

А. А. Быбин

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ АЛЮМИНИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

Рассмотрено влияние высокотемпературного окисления на состав и структуру вакуумно-плазменного покрытия ВСДП-11, нанесенного на подложку из сплава ЦНК-7П, имплантированную ионами иттербия. Изучено перераспределение элементов в покрытии в результате экспозиции образцов при температуре 850 °С, выявлена взаимосвязь между характером распределения элементов и работоспособностью защитного покрытия. Показано преимущество использования ионной имплантации как способа дополнительной подготовки поверхности никелевого сплава под вакуумно-плазменное покрытие, обеспечивающие повышение жаростойкости поверхности сплава. *Алюминидное покрытие; никелевый сплав; ионная имплантация; жаростойкость*

### ВВЕДЕНИЕ

Обработка концентрированными потоками энергии позволяет целенаправленно изменять состояние поверхностного слоя деталей и, как следствие, улучшать их эксплуатационные свойства. В настоящее время в серийном производстве широко применяются защитные покрытия, наносимые на поверхность лопаток турбин с использованием вакуумных ионно-плазменных технологий [1]. В литературе также отмечается, что перспективным способом обработки авиационных деталей является имплантация различных ионов в поверхность материалов [2].

В работе [3] указывается на целесообразность ионно-имплантационного модифицирования жаростойких покрытий. В данном случае процесс представляет собой комбинированную обработку, которой в последнее время уделяется значительное внимание. Несмотря на это, в серийном производстве комбинированные технологии для лопаток турбин практически не используются в связи со слабой изученностью влияния данного способа обработки на эксплуатационные свойства деталей.

Цель работы – исследование влияния высокотемпературного окисления на состав и структуру жаростойкого покрытия ВСДП-11, нанесенного на никелевый сплав ЦНК-7П, поверхность которого подвергалась имплантации ионами иттербия.

### 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследовали плоские образцы (20 × 10 × 3 мм) из литейного сплава ЦНК-7П (ХН60КВМЮТ) с равноосной структурой. Использовали образцы двух типов: с имплантацией поверхности ионами иттербия и без имплантации. При комбинированной обработке образцов поверхность сплава имплантировали ионами иттербия, а затем наносили покрытие ВСДП-11 (Al-Si-Y). Перед проведением имплантации и осаждением покрытия поверхность образцов обезжиривали бензином и ацетоном, подвергали пескоструйной обработке сухим электрокорундом с размером зерна 40–60 мкм.

Ионную имплантацию поверхности иттербием осуществляли на установке «ВИТА» по режиму: доза облучения  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, энергия ионов 30 кэВ, плотность ионного тока 20–40 мкА/см<sup>2</sup>. Покрытие ВСДП-11 наносили на установке МАП-1 при токе дуги 500 А, электрическом потенциале подложки 50 В, вакууме не более  $399 \cdot 10^{-4}$  Па. Продолжительность процесса осаждения составляла ~ 60 мин, что обеспечивало получение покрытия (после термомодиффузионного отжига) толщиной ~ 50–55 мкм. Режим вакуумного диффузионного отжига: 1050 °С, 3 ч,  $p \leq 133 \cdot 10^{-4}$  Па.

Высокотемпературное окисление образцов осуществляли в спокойной атмосфере печи на воздухе при температуре 850 °С в течение 300 ч. После экспозиции образцы взвешивали на аналитических весах ВЛА-200г-М с точностью 0,0001 г. Микроструктуру образцов изучали с использованием металлографического микроскопа METAVAL. Микротвердость покрытий

измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 г. Элементный состав по глубине покрытий определяли на растровом электронном микроскопе JXA-6400 (JEOL) с использованием энергодисперсионного анализатора Microtrace Series II (NORAN). Локальность анализа составляла 25 мкм<sup>2</sup>, глубина анализа ~ 1 мкм.

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Испытаниями установлено, что за 300 часов экспозиции изменение удельной массы образцов с покрытием на имплантированной подложке оказывается в 1,6 раза меньше, чем образцов с покрытием на неимплантированной подложке. Полученные данные свидетельствуют о повышении сопротивления высокотемпературному окислению образцов, подвергнутых комбинированной обработке. Более высокая жаростойкость покрытия на имплантированной подложке связана с тем, что при высокотемпературных испытаниях образование защитного оксидного слоя на поверхности и взаимная диффузия компонентов сплава и покрытия приводят к перераспределению элементов и формированию фаз, тормозящих процесс окисления.

Для выявления роли имплантации подложки ионами иттербия на процесс высокотемпературного окисления (ВТО) используем данные микрорентгеноспектрального анализа по распределению элементов в исследуемых покрытиях, которые представлены в табл. 1. С целью упрощения изложения материала введем обозначения: покрытие без ИИ – покрытие ВСДП-11 на неимплантированной подложке,

покрытие с ИИ – покрытие на подложке, имплантированной ионами иттербия.

Рассмотрим распределение алюминия по зонам покрытия (обозначение зон приведено в табл. 1). Анализ данных показывает, что как в покрытии без ИИ, так и с ИИ в процессе окисления происходит уменьшение концентрации алюминия по глубине защитного покрытия по сравнению с состоянием покрытия до испытания. Данный факт связан с расходом алюминия на образование защитной оксидной пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работе [4] показано, что в процессе испытания в покрытии без ИИ под оксидным слоем во внешней зоне происходят мартенситные превращения в фазе β-NiAl, в результате которых имеет место скалывание оксидного защитного слоя. Сравнивая значения микротвердости в поверхностном слое обоих покрытий (табл. 2) можно полагать, что мартенситная структура имеет место и в покрытии с ИИ. Так, в обоих случаях при окислении наблюдается повышение микротвердости поверхностных слоев: в покрытии без ИИ от 575 до 840 HV, а в покрытии с ИИ от 550 до 740 HV. После окончания экспозиции образцов микротвердость на участках с мартенситной структурой в покрытии с ИИ оказывается на 12 % меньше, чем в покрытии без ИИ. Следовательно, процессы скалывания защитной оксидной пленки в покрытии с ИИ будут происходить в меньшей степени, что обеспечит больший запас алюминия в покрытии. Действительно, даже после окисления в течение 300 ч в покрытии с ИИ запас алюминия остается больше, что способствует повышению долговечности покрытия.

Таблица 1

Состав покрытия ВСДП-11 на подложке с ИИ и без ИИ до и после испытания на жаростойкость

Система покрытия	Место измерения	Содержание элементов, % (масс. )							
		Ni	Al	Cr	W	Ti	Co	Si	Y
покрытие без ИИ	верхняя часть внешней зоны	<u>57,8</u>	<u>19,0</u>	<u>9,4</u>	<u>4,9</u>	<u>2,0</u>	<u>7,4</u>	<u>1,30</u>	<u>0,2</u>
		61,8	16,5	6,9	5,5	1,7	7,5	0,60	0,1
	нижняя часть внешней зоны	<u>62,8</u>	<u>18,6</u>	<u>7,00</u>	<u>4,2</u>	<u>2,3</u>	<u>7,6</u>	<u>0,43</u>	<u>0,1</u>
		55,3	14,1	13,8	6,1	3,1	8,3	1,07	< 0,1
внутренняя зона	<u>43,2</u>	<u>9,2</u>	<u>21,4</u>	<u>19,6</u>	<u>3,9</u>	<u>8,8</u>	<u>0,35</u>	0	
	42,1	6,5	22,2	21,6	2,2	9,5	0,10	0	
зона сплава под покрытием	<u>59,4</u>	<u>3,8</u>	<u>15,1</u>	<u>7,8</u>	<u>3,9</u>	<u>8,9</u>	0	0	
	60,1	4,0	14,5	7,5	4,2	8,8	0	0	
покрытие с ИИ	верхняя часть внешней зоны	<u>49,8</u>	<u>24,1</u>	<u>8,0</u>	<u>4,6</u>	<u>1,0</u>	<u>6,2</u>	<u>1,30</u>	<u>0,71</u>
		57,2	18,0	8,4	4,5	2,0	7,3	0,89	0,72
	нижняя часть внешней зоны	<u>61,8</u>	<u>21,0</u>	<u>5,6</u>	<u>2,0</u>	<u>1,8</u>	<u>7,0</u>	<u>0,45</u>	<u>0,38</u>
		62,9	17,2	6,1	2,8	2,1	7,2	0,64	0,20
внутренняя зона	<u>47,8</u>	<u>12,0</u>	<u>15,9</u>	<u>11,1</u>	<u>3,1</u>	<u>8,7</u>	<u>0,32</u>	0	
	38,1	7,4	18,2	10,5	1,7	7,8	0,28	0	
зона сплава под покрытием	<u>56,8</u>	<u>6,6</u>	<u>14,8</u>	<u>7,6</u>	<u>4,7</u>	<u>8,2</u>	0	0	
	55,0	5,7	16,2	9,2	3,3	9,1	0	0	

Примечание: в числителе дан состав до испытаний, в знаменателе – после испытаний

**Микротвердость покрытия ВСДП-11 на подложке с ИИ и без ИИ  
до и после испытаний на жаростойкость**

Покрытие	Микротвердость, HV, зон:			
	внешней зоны		на границе между внешней и внутренней зонами	внутренней зоны
	в верхней части	в нижней части		
ВСДП-11 без ИИ	$\frac{570}{840}$	$\frac{560}{550}$	$\frac{630}{570-600}$	$\frac{720}{770}$
ВСДП-11 с ИИ	$\frac{550}{740}$	$\frac{570}{600}$	$\frac{630}{550}$	$\frac{660}{740}$

Примечание: в числителе дана микротвердость до испытаний, в знаменателе – после испытаний

В результате высокотемпературного окисления отток алюминия на образование оксида  $Al_2O_3$  вызывает диффузию алюминия из нижележащих слоев. Однако диффузия алюминия по зонам покрытия на имплантированной и неимплантированной подложке проявляется по-разному. Так, если в покрытии без ИИ убыль алюминия в верхней части внешней зоны и во внутренней зоне практически одинакова (2,5–2,7 масс. %), то в нижней части внешней зоны убыль возрастает до 4,5 масс. %. В покрытии с ИИ данные изменения проявляются в обратной последовательности: в верхней части внешней зоны и во внутренней зоне убыль достигает 6,1 и 4,5 масс. % соответственно, а в нижней части внешней зоны – снижается до 3,8 масс. %. Как было показано в работе [4], при окислении вакуумно-плазменного покрытия на дне внешней зоны формируется барьер в виде силицидной прослойки на основе тугоплавких элементов, а под оксидным слоем образуются сложные оксиды с иттрием, которые повышают адгезию защитного оксидного слоя. Имплантация поверхности иттербием, как это будет показано ниже, способствует увеличению количества фаз с иттрием, уменьшению силицидной прослойки и формированию соединений с иттербием, преимущественно в нижней части внешней зоны, которые также могут тормозить диффузию элементов в покрытии. Следует учитывать и действие развитой дислокационной структуры в сплаве под покрытием. Рассмотренные явления объясняют различия в убыли алюминия в результате ВТО в покрытиях на имплантированной и неимплантированной подложке.

Повышенный отток алюминия в верхнюю часть покрытия в случае имплантированной подложки приводит к образованию защитного оксидного слоя большей толщины, обладающего достаточно высокой адгезией к покрытию. Проведенный анализ по распределению алюми-

ния в покрытии свидетельствует о положительном влиянии на жаростойкость модифицирования сплава ионами иттербия.

Рассмотрим распределение кремния в покрытии. Микрорентгеноспектральным анализом показано, что кремний диффундирует в покрытие по направлению к сплаву. Установлено, что после ВТО содержание кремния в нижней части внешней зоны увеличивается на 0,64 и 0,19 масс. % для образцов без ИИ и с ИИ соответственно. При этом в верхней части внешней зоны наблюдается убыль содержания кремния, однако его все равно остается в большем количестве в покрытии с ИИ. Следовательно, наличие имплантированного подслоя приводит к торможению диффузии кремния при окислении. Данное явление объясняется следующим образом. В покрытии с ИИ до испытания доля кремния, содержащегося в виде твердого раствора замещения в фазе  $\beta$ -NiAl, больше, чем в покрытии без ИИ в связи с меньшим связыванием кремния в силициды тугоплавких элементов. Поэтому при окислении  $\beta$ -фазы в оксиде  $Al_2O_3$  происходит замещение  $Al^{3+}$  на  $Si^{4+}$ , т. е. имеет место легирование оксида алюминия кремнием, который находится в  $\beta$ -фазе в виде твердого раствора. Таким образом, в процессе высокотемпературного окисления происходит большее задержание кремния в верхней части внешней зоны покрытия с ИИ, что и определяет меньшую его диффузию по направлению к сплаву.

Кроме того, при диффузии кремния по направлению к сплаву на границе между внешней и внутренней зонами покрытия благодаря встречному потоку тугоплавких элементов формируется силицидная прослойка [5]. Данная прослойка представляет собой эффективный барьер на пути взаимной диффузии элементов сплава и покрытия. Учитывая, что в покрытии без ИИ после окисления количество кремния на дне внешней зоны больше, чем в покрытии с ИИ, следует предполагать уменьшение сили-

цидной прослойки при наличии имплантированного подслоя. В то же время формирование силицидной прослойки осуществляется на базе той части кремния, которая диффундирует из верхних слоев внешней зоны покрытия, приводя к их обезлегированию и способствуя образованию хрупкой мартенситной структуры. В виду этого меньший перепад концентрации кремния по внешней зоне покрытия с ИИ следует признать более благоприятным, чем в покрытии без ИИ.

Другим элементом, оказывающим заметное влияние на жаростойкость покрытия, является никель. По данным рентгеноспектрального анализа никель в покрытии с ИИ диффундирует из внутренней зоны покрытия во внешнюю, в то время как в покрытии без ИИ в большей степени из нижней части внешней зоны в верхнюю ее часть. Данный факт обусловлен блокирующим действием силицидной прослойки, которая в покрытии без ИИ затрудняет диффузию никеля из внутренней зоны в верхнюю, а в покрытии с ИИ слабо влияет на его диффузию в связи с уменьшением «тормозящей» прослойки.

Установлено, что в покрытии с ИИ концентрация никеля в верхней части внешней зоны увеличивается на 7 масс. %, в то время как в покрытии без ИИ всего на 4 масс. %. Повышение содержания никеля должно привести к образованию мартенситной структуры в покрытии [6]. Однако в покрытии с ИИ фаза  $\beta$ -NiAl внешней зоны меньше обезлегироваляется кремнием. Поэтому диффундирующий из внутренних слоев покрытия никель в большей степени по сравнению с покрытием без ИИ способствует образованию упрочняющей фазы  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al и в меньшей степени приводит к формированию мартенситной структуры.

Рассмотрим распределение иттрия в покрытии. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, в верхней части внешней зоны в покрытии без ИИ содержание иттрия уменьшается в 2 раза, а в покрытии с ИИ концентрация иттрия остается практически постоянной. При формировании покрытия иттрий оказывается в расплавленном жидкометаллическом слое и способен образовывать как интерметаллидные соединения с никелем и алюминием, так и оксид иттрия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В начальной стадии процесса совместно с  $\beta$ -фазой окислению подвергаются и интерметаллидные фазы с иттрием. При этом часть иттрия улетучивается с поверхности в виде газообразного оксида YO [7]. В случае большего

содержания алюминия, как это имеет место в покрытии с ИИ, формирование сплошной оксидной пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит быстрее, что приводит к замедлению процесса окисления фаз, содержащих иттрий. Кроме того, как показывает микрорентгеноспектральный анализ, в процессе высокотемпературного окисления имеет место диффузионная подпитка иттрием верхней части внешней зоны из нижележащего слоя.

Ввиду большего содержания иттрия в покрытии с ИИ в процессе окисления под сформированной оксидной пленкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, согласно данным работы [7], возможно образование оксидов типа YCrO<sub>3</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, YAlO<sub>3</sub>, которые «пришлипливают» оксидную пленку к поверхности окисляемого покрытия и одновременно препятствуют диффузии металла и кислорода, что благоприятно действует на стабильность покрытия.

Рассмотрим особенности распределения в покрытии легирующих элементов сплава после испытания и в первую очередь хрома, который является основным легирующим элементом сплава ЦНК-7П. Установлено, что в покрытии без ИИ после высокотемпературной выдержки основные изменения наблюдаются только во внешней зоне. Так, в верхней ее части имеет место снижение концентрации хрома на 2,5 масс. %, а в нижней – увеличение на 6,8 масс. %. Указанная закономерность связана с преимущественным аккумулярованием хрома в виде силицидов в нижней части внешней зоны, что тормозит диффузию хрома из внутренней зоны к поверхности. Кроме того, снижение концентрации хрома в верхней части внешней зоны связано также с тем, что хром, содержащийся до испытаний в виде  $\alpha$ -Cr, окисляется до оксида Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, когерентного с оксидом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Мартенситные превращения во внешней зоне при ВТО способствуют скалыванию указанных оксидов.

В покрытии с ИИ изменения по концентрации хрома наблюдаются во всех анализируемых зонах, и отмечается некоторое увеличение его содержания. Наибольшее увеличение концентрации хрома имеет место во внутренней зоне и составляет 3,7 масс. %, в то время как во внешней зоне содержание хрома возрастает всего на 0,4...0,5 масс. %. Аккумуляция хрома во внутренней зоне после ВТО и малое его возрастание во внешней зоне связано с тем, что в нижней части внешней зоны в покрытии с ИИ имеется барьер в виде интерметаллидов типа

$Ni_{17}Yb_3$ ,  $NiY$  и др., оксидных фаз  $Yb_2O_3$ ,  $Al_xY-b_yO_z$  [8, 9] и силицидов  $Yb_xSi_y$  [10], который блокирует диффузию хрома из внутренней зоны покрытия.

Характер распределения хрома после высокотемпературного окисления в покрытии без ИИ и с ИИ позволяет выявить положительную роль имплантации на ресурс покрытия. Во-первых, более высокое содержание хрома в верхней части внешней зоны покрытия тормозит процесс превращения  $\beta$ -фазы в  $\gamma$ -фазу при окислении и, соответственно, увеличивает жаростойкость  $\beta$ -фазы [7]. Во-вторых, наличие прослойки силицидов на основе хрома на дне внешней зоны сказывается двояко. С одной стороны силициды тормозят поток тугоплавких элементов из сплава в покрытие, что стабилизирует и сплав, и покрытие, а с другой стороны возрастание доли силицидов приводит к повышению хрупкости покрытия. Уменьшение доли силицидов хрома в покрытии с ИИ обеспечивает большую пластичность покрытия, а ослабление тормозящего действия силицидной прослойки будет компенсироваться барьером из соединений на основе иттрия и иттербия. В-третьих, несмотря на то, что происходит подпитка хромом внутренней зоны, содержание хрома в данной зоне в покрытии с ИИ благодаря действию дислокационной структуры имплантированной поверхности сплава остается меньшим, чем в покрытии без ИИ, что будет обеспечивать несколько большую пластичность покрытия. Данный факт согласуется также с результатами измерения микротвердости внутренней зоны покрытия, которая составляет 770 и 740 *HV* для покрытия без ИИ и с ИИ соответственно.

Рассмотрим распределение вольфрама в покрытии. Наличие развитой дислокационной структуры в поверхности сплава, полученной в результате ионного модифицирования иттербием, также как и в случае с хромом, способствует замедлению диффузии вольфрама из сплава во внутреннюю зону покрытия. Кроме того, образующиеся в нижней части внешней зоны соединения с иттербием будут тормозить диффузию вольфрама из внутренней зоны во внешнюю. В результате этого на дне внешней зоны будет формироваться меньшее количество силицидов вольфрама по сравнению с покрытием без ИИ. Следовательно, меньшее количество вольфрама во внешней зоне в покрытии с ИИ после испытаний по сравнению с покрытием без ИИ будет способствовать повышению стабиль-

ности и сохранению адгезионной прочности покрытия в связи с меньшим количеством отрицательно действующих летучих оксидов  $WO_2$  и  $W_2O_5$ .

Рассмотрим распределение титана в исследуемых покрытиях. Как следует из табл. 1, среднее содержание титана в покрытии без ИИ до и после испытаний составляет 2,7 и 2,3 масс. % соответственно, а в покрытии с ИИ сохраняется постоянным на уровне 1,9 масс. %. Меньшее содержание титана в покрытии с ИИ и сохранение его концентрации на постоянном уровне в процессе испытаний обуславливает снижение количества оксидов титана и связанных с ним дефектов, вызывающих снижение жаростойкости. Действительно, по данным работы [7], образующийся при окислении оксид титана способствует возникновению дефектов в оксидной пленке  $Al_2O_3$ , что снижает ее прочность. В данном случае замещение тремя ионами  $Ti^{4+}$  четырех ионов  $Al^{3+}$  способствует образованию алюминиевой вакансии, а замещение двумя ионами  $Ti^{4+}$  двух ионов  $Al^{3+}$  – кислородной вакансии. Такие вакансии способствуют увеличению скорости диффузионных процессов в слое  $Al_2O_3$ , что приводит к снижению сопротивления высокотемпературному окислению. Кроме того, при окислении алюминидного покрытия возможно формирование перовскитов  $NiTiO_3$ , которые некогерентны с подоксидными фазами типа шпинелей  $NiAl_2O_4$  и  $NiCr_2O_4$ . Возникающие на границах указанных фаз дефекты также способствуют снижению жаростойкости покрытия.

Благодаря высокой диффузионной подвижности титана и его способностью встраиваться в различные фазы, он может неравномерно накапливаться в различных зонах покрытия.

Так, в покрытии без ИИ после окисления такой областью является нижняя часть внешней зоны, в которой концентрация титана достигает 3,1 масс. %, в то время как в верхней части внешней зоны и во внутренней зоне содержание титана составляет 1,7 и 2,2 масс. % соответственно. Повышенное содержание титана в нижней части внешней зоны покрытия связано с подпиткой титана из сплава и встречной диффузией кислорода, приводящих к образованию оксидов титана, перовскитов и обогащенной титаном  $\gamma$ -фазы. В покрытии с ИИ отмечается более равномерное распределение титана: 2,0...2,1 масс. % во внешней и 1,7 масс. % во внутренней зоне покрытия. Данный факт обусловлен тормозящим действием развитой дис-

локационной структуры в сплаве вследствие имплантирования его поверхности и барьерных слоев на основе соединений иттрия и иттербия во внешней зоне покрытия.

В пользу положительного действия ионного модифицирования поверхности сплава свидетельствуют также следующие данные. Установлено, что в покрытии без ИИ в результате окисления наблюдается снижение содержания титана во внутренней зоне покрытия на 1,7 масс. %. В покрытии с ИИ такое уменьшение составляет всего 1,3 масс. %. Меньшая убыль титана в покрытии с ИИ обуславливает снижение доли крупных карбидов хрома, образующихся в результате карбидных реакций [11, 12], тем более, что внутренняя зона покрытия с ИИ характеризуется также и меньшим содержанием хрома. Данный факт способствует повышению пластичности внутренней зоны покрытия с ИИ, о чем также свидетельствуют результаты измерения микротвердости (табл. 2).

Рассмотрим распределение кобальта в покрытии. В покрытии без ИИ после высокотемпературного окисления основные изменения в распределении кобальта наблюдаются в нижней части внешней зоны и во внутренней зоне покрытия. В данных областях отмечается его повышение на 0,7 масс. %. При наличии имплантированного подслоя увеличение содержания кобальта происходит только в верхней части внешней зоны и это изменение составляет 1,1 масс. %. В тоже время во внутренней зоне наблюдается снижение концентрации кобальта на 0,9 масс. %. Указанные изменения в распределении кобальта во внешней зоне покрытий согласуются с распределением кремния, что, по видимому, связано с образованием силицидов кобальта [13, 14]. Как отмечалось выше, кремний при окислении встраивается в оксид алюминия и, снижая кислородные вакансии, уменьшает диффузию кислорода вглубь покрытия. Большое увеличение содержания кобальта после высокотемпературного окисления в верхней части внешней зоны покрытия с ИИ, связанное с образованием силицидов кобальта, является дополнительным фактором удержания кремния в указанной зоне, что способствует повышению жаростойкости покрытия.

Диффузия кобальта из сплава во внутреннюю зону покрытия без ИИ в процессе испытания обеспечивает возрастание его концентрации в данной области, что, согласно данным работы [15], приводит к образованию двойных карбидов сложного состава. Подобные выделения

двойных карбидов снижают пластичность и вязкость покрытия. В покрытии с ИИ данный эффект ослабляется за счет действия развитой дислокационной структуры, что приводит к торможению диффузии кобальта из сплава в покрытие и снижению вероятности образования двойных карбидов.

Выявленные закономерности по перераспределению элементов вследствие высокотемпературного окисления подтверждаются и результатами металлографического анализа микрошлифов (рис. 1).

*a**б*

**Рис. 1.** Микроструктура покрытия ВСДП-11 после высокотемпературного окисления:

*a* – неимплантированная подложка;  
*б* – имплантированная подложка

Диффузионный поток таких элементов, как никель, хром, вольфрам, кобальт и титан из сплава в покрытие изменяет микроструктуру сплава. Отток указанных элементов создает благоприятные условия для образования ТПУ-фаз, являющихся нежелательными с точки зрения долговечности покрытия. Данные выделения обнаруживаются под покрытием и до испытания, т. е. в процессе его формирования в тече-

ние диффузионного отжига. Установлено, что до испытаний на жаростойкость указанные выделения под покрытием с ИИ и без ИИ распространялись в сплав на глубину до 3,0...3,1 мкм. В процессе последующих испытаний на жаростойкость развитая диффузия ряда тугоплавких элементов вызывает дальнейший рост ТПУ-фаз. Так, после термоэкспозиции образцов в течение 300 ч в случае покрытия без ИИ глубина их распространения составляет 8...15 мкм. При наличии имплантированной подложки наблюдается уменьшение глубины рассматриваемого слоя до 6...8 мкм. Данный факт отражает влияние развитой дислокационной структуры, возникающей в результате ионной имплантации поверхности никелевого сплава.

Тормозящее действие возникающей при имплантации модифицированной зоны в сплаве, способствующее меньшей диффузии компонентов сплава в покрытие, обуславливает более равномерную границу раздела между сплавом и внутренней зоной покрытия. В отсутствие имплантации данная граница является более «размытой». Кроме того, в случае покрытия с ИИ вдоль границы между покрытием и сплавом наблюдается выделение карбидов хрома и вольфрама, которые образуются в связи с диффузией титана в покрытие. Указанные карбидные выделения также могут служить барьером, препятствующим диффузии легирующих элементов сплава в покрытие при эксплуатации.

Относительно микроструктуры внутренней зоны покрытия с ИИ следует отметить меньшее количество наблюдаемых крупных карбидов, что согласуется со снижением концентрации тугоплавких элементов и меньшей долей убыли титана.

Анализом микрошлифов установлено, что выделения  $\gamma'$ -фазы в нижней части внешней зоны в обоих вариантах покрытия формируют сплошную оторочку вокруг зерен  $\beta$ -фазы. Однако в покрытии с ИИ объемное содержание  $\gamma'$ -фазы меньше, чем в покрытии без ИИ, что положительно сказывается на жаростойкости защитного слоя. Наличие в данной зоне покрытия с ИИ иттербия и более высокое содержание кремния и иттербия приводит к выделению интерметаллидных и силицидных фаз по межзеренным границам, что снижает диффузионную проницаемость границ зерен в покрытии и тормозит встречный поток легирующих элементов из сплава и внутренней зоны покрытия и агрессивных элементов газовой среды. Формирова-

ние в покрытии без ИИ значительного количества  $\gamma'$ -фазы, не обладающей высокой жаростойкостью, обуславливает большую проницаемость границ зерен и высокую скорость убыли легирующих элементов.

Анализ микроструктуры показал, что в случае покрытия без ИИ верхняя часть внешней зоны после высокотемпературного окисления становится более гетерогенной из-за возникновения и коагуляции большого числа оксидных фаз. В случае ионного модифицирования поверхности сплава число оксидных фаз значительно меньше, и в покрытии в большей степени сохраняются зерна  $\beta$ -фазы с достаточным запасом алюминия, что повышает работоспособность такого покрытия.

## ВЫВОДЫ

1. В результате высокотемпературного окисления в покрытии ВСДП-11 на поверхности сплава ЦНК-7П, имплантированного ионами иттербия, замедление процессов мартенситного превращения в  $\beta$ -фазе внешней зоны, меньшее ее обезлегированием кремнием, сохранение на исходном уровне концентрации иттрия, соединения которого повышают адгезию оксидной пленки, а также торможение диффузии элементов из сплава в покрытие за счет действия развитой дислокационной структуры и наличия в покрытии барьера в виде соединений иттербия, обуславливают повышение жаростойкости покрытия в 1,6 раза по сравнению с состоянием покрытия на неимплантированной подложке.

2. Сохранение при высокотемпературном окислении достаточного запаса алюминия во внешней зоне покрытия и повышение его пластичности за счет стабилизации внутренней зоны вследствие снижения доли крупных карбидных выделений на основе хрома, вольфрама и кобальта обеспечивает дополнительное увеличение сопротивления к окислению покрытия, полученного по комбинированной технологии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология эксплуатации, диагностики и ремонта газотурбинных двигателей: учеб. пособие / Ю. С. Елисеев [и др.]. М.: Высшая школа, 2002. 355 с.
2. Диденко А. Н., Лигачев А. Е., Куракин И. Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 184 с.

3. **Каблов Е. Н.** Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). М.: МИСИС, 2001. 632 с.
4. **Смыслов А. М., Невьянцева Р. Р., Быбин А. А.** Некоторые особенности высокотемпературного окисления алюминидных покрытий на сплаве ЦНК7П // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2004. № 8. С. 31–36.
5. О влиянии кремния на защитные свойства алюминидных покрытий / Б. И. Гузанов [и др.] // *Защита металлов*. 1982. Т. 18. № 1. С. 139–141.
6. Температуро-устойчивые покрытия: тр. 11-го Всесоюз. совещания по жаростойким покрытиям / под ред. А. И. Борисенко. Л.: Наука, 1985. 325 с.
7. **Абраимов Н. В., Елисеев Ю. С.** Химико-термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 622 с.
8. **Семенова И. П.** Совершенствование технологических процессов изготовления лопаток ГТД из жаропрочных никелевых сплавов с монокристалльной структурой: дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Екатеринбург: УГТУ, 1999. 182 с.
9. **Диаграммы** состояния металлических систем / Под ред. Н. В. Агеева. М.: Изд-во ВИНТИ, 1975. Вып. XVIII. С. 10–11.
10. Начальные стадии формирования границы раздела Yb–Si (111) / Т. В. Крачино [и др.] // *Физика твердого тела*, 1997. Т. 39. № 2. С. 256–263.
11. **Коломыцев П. Т.** Жаростойкие диффузионные покрытия. М.: Metallurgy, 1979. 272 с.
12. **Строганов Г. Б., Чепкин В. М.** Литейные жаропрочные сплавы для газовых турбин. М.: ОНТИ МАТИ, 2000. 128 с.
13. **Рипан Р., Чегяну И.** Неорганическая химия. Химия металлов. М.: Мир, 1972. Т. 2. 872 с.
14. **Фролов В. В.** Химия: учеб. пособие для машиностр. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1986. 543 с.
15. **Лашко Н. Ф.** Структура и фазовый состав литейных жаропрочных сплавов типа ЖС: отчет о НИР. М.: ВИАМ ОНТИ, 1964. 58 с.

#### ОБ АВТОРАХ

**Быбин Андрей Александрович**, доц. каф. технологии машиностроения. Дипл. инженер по автоматизации технологическ. процессов и производств (УГАТУ, 2000). Канд. техн. наук по тепловым, электроракетн. двигателям и энергоустановкам летательн. аппаратов (УГАТУ, 2005). Иссл. в обл. технологий восстановительного ремонта деталей газовых турбин.