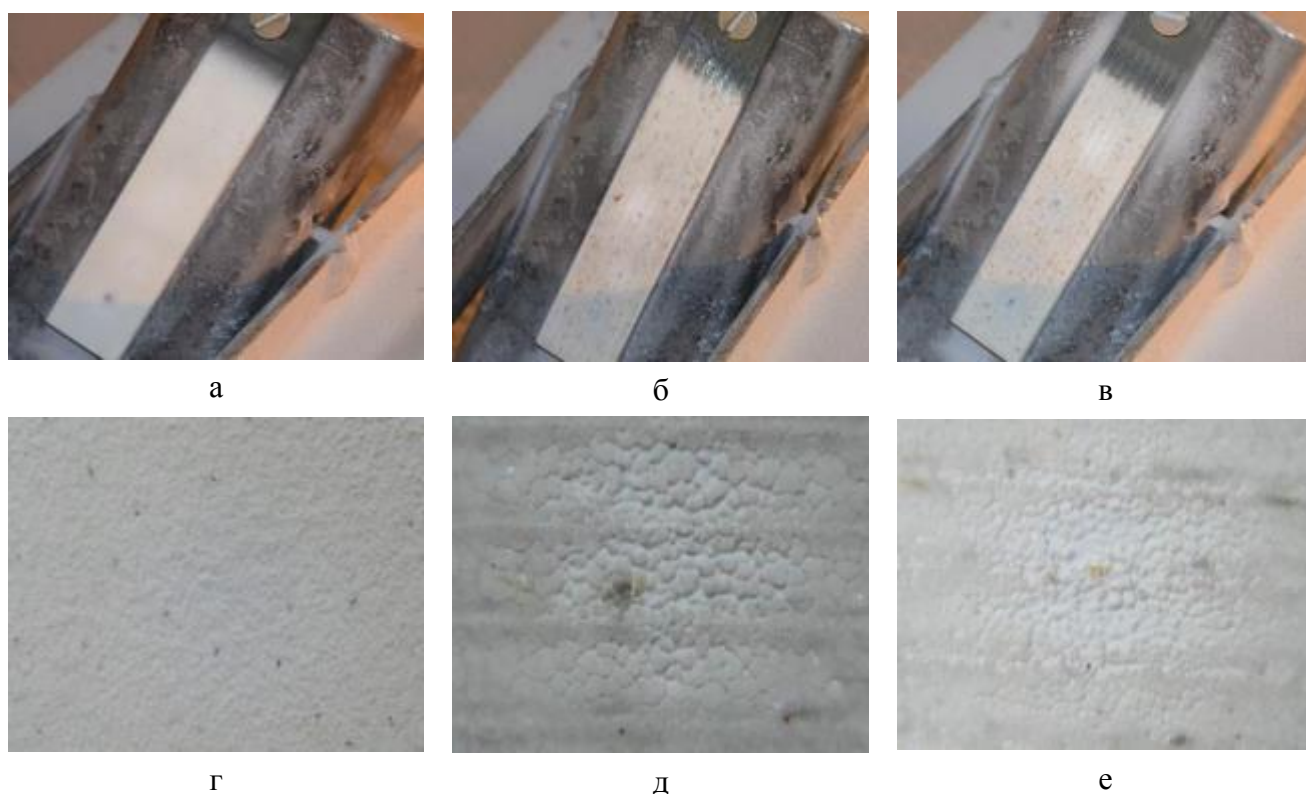


Рисунок 5.8 – Образцы перед испытанием под углом 45° БПТ (а), БП-ЛО24Т (б), БП-ЛО25Т (в) и после БПТ (г), БП-ЛО24Т (д), БП-ЛО25Т (е)

Выступающие зернышки имеют большой размер по сравнению с частичками, входящими в состав необработанных покрытий, а их основание находится глубже, что также способствует увеличению эрозионной стойкости покрытия, т.к. такие вертикальные зерна сложнее выбить из покрытия или повредить.

Важно отметить, что для всех образцов прослеживается тенденция к снижению скорости уноса массы покрытия с уменьшением угла воздействия потока, причем

наиболее резкое изменение в углах воздействия «по касательной», в то время как, эта зависимость меняется плавно от угла 90° до 45° .

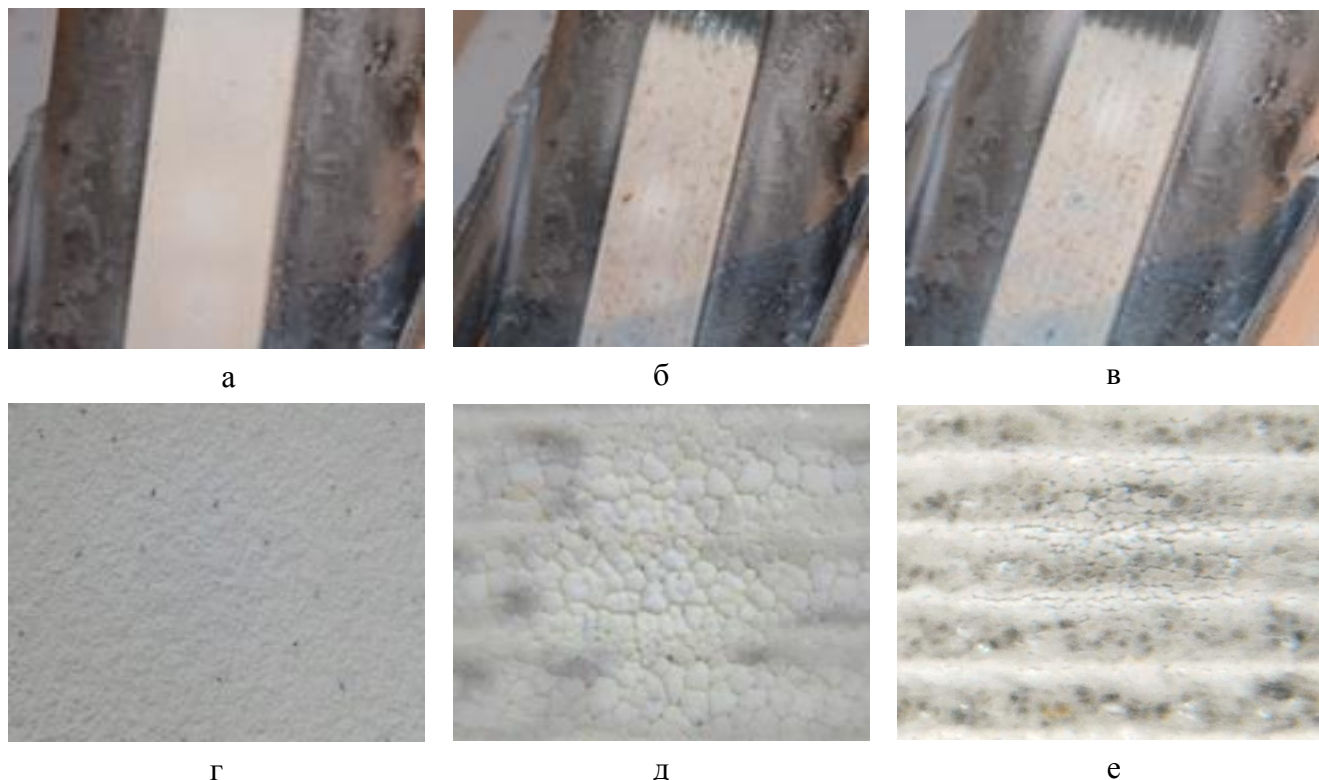


Рисунок 5.9 – Образцы перед испытанием под углом 20° БПТ (а), БП-ЛО24Т (б), БП-ЛО25Т (в) и после БПТ (г), БП-ЛО24Т (д), БП-ЛО25Т (е)

На рисунке 5.10 представлен график уноса массы во времени для образцов после термической обработки. Этот график отражает среднюю скорость уноса массы за время воздействия гетерогенного газового потока на образец. С учетом наблюдений за характером изменений поверхности и скорости уноса на отдельных временных отрезках важно отметить интенсивность уноса и ее изменение во времени.

Скорость уноса массы представлена на рисунке 5.10. Важно отметить, что для образцов БПТ характерна линейная зависимость скорости уноса массы покрытия, а для образцов серии БП ЛО24Т и БП-ЛО25Т она экспоненциальная, как и в случае с образцами без термической обработки. Скорость уноса массы покрытия у образца БП-ЛО25Т немного выше, чем БП-ЛО24Т, что можно объяснить тем, что глубина оплавленного слоя у него меньше, чем у последнего.

До термической обработки образцы с БП обладают большей стойкостью к эрозии, что можно объяснить увеличением микротвердости в результате процессов спекания (уплотнения) материала, происходящих при повышенных температурах. С повышением микротвердости образцы серии БП становятся менее восприимчивыми к эрозионному воздействию, в то время как покрытия с модифицированной поверхностью достигают некоторого порога значений микротвердости, при котором наблюдается закономерное охрупчивание материала. И хотя, зависимость скорости износа для покрытий с лазерной обработкой одинакова, как для образцов без термической обработки, так и с ней, при углах воздействия 70° и 90° увеличение стойкости к эрозионному воздействию незначительно, при углах 45° и 20° она оценивается в 1,5 – 2 раза больше, чем у базового покрытия.

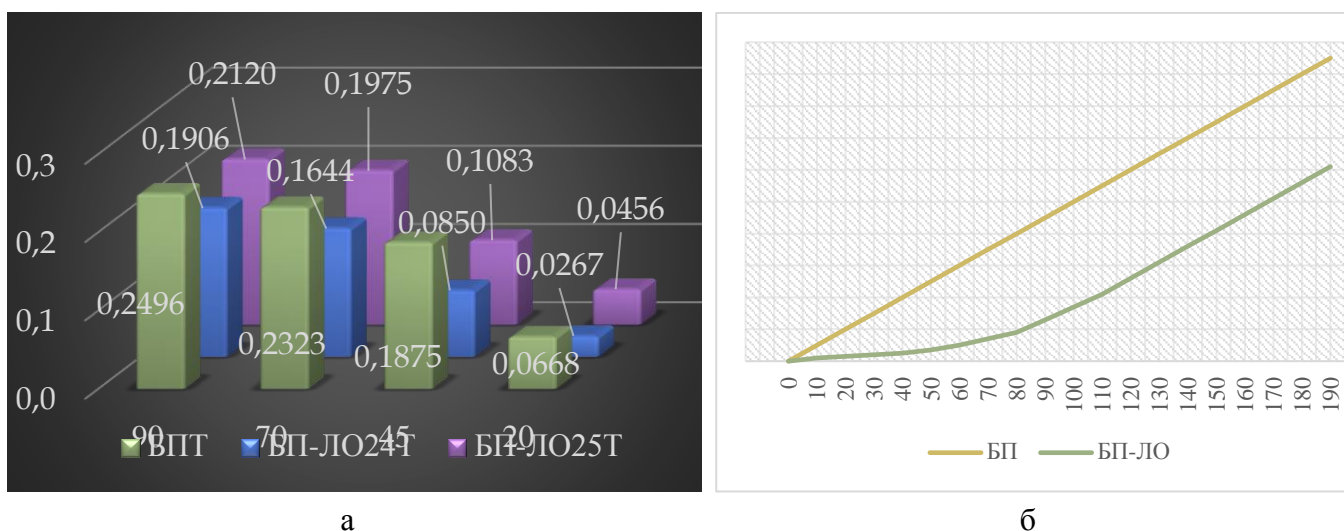


Рисунок 5.10 – Унос массы мкг/с для образцов серии БПТ, БП-ЛО24Т, БП-ЛО25Т (а), характер зависимости потери массы от времени воздействия (б)

5.3 Результаты испытаний на термостойкость

В процессе эксплуатации теплонагруженные узлы ГТУ, такие как камеры сгорания, выходные устройства и др. подвергаются постоянным теплосменам, связанным с различными факторами, например, изменение режимов работы, вызываемыми сменой режима работы, сбоями в системе охлаждения, плановыми остановками. Для авиационных газотурбинных установок такие нагрузки еще более агрессивные, что связано с частыми периодическими запусками машины и

перегрузками, вызываемыми переходными режимами полета (например, крейсерский, взлет, посадка).

Одним из главных показателей теплозащитного покрытия – это его способность сохранять целостность и свойства в условиях циклической теплосмены [3,75,76]. Как правило, для проведения циклических испытаний проводят скоростной нагрев до температуры эксплуатации, после чего испытуемые объекты охлаждают до температуры менее 100 °С и так повторяют, набирая циклы. Основным отличием испытаний на термостойкость от испытаний на циклическую жаростойкость заключается в скоростях нагрева и охлаждения: для первых испытаний они быстрые – более 20 °С/с, для вторых они постепенные – менее 20 °С/с. При малых скоростях нагрева термические напряжения практически отсутствуют, а основным повреждающим фактором является окисление подслоя, ведущее к сколу покрытия. В условиях быстрых нагрева и охлаждений, постоянно сменяющих друг друга, окисление происходит быстрее, за счет растрескивания ТВО на поверхности жаростойкого подслоя, что способствует обильному окислению металла [77]. Вследствие активного окисления металла в подслое происходит быстрое изменение фазового состава, из-за обеднения алюминием, затрачиваемым на образование стабильного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, являющимся анионным диффузионным барьером [78-81]. Изменения фазового состава влекут за собой снижение пластичности жаростойкого покрытия, что также способствует накоплению внутренних напряжений, что снижает способность подслоя к их компенсации за счет пластических деформаций [82-85].

На месте растрескивания оксидов роста начинают формироваться нестабильные и рыхлые оксиды никеля/кобальта. Их рост также сопровождается увеличением объемов оксидной пленки на границе жаростойкое покрытие-керамический слой. Суммарные внутренние напряжения, которые накапливаются в результате интенсифицированных температурными перепадами окислительных процессов, способствуют образованию трещин, а также сколов и отслоений при термических нагрузках, возникающих из-за разниц КТР не только между слоями разных покрытий,

но и внутри керамического слоя из-за образующегося температурного градиента [77, 83-85].

Государственных стандартов по методикам на определение термостойкости теплозащитных покрытий нет, но выбранный способ оценки термостойкости покрытий основан на наиболее востребованном методе сравнительных испытаний на термостойкость газовой горелкой с охлаждением тыльной стенки образца [86-94], что очень близко к реальным условиям эксплуатации охлаждаемых деталей горячего тракта различных узлов ГТУ и ГТД.

Толщины покрытий, формируемых на образцах для проведения испытаний на термостойкость, замерялись микрометром в нескольких точках на всех образцах. Толщина ЖП составила 110–150 мкм, толщина КС составила 300–340 мкм.

Результаты проведенных испытаний 4 серий образцов показали, что покрытия, полученные плазменным напылением с последующей лазерной обработкой, обладают большим ресурсом по сравнению с покрытиями, полученными на тех же режимах, но без лазерной обработки примерно в два раза.

В таблице 5.1 представлен внешний вид образцов серии БП до, между и после испытаний на термостойкость. В основном отслоение происходит по границе жаростойкое покрытие–керамический слой. Большая часть разрушений приходится на область, куда воздействовало ядро пламени, где градиент температурного поля максимальный.

За несколько циклов до отслоения, в области нагрева проглядывались точки размером 1 – 2 мм, которые излучали тепло интенсивнее, чем остальная часть покрытия (ярче светились), что возможно, если их температура выше, чем у окружающих областей, следовательно, в этих точках начиналось отслоение покрытия и за счет неплотного прилегания к основе покрытие не охлаждалось, что и приводило к большему нагреву.

На некоторых образцах признаков отслоения не наблюдалось. Разрушение покрытия, в основном происходило в фазе нагрева с резким вспучиванием, либо «взрывом» покрытия с отскакиванием осколков покрытия от подложки.

Разрушение покрытия происходит по границе жаростойкого покрытия и керамического слоя. Что свидетельствует о том, что напряжения, вызываемые разницей коэффициентов термического расширения, образование оксидов роста провоцирует увеличению внутренних напряжений. При чередующихся теплосменах с температурным градиентом циклические термические напряжения вызывают разрушения наиболее напряженных участков. [86-90]

В таблицах 5.2 и 5.3 приведены изображения внешнего вида образцов БП-ЛО24 (1–5) и БП-ЛО25 (1–5) до, между и после испытаний.

В процессе испытаний на цвет поверхностей покрытий претерпели некоторые изменения, связанные с образованием и накоплением нагара. Образцы с покрытиями, обработанными лазерным излучением сохранили целостность в течение 400 циклов. Следов образования трещин, отслоений, вздутий, сколов не обнаружено. Некоторые покрытия стали матовыми после испытаний в самых горячих участках, что свидетельствует о том, что часть материала поверхности либо отшелушилась, либо – это результат накопления нагара на поверхности.

Повышение термостойкости, достигаемое за счет сегментации покрытия, за счет лазерной обработки при сравнении с БП указывает на эффективность выбранного метода.

Таблица 5.1 – Внешний вид образцов с БП


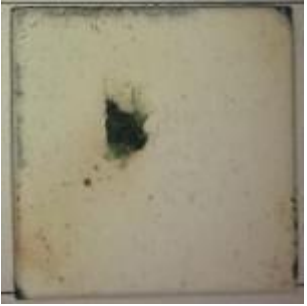





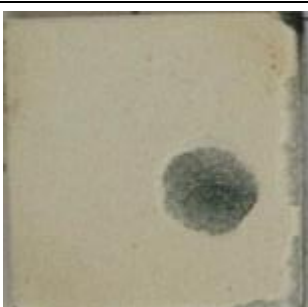

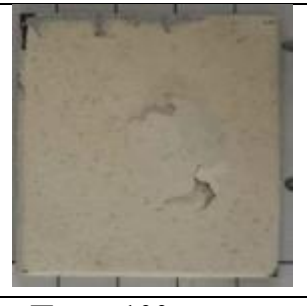



| Обозначение образца | Внешний вид образцов | | |
|---------------------|---|--|---|
| | До испытаний | После 89 циклов | |
| БП-1 |  |  | - |
| БП-2 | До испытаний | После 100 циклов | После 144 циклов |
| |  |  |  |
| БП-3 | До испытаний | После 100 циклов | После 122 циклов |
| |  |  |  |
| БП-4 | До испытаний | После 96 циклов | |
| |  |  | - |
| БП-5 | До испытаний | После 100 циклов | После 161 цикла |
| |  |  |  |

Таблица 5.2 – Внешний вид образцов БП-ЛО24

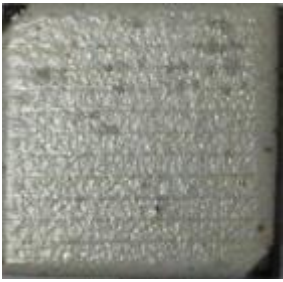
















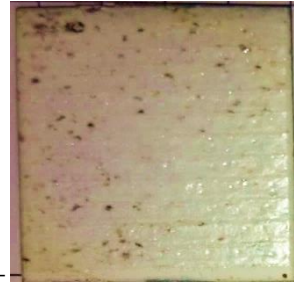








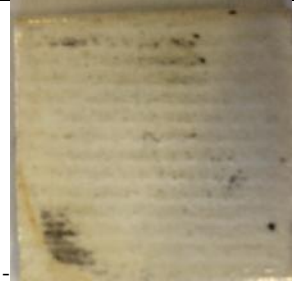



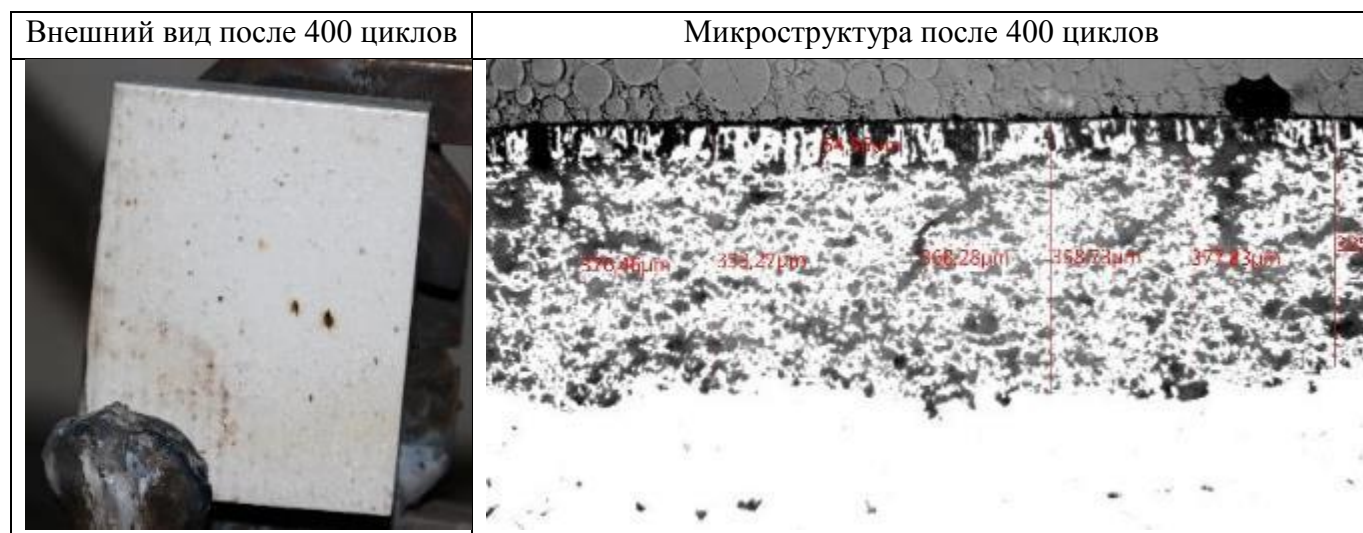
| Обозначение образца | Внешний вид образцов | | |
|---------------------|---|--|---|
| | До испытаний | После 200 циклов | После 400 циклов |
| БП-ЛО24-1 |  |  |  |
| БП-ЛО24-2 | До испытаний | После 200 циклов | После 400 циклов |
| |  |  |  |
| БП-ЛО24-3 | До испытаний | После 200 циклов | После 400 циклов |
| |  |  |  |
| БП-ЛО24-4 | До испытаний | После 200 циклов | После 400 циклов |
| |  |  |  |
| БП-ЛО24-5 | До испытаний | После 200 циклов | После 400 цикла |
| |  |  |  |

Таблица 5.3 – Внешний вид образцов БП-ЛО25

| Обозначение образца | Внешний вид образцов | | |
|---------------------|---|---|---|
| | До испытаний | После 200 циклов | После 400 циклов |
| БП-ЛО25-1 |  |  |  |
| БП-ЛО25-2 | До испытаний | После 200 циклов | После 400 циклов |
| |  |  |  |
| БП-ЛО25-3 | До испытаний | После 200 циклов | После 400 циклов |
| |  |  |  |
| БП-ЛО25-4 | До испытаний | После 200 циклов | После 400 циклов |
| |  |  |  |
| БП-ЛО25-5 | До испытаний | После 200 циклов | После 400 циклов |
| |  |  |  |

В таблице 5.4 представлено изображение пластины на основе γ -TiAl(Nb,Cr,Zr)V,La с нанесенным покрытием БП-ЛО24 после 400 циклов нагрев-охлаждение $20 \leftrightarrow 1000$ °С.

Таблица 5.4 – Образец TiAl(Nb,Cr,Zr)V,La после испытаний



В результате проведенных испытаний на термостойкость образца γ -TiAl(Nb,Cr,Zr)V,La с нанесенным покрытием БП-ЛО24 в установлено, что покрытие эффективно защищает интерметаллический сплав на основе γ -TiAl. Следов окисления основы не выявлено, в покрытии не обнаружено отслоений, сколов.

По результатам проведенных испытаний на стойкость к термоциклическим нагрузкам при циклическом воздействии $20 \leftrightarrow 1200$ °С установлено, что образцы с БП имеют термостойкость меньше, чем образцы с БП-ЛО24 и БП-ЛО25 в 2,5 раза (в среднем). Важно отметить, что покрытия с модифицированным слоем не были разрушены в течение испытаний, что свидетельствует о значительном увеличении термостойкости покрытий, полученных плазменным напылением на воздухе и с последующей лазерной обработкой.

5.4 Результаты испытаний покрытий на жаростойкость

Один из ключевых критериев, который следует учитывать при разработке ТЗП – это способность сохранять целостность слоев в процессе длительной выдержки при повышенных температурах. Как правило такие испытания проводят в печах с изотермической выдержкой десятками и сотнями часов. [2,94-96]

В процессе высокотемпературных испытаний происходит множество физико-химических процессов в слоях ТЗП, в основном, связанных с диффузией элементов. При температурах порядка тысячи градусов Цельсия оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, характеризующийся значительным количеством вакансий атома кислорода проявляет свойства проводника за счет активного движения атомов кислорода по этим вакансиям в сторону жаростойкого покрытия, где происходят химические реакции с образованием оксидов алюминия, хрома, иттрия и других элементов, содержащихся в подслое. [97-105] Окисление металлов подслоя вызывает диффузию алюминия, иттрия к поверхности, также часть металлов уходит в подложку, а часть элементов подложки диффундирует в подслое. Изменение соотношений элементов провоцирует фазовые переходы в подслое. Рост оксидных пленок на границе жаростойкий подслое–керамический слой, изменение фазового состава слоев, процессы диффузии и спекания приводя к постоянному изменению, преимущественно в сторону увеличения, внутренних напряжений, в частности из-за различий коэффициентов термического расширения слоев. [106-112]

Сегментация покрытия способна значительно замедлить процессы накопления напряжений.

Образцы с БП частично (БП-1 и БП-2) или полностью (БП-3) отслоились в процессе испытаний. Образцы БП-ЛО24 и БП-ЛО25 прошли испытания без признаков разрушения, за исключением образца БП-ЛО25-3, который имеет вспучивание площадью около 115 мм². Образцы были подвергнуты металлографическому исследованию.

Внешний вид образцов после испытаний в печи при 1100 °С в течение 500 часов представлен на рисунке 5.11.

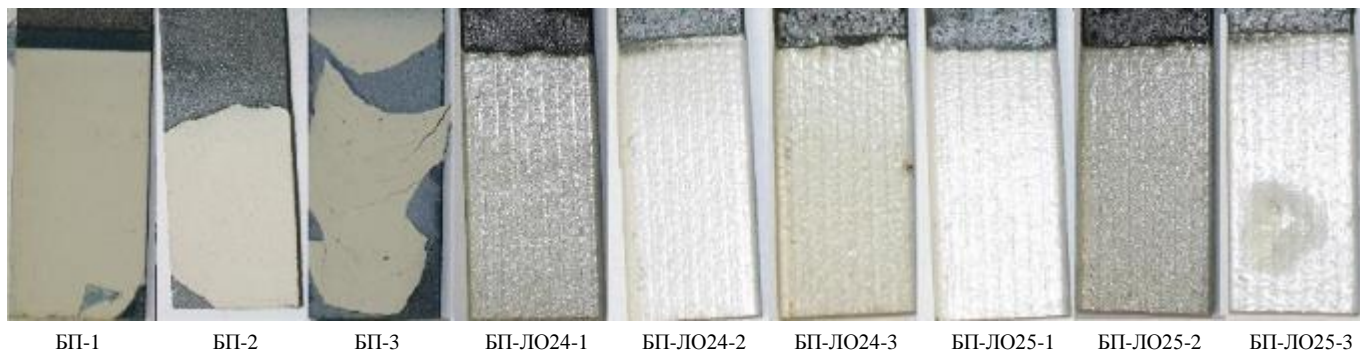


Рисунок 5.11 – Общий вид образцов после выдержки при 1100 °С

По данным металлографических исследований, в ходе испытаний на жаростойкость микроструктура покрытий БП-1, БП-2 и БП-3 нарушена (рисунок 5.12). В керамическом слое БП-1 и БП-2 обнаружены трещины.

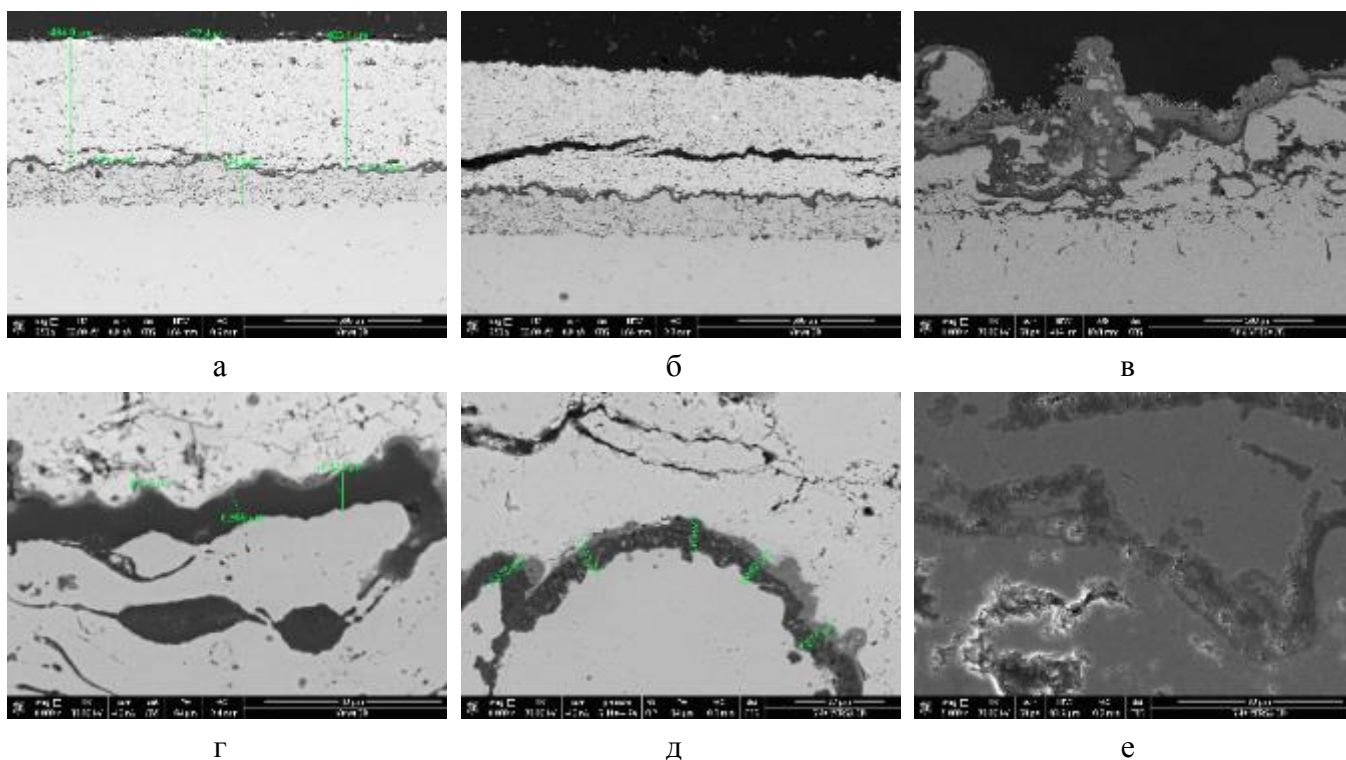


Рисунок 5.12 – Фотографии микроструктуры покрытий БП-1 (а, г), БП-2 (б, д) и БП-3 (в, е) после испытаний на жаростойкость (СЭМ)

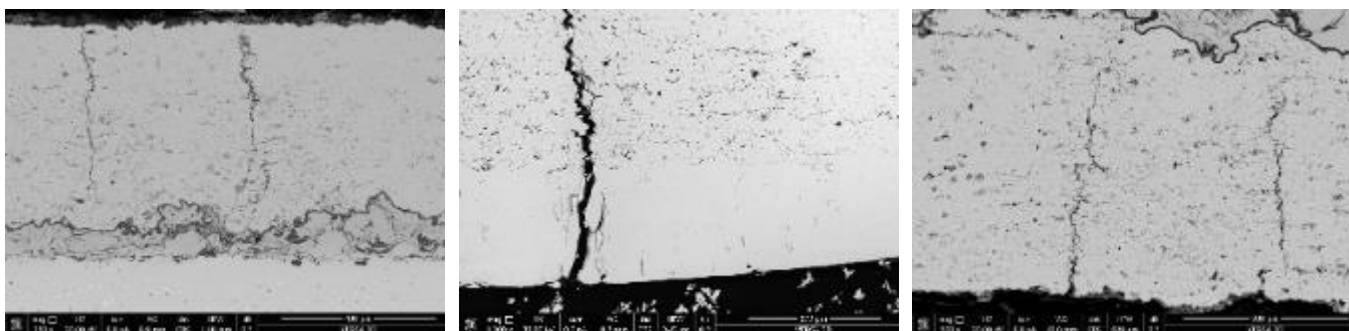
В покрытии БП-1 горизонтальные трещины развиваются около границы с жаростойким покрытием. В КС БП-2 горизонтальные трещины обнаружены в

нескольких плоскостях, вдоль границы с подслоем, так и в центральных частях КС. КС БП-3 полностью отслоилось, судя по характеру окисления подслоя и повреждения основы (рисунок 5.12, в, е) практически сразу после начала выдержки последних 100 часов.

Металлический подслоем полностью состоит из светлых частиц твердого раствора γ -Ni(Co), содержащий хром, алюминий и иттрий – фаза β -Ni(Co)Al, обогащенная алюминием и обедненная хромом, израсходована на образование слоя ТВО. [101,105-107] Слой ТВО на поверхности подслоя представляет собой сплошную плёнку, состоящую из оксида алюминия и сложных оксидов со структурой шпинели общей толщиной 5–9 мкм.

По данным металлографических исследований, в ходе испытаний на жаростойкость микроструктура покрытий БП-ЛО24-1, БП-ЛО24-2 и БП-ЛО24-3 не нарушена (рисунок 5.13). Покрытие полностью защищает материал детали от окисления – слой оксидов роста (ТВО) образовался только на поверхности металлического подслоя. Внутреннее окисление практически отсутствует. Металлический подслоем полностью состоит из светлых частиц твердого раствора γ -Ni(Co), содержащий хром, алюминий и иттрий - фаза β -Ni(Co)Al, обогащенная алюминием и обедненная хромом, израсходована на образование слоя ТВО. Слой ТВО на поверхности подслоя представляет собой сплошную плёнку (Рисунок 5.13, б, в, г), состоящую из оксида алюминия и сложных оксидов со структурой шпинели общей толщиной 4–6 мкм.

Следует отметить, что длина сегментирующих каналов увеличилась. Вероятно, это связано со снижением пластичности подслоя, вызванное процессами диффузии и спеканием керамического слоя.



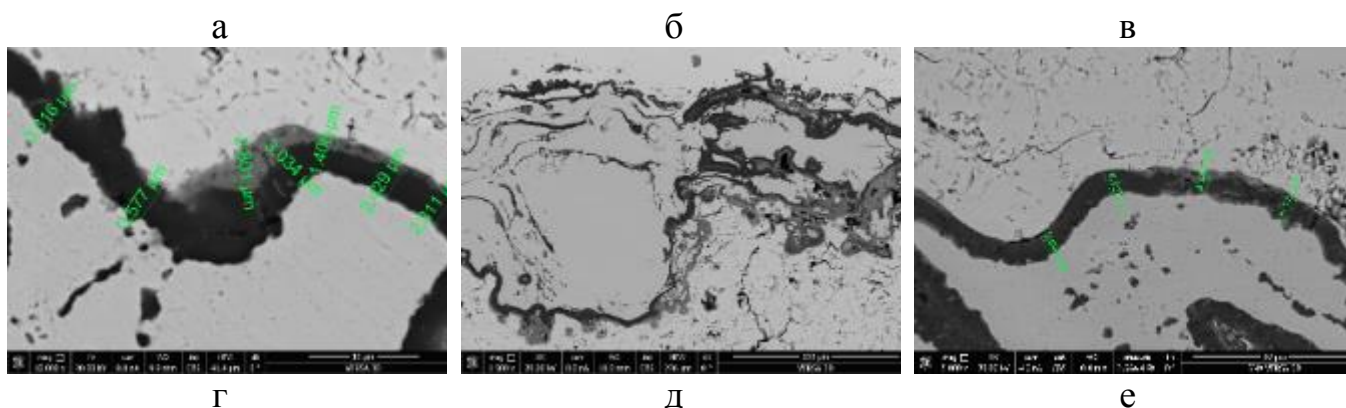


Рисунок 5.13 – Фотографии микроструктуры покрытий БП-ЛО24-1 (а, г), БП-ЛО24-2 (б, д) и БП-ЛО24-3 (в, е) после испытаний на жаростойкость (СЭМ)

В ходе испытаний на жаростойкость микроструктура покрытий БП-ЛО25-1 и БП-ЛО25-2, полученным методом плазменного напыления не нарушается (рисунок 5.14, а, б). Керамический слой образца БП-ЛО25-3 (рисунок 5.14, в) в удовлетворительном состоянии, но на границе с жаростойким подслоем обнаружена трещин (рисунок 5.14, е), вероятно, образовавшаяся из-за напряжений, вызванных обильным ростом оксидной пленки на поверхности металлического подслоя. Покрытие полностью защищает материал детали от окисления – слой оксидов роста (ТВО) образовался только на поверхности металлического подслоя. Внутреннее окисление практически отсутствует. Металлический подслей полностью состоит из светлых частиц твердого раствора γ -Ni(Co), содержащий хром, алюминий и иттрий – фаза β -Ni(Co)Al, обогащенная алюминием и обедненная хромом, израсходована на образование слоя ТВО. Слой ТВО на поверхности подслоя представляет собой сплошную плёнку (рисунок 5.14, г, д, е), состоящую из оксида алюминия толщиной 3–6 мкм. На границе раздела керамический слой – металлический подслей отмечены очаги образования шпинели размером до 20 мкм. Оплавленный слой и керамический слой содержат вертикальные трещины, некоторые из них ветвятся. На границе между оплавленным слоем и основным керамическим слоем дефекты отсутствуют (рисунок 5.14, г, д).

Как и с покрытием БО-ЛО24, длина сегментирующих каналов увеличилась. Вероятно, это связано со снижением пластичности подслоя, вызванное процессами диффузии и спеканием керамического слоя. [108-112]

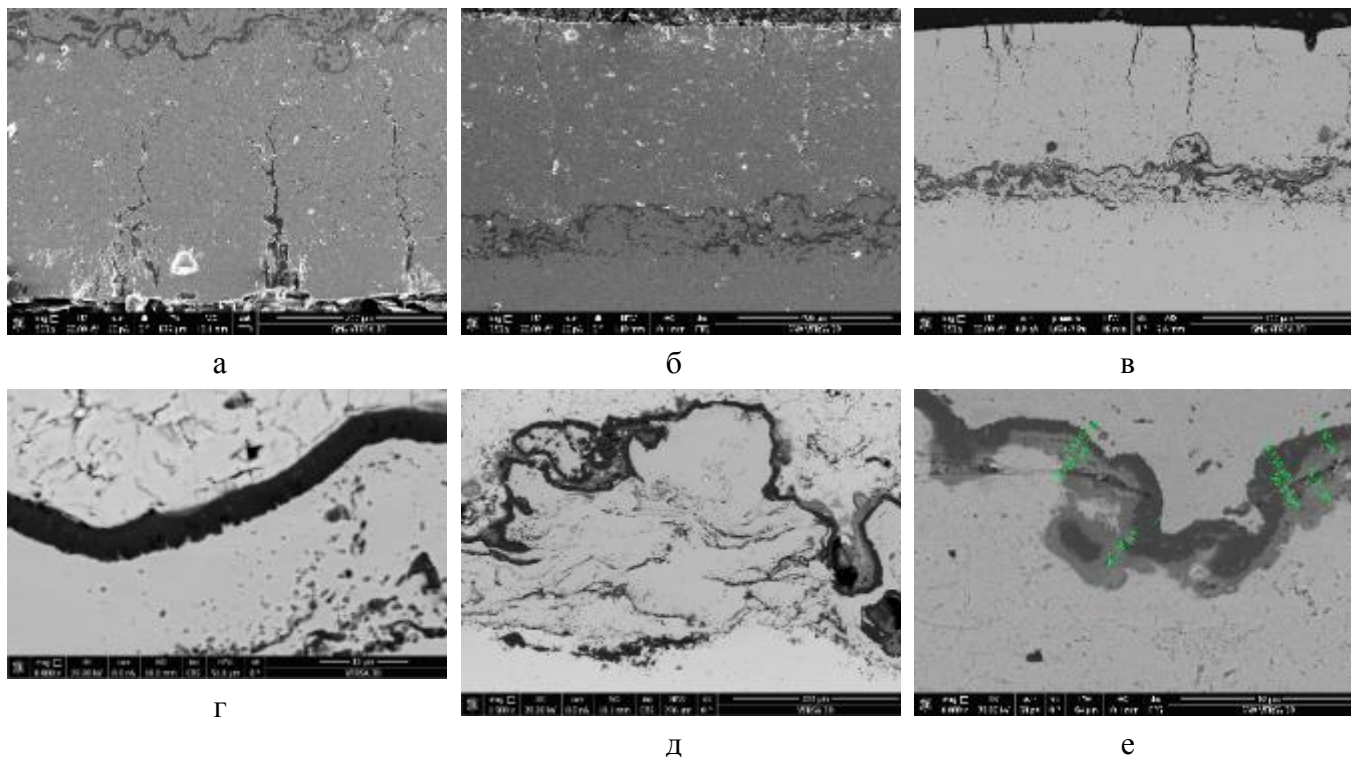


Рисунок 5.14 – Фотографии микроструктуры покрытий БП-ЛО25-1 (а, г), БП-ЛО25-2 (б, д) и БП-ЛО25-3 (в, е) после испытаний на жаростойкость (СЭМ)

По результатам анализа микроструктур образцов после испытаний на жаростойкость можно сделать вывод, что покрытия с лазерной обработкой БП-ЛО24 и БП-ЛО25, обладают более высоким ресурсом по сравнению с БП. Важно отметить, что БП-ЛО24 продемонстрировало более высокую сохранность покрытия и в потенциале способно обеспечивать защиту дольше.

Важно отметить, что в результате длительной выдержки, длина сегментирующих каналов увеличилась, вероятно, в результате релаксации внутренних напряжений.

5.5 Испытания на прочность сцепления покрытия с подложкой

Прочность сцепления покрытия с основой – один из основных показателей любого вида покрытий. В зависимости от функций покрытия и условий его эксплуатации определяются требования по минимальным значениям прочности сцепления покрытия с основой. [111-113]

Покрытия, наносимые методом газотермического напыления, удерживаются на поверхности за счет нескольких сил: адгезионные/когезионные силы, которые в свою очередь определяются Ван-дер-Ваальсовыми силами (преимущественно полярными), диффузией и анкерным эффектом. Принято считать, что последний имеет наибольшее влияние и зависит от развитости поверхности перед нанесением покрытия. Что касается диффузии, то ее значение спорно, т.к. нанесение покрытий происходит на относительно холодные поверхности (50–200 °С), а при таких температурах ее скорость пренебрежительно мала, однако есть исследования, которые указывают на то, что при столкновении напыляемых частиц с подложкой происходит эффект микросварки, сопровождаемой диффузией. [114-118]

Для теплозащитных покрытий, уязвимым местом, с точки зрения прочности сцепления, является граница между ЖП и КС. Очевидно, что адгезия между разнородными материалами в общем случае, ниже, чем у однотипных (например, металл-металл, как ЖП и основа).

Оценку прочности сцепления базового покрытия с подложкой проводили по клеевой методике. Прочность сцепления, характер отрыва приведен в таблице 5.5.

При попытке оценить прочность сцепления образцов БП-ЛО24, БП-ЛО25 разрыв осуществлялся по клею (использовались два типа клея: для холодной и горячей вулканизации) на показателях порядка 3 – 5 МПа. По всей видимости, гладкая поверхность оплавленных покрытий не позволяет проводить оценку прочности сцепления по клеевой методике из-за особенности топологии ТЗП после лазерной обработки.

Таблица 5.5 – Результаты испытаний на прочность сцепления

| Номер образца | L_0 , мм | F_{max} , Н | dL при F_{max} , мм | σ_M , МПа | Тип разрушения образца |
|---------------|------------|---------------|-----------------------|------------------|------------------------|
| 1 | 207,77 | 6920 | 1,6 | 39,17 | По клею / по подслою |
| 2 | 206,04 | 6260 | 1,4 | 35,43 | По клею |
| 3 | 206,40 | 8040 | 1,7 | 45,49 | По клею |
| 4 | 204,33 | 6965 | 1,6 | 39,42 | По клею / по основе |
| 5 | 207,61 | 7255 | 1,6 | 41,04 | По клею / по подслою |

Среднее значение прочности сцепления покрытия БП с подложкой составило 39,87 МПа (без учета наименьшего и наибольшего значений). Исходя из литературных данных, нет оснований полагать, что после лазерной обработки прочность сцепления покрытия с основой может уменьшаться, поэтому, полученное значение прочности сцепления БП справедливо и для покрытий БП-ЛО24 и БП-ЛО25.

5.6 Апробация разработанной технологии создания теплозащитного покрытия на рабочей лопатке

По результатам исследований и испытаний для нанесения теплозащитного покрытия рабочей лопатки второй ступени турбины высокого давления энергетической ГТУ использованы режимы нанесения базового покрытия с последующей лазерной обработкой по режимам ЛО-24. По результатам испытаний образцы серии БП-ЛО24 и БП-ЛО25 показали схожие результаты, однако покрытия БП-ЛО24 обладают чуть более высокой стойкостью к эрозионному воздействию и прошли испытания с выдержкой при 1100 °С без разрушения покрытия.

После нанесения покрытия на перо рабочей лопатки, ее подвергли лазерной обработке (рисунок 5.15).



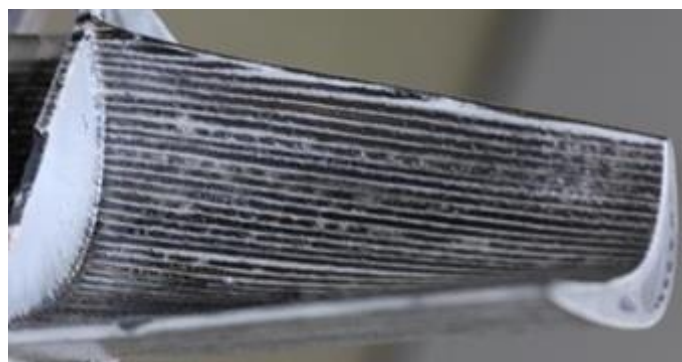
а



б



в



г

Рисунок 5.15 – Фотографии пера рабочей лопатки (а) с нанесенным БП, (б) в процессе лазерной обработки, (в, г) с покрытием БП-ЛО24

Лопатку с покрытием БП-ЛО24 подвергли испытаниям в печи при температуре 1100 °С в течение 200 часов с целью определения работоспособности покрытия на реальном изделии со сложной геометрической поверхностью. Следует отметить, что рабочая температура этой лопатки оценивается в 940–960 °С (за счет воздушного охлаждения). Поэтому испытания при 1100 °С являются более жесткими и могут расцениваться, как ускоренные. Внешний вид лопатки после испытаний представлен на рисунке 5.16.



а



б

Рисунок 5.16 – Фотографии пера рабочей лопатки (а) торец, (б) спинка

После наработки 200 часов, перо лопатки разрезали для металлографического исследования (рисунок 5.17) с целью оценки состояния покрытия и основы.

Из рисунка 5.17 видно, что на всех участках, кроме входной кромки (рисунок 5.17, в) покрытие имеет одинаковую толщину и равномерную глубину оплавленного слоя. Концентрация сегментирующих каналов порядка 4–6 шт./мм. Оплавленный слой имеет выраженные признаки спекания, после выдержки.

На входной кромке толщина слоев меньше в три раза и составляет 30 – 60 мкм для жаростойкого покрытия и 25–70 для КС. При этом КС оплавлен почти на всю глубину. Такое падение толщины на входной кромке характерно, при нанесении покрытий газотермическими методами, из-за аэродинамического профиля входной кромки. Равномерность может быть достигнута за счет отработки программы перемещения манипулятора и других технологических приемов. Несмотря на то, что на входной кромке покрытие тоньше, чем на остальных поверхностях следов отслоений, вздутий и окисления основы не наблюдается, что подтверждает работоспособность покрытия БП-ЛО24 на реальном изделии.

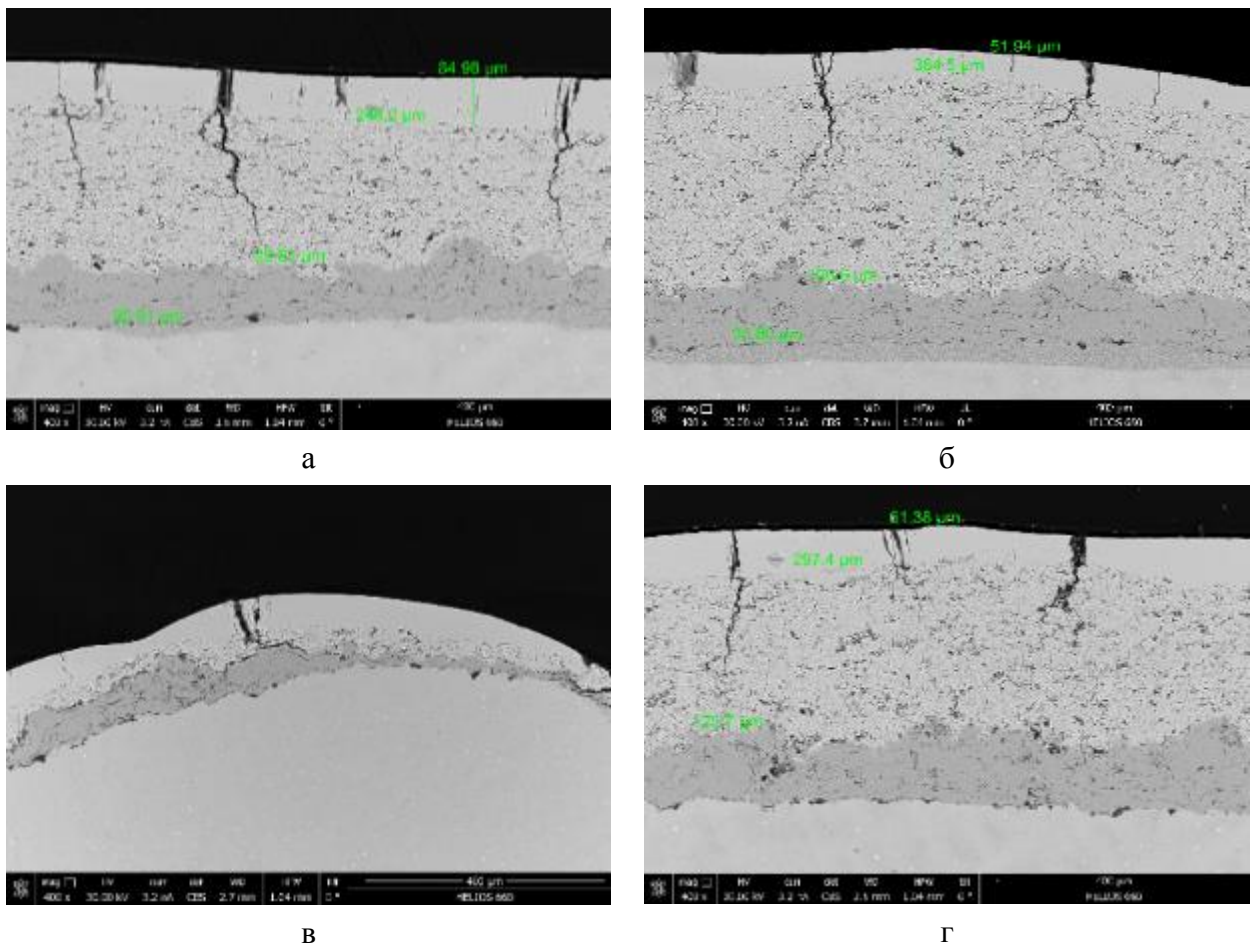


Рисунок 5.17 – Фотографии различных участков сечения пера лопатки (а) спинка, (б) выходная кромка, (в) входная кромка, (г) корытце

Выводы к пятой главе

1. Установлено, что в результате лазерной обработки стойкость БП-ЛО24 и БП-ЛО25 к эрозионному изнашиванию повышается в 6 и более раз, в зависимости от угла воздействия по сравнению с БП. После проведения термической обработки, стойкость к эрозионному изнашиванию покрытия БП увеличивается, а БП-ЛО24 и БП-ЛО25 уменьшается из-за роста микротвердости, в результате процессов спекания. После термической обработки стойкость к эрозионному изнашиванию у БП-ЛО24 и БП-ЛО25 выше, чем у БП, причем при углах воздействия 45° и 20° в 1,5 – 2 раза больше.

2. Отмечено, что повышение стойкости к эрозионному износу связано со следующими факторами: снижение шероховатости поверхности, крупные,

вертикально-ориентированные зерна в оплавленном слое, рост микротвердости оплавленного слоя.

3. Установлено, что в результате лазерной обработки повышается термостойкость БП-ЛО24 и БП-ЛО25 по сравнению с БП в 2,5 – 4 раза при циклических испытаниях с односторонним нагревом газовой горелкой до 1000 °С и 1200 °С и охлаждением струей сжатого воздуха.

4. Выявлена зависимости стойкости к скалыванию керамического слоя при длительной выдержке при 1100 °С от микроструктуры оплавленного слоя. При большей концентрации сегментирующих вертикальных каналов – больший ресурс покрытия. Наибольший ресурс достигнут у покрытия с микроструктурой, характеризующейся величиной концентрации сегментирующих каналов 4 - 8 шт./мм, полученной на режиме ЛО-24.

5. Определена прочность сцепления базового покрытия по клеевой методике – 39,87 (среднее значение).

6. Проведена апробация покрытия БП-ЛО24 на рабочей лопатке второй ступени турбины высокого давления энергетической ГТУ с последующими ускоренными испытаниями с изотермическим нагревом детали в до 1100 °С в течение 200 часов. По результатам испытаний не выявлено дефектов покрытия или недопустимых дефектов его микроструктуры или основы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Обоснован выбор диодного лазера в качестве источника излучения для обработки керамического слоя теплозащитного покрытия на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

2. Определена область оптимальных режимов плазменного напыления жаростойкого металлического подслоя на основе сплава Ni-Co-Cr-Al-Y и керамического слоя на основе $ZrO_2-7Y_2O_3$. На режимах ЖП-ХК (для подслоя) и КС-ХД (для керамики) получены все образцы базового покрытия (БП), так как указанные режимы обладают наибольшим коэффициентом использования материала и при этом, формируемые покрытия обладают оптимальными значениями пористости.

3. По данным электронной микроскопии, покрытия КС-ХД на основе $ZrO_2-7Y_2O_3$, характеризуется однородностью, отсутствием трещин, расслоений и дефектов на границе раздела подложка-покрытие.

4. На основании результатов металлографического анализа установлено, что на поверхности базового покрытия, подвергнутого обработке по режимам ЛО-24 и ЛО-25, формируется равномерный оплавленный слой с аксиальной текстурой глубиной 61–108 мкм и 38–74 мкм, соответственно. При этом происходит частичная сегментация покрытия с частотой каналов 4–8 и 3–5 шт/мм для ЛО-24 и ЛО-25, соответственно. Для некоторых каналов глубина превышает толщину оплавленного слоя в 1,5 раза.

5. Установлено, что вертикально-ориентированные зерна в оплавленном слое керамического покрытия, получаемого в результате лазерной обработки, подобны столбчатой микроструктуре покрытий, получаемых методом электронно-лучевого осаждения.

6. Показано, что лазерная обработка не вызывает изменений химического состава покрытия. По данным РФА отмечено, что снижается заселенность позиций кислорода, но после отжига при 900 °С в течение 2 часов заселенность восстанавливается.

7. В оплавленном слое образуется кубическая структура оксида циркония в количестве порядка 5 %. Остальная структура по своему характеру тетрагональная.

8. Установлено, что в результате лазерной обработки стойкость БП-ЛО24 и БП-ЛО25 к эрозионному изнашиванию повышается в 6 и более раз, в зависимости от угла воздействия по сравнению с БП. После термической обработки стойкость к эрозионному изнашиванию у БП-ЛО24 и БП-ЛО25 выше, чем у БП, причем при углах воздействия 45° и 20° в 1,5–2 раза больше.

9. Показано, что в результате лазерной обработки повышается термостойкость БП-ЛО24 и БП-ЛО25 по сравнению с БП в 2,5–4 раза при циклических испытаниях с односторонним нагревом газовой горелкой до 1000 °С и 1200 °С и охлаждением струей сжатого воздуха.

10. Выявлена зависимости стойкости к скалыванию керамического слоя при длительной выдержке при 1100 °С от микроструктуры оплавленного слоя. При большей концентрации сегментирующих вертикальных каналов – больший ресурс покрытия. Наибольший ресурс достигнут у покрытия с микроструктурой с концентрацией сегментирующих каналов 4–8 шт/мм, полученной на режиме ЛО-24.

11. Проведена апробация покрытия БП-ЛО24 на рабочей лопатке второй ступени турбины высокого давления энергетической ГТУ с последующими ускоренными испытаниями с изотермическим нагревом детали в до 1100 °С в течение 200 часов. По результатам испытаний не выявлено дефектов покрытия или недопустимых дефектов его микроструктуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Иноземцев, А.А. Основы конструирования авиационных двигателей и энергетических установок [Текст] / А.А. Иноземцев, М.А. Нихамкин, В.Л. Сандрацкий // Серия Газотурбинные двигатели. М.: Машиностроение. 2007. 208 С.
- 2 Pawlowski, L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings [Текст]: Second Edition / Lech Pawlowski. John Wiley & Sons. Ltd. 2008. 647 pg.
- 3 Балдаев, Л.Х. Газотермическое напыление [Текст]: учебное пособие / Л.Х. Балдаев. В.Н. Борисов. В.А. Вахалин. Г.И. Ганноченко. А.Е. Затока, Б.М. Захаров [и др.] М.:Маркет ДС. 2007. 344 с.
- 4 Хасуй, А. Техника напыления [Текст] / А. Хасуй. М.: Машиностроение. 1975. 288 с.
- 5 Пузряков, А.Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления [Текст] / А.Ф. Пузряков. М.: Изд. МГТУ. 2003. 360 с.
- 6 Feuerstein, B. Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EB-PVD: a review [Текст] / B. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, N. Hitchman // Journal of Thermal Spray Technology. 2008. Vol.17 (2). P. 199-213.
- 7 Geddes B., Superalloys: Alloying and Performance / Geddes B., Leon H., Huang X. ASM International. 2010. P. 59–110.
- 8 Miller, R. A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions [Текст] / R.A. Miller // Journal of Thermal Spray Technology. 1997. Vol. 6 (1). P. 35-42.
- 9 Hjelm, L. N. Research airplane committee report on conference on the progress of the X-15 project," [Текст] / L.N. Hjelm, B.R. Bornhorst // NASA TM X-57072. National Aeronautics and Space Administration. 1961. P. 227-253.
- 10 Braue, W. Recession of an EB-PVD YSZ Coated Turbine Blade by CaSO₄ and Fe. Ti-Rich CMAS-Type Deposits [Текст] / Braue. W., Mechnich. P. // Journal of the American Ceramic Society. 2011. Vol. 94. P. 4483–4489. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04747.x>
- 11 Nicholls, J. R. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs [Текст] / Nicholls J. R., Lawson K. J., Johnstone A., Rickerby D. S. // Surface and Coatings Technology. 2002. Vol. 151-152. P. 383-391.
- 12 Davies, H. The design and development of the thiokol XRL99 rocket engine for the X-15 aircraft [Текст] / H. Davies // Journal of The Royal Aeronautical Society. 1963. Vol. 67. P. 79-91.
- 13 Stecura, S. Two-layer thermal barrier coating for turbine airfoils-fumace and burner rig test results [Текст] / S. Stecura // NASA TM X-3425. National Aeronautics and Space Administration. 1976.

- 14 S. Stecura and G.H. Liebert / Thermal barrier coating system: заявка U.S. 4,055,705; заявл. 14.05.1976; опубл. 25.10.1977.
- 15 Stecura, S. Two layer thermal barrier coating for high temperature components [Текст] / S. Stecura // Journal of The American Ceramic Society Bulletin. 1977. Vol. 56. P. 1082-1085.
- 16 Liebert, C. H. Durability of zirconia thermal-barrier ceramic coatings on air-cooled turbine blades in cyclic jet engine operation [Текст] / C.H. Liebert // NASA TM X-3410. National Aeronautics and Space Administration. 1976.
- 17 P. Kofstad, High Temperature Corrosion [Текст] / P. Kofstad // New York: Elsevier Applied Science. 1988. P. 558.
- 18 T.A. Taylor / Thermal barrier coating for substrates and process for producing it: US Patent 5,073,433; заявл. 20.10.1989; опубл. 17.12.1991.
- 19 Guo, H.B. Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density [Текст] / H.B. Guo. R. Vaßen. D. Stöver // Surface & Coatings Technology. 2004. Vol. 186. P. 353-363 <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.01.002>
- 20 Karger, M. Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process. microstructure and thermal cycling behavior [Текст] / M. Karger. R. Vaßen. D. Stöver // Surface & Coatings Technology. 2011. Vol. 206. P. 16–23
- 21 Von Niessen, K. Plasma Spray-PVD: A New Thermal Spray Process to Deposit Out of the Vapor Phase [Текст] / Konstantin von Niessen. Malko Gindrat // Journal of Thermal Spray Technology. 2011. Vol. 20 Iss. 4. P. 736–743
- 22 Mauer, G. Process development and coating characteristics of plasma spray-PVD [Текст] / Georg Mauer. Andreas Hospach. Robert Vaßen // Surface & Coatings Technology. 2013. Vol. 220. P. 219–224
- 23 H. D. Steffens, Z. Babiak, M. Gramlich, Some Aspects of Thick Thermal Barrier Coating Lifetime Prolongation, Journal of Thermal Spray Technology 8[4] (1999) 517-522
- 24 Xie, L. Formation of vertical cracks in solution-precursor plasma-sprayed thermal barrier coatings [Текст] / Liangde Xie. Dianying Chen. Eric H. Jordan. Alper Ozturk. Fang Wu. Xinqing Ma. Baki M. Cetegen. Maurice Gell // Surface & Coatings Technology. 2006. Vol. 201. P. 1058–1064
- 25 Gell, M. Thermal Barrier Coatings Made by the Solution Precursor Plasma Spray Process [Текст] / Maurice Gell. Eric H. Jordan. Matthew Teicholz. Baki M. Cetegen. Nitin P. Padture. [et al.] // Journal of Thermal Spray Technology. 2008. Vol. 17. Iss. 1. P. 124-135
- 26 Z. Tang, H. Kim, I. Yaroslavski, G. Masindo, Z. Celler, D. Ellsworth / Novel Thermal Barrier Coatings produced by Axial Suspension Plasma Spray // Proceedings of the International Thermal Spray Conference ITSC 2011. Germany, Hamburg. ASM International. 2011. P. 593

- 27 VanEvery, K. Column Formation in Suspension Plasma-Sprayed Coatings and Resultant Thermal Properties [Текст] / Kent VanEvery. Matthew J.M. Krane. Rodney W. Trice. Hsin Wang. Wallace Porter. Matthew Besser. [et al.] // Journal of Thermal Spray Technology. 2011. Vol. 20 Iss. 4. P. 817–828
- 28 Muehlberger, E. / Method of forming uniform thin coatings on large substrates: US5853815A; заявл. 2.09.1997; опубл. 29.12.1998.
- A. Petitbon, R. Queriaud, Strengthened Thermal Barrier Coatings for Use in Diesel and Gas Turbine Engines, in T. S. Sudarshan and M. Jeandin (Eds.), Surface Modification Technologies VIII, The Institute of Materials, London, UK, 1995, p. 772-777
- 29 П. Брунс, Ф. Кубаки, мощные диодные лазеры - новые возможности для применения // Лазеры и лазерные комплексы, Фотоника 5/2008 с. 6-12
- 30 В. Попов, Лазерное упрочнение сталей: сравнение волоконных и СО2-лазеров // Технологическое оборудование и технологии, Фотоника 4/2009 с. 18-21
- 31 А.А. Митрофанов, Е.А. Чашин, С.А. Балашова, Обработка газотермических покрытий с использованием лазерного излучения // «Вестник ИГЭУ» Вып. 1 2011 г.
- 32 Stinger, M. R. Thermal barrier coatings for the 21st century [Текст] / M. J. Stiger, N. M. Yanar, M. G. Topping, F. S. Pettit, G. H. Meier // Zeitschrift für Metallkunde. 1999. Vol. 90 No. 12. P. 1069-1078.
- 33 Schwingel, D. Mechanical and thermophysical properties of thick PYSZ thermal barrier coatings: correlation with microstructure and spraying parameters / D. Schwingel, R. Taylor, T. Hauboldb, J. Wigren, C. Gualco // Surface and Coating Technology. 2000. Vol. 108. P. 99-106.
- 34 S. Grot, J. K. Martyn, Behavior of Plasma-Sprayed Ceramic Thermal-Barrier Coatings for Gas Turbine Applications, Ceramic Bulletin, 60[8] 1981 807-811
- 35 J. I. Eldridge, C. M. Spucklearn, K. W. Street, Infrared Radiative Properties of Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 23, Issue 4
- 36 M. C. Kushan, The effect of laser glazing process on microstructure of plasma sprayed thermal barrier coatings / M. C. Kushan, S. F. Diltemiz // Anadolu University Journal of Science and Technology – Applied Sciences and Engineering Cilt/Vol.:12-Sayı/No: 2 : 105-110 (2011)
- 37 M.F. Morks, C.C. Berndt, Y. Durandet, M. Brandt, J. Wang, Microscopic observation of laser glazed yttria-stabilized zirconia coatings // Applied Surface Science 256 (2010) 6213–6218
- 38 Melih Cemal KUŞHAN, Seyid Fehmi DİLTEMİZ, The Effect of Laser Glazing on High Temperature Oxidation Resistance of Thermal Barrier Coatings // Advanced Materials Research Vols. 433-440 (2012) pp 315-318
- 39 M.A. Pinto, Laser surface treatment of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings // M.A. Pinto*, W.R. Osório*, C.R.P. Lima*, A. Garcia* and M.C.E. Ierardi // Rev, Metal Madrid Vol Extn (2005) 154-159

- 40 C. Batista, EVALUATION OF LASER-GLAZED PLASMA-SPRAYED THERMAL BARRIER COATINGS UNDER HIGH TEMPERATURE EXPOSURE TO MOLTEN SALTS / C. Batista, A. Portinha, R. M. Ribeiro, V. Teixeira and C.R. Oliveira // "Surface & Coatings Technology". ISSN 0257-8972. 200:24 (2006) 6783-6791.
- 41 P.C. Tsai, Hot corrosion behavior of laser-glazed plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings in the presence of V₂O₅ / P.C. Tsai, J.H. Lee, C.S. Hsu // Surface & Coatings Technology 201 (2007) 5143–5147
- 42 H.L. Tsai and P.C. Tsai, Laser Glazing of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings // Journal of Materials Engineering and Performance 258 Volume 7(2) April 1998
- 43 S. Ahmaniemi, Sealing Procedures for Thick Thermal Barrier Coatings / S. Ahmaniemi, J. Tuominen, P. Vuoristo, and T. Mantyla // Journal of Thermal Spray Technology 320—Volume 11(3) September 2002
- 44 H. L. Tsai, Characterization of laser glazed plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings / H. L. Tsai and P. C. Tsai // Materials Science and Engineering, A161 (1993) 145-155
- 45 H.L. Tsai, Microstructures and Properties of Laser-Glazed Plasma-Sprayed ZrO₂ - YO_{1/2}/ Ni-22Cr-10Al-1Y Thermal Barrier Coatings / H.L. Tsai and P.C. Tsai // Journal of Materials Engineering and Performance Volume 4(6) December 1995 – 689
- 46 Jiing-Herng Lee, Microstructure and thermal cyclic performance of laser-glazed plasma-sprayed ceria–yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings / Jiing-Herng Lee, Pi-Chuen Tsai, Chi-Lung Chang // Surface & Coatings Technology 202 (2008) 5607–5612
- 47 Ю.М. Климков, В.С. Майоров, М.В. Хорошев, Взаимодействие лазерного излучения с веществом // учебное пособие. — М.: МИИГАиК, 2014.— 108 с.
- 48 Киттель Ч, Введение в физику твердого тела, М.: Наука, 1978 г. 792 с.
- 49 S. O. Chwa, A. Ohmori, H. Yang, Surface modification of plasma sprayed coating by using YAG laser equipped with kaleidoscope // Thermal Spray 2001: New surfaces for a new millennium. C. C Berndt, K. A. Khor, E. Lugscheider, ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 575-582
- 50 Toriz, E. C. Thermal barrier coating for jet engines [Текст] / E. C. Toriz, A. B. Thakker, and S. K. Gupta // ASME 88-GT-279. National Aeronautics and Space Administration. 1988.
- 51 Fabrichnaya, O. Phase equilibria and thermodynamic properties of the ZrO₂–GdO_{1.5}–YO_{1.5} system [Текст] / Fabrichnaya O., Wang C., Zinkevich M., Levi C. G., Aldinger F. // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2005. Vol. 26. P. 591–604.
- 52 Stecura, S. Effects of compositional changes on the performance of a thermal barrier coating system [Текст] / S. Stecura // NASA TM-78976. 1978.

- 53 Levi, C. Emerging materials and processes for thermal barrier systems [Текст] / C. Levi // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2004. Vol. 8. P. 77–91.
- 54 Cao, X. Q. Ceramic materials for thermal barrier coatings [Текст] / X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber // Journal of the European Ceramic Society. 2004. Vol. 24. P. 1–10.
- 55 Evans, A. G. The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines [Текст] / A.G. Evans, D.R. Clarke, C.G. Levi // Journal of the European Ceramic Society. 2008. Vol. 28. P. 1405–1419.
- 56 Yashima, M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application [Текст] / M. Yashima, M. Kakihana, and M. Yoshimura // Solid State Ionics. 1996. Vol. 86-88 No. 2. P. 1131-1149
- 57 Hardwicke, C. U. Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review [Текст] / Canan U. Hardwicke, Yuk-Chiu Lau // Journal of Thermal Spray Technology. 2013. Vol. 22 No. 5. P. 564–576. <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-013-9904-0>
- 58 Boone, D. H. Electron beam evaporation of low vapor pressure elements in MCrAl coating compositions [Текст] / D.H. Boone , S. Shen , R. McKoon // Thin Solid Films. 1979. Vol. 64 No. 2. P. 299-304.
- 59 Shankar, S. Vacuum plasma sprayed metallic coating [Текст] / S. Shankar, D.E. Koenig, L.E. Dardi // Journal of Metals. 1981. Vol. 33 No. 10. P. 13.
- 60 Kablov, E. N. Ion-plasma protective coatings for gas-turbine engine blades [Текст] / E.N. Kablov, S.A. Muboyadzhyan, S.A. Budinovskii, A.N. Lutsenko // Russian Metallurgy (Metally). 2007. Vol. 5. P. 364-372.
- 61 Mauer, G. MCrAlY bondcoats by high velocity atmospheric plasma spraying [Текст] / G. Mauer, D. Sebold, R. Vassen // Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2013 (ITSC 2013). 13-15 May 2013. Busan, Republic of Korea. Editors: R.S. Lima, A. Agarwal, M.M. Hyland, Y.-C. Lau, G. Mauer, A. McDonald, F.-L. Toma. ASM International. 2013. P. 570-576.
- 62 Witz, G. Phase evolution in yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings studied by rietveld refinement [Текст] / Gregoire Witz, Valery Shklover, Walter Steurer // Journal of the American Ceramic Society. 2007. Vol. 90 Iss. 9. P. 2935–2940.
- 63 Fox, A.C. Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings [Текст] / A.C. Fox, T.W. Clyne // Surface and Coatings Technology. 2004. Vol. 184 Iss. 2–3. P. 311–321. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.018>
- 64 Zhu, D. Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia-based thermal barrier coatings [Текст] / Dongming Zhu, Robert A. Miller // Surface and Coatings Technology. 1998. Vol. 108–109. P. 114–120. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00669-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00669-0)

- 65 Vassen, R. Influence of impurity content and porosity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia layers on the sintering behavior [Текст] / R. Vassen, N. Czech, W. Malléner, W. Stamm, D. Stoever // Surface and Coatings Technology. 2001. Vol. 141 Iss. 2–3. P. 135–140. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01269-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01269-5)
- 66 Miller, R. A. Phase stability in plasma-sprayed, partially stabilized zirconia-yttria [Текст] / R.A.Miller, James L.Smialek and Ralph G.Garlick // Advances in Ceramic: Science and Technology of Zirconia. Vol. 3. Eds. A. H. Heuer, L. W. Hobbs. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society. 1981. P. 241-253.
- 67 Chen, W. R. TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats [Текст] / W.R. Chen, X. Wu, B.R. Marple, D.R. Nagy, P.C. Patnaik // Surface and Coatings Technology. 2008. Vol. 202 Iss. 12. P. 2677–2683. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.042>
- 68 Mauer, G. Plasma-sprayed thermal barrier coatings: new materials, processing issues, and solutions [Текст] / G. Mauer, M. Jarligo, D. Mack, R. Vassen // Journal of Thermal Spray Technology. 2013. Vol. 22No. 5. P. 646-658<http://dx.doi.org/10.1007/s11666-013-9889-8>
- 69 Liu, H. Microstructure, phase stability and thermal conductivity of plasma sprayed Yb₂O₃, Y₂O₃ co-stabilized ZrO₂ coatings [Текст] / Huaifei Liu, Songlin Li, Qilian Li, Yongming Li, Wuxi Zhou // Solid State Sciences. 2011. Vol. 13 No. 3. P. 513–519. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.043>
- 70 Wellman R.G. et al. The effect of TBC morphology on the erosion rate of EB PVD TBCs / R.G. Wellman, M.J. Deakin, J.R. Nicholls // Wear 258 (2005) 349–356
- 71 Wellman R. G. A Review of the Erosion of Thermal Barrier Coatings / R. G Wellman, J. R. Nicholls // Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40, No. 16, R293-R305
- 72 Nicholls J. R. et al. Erosion of EB-PVD thermal barrier coatings /. Nicholls, Y. Jaslier, D. S. Rickerby // Mater High Temp 15: 15-22 ©1998.
- 73 Wellman R.G. et al. The effect of TBC morphology and aging on the erosion rate of EB-PVD TBCs / R.G. Wellman, M.J. Deakin, J.R. Nicholls // Tribology International 38 (2005) 798–804
- 74 Knuuttila, J., Ahmaniemi, S. and Mäntylä, T. Wet Abrasion and Slurry Erosion Resistance of Thermal Spray Oxide Coatings, Nordtrib '98: Proc. 8th International. Conf. Tribology, S. Eskildsen, D. Larsen, H. Reitz, E. Bienk, and C. Straede, Ed., Danish Technological Centre, Aarhus, Denmark, 1998, p 873-880
- 75 Gupta, M. Design of next generation thermal barrier coatings — Experiments and modeling [Текст] / Mohit Gupta, Nicholas Curry, Per Nylén, Nicolaie Markocsan, Robert Vaßen // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 220. P. 20–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.09.015>

- 76 Лепешкин А. Р. и др, Методика испытаний и оценка термоциклической долговечности моделей жаровых труб камер сгорания ГТД с теплозащитными покрытиями с использованием высокочастотного индукционного нагрева / А. Р. Лепешкин, Н. Г. Бычков, А. В. Першин, А. Д. Рекин, В. П. Лукаш, С. А. Мубояджян, Ю. И. Головкин // *Авиационно-космическая техника и технология*, 2004, 8 (16).
- 77 П. Т. Коломыцев, Газовая коррозия и прочность никелевых сплавов, М.: Металлургия, 1984, 216 с.
- 78 Curry, N. Next generation thermal barrier coatings for the gas turbine industry [Текст] / Nicholas Curry, Nicolaie Markocsan, Xin-Hai Li, Aure'lien Tricoire, Mitch Dorfman // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2011. Vol. 20 No. 1-2. P. 108–115. <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-010-9593-x>
- 79 Zhu, D. Development of advanced low conductivity thermal barrier coatings [Текст] / D. Zhu, R. Miller // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2004. Vol. 1 Iss. 1. P. 86–94. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2004.tb00158.x>
- 80 Zhu, D. Furnace cyclic oxidation behavior of multicomponent low conductivity thermal barrier coatings [Текст] / D. Zhu, J. Nesbitt, C. Barrett, T. McCue, R. Miller // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2004. Vol. 13 No. 1. P. 84-92
- 81 Vassen, R. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings [Текст] / R. Vassen, X.Q. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stoever // *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. Vol. 83 Iss. 8. P. 2023-2028.
- 82 Ramachandran, C.S. Influence of the intermixed interfacial layers on the thermal cycling behaviour of atmospheric plasma sprayed lanthanum zirconate based coatings [Текст] / Ramachandran C.S., Balasubramanian V., Ananthapadmanabhan P.V., Viswabaskaran V. // *Ceramics International*. 2012. Vol. 38 Iss. 5. P. 4081–4096. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.066>
- 83 Guo, H. Thermo-physical properties and thermal shock resistance of segmented La₂Ce₂O₇/YSZ thermal barrier coatings [Текст] / Hongbo Guo, Yi Wang, Lu Wang, Shengkai Gong // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2009. Vol. 18 No. 4. P. 665–671.
- 84 Dong, H. Optimization and thermal cycling behavior of La₂Ce₂O₇ thermal barrier coatings [Текст] / Hongying Dong, Dongxing Wang, Yanling Pei, Houyang Li, Peng Li, Wen Ma // *Ceramics International*. 2013. Vol. 39 Iss. 2. P. 1863–1870. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.034>
- 85 Chen, X. Thermal cycling behaviors of the plasma sprayed thermal barrier coatings of hexaluminates with magnetoplumbite structure [Текст] / Xiaolong Chen, Yanfei Zhang, Xinhua Zhong, Zhenhua Xu, Jiangfeng Zhang, Yongliang Cheng, Yu Zhao, Yangjia Liu, [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. Vol. 30. P. 1649–1657.

- 86 Xie, X. Thermal cycling behavior and failure mechanism of LaTi₂Al₉O₁₉/YSZ thermal barrier coatings exposed to gas flame [Текст] / Xiaoyun Xie, Hongbo Guo, Shengkai Gong, Huibin Xu // Surface & Coatings Technology. 2011. Vol. 205 (17-18). P. 4291-4298.
- 87 Chen, X. Thermal aging behavior of plasma sprayed LaMgAl₁₁O₁₉ thermal barrier coating [Текст] / Xiaolong Chen, Yu Zhao, Wenzhi Huang, Hongmei Ma, Binglin Zou, Ying Wang, Xueqiang Cao // Journal of the European Ceramic Society. 2011. Vol. 31 Iss. 13. P. 2285–2294. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.036>
- 88 Chen, X. New functionally graded thermal barrier coating system based on LaMgAl₁₁O₁₉/YSZ prepared by air plasma spraying [Текст] / Xiaolong Chen, Lijian Gu, Binglin Zou, Ying Wang, Xueqiang Cao // Surface and Coatings Technology. 2012. Vol. 206. Iss. 8–9. P. 2265–2274. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.076>
- 89 Ahrens, M. Sintering and creep processes in plasma sprayed thermal barrier coatings [Текст] / M. Ahrens, S. Lampenscherf, R. Vaßen, D. Stöver // Journal of Thermal Spray Technology. 2004. Vol. 13. P. 432-442.
- 90 Bengtsson, P. Thermal shock testing of burner cans coated with a thick thermal barrier coating [Текст] / P. Bengtsson, T. Ericsson, J. Wigren // Journal of Thermal Spray Technology. 1998. Vol. 7. P. 340-348.
- 91 Jiing-Herng Lee, Microstructure and thermal cyclic performance of laser-glazed plasma-sprayed ceria–yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 5607–5612
- 92 Zaplatynsky, I. Performance of Laser-Glazed Zirconia Thermal Barrier Coatings in Cyclic Oxidation and Corrosion Burner Rig Test, Thin Solid Films 95 (1982) 275-284
- 93 Tsai H. L., Tsai P.C., Performance of Laser-glazed Plasma-sprayed Thermal Barrier Coatings in Cyclic Oxidation Tests, Surface and Coating Technology 71 (1995) 53-59
- 94 Haynes, J.A., Thermal Cycling Behavior of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings with Various MCrAlX Bond Coats / J.A. Haynes, M.K. Ferber, and W.D. Porter // Journal of Thermal Spray Technology 2000, 38—Volume 9(1) March
- 95 Taylor, T. A. Experience with MCrAl and thermal barrier coatings produced via inert gas shrouded plasma deposition [Текст] / T.A. Taylor, M.P. Overs, B.J. Gill, R.C. Tucker // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1985. Vol. 3 No. 6. P. 2526.
- 96 Yang, Y-m. Simulation and application of a HVOF process for MCrAlY thermal spraying [Текст] / Young-myung Yang, Hanlin Liao, Christian Coddet // Journal of Thermal Spray Technology. 2002. Vol. 11 No. 1. P. 36-43.

- 97 Строганов, Г. Б. Жаропрочные покрытия для газовых турбин [Текст] / Строганов Г. Б., Чепкин В. М., Терентьева В. С. // М.: Навигатор–Экстра. 2000. С. 165.
- 98 Симонов, В. Н. Хромоалитирование циркуляционным способом охлаждаемых лопаток газовых турбин [Текст] / Симонов В. Н., Абраимов Н. В., Шкретов Ю. П., Лукина В. В., Терёхин А. М. // М.: Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 7 (625). С. 36-39.
- 99 Keller, I. Influence of vacuum heat treatment parameters on the surface composition of MCrAlY coatings [Текст] / I. Keller, D. Naumenko, W.J. Quadackers, R. Vassen, L. Singheiser // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 215. P. 24–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.09.066>
- 100 Nijdam, T. J. Combined pre-annealing and pre-oxidation treatment for the processing of thermal barrier coatings on NiCoCrAlY bond coatings [Текст] / T.J. Nijdam, W.G. Sloof // Surface and Coatings Technology. 2006. Vol. 201 Iss. 7. P. 3894–3900. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.253>
- 101 Khan, A. N. Heat treatment of thermal barrier coatings [Текст] / A.Nusair Khan, J. Lu, H. Liao // Materials Science and Engineering: A. 2003. Vol. 359 Iss. 1–2. P. 129–136. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00372-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00372-1)
- 102 Mohan, P. Environmental degradation of oxidation resistant and thermal barrier coatings for fuel-flexible gas turbine applications [Текст]: Ph. D Thesis, University of Central Florida. / Prabhakar Mohan. USA. 2010.
- 103 Vassen, R. Overview on advanced thermal barrier coatings [Текст] / R. Vassen, M. Jarligo, T. Steinke, D. Mack, D. Stoever // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 205. P. 938–942.
- 104 Curry, N. Evaluation of the lifetime and thermal conductivity of dysprosia-stabilized thermal barrier coating systems [Текст] / Nicholas Curry, Nicolaie Markocsan, Lars Ostergren, Xin-Hai Li, Mitch Dorfman // Journal of Thermal Spray Technology. 2013. Vol. 22 No. 6. P. 864-872.
- 105 P. Bengtsson, Microstructural, Residual Stress, and Thermal Shock Studies of Plasma Sprayed ZrO₂-Based Thermal Barrier Coatings, Linköping Studies in Science and Technology, Dissertations No. 509, Linköping, Sweden, 1997, 124 стр.
- 106 D. Schwingel, R. Taylor, T. Haubold, J. Wigren, C. Gualco, Mechanical and Thermophysical Properties of Thick PYSZ Thermal Barrier Coatings: Correlation With Microstructure and Spraying Parameters, Surface and Coatings Technology 108-109 (1998) 99-106
- 107 T. Cosack, L. Pawlowski, S. Schneiderbanger, S. Sturlese, Thermal Barrier Coatings on Turbine Blades by Plasma Spraying with Improved Cooling, Transactions of ASME 116 (1994) 272
- 108 S. Sturlese, L. Bertamini, Segmented Thermal Barrier Coatings on Turbine Blades and Diesel Engine Components, in: D. Coutouradis (ed.) Materials for Advanced Power Engineering, Part I, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1994, p.705-716

- 109 Toscano, J. Influence of Composition and Processing on the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications / Joan Toscano // Energy & Environment, 2008, vol. 28.
- 110 Song, P. Influence of Material and Testing Parameters on the Lifetime of TBC Systems with MCrAlY and NiPtAl Bondcoats / Peng Song // genehmigte Dissertation, Dezember 2011
- 111 Kooparkping, T. Al-rich Precipitation in CoNiCrAlY Bondcoat at High Temperature / T. Kooparkping, S. Damrongrat, and P. Niranatlumpong // Journal of Thermal Spray Technology, June 2005, 264—Volume 14(2)
- 112 Shenhua, S. An impedance spectroscopy study of high-temperature oxidation of thermal barrier coatings / Shenhua Song, Ping Xiao // Materials Science and Engineering B97 (2003) 46/53
- 113 Troczynski, T. Q. Yang, G. John, Post-Deposition Treatment of Zirconia Thermal Barrier Coatings Using Sol-Gel Alumina, Journal of Thermal Spray Technology Volume 8(2) June 1999, 229-234
- 114 Kartikeyan, J., Berndt, C.C., Ristorucci, A. and Herman, H. (1996). Ceramic impregnation of plasma sprayed thermal barrier coatings, in Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems, C.C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 477–482
- 115 Ohmori, A., Zhou, Z. and Inoue, K. (1994). Improvement of plasma-sprayed ceramic coating properties by heat-treatment with liquid Mn, in Thermal Spray Industrial Applications, C.C. Berndt and S. Sampath (Eds), ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 543–548
- 116 Костиков В.И., Шестерин Ю.А. Плазменные покрытия. М.: Металлургия, 1978. 160 с.
- 117 Максимович Г.Г., Шатинский В.Ф., Копылов В.И. Физико-химические процессы при плазменном напылении и разрушении материалов с покрытиями. Киев: Наукова думка, 1983. 264 с
- 118 Handbook of thermal spray technology / ed. by J.R. Davis. 2d ed., ASM International, 2005. 339 p.
- 119 Клименов В.А., Формирование структуры плазменных порошковых покрытий при высокоэнергетических воздействиях. Автореферат диссертации д.т.н. Томск, 2000г
- 120 Саврук Е.В., Структура и свойства поликристаллического α -Al₂O₃, модифицированного мощным лазерным излучением. Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук, 2013, Томск
- 121 Щепелев А.Е., Обработка Газотермических Покрытий с Использованием непрерывного излучения СО₂-лазера, Всероссийская Научно-Техническая Конференция Студентов, Студенческая Научная Весна 2012: Машиностроительные технологии, сборник статей, Москва, 2012
- 122 Carron, D. L. Beylat, T. Puig and S. Hagege, Laser glazing of plasma-sprayed zirconia coatings. Journal de physique IV France Volume 01, Number C7, 1991, c7-107-c7-110
- 123 Sivakumar, R. B. L. Mordike, Laser Melting of Plasma Sprayed Ceramic Coatings, Surface Engineering 4[2] (1988) 127-140

- 124 Khor, K.A. Pulsed laser processing of plasma sprayed thermal barrier coatings, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 66, Issues 1–3, April 1997, p. 4–8
- 125 Troczynski, T. L. Pawlowski, N. Third, L. Covelli, I. Smurov, Physico-Chemical Treatment of Zirconia Coatings for Thermal Barriers, in C. Coddet (Ed.), *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century*, ASM International, USA, 1998, p. 1337-1342
- 126 Bacos, M.-P. 10 Years-Activities at Onera on Advanced Thermal Barrier Coatings [Текст] / M.-P. Bacos. J.-M. Dorvaux. S. Landais. O. Lavigne. R. Mevrel. M. Poulain. C. Rio. M.-H. Vidal-Setif // Aerospace lab. ONERA Journal. 2011. Iss. 3. P. 1-14
- 127 Levi, C. Environmental degradation of thermal barrier coatings by molten deposits [Текст] / Carlos G. Levi. John W. Hutchinson. Marie-Hélène Vidal-Sétif. Curtis A. Johnson // *Materials Research Society Bulletin*. 2012. Vol. 37. P. 932-941

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Параметры режимов плазменного напыления

Таблица А.1 – Параметры процесса отработки жаростойкого покрытия

| Параметр | Шифр режима | | | | |
|---|-------------|------------|------------|------------|------------|
| | ЖП-ХК | ХП-ХД | ЖП-0 | ЖП-ГК | ЖП-ГД |
| Аргон, л/мин | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| Водород, л/мин | 6 | 6 | 8 | 10 | 10 |
| Ток, А | 520 | 520 | 520 | 520 | 520 |
| Диаметр и угол инжекторов | 1,8 x 90 ° | 1,8 x 90 ° | 1,8 x 90 ° | 1,8 x 90 ° | 1,8 x 90 ° |
| Подача порошка по весам, г/мин | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Транспортирую щий газ | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Напряжение, Вт | 68 | 68 | 70 | 73 | 73 |
| Мощность, кВт | 35 | 35 | 36 | 38 | 38 |
| Дистанция, мм | 80 | 120 | 100 | 80 | 120 |
| Скорость перемещения плазмотрона, м/с | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |

Таблица А.2 – Параметры процесса обработки керамического слоя ТЗП

| Параметр | Шифр режима | | | | |
|---|-------------|------------|------------|------------|------------|
| | КС-ХК | КС-ХД | КС-0 | КС-ГК | КС-ГД |
| Аргон, л/мин | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| Водород, л/мин | 10 | 10 | 13 | 16 | 16 |
| Ток, А | 580 | 580 | 580 | 580 | 580 |
| Диаметр и угол инжекторов | 1,8 x 90 ° | 1,8 x 90 ° | 1,8 x 90 ° | 1,8 x 90 ° | 1,8 x 90 ° |
| Подача порошка по весам, г/мин | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| Транспортирую щий газ | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Напряжение, Вт | 72 | 72 | 75 | 78 | 78 |
| Мощность, кВт | 41 | 41 | 43 | 45 | 45 |
| Дистанция, мм | 80 | 120 | 100 | 80 | 120 |
| Скорость перемещения плазмотрона, м/с | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |