

На правах рукописи



ЗАЙЦЕВ НИКОЛАЙ ГРИГОРЬЕВИЧ

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

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2018

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский политехнический университет».

Научный руководитель: – доктор технических наук, профессор
Овчинников Виктор Васильевич

Официальные оппоненты: – **Абраимов Николай Васильевич**
доктор технических наук, профессор, АО
«Научно-производственный центр
газотурбостроения «Салют», филиал «Научно-
исследовательский институт технологии и
организации производства двигателей»,
начальник отдела

– **Шиганов Игорь Николаевич**
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ
ВО «Московский государственный
технический университет имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский
университет)», профессор

Ведущая организация: – ПАО «ОДК-Уфимское моторостроительное
производственное объединение»

Защита состоится "27" декабря 2018 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская, 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvorcovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/events/defence/index.php?ELEMENT_ID=98200

Автореферат разослан " ____ " _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 (ЖП) 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 ЖП, 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. Стоит также отметить, что технология ЭЛО требует значительных затрат на приобретение оборудования и его обслуживание, характеризуется низкой производительностью и уступает слоистой структуре покрытий, получаемых плазменным напылением с точки зрения теплопроводности. При этом столбчатая структура КС обладает высокой стойкостью к эрозионному износу, в отличие от слоистых покрытий.

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 ТЗП – лазерная обработка поверхности КС. За счет изменения микро- и макроструктуры КС можно повысить стойкость к эрозионному износу и термостойкость покрытия, в результате чего ожидается повышение ресурса в долгосрочной 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. 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 фокальном 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 обработки излучением диодного лазера с П-образным распределением плотности энергии в фокальном пятне 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 $\gamma-TiAl$, 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.

На защиту выносятся:

1. Влияние обработки излучением диодного лазера с П-образным распределением плотности энергии в фокальном пятне 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 – 8 шт/мм.

4. Закономерности, описывающие влияние обработки излучением диодного лазера с П-образным распределением плотности энергии в фокальном пятне 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), Beam 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), International Thermal Spray Conference 2018 (США, Орlando).

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.

Во введении обоснована актуальность темы, указаны цель работы, научная новизна, практическая ценность работы, сведения об апробации работы и публикациях.

В первой главе приведен аналитический обзор литературных данных по теме исследования. Описаны особенности строения теплозащитного покрытия, приведена его архитектура.

Освещена тема развития легкосплавных материалов на основе гамма алюминидов титана, как аналога никелевых сплавов для применения в авиационных двигателях при изготовлении рабочих лопаток турбины низкого давления. Приведены данные по причинам и характеру разрушения теплозащитных покрытий и керамического слоя, в частности.

Рассмотрены основные технологии нанесения теплозащитных покрытий с указанием преимуществ и недостатков, а также сравнение микроструктур, получаемых методами плазменного напыления и электронно-лучевого осаждения. Дан краткий обзор по тенденциям развития технологии плазменного напыления порошковых материалов, а также суспензий,

растворов прекурсоров с точки зрения увеличения термостойкости формируемых покрытий.

Проведен анализ вопросов, связанных с лазерной обработкой керамического слоя ТЗП. Рассмотрена физика процесса взаимодействия лазерного излучения и вещества, в частности с оксидом циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Определены основные критерии, по которым следует выбирать лазерный источник, а, следовательно, длину волны и распределение энергии по сечению лазерного пятна. Приведены результаты отечественных и зарубежных исследований по данному направлению.

Было установлено, что керамические материалы лучше поглощают лазерное излучение с длиной волны порядка 10 мкм и выше, что соответствует длине волны 10,6 мкм углекислотного лазера. Длина волны около 1 мкм соответствует большинству волоконных, твердотельных и диодных лазеров. Для ближнего диапазона и УФ излучения такие материалы как корунд и оксид циркония имеют поглощение порядка 10 – 15%, что означает, что они практически прозрачны. Это обусловлено тем, что валентная зона оксидной керамики не имеет свободных электронов, в отличие от металлов, а, следовательно, излучение воспринимается только высокочастотными фононами.

Однако это справедливо лишь для плотных материалов. Пористые материалы с плотностью ~95 % и слоистой структурой, как у покрытий, получаемых плазменным напылением, способны поглощать излучение за счет дефектов микроструктуры (поры, границы зерен и др.) и кристаллической решетки (вакансии и др.). Важно отметить, что в кристаллической решетке оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия значительное количество вакансий. Известно, что ионы переходных металлов типа циркония и иттрия также хорошо поглощают лазерное излучение в широком диапазоне волн.

Для лазерной обработки керамического слоя в основном используют углекислотные газовые и твердотельные Nd:АИГ лазеры. Реже применяются волоконные лазеры. С точки зрения эффективности применение газовых лазеров выгоднее, так как количество поглощаемой энергии выше, чем у твердотельных и волоконных источников. С другой стороны, применение оптоволоконных волноводов для газовых лазеров невозможно, поэтому технологически организовать процесс проще на более гибких установках,

которые имеют возможность транспортировки лазерного излучения по оптоволоконным волноводам.

Второй технологический параметр, который необходимо учитывать при выборе источника лазерного излучения – это распределение энергии по сечению пучка. Для получения равномерно оплавленной поверхности П-образное распределение наиболее предпочтительно. На практике существует способ преобразования распределения энергии по сечению с помощью специальных приборов, работающих по принципу калейдоскопа, которые интегрируются в фокусирующую систему.

Также, во внимание были приняты такие факторы как КПД источников и их ресурс. Наименьшим КПД обладают углекислотные газовые лазеры порядка 10 – 15 %, наибольший КПД у диодных лазеров порядка 50 %.

Выявлены основные параметры, которые оказывают наибольшее влияние на микроструктуру оплавленного слоя КС. К таким параметрам относят: скорость лазерного сканирования; мощность лазерного излучения; размер перекрытия соседних обработанных участков.

Литературный обзор послужил основанием для формулирования задач исследования.

Во второй главе приведены данные по исходным материалам и используемому оборудованию.

Для отработки и напыления покрытий был выбран плазмотрон типа F4 с плазмообразующими газами Ar и H₂. Для лазерной обработки был выбран диодный лазер с длиной волны 1,03 мкм.

Приведены данные по исходным материалам для напыления газотермического теплозащитного покрытия. Описаны алгоритм отработки режимов напыления покрытий, их последующей обработки, а также методики проведения исследований и испытаний покрытий.

Для нанесения ЖП (металлического подслоя) в исследованиях использован порошок марки ТСЗП-BC2 (ООО «ТСЗП», РФ) на никелевой основе, для нанесения КС порошок марки ТСЗП-T141 (ООО «ТСЗП», РФ) на основе ZrO₂-7Y₂O₃.

Микроструктуру покрытий изучали на поперечных шлифах в соответствии со стандартом ASTM C633. Для исследования микроструктуры покрытий, определения микротвердости, пористости и толщины покрытий на изготовленных микрошлифах использовали микроскопы: оптический Axiovet 40 MAT (Zeiss, Германия) и микроскоп-твердомер ZHVμ (Zwick/Roell, Германия).

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).

Определение жаростойкости покрытий проводилось в лабораторной электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 (СНОЛ 2.5/15) с автоматической регулировкой температуры с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$. 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.

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).

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

В третьей главе исследовано влияние параметров режима плазменного напыления на структуру и свойства покрытия. По внешнему виду все образцы характеризуются равномерным серым цветом покрытия, без следов отслоений, вздутий и других дефектов, за исключением образца ЖП-ГК.

Образцы ЖП-ХК, ЖП-0 и ЖП-ГД имеют сопоставимые толщины, 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 частицами).

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 охлаждаться и кристаллизоваться. Поэтому часть из них отскакивает от покрытия, либо происходит лишь частичная деформация остывающих частиц и, как результат, формируется пористое покрытие, с не полностью расплавленными частицами, а коэффициент использования материала снижается.

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

Образцы, полученные при отработке параметров нанесения КС на режимах с наименьшим коэффициентом использования материала КС-ХК и КС-ГК, не подходят с точки зрения экономики процесса, режим КС-ГД обладает низкой пористостью (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.

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. Результаты РФА свидетельствуют о том, что 98,0 % покрытия обладает тетрагональной структурой и чуть менее 2% – моноклинная. Это указывает на то, что порошок полностью расплавлен в плазменном потоке.

Режимы ЖП-ХК (для подслоя) и КС-ХД (для керамики) использованы в дальнейших исследованиях для получения базового покрытия (БП). На БП проводилась дальнейшая отработка лазерной обработки и оно использовано для сравнительных испытаний.

В четвертой главе приведены результаты исследования влияния лазерной обработки керамического слоя ТЗП на его свойства и микроструктуру. Варьирование режимов лазерной обработки керамического слоя осуществлялось при пяти фиксированных значениях скорости перемещения фокального пятна лазерного луча и за счет изменения мощности последнего.

По мере увеличения мощности излучения можно отметить изменение внешнего вида покрытия: от матового шероховатого покрытия с мелкими раковинами до покрытия темно-серого и черного цвета с развитием сеткой микротрещин.

На образце БП-ЛО17 присутствует не оплавленная часть, образование которой связано с высокой скоростью сканирования и низкой мощностью излучения. Произошло лишь частичное оплавление керамического слоя. В оплавленной зоне видна неравномерность поверхности и раковины. Раскрытие трещин около 7 – 20 мкм.

Наиболее равномерное оплавление получено 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. Наиболее равномерное оплавление равномерно образовавшимися гексагональными зернами на поверхности и раскрытием трещин до 50 мкм характеризуется образец БП-ЛО24. Внешний вид оплавленного керамического слоя покрытия приведен на рисунке 1.

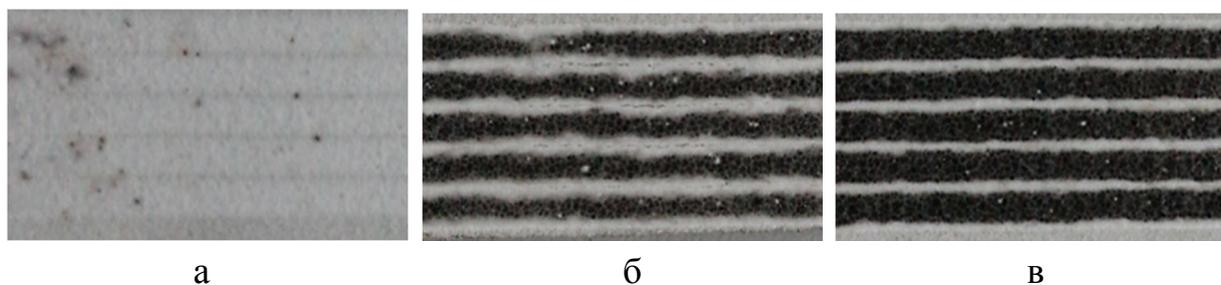


Рисунок 1 – Внешний вид керамического слоя покрытия, обработанный на режимах БП-ЛО19 (а), БП-ЛО22 (б) и БП-ЛО24 (в)

Установлено, что в результате лазерной обработки шероховатость поверхности оплавленного покрытия может быть снижена до значений Ra 1,1 – 2,0 мкм (у БП шероховатость Ra 6,0 – 8,5 мкм).

Стоит отметить, что после лазерной обработки поверхность керамического слоя не только сглаживается, становится глянцевой подобной стеклу, но и появляются дефекты, такие как поры, микротрещины, пузыри, наличие и плотность которых зависит от режима обработки.

Выполнены комплексные металлографические исследования микроструктуры керамического слоя покрытий после лазерной обработки. Экспериментально установлен факт увеличения микротвердости обработанного слоя по сравнению с основным покрытием. Измеренная микротвердость оплавленных слоев составила 1400–1560 кгс/мм². Результаты выполненных исследований показали, что микротвердость оплавленного слоя не зависит от режимов его формирования.

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

У образца БП-ЛО22 (рис. 2, а) 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.

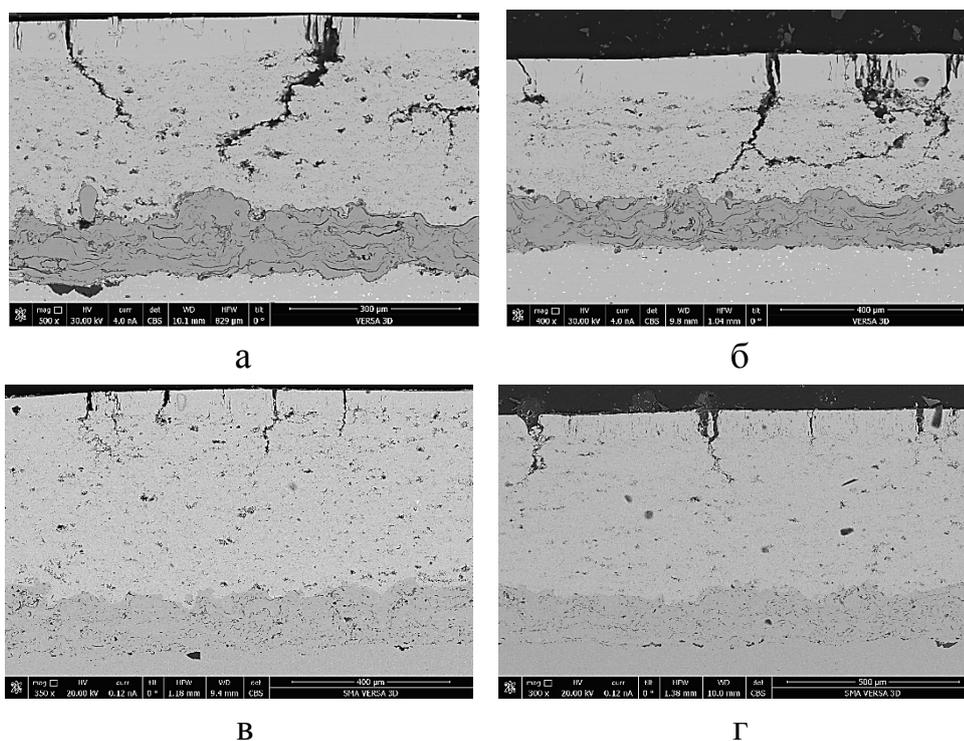


Рисунок 2 – Электронная микроскопия оплавленного слоя керамического покрытия на режимах БП-ЛО22 (а), БП-ЛО23 (б), БП-ЛО24 (в) и БП-ЛО25 (г)

Микроструктура покрытия образца БП-ЛО23 (рис. 2, б) имеет равномерную толщину, однако в межоплавленной зоне толщина резко снижается до 15 мкм. Часть вертикальных каналов разветвляется и переходит в горизонтальное направление. Очевидно, что частично, сегментирующие каналы ограничены толщиной оплавленного слоя, но некоторые могут достигать середины покрытия и даже почти ЖП.

Микроструктура покрытия БП-ЛО24 (рис. 2, в) 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 базовым покрытием. На поверхности некоторых зерен обнаружены поры, размером порядка 35 – 45 мкм.

Микроструктура покрытия БП-ЛО25 (рис. 2, г) 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 35 – 45 мкм.

Уменьшение 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 3 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.

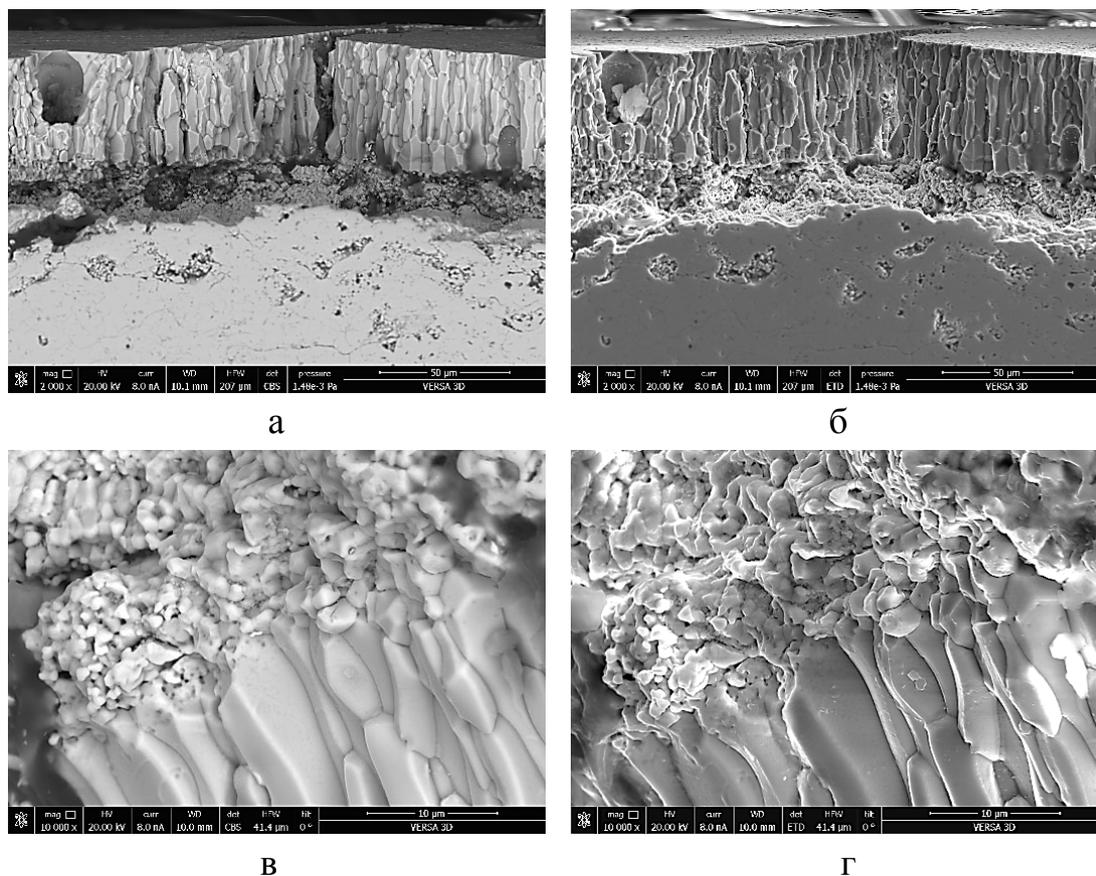


Рисунок 3 – Сканирующая электронная микроскопия излома оплавленного слоя образца БП-ЛО24

Установлено, что в результате термической обработки (отжиг при 900 °С в течение 4 часов) происходит повышение микротвердости керамического покрытия. Увеличение значений микротвердости связан с упорядочиванием кристаллической решетки и частичным уплотнением микроструктуры. Установлено, что цвет оплавленной керамики восстанавливается до белого глянцевого, с прозрачным поверхностным слоем. Высокие значения микротвердости может обеспечить увеличение стойкости к эрозионному воздействию.

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

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 % по массе, соответственно. С учетом возможного размера ошибки (погрешности измерений) – это можно рассматривать, как шум. Для образца БП-ЛО25 в покрытии детектируются азот и углерод, но не только в оплавленном слое, но и в основном покрытии.

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.

По данным РФА, при съемке покрытия с поверхности детектируются две фазы в оплавленном слое: ~80 % – $t\text{-ZrO}_2$ и ~20 % – $c\text{-ZrO}_2$. Можно предположить, что то, что принято за кубическую решетку на самом деле является тетрагональной, но из-за аксиальной текстуры определяется как кубическая. Чтобы исключить влияние текстуры покрытие было механически снято с подложки и стерто в порошок, после чего на нем повторили РФА. Исследование стертого в порошок покрытия подтвердило наличие кубической фазы в покрытиях, образовавшегося, в результате лазерной обработки, но в четыре раза меньше, чем при съемке с поверхности цельного покрытия. Следовательно, большую часть «видимой» кубической фазы вносит текстура. А содержание $c\text{-ZrO}_2$ составляет порядка 5 %.

В пятой главе представлены результаты исследований влияния лазерной обработки покрытия на его эрозионную стойкость в гетерогенном газовом потоке, на термостойкость и жаростойкость. Была также определена прочность сцепления покрытия с подложкой.

Испытания покрытия на эрозионную стойкость в гетерогенном газовом потоке осуществлялось при разных углах атаки: 20, 45, 70 и 90° на разных участках одного образца.

Для испытаний 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 4.

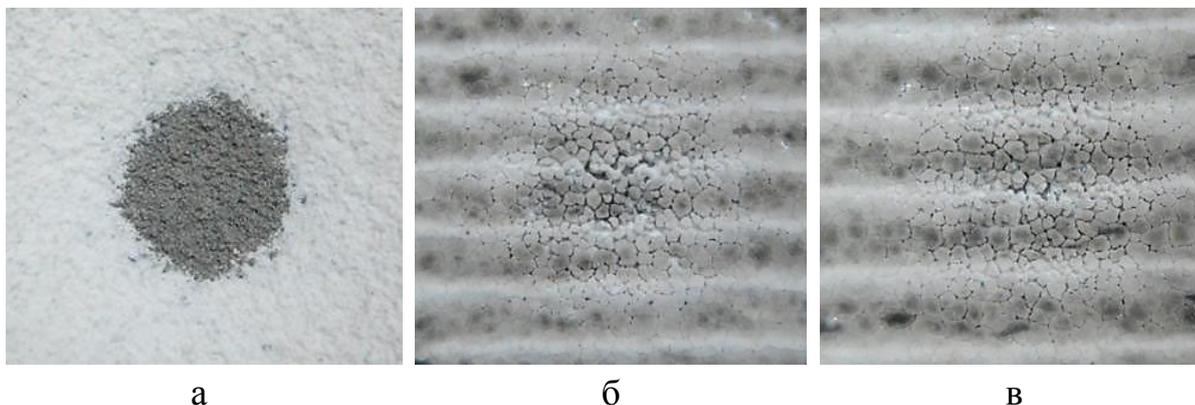


Рисунок 4 – Образцы после испытания на эрозионный износ под углом потока 90° БП (а), БП-ЛО24 (б), БП-ЛО25 (в)

Образец БП имеет наибольшие повреждения КС и частично поврежденный слой ЖП, который оказался частично открыт после уноса КС воздействием потока после 120 секунд воздействия. Образцы БП-ЛО24 и БП-ЛО25 имеют следы повреждения КС и его растрескивания, при этом обозначились границы зерен, большая часть из которых сохранила целостность.

Максимальный унос материала 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 с. При снижении угла воздействия эрозионный износ уменьшается (рисунок 5).

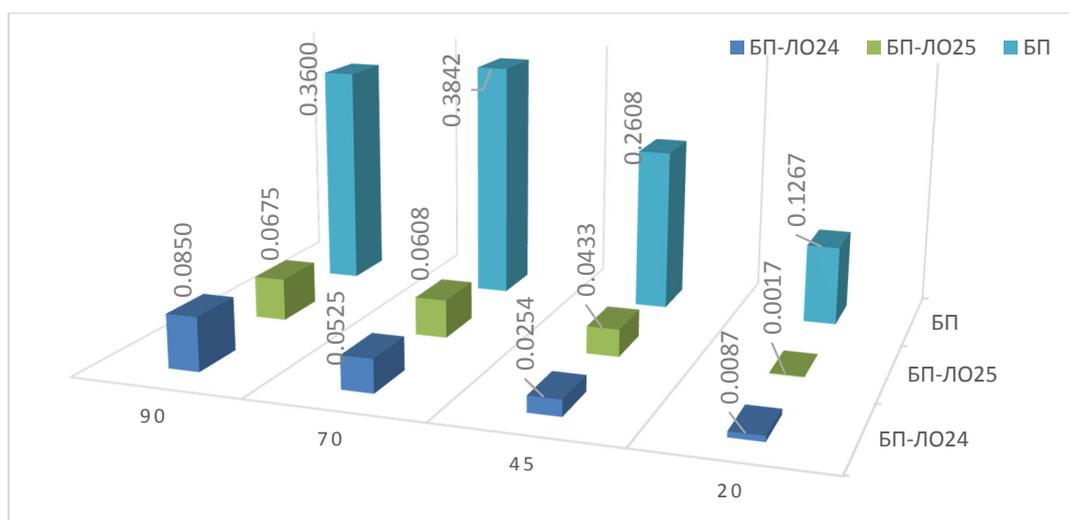


Рисунок 5 – Унос массы (мкг/с) для образцов серии БП, БП-ЛО24, БП-ЛО25

Важно отметить, что для БП и БПТ унос массы описывается линейной зависимостью, в противовес этому, унос массы покрытий после лазерной обработки имеет экспоненциальную зависимость. Таким образом, в начале испытаний, унос массы на образцах БП-ЛО24 и БП-ЛО25 практически отсутствует. Время воздействия на образцы с обработанным КС было продлено на 60 секунд, для качественной оценки ресурса.

При испытании на стойкость к эрозии образцов серии БПТ; БП-ЛО24Т, БП-ЛО25Т («Т» означает, что образец прошел термическую обработку) установлено, что термическая обработка покрытия способствует снижению скорости уноса материала в 1,5–2 раза при углах 45° и 20° образцов, прошедших лазерную обработку по сравнению с базовым покрытием.

Результаты испытаний образцов на термостойкость свидетельствуют о том, что покрытия, прошедшие лазерную обработку, обладают термостойкостью выше в 2 раза, по сравнению с таким же покрытием (по толщине и микроструктуре), но без лазерной обработки. Это в первую очередь, связано с наличием вертикальных каналов, обеспечивающих сегментацию покрытия и вертикальной ориентацией зерен в оплавленном слое. Сегментация придает покрытию возможность «дышать» подобно покрытиям со столбчатой структурой.

При изотермическом нагреве в течение 500 часов наблюдается увеличение ресурса покрытий, подвергнутых лазерной обработке. В покрытиях без лазерной обработки после 400 часов образовались трещины по краям, а после 500 часов наблюдается отслоение покрытия по границе КС-ЖП.

Металлографические исследования покрытий после 500 часов выдержки при повышенной температуре показали, что вертикальные каналы в оплавленном слое покрытия инициировали рост трещин в нормальном направлении. При такой ориентации трещин в покрытии наблюдается увеличение стойкости покрытия к скалыванию и отслоению из-за снижения внутренних напряжений. Состояние подслоя образца после лазерного оплавления удовлетворительное: оксиды роста стабильные, однородные, отсутствуют следы сквозного окисления (рисунок 6).

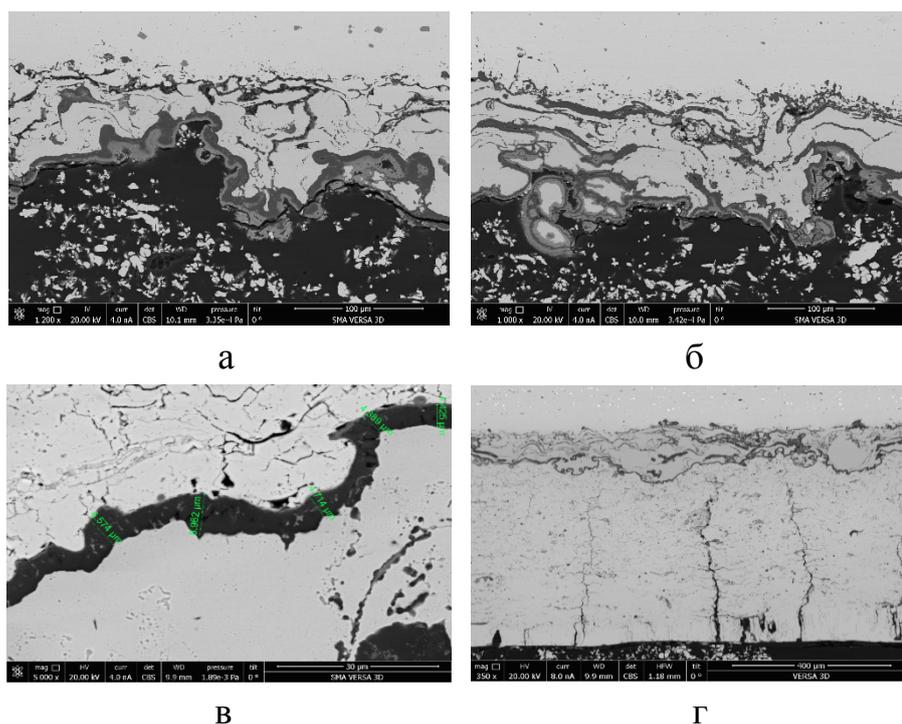


Рисунок 6 – СЭМ образцов БП (а, в) и БП-ЛО24 (б, г) после 500 часов выдержки при 1100 °С

Среднее значение прочности сцепления покрытия БП с подложкой составило 39,87 МПа (без учета наименьшего и наибольшего значений). После лазерной обработки прочность сцепления покрытия с основой практически не изменилась.

Апробация полученных в работе результатов выполнена при нанесении теплозащитного покрытия на охлаждаемую рабочую лопатку турбины высокого давления энергетической установки ГТУ.

На рабочую лопатку нанесено покрытие и проведена лазерная обработка. Выполнены термические испытания с выдержкой в печи в атмосфере воздуха в течение 200 часов при 1100 °С. Эта температура превышает характерные значения для рабочей лопатки на 150 – 200 °С с

учетом возможных температурных забросов и неравномерности распределения температурного поля по перу.

Сколов, отслоений и вспучиваний не обнаружено. Покрытие глянцевое, белое с вкраплениями серого, коричневого и желтого цветов. Прослеживаются полосы по траектории сканирования лазерным пучком. На поверхности сплава на незащищенных поверхностях наблюдается образование рыхлой окалины с торца, внутри пера и на полке.

Граница между подложкой и подслоем однородная. Отслоений и трещин в покрытии не наблюдается.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

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 лазерной 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 4 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 опубликованных работ по теме диссертации

1. Мазилин И.В., Балдаев Л. Х., Дробот Д. В., Марчуков Е.Ю., Зайцев Н.Г. // Фазовый состав и теплопроводность теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония // Неорганические материалы, 2016, том 52, № 8, с. 865–873.

2. Зайцев Н.Г., Мазилин И.В., Балдаев Л.Х., Овчинников В.В. // Изменение микроструктуры керамического слоя $ZrO_2-Y_2O_3$ теплозащитного

покрытия под влиянием лазерного оплавления // Упрочняющие технологии покрытия, 2017, том 13, с. 123-131.

3. Зайцев Н.Г., Мазилин И.В., Балдаев Л.Х., Овчинников В.В. // Модификация поверхности керамического слоя ZrO_2 - Y_2O_3 теплозащитного покрытия диодным лазером // Электрометаллургия, 2017, №2, с.7–15.

4. Зайцев Н.Г., Мазилин И.В., Балдаев Л.Х. [и др.] / Способ нанесения и лазерной обработки теплозащитного покрытия (варианты): патент РФ 2611738 (заявка на выдачу патента РФ 2015112812); С23С 4/10, С23С 30/00, В23К 26/342, В23К 26/144; дата приоритета 08.04.2015, опубликовано 27.10.2016.

5. Зайцев Н.Г., Мазилин И.В. Перспективные покрытия на основе диборида циркония для защиты деталей в условиях высокотемпературного нагрева интенсивными газовыми потоками // «XXXX Гагаринские чтения», Москва, МАТИ, «09» апреля 2014 г,

6. Мазилин И.В., Зайцев Н.Г., Ахметгареева А.М., Жуков А.О., Балдаев Л.Х., Дробот Д.В. // Перспективные теплозащитные покрытия на основе цирконатов редкоземельных металлов и иттрия // XXII Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям, Спб.: «Издательство «Лема»», 17-19 ноября 2014, 114-115 с.

7. Зайцев Н.Г., Мазилин И.В., Новинкин Ю.А., Овчинников В.В., Балдаев Л.Х. // Влияние термической обработки диодным лазером на микроструктуру керамического слоя теплозащитного покрытия // РГАТУ имени П.А. Соловьева // Международный технологический форум «Инновации. Технологии. Производство», Рыбинск, 23-25 марта 2015, 81-85 с.

8. Зайцев Н.Г., Мазилин И.В. // Модификация керамического слоя теплозащитного покрытия диодным лазером // 17-ая Международная научно-практическая конференция «Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика», Спб.: издательство Политехн. ун-та, 14-17 апреля 2015

9. N.G. Zaitsev, I.V. Mazilin, L.C. Baldaev, Yu.A. Novinkin // Modification of ceramic layer in thermal barrier coating with diode laser // Beam technologies & Laser application // Abstracts of papers and program of the VIII international scientific and technical conference, 21-24 september, 2015 // SPb.: Publishing house SPb SPU, 2015. p.57.

10. N.G. Zaitsev, I.V. Mazilin, L.C. Baldaev, Yu.A. Novinkin // Modification of ceramic layer in thermal barrier coating with diode laser // Beam Technologies

and Laser Application: Proceedings of the international scientific and technical conference. SPb.: Publishing house SPb SPU, 2016. – P. 374.

11. Зайцев Н.Г., Мазилин И.В., Балдаев Л.Х., Новинкин Ю.А., Марчуков Е.Ю., Зубарев Г.И. // Лазерная обработка керамического слоя ТЗП // Сборник тезисов докладов, Всероссийская научно-техническая конференция «АВИАДВИГАТЕЛИ XXI ВЕКА», Москва, ЦИАМ им. П.И. Баранова, 24-27 ноября 2015, 635-637 с.