

## ДИФфуЗИОННЫЙ БАРЬЕРНЫЙ СЛОЙ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ\*

К. Ю. Яковчук, А. В. Микитчик, Ю. Э. Рудой, А. О. Ахтырский

Государственное предприятие «Международный центр электронно-лучевых технологий  
Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины».

03680, г. Киев-150, ул. Горького (Антоновича), 68. E-mail: mykychuk@paton-icebt.kiev.ua

Исследовано влияние диффузионных барьерных слоев, полученных путем электронно-лучевого осаждения антрацена и хрома, на химический состав, микроструктуру, микротвердость и адгезию конденсационных покрытий NiAl толщиной 40 мкм, нанесенных на образцы из жаропрочных сплавов ЭП-99 и CMSX-4. Отмечено, что на поверхности жаропрочного сплава в процессе термической обработки при 1080 °С в течение 2 ч формируется диффузионный барьерный слой толщиной около 5 мкм из карбидов преимущественно на основе вольфрама при нанесении слоя углерода и из карбидов на основе хрома при нанесении слоя хрома и углерода. В процессе последующей высокотемпературной выдержки в течение 10 ч при 1080 °С карбиды вольфрама сферической формы в зоне диффузионного барьерного слоя укрупняются до 1,5 мкм, а карбиды хрома выделяются в виде цепочки пластин длиной до 6 мкм. Показано позитивное влияние диффузионно барьерного слоя на замедление диффузии алюминия в жаропрочный сплав и тугоплавких элементов (W, Ta, Re) из жаропрочного сплава в покрытие. Установлено, что нанесение диффузионного барьерного слоя не ухудшает адгезию покрытий NiAl как в состоянии после осаждения, так и после термической обработки. Отмечено, что термоциклическая долговечность термобарьерного покрытия NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышается на 25 % при использовании диффузионно барьерного слоя из углерода. Библиогр. 10, табл. 3, ил. 10.

*Ключевые слова:* диффузионный барьерный слой; электронно-лучевое испарение; высокотемпературные жаростойкие покрытия NiAl; жаропрочные сплавы ЭП-99 и CMSX-4; диффузионная зона; карбидные прослойки

Ключевой характеристикой высокотемпературных защитных покрытий является их термическая стабильность, т. е. способность покрытия сохранять неизменным свой химический состав и физико-механические свойства длительное время при повышенной температуре.

Совершенствование существующих и разработка новых вариантов защитных покрытий (жаростойких, коррозионноустойчивых, термобарьерных) для газотурбостроения обусловлены постоянно растущими требованиями к повышению уровня температуры эксплуатации, сроку службы и, соответственно, термической стабильности таких покрытий. Одним из перспективных направлений, позволяющим обеспечить выполнение этих требований, является разработка и использование диффузионных барьерных слоев (ДБС), обеспечивающих замедление взаимодиффузии между материалом покрытия и защищаемым сплавом-подложкой [1, 2]. Создание термически стабильной системы сплав-защитное покрытие может повысить эксплуатационную долговечность за счет ограничения взаимодиффузии химических элементов, стабилизации структуры и фазового

состава. В случае жаростойких алюминидных покрытий, которые наносятся на детали, изготовленные из никелевых жаропрочных сталей, основной задачей является торможение диффузии алюминия из покрытия и подавление диффузии химических элементов жаропрочного сплава (в первую очередь таких как Ta, W, Ti, Mo, Re, которые снижают жаростойкость, коррозионную стойкость и могут образовывать охрупчивающие фазы) в покрытие [1–3].

Для использования в качестве ДБС предпочтительнее имеют материалы, обеспечивающие: замедление диффузии алюминия и других элементов между покрытием и жаропрочным сплавом; сохранение относительной стабильности при высокой температуре в течение продолжительного времени; хорошую термо-механическую совместимость с жаропрочным сплавом и покрытием; относительно невысокую стоимость как самих материалов, так и технологии их нанесения в виде барьерного слоя.

Наибольшее распространение в качестве ДБС, используемого между высокотемпературным жаростойким покрытием и защищаемым жаропроч-

\* Авторы статьи выражают благодарность за оказанную помощь в ходе проведения исследований В. В. Трохимченко, С. М. Романенко.

Таблица 1. Химический состав исследованных жаропрочных сплавов, мас. %

Тип сплава	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Nb	Al	Ti	Hf	Fe
ЭП99 (XH50MBKTЮР)	Основа	17,5...19,5	5...8	3,5...5,0	5,5...7,0	–	–	≤1,5	2,5...3,0	1,0...1,5	–	≤3
CMSX-4	»	6,5	9	0,6	6	6,5	3	–	5,6	1,0	0,1	–

ным сплавом, получили слои (прослойки или зоны) из карбидов на основе Cr, Ti, Nb, а также слои, содержащие тугоплавкие металлы (W, Re, Ta) [3–6]. Для нанесения подобных барьерных слоев в настоящее время используют физические и химические методы осаждения покрытий и при этом операция нанесения жаростойкого покрытия на барьерный слой является отдельным технологическим процессом, что увеличивает время и стоимость процесса нанесения покрытия [1–6].

Более предпочтительным вариантом является совмещение процесса нанесения барьерных слоев (зон) и многослойного жаростойкого покрытия в одном технологическом цикле [7]. Многотигельные испарители современных электронно-лучевых установок позволяют испарять и осаждают различные комбинации органических и неорганических материалов в одном технологическом цикле, при этом обеспечивается возможность синтеза на поверхности подложки барьерного слоя заданного состава и структуры [8, 9]. В работе [9] показана возможность получения ДБС путем испарения органического соединения антрацена C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> (температура плавления 218 °С). Этот углеводород полностью разлагается при нагреве и испарении, осаждаясь на поверхность подложки в виде тонкого слоя углерода, который после осаждения жаростойкого слоя и последующей термической обработки взаимодействует с карбидообразующими элементами жаропрочного сплава, образуя диффузионный барьерный слой (зону) из карбидов типа Me<sub>x</sub>C<sub>y</sub>.

В настоящей работе исследовали структуру и свойства жаростойких покрытий NiAl и NiAl/ZrO<sub>2</sub>–8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ДБС на основе карбидов, полученные на поверхности жаропрочного сплава (подложки) путем испарения антрацена и хрома/антрацена в одном технологическом цикле нанесения покрытия способом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме (ЕВ-PVD).

**Объекты и техника эксперимента.** В качестве объекта исследований использовали образцы (подложки) жаропрочных никелевых сплавов в виде пластин размером 120×10×1,5 мм и шайб диаметром 12,7 и толщиной 4 мм (табл. 1).

Нанесение жаростойких покрытий на основе NiAl с различными вариантами ДБС на основе карбидов производили на электронно-лучевой установке типа УЭ-202 из многотигельного карусельного испарителя, в котором располагали испаряемые материалы и осуществляли их последовательное

испарение (табл. 2) [8]. Кассету с образцами, вращающуюся со скоростью 25 об/мин, располагали над тиглем карусельного испарителя. Образцы нагревали электронным лучом до заданной температуры, которую контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, установленной внутри образца-свидетеля, с погрешностью ±10 °С. При нанесении покрытий по одностадийному процессу в вариантах 2 и 3 испаряли прессованные таблетки антрацена массой 20 г. Время их испарения составило 6...7 мин, температура образцов в процессе испарения антрацена — 770...800 °С. Жаростойкое покрытие NiAl осаждали путем испарения предварительно сплавленной таблетки Ni–48 % Al (здесь и далее по тексту приведены мас. %) массой 120 г из водоохлаждаемой медной лунки, температура образцов в процессе испарения составляла 870...900 °С, время испарения — 18 мин. При нанесении покрытия по варианту 3 на предварительно нагретую подложку осаждали слой хрома путем испарения навески Cr марки ЭРХ-1 массой 6 г в течение 3...5 мин при температуре подложки 770...800 °С. На часть образцов поверх жаростойкого слоя NiAl наносили внешний керамический слой ZrO<sub>2</sub>–8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 130...140 мкм по традиционной технологии [9].

Нанесение покрытий на сплав CMSX-4 проводили по многостадийной технологии: ДБС осаждали на группу образцов в отдельном технологическом процессе, после чего к этой группе добавляли группу исходных образцов (без ДБС) и на них одновременно наносили покрытие NiAl. Таким образом, на всех образцах сплава CMSX-4 (с ДБС и без) покрытие NiAl наносили в одном эксперименте одинаковой толщины и состава.

Описание исследованных вариантов покрытий представлено в табл. 2.

Таблица 2. Варианты исследованных покрытий

Вариант	Подложка	Слой		
		диффузионный барьерный	жаростойкий	внешний керамический
1	ЭП99	–	NiAl	–
2	ЭП99	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	NiAl	–
3	ЭП99	Cr+C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	NiAl	–
4	CMSX-4	–	NiAl	ZrO <sub>2</sub> –8 % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	CMSX-4	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	NiAl	ZrO <sub>2</sub> –8 % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

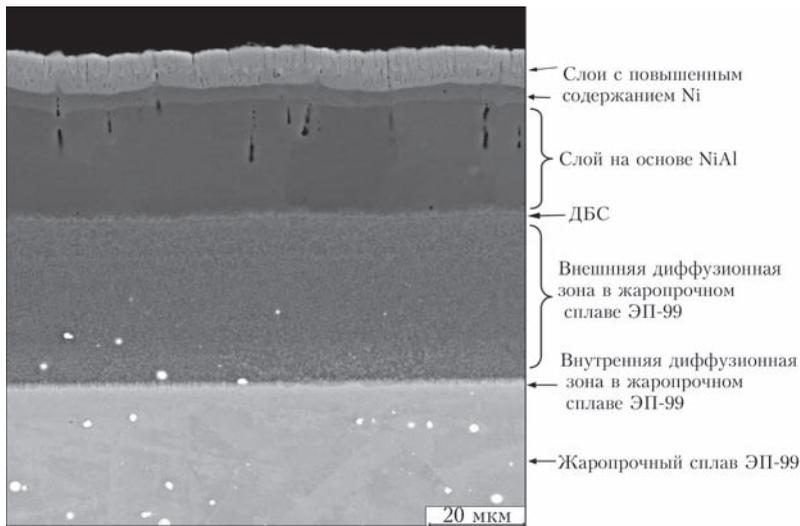


Рис. 1. Микроструктура покрытия NiAl на жаропрочном сплаве ЭП-99 после осаждения

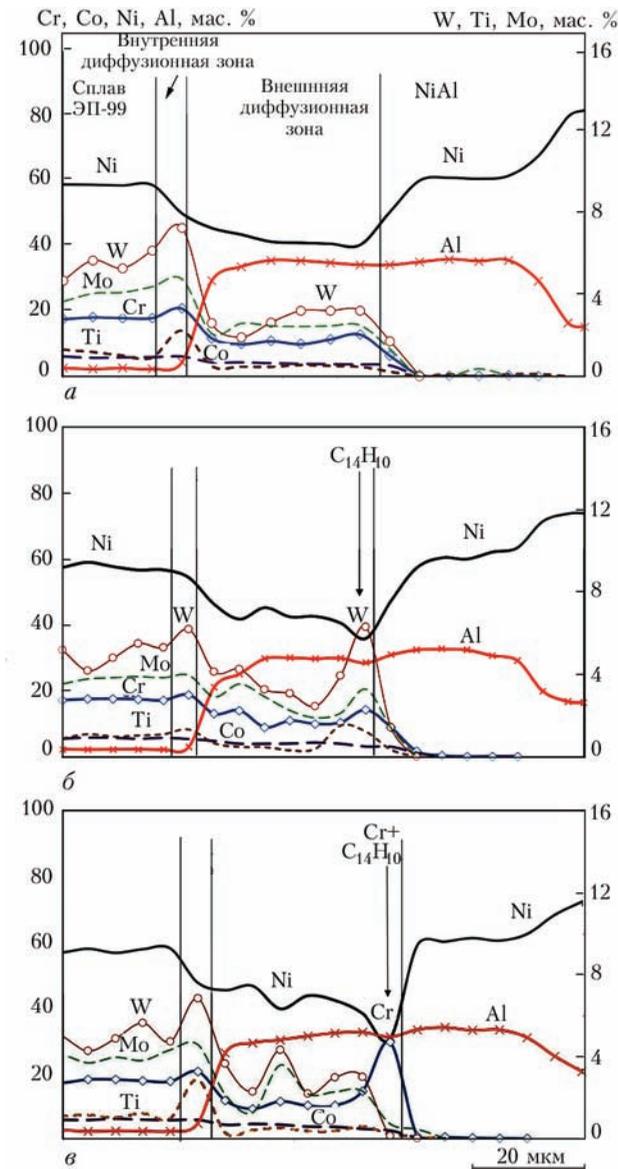


Рис. 2. Распределение основных химических элементов по толщине покрытия NiAl на сплаве ЭП-99 после осаждения: а — без ДБС; б — с ДБС из  $C_{14}H_{10}$ ; в — с ДБС из  $Cr + C_{14}H_{10}$

Порезку образцов для металлографических исследований осуществляли абразивным кругом толщиной 1 мм с водяным охлаждением, подготовку шлифов — по стандартной методике. Металлографические исследования проводили на образцах в состоянии после осаждения, а также после вакуумной термической обработки (ВТО) в вакуумной электропечи сопротивления типа СНВ-2.4.2/16 при температуре 1080 °С и давлении остаточных газов  $(1,33 \dots 2,66) \cdot 10^{-2}$  Па в течение 2, 10 и 300 ч.

Толщину и микротвердость отдельных слоев покрытия в поперечном сечении шлифа определяли с помощью оптического микроскопа Polyvar-Met и приставки Micro-Duomat 4000E с фиксированной скоростью нагружения и временем выдержки при нагрузке 20 г.

Структуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Tescan Vega 3 в режиме фазового контраста. Элементный состав определяли с помощью рентгеноспектрального микроанализатора Link Pentafet к РЭМ CamScan4D и программным обеспечением INCA Energy 200. Погрешность измерений составила  $\pm 0,3\%$  (кроме углерода, содержание которого определяли микроанализатором с завышением концентрации). Использовали данные по содержанию химических элементов, полученные как в локальных точках, так и на участках площадью 10  $\mu m^2$ .

Фазовый состав определяли с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭВ) на приборе Н-800 (Hitachi) при энергии ускоренных электронов 200 кэВ. Подготовка фольг осуществляли по стандартной методике, конечным этапом которой было ионное утонение.

Адгезию покрытий оценивали путем изгиба плоских образцов-пластин (в состоянии после осаждения покрытия и после вакуумного отжига при 1080 °С в течение 2 ч) на оправке радиусом 3 мм с углом загиба 90°. В результате адгезия покрытия — удовлетворительная, на наружном радиусе образца нет отслоений, сколов, вспучиваний. Наличие ряда или сетки микротрещин, параллельных линии изгиба — в пределах допустимого.

Исследования термциклической долговечности внешнего керамического слоя покрытий NiAl/ $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$  проводили путем печных циклических испытаний образцов-шайб (испытывали по 3 образца каждого варианта покрытия) на воздухе по режиму: нагрев в течение 7 мин до 1150 °С, выдержка при этой температуре — 45 мин, охлажде-

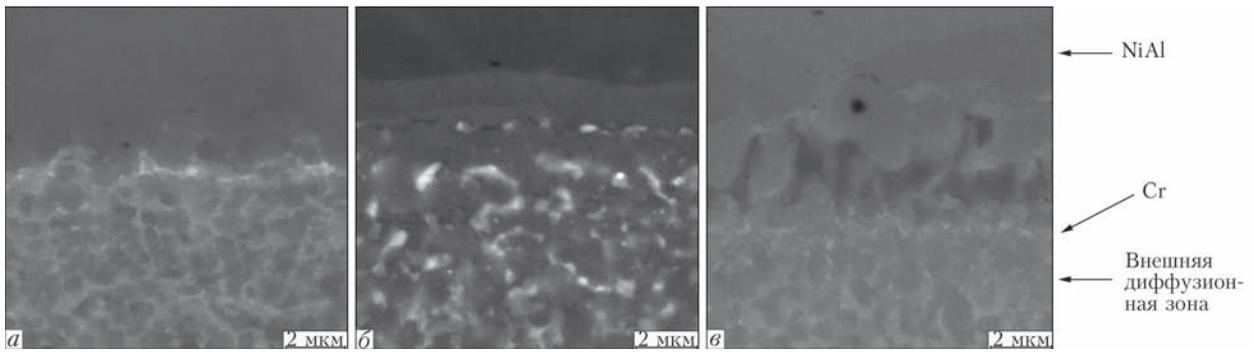


Рис. 3. Микроструктура ДБС различных вариантов покрытий на сплаве ЭП-99 на границе раздела слоя NiAl и внешней диффузионной зоны после осаждения: *a* — без ДБС; *б* — с ДБС из  $C_{14}H_{10}$ ; *в* — с ДБС из Cr +  $C_{14}H_{10}$

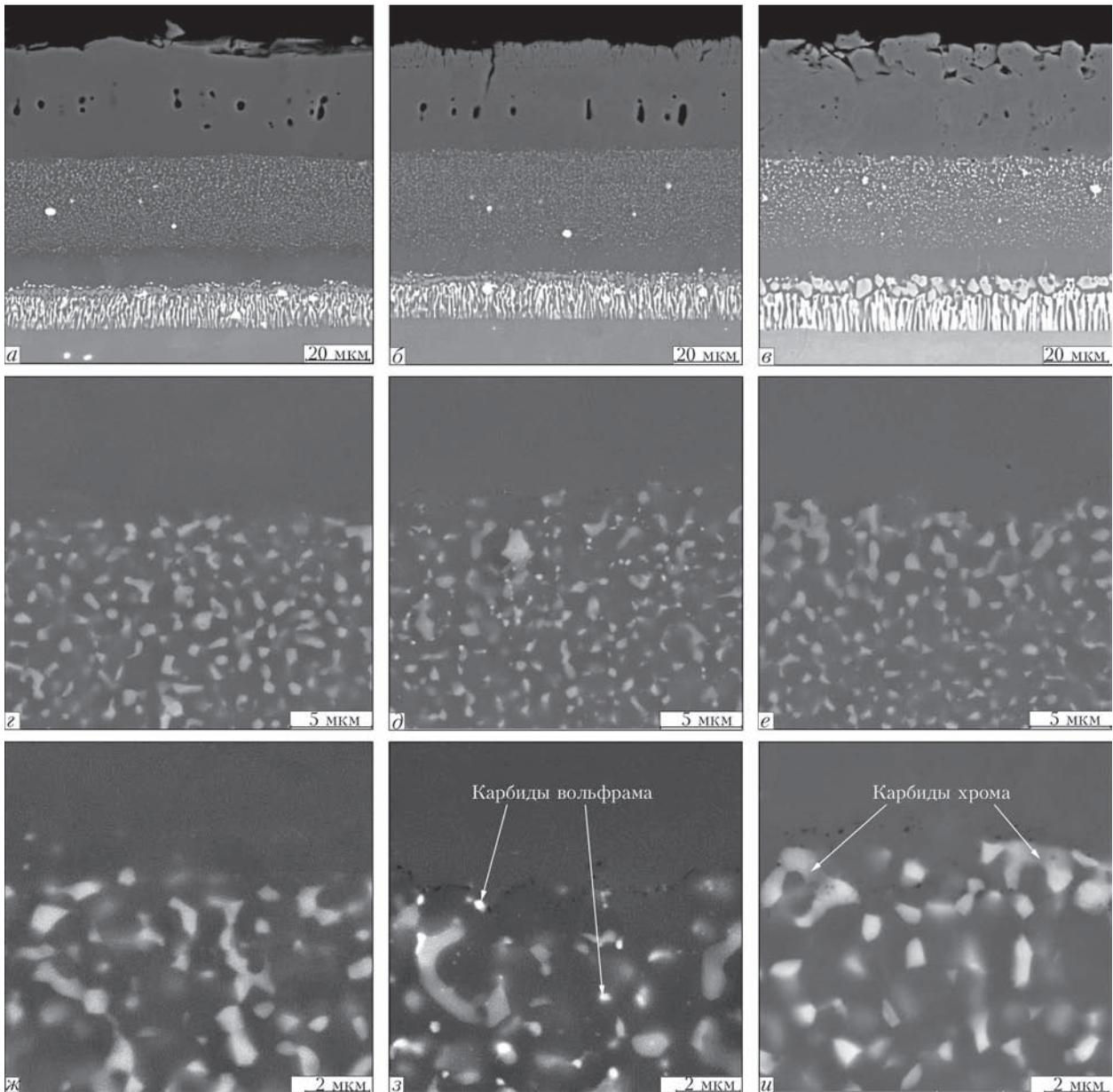


Рис. 4. Микроструктура различных вариантов покрытия NiAl на сплаве ЭП-99 (*a–в*) и ДБС на границе раздела слоя NiAl и внешней диффузионной зоны (*г–и*) после ВТО при 1080 °С в течение 2 ч: *a, г, ж* — без ДБС; *б, д, з* — с ДБС из  $C_{14}H_{10}$ ; *в, е, и* — с ДБС из Cr +  $C_{14}H_{10}$

ние до 50...60 °С в течение 8 мин. Испытания прекращали при отслоении внешнего керамического слоя с 30 % поверхности образца.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 и 2, *a* представлены соответственно микроструктура покрытия NiAl на сплаве ЭП-99 (вариант 1) и распределение

основных химических элементов по толщине покрытия в состоянии после осаждения. Следует отметить, что все варианты покрытия (включая варианты с ДБС) имели идентичную микроструктуру. Характерной особенностью является наличие нескольких четко различимых слоев (зон) в покрытии, появление которых обусловлено фракционированием парового потока при испарении таблетки NiAl за счет различия в упругости пара алюминия и никеля в вакууме. Это приводит к тому, что в начале испарения таблетки NiAl паровой поток обогащен алюминием, который конденсируется на поверхности нагретой подложки и диффузионно насыщает поверхность жаропрочного сплава ЭП99, формируя внутреннюю (с образованием в ней карбидов различного типа на основе W, Mo, Cr, Ti) и внешнюю (алюминид, содер-

жащий около 30 % Al) диффузионные зоны толщиной около 5 и 40 мкм соответственно. Поверх внешней диффузионной зоны расположен однородный по структуре и составу слой Ni–28...9 % Al толщиной около 26 мкм, выше которого располагаются два слоя общей толщиной 14 мкм, в которых содержание никеля градиентно увеличивается до 75...80 %. Повышение никеля в поверхностных слоях покрытия обусловлено тем, что в завершающей фазе нанесения покрытия в остатке испаряющейся таблетки NiAl содержание алюминия снижается, а никеля — увеличивается. Формирование двух четко различимых поверхностных слоев в покрытии вероятно связано с преобладанием в них Ni<sub>3</sub>Al и Ni.

Формирующаяся микроструктура покрытия во многом аналогична микроструктуре алюминидных покрытий, полученных диффузионным насыщением [10], содержащих фазу β-NiAl и многочисленные выделения различных карбидных и интерметаллидных фаз во внутренней и внешней диффузионных зонах.

На рис. 3 приведены микроструктура ДБС различных вариантов покрытий на границе раздела слоя NiAl и внешней диффузионной зоны в состоянии после осаждения. В результате испарения антрацена и осаждения слоя углерода перед началом испарения алюминид никеля формируется зона, содержащая цепочку вытянутых пор. В примыкающей к ДБС внешней диффузионной зоне наблюдается появление фаз с повышенным содержанием вольфрама до 28 % (рис. 3, б). При осаждении хрома и антрацена микроструктура этой зоны состоит из двух слоев, один из которых имеет повышенное содержание хрома (рис. 3, в). При этом структура внешнего диффузионного слоя и уровень содержания вольфрама в нем аналогичны структуре покрытия без ДБС.

Микрорентгеноспектральные исследования показали, что содержание углерода на границе раздела NiAl/внешняя диффузионная зона в вариантах покрытий, полученных с испарением антрацена, находилось на уровне 28...30 %, а в образце без ДБС — на уровне 1 % (фон). Содержание хрома, который выделялся в виде тонкого слоя толщиной 0,5 мкм, в ДБС Cr + C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> достигало 30 %.

В результате ВТО при 1080 °С в течение 2 ч микроструктура покрытия NiAl становится более однородной за счет диффузионных процессов, которые выравнивают распределение никеля (68 %) и алюминия (27 %) во внешнем слое покрытия толщиной около 40 мкм (рис. 4). Происходит также увеличение толщины внутренней и внешней диффузионных зон до 13 и 37 мкм соответственно. В варианте покрытия с ДБС из хрома и антрацена отмечено укрупнение карбидных фаз, выделяющихся во внутренней диффузионной зоне и увели-

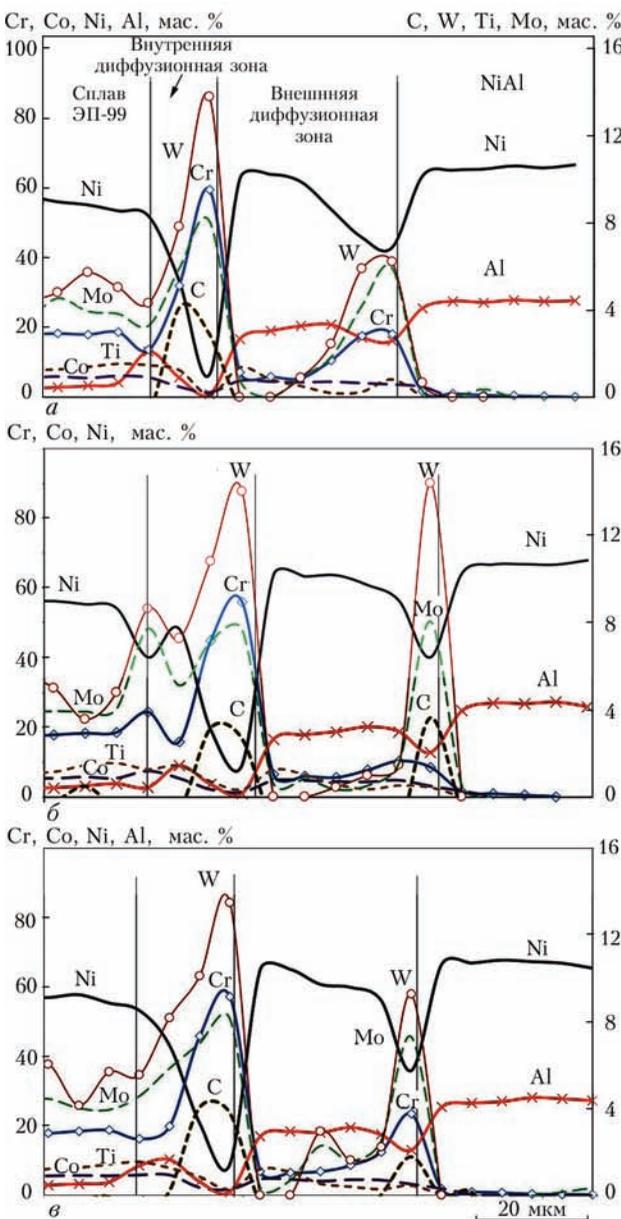


Рис. 5. Распределение основных химических элементов по толщине покрытия NiAl на сплаве ЭП-99 после после ВТО при 1080 °С в течение 2 ч : а — без ДБС; б — с ДБС из C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>; в — с ДБС из Cr + C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>

чение толщины этой зоны до 20 мкм. Изменения в распределении основных химических элементов по толщине исследованных покрытий на сплаве ЭП-99 после вакуумного отжига в течение 2 ч представлены на рис. 5.

Следует отметить, что в варианте покрытия с ДБС из антрацена во внешней диффузионной зоне происходит выделение мелких карбидных фаз на основе вольфрама размером 0,2...0,3 мкм (яркие светлые точки на рис. 4, з). В случае ДБС из хрома и антрацена эти выделения отсутствуют, наблюдается лишь увеличение количества и размера (до 2 мкм) карбидных фаз на основе хрома в зоне, примыкающей к ДБС (рис. 4, и).

Микроструктура покрытий на образцах после отжига в вакууме в течение 10 ч приведена на рис. 6.

Увеличение времени высокотемпературной выдержки до 10 ч во всех вариантах покрытий приводит: к увеличению толщины внутренней диффузионной зоны и укрупнению содержащихся карбидных и интерметаллидных фаз (рис. 6); снижению содержания алюминия в слое NiAl до 20 % за счет его диффузии в жаропрочный сплав (рис. 7). Более заметными становятся различия микроструктуры на границе раздела внешней диффузионной зоны и слоя NiAl (в зоне ДБС). В покрытии без ДБС наблюдаются равномерно распределенные выделения карбидов вольфрама и хрома сферической формы диаметром до 1,5 мкм (рис. 6, а). В покрытии с ДБС из антрацена формируются крупные карбиды вольфрама как вытянутые вдоль ДБС параллельно подложке цепочки пластинчатых карбидов длиной до 6 мкм, так и в виде

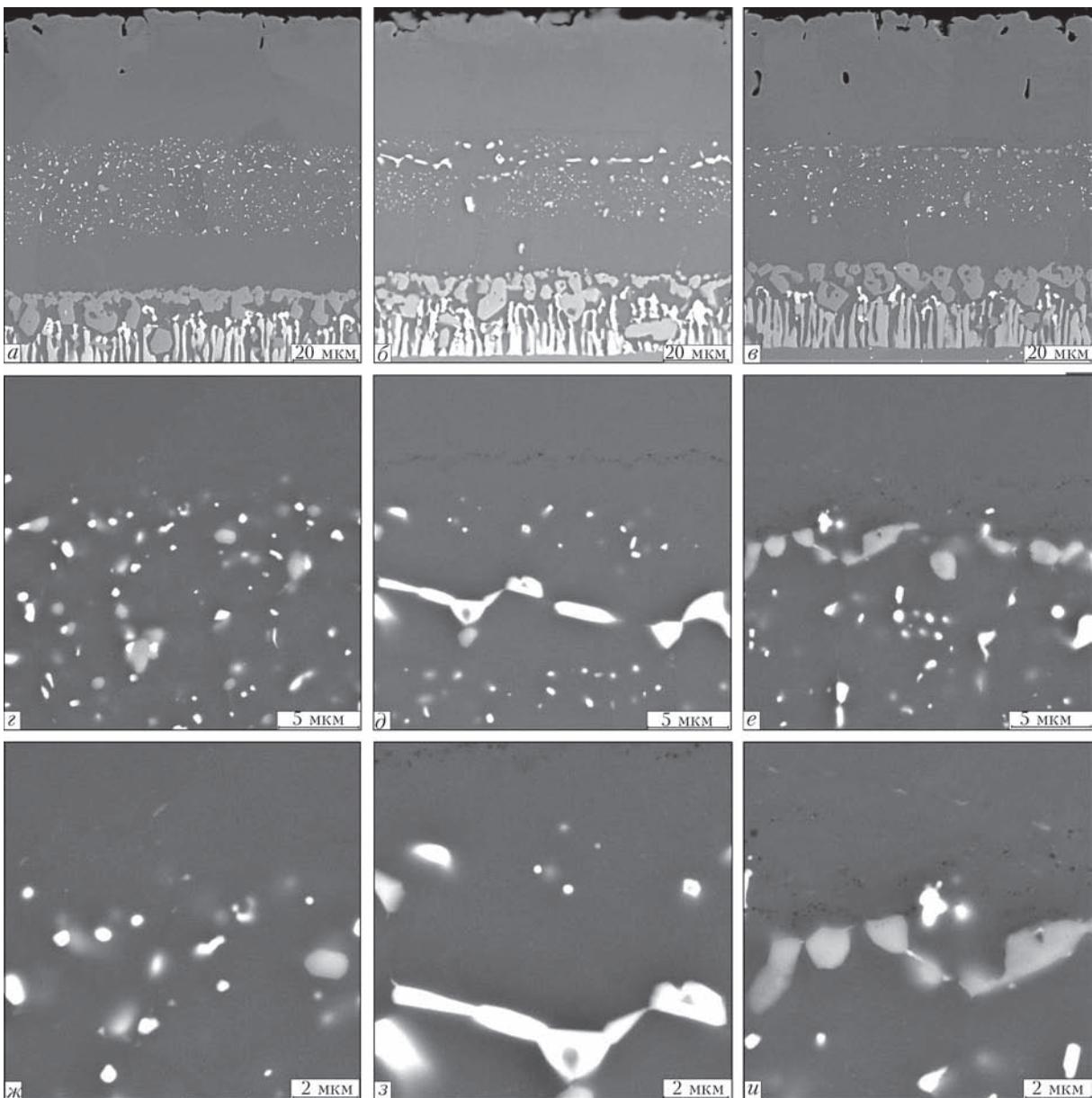


Рис. 6. Микроструктура различных вариантов покрытий NiAl на сплаве ЭП-99 (а–в) и ДБС на границе раздела слоя NiAl и внешней диффузионной зоны (г–и) после ВТО при 1080 °С в течение 10 ч: а, г, ж — без ДБС; б, д, з — с ДБС из C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>; в, е, и — с ДБС из Cr + C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>

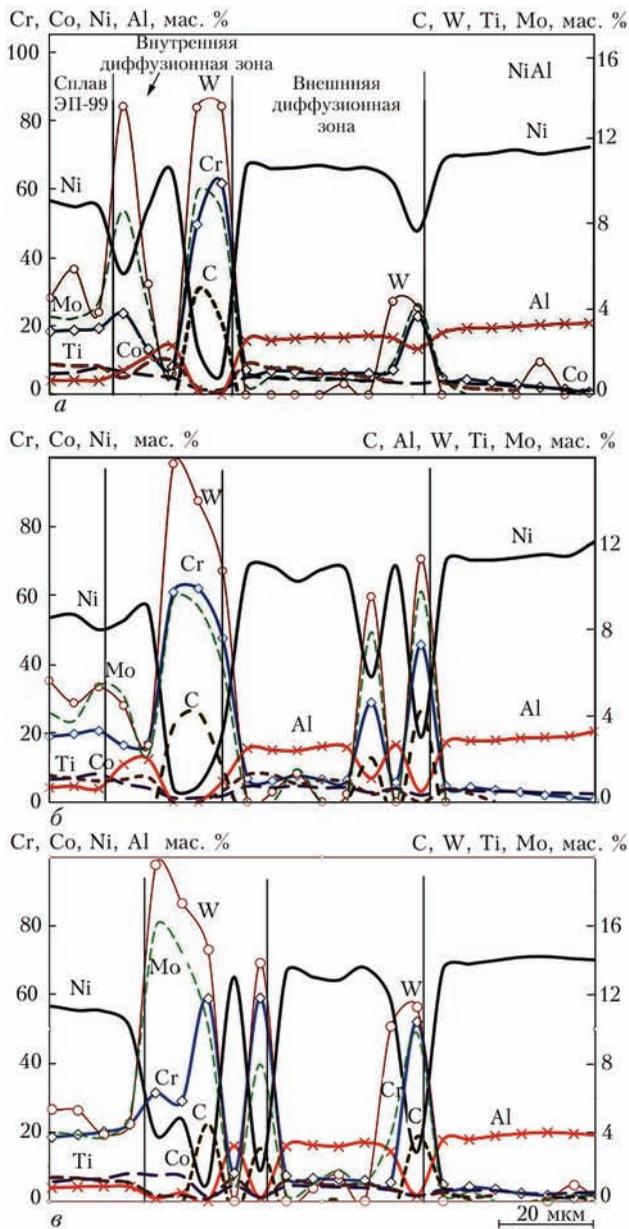


Рис. 7. Распределение основных химических элементов по толщине покрытия NiAl на сплаве ЭП-99 после ВТО при 1080 °С в течение 10 ч: а — без ДБС; б — с ДБС из C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>; в — с ДБС из Cr+C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>

сферических частиц под ДБС размером 2...5 мкм (рис. 6, б). В покрытии с ДБС из хрома и антра-

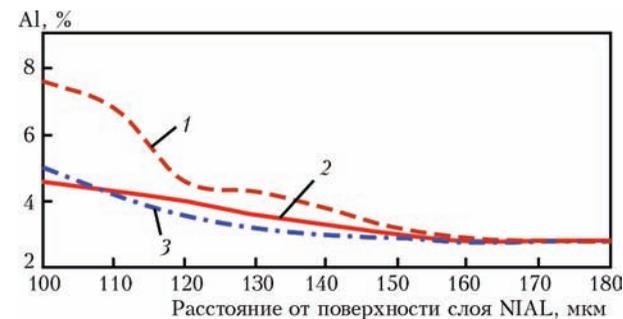


Рис. 8. Изменение содержания алюминия в жаропрочном сплаве ЭП-99 после вакуумного отжига при 1080 °С в течение 10 ч: 1 — без ДБС; 2 — с ДБС из C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>; 3 — с ДБС из Cr + C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>

цена образуется характерная цепь пластинок длиной до 2...4 мкм из карбидов Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, частицы карбида вольфрама сферической формы имеют размер не более 2...3 мкм и при этом их количество аналогично количеству этих карбидов в покрытии без ДБС.

Полученные результаты свидетельствуют, что в случае нанесения ДБС из слоя углерода (при испарении антрацена) на сплаве ЭП-99 в процессе высокотемпературной выдержки происходит образование и рост преимущественно крупных карбидов на основе вольфрама, которые имеют вытянутую пластинчатую форму в зоне ДБС и сферическую во внешней диффузионной зоне.

В случае осаждения ДБС из хрома и углерода происходит образование и рост, в основном, карбидов Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, которые имеют пластинчатую форму и располагаются вдоль ДБС. Формирование и рост карбидов вольфрама происходит также, как и в покрытии без ДБС.

В табл. 3 приведены результаты измерения микротвердости различных участков исследованных вариантов покрытия NiAl на сплаве ЭП-99, которые демонстрируют снижение микротвердости как слоя NiAl, так и диффузионных зон покрытия. Происходит это за счет снижения содержания алюминия в результате его диффузии из покрытия в жаропрочный сплав, а также за счет укрупнения карбидных и интерметаллидных фаз в диффузионных зонах.

На рис. 8 приведены результаты измерения содержания алюминия в сплаве ЭП-99 на различном расстоянии от поверхности слоя NiAl исследованных вариантов покрытий после их отжига при 1080 °С в течение 10 ч.

Полученные результаты показывают, что в случае покрытий с ДБС содержание алюминия на 0,5...1,0 % меньше, чем в покрытии без ДБС. Также установлено, что содержание алюминия в слое NiAl после 10 ч отжига в образцах с ДБС на 2 и 2,5 % выше в варианте 2 и 3 соответственно, чем в образце без ДБС. Полученные результаты сви-

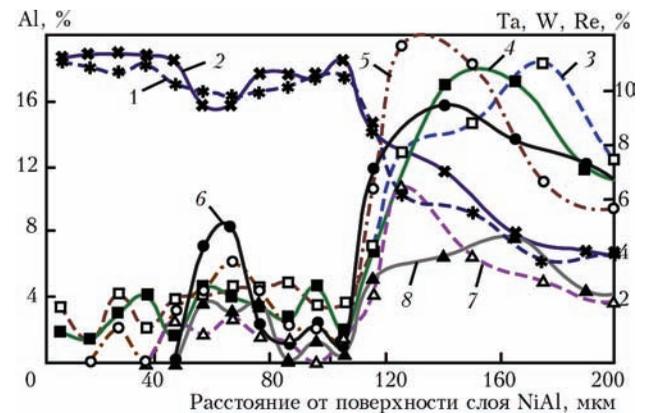


Рис. 9. Распределение основных химических элементов в покрытии NiAl на жаропрочном сплаве CMSX-4 после отжига на воздухе при 1080 °С в течение 300 ч на образце без ДБС: 1 (Al); 3 (Ta); 5 (W); 7 (Re) и с ДБС: 2 (Al); 4 (Ta); 6 (W); 8 (Re)

Т а б л и ц а 3. Микротвердость ( $H_{\mu}$ , ГПа) исследованных вариантов покрытия NiAl на сплаве ЭП-99

Вариант покрытия	ЭП-99	Диффузионная зона		Зона ДБС	Слой	
		внутренняя	внешняя		NiAl	поверхностный NiAl
Вариант 1:						
после осаждения	4,12	5,78	8,4	–	6,35	3,75
после ТО (1080 °С, 2 ч)	4,05	10,9	4,91	–	4,98	–
после ТО (1080 °С, 10 ч)	3,95	12,04	4,58	–	4,23	–
Вариант 2:						
после осаждения	3,91	6,47	7,6	7,24	5,82	3,24
после ТО (1080 °С, 2 ч)	3,92	10	4,85	4,80	4,52	–
после ТО (1080 °С, 10 ч)	4,24	11,14	4,59	4,94	4,45	–
Вариант 3:						
после осаждения	4,25	6,37	9,8	9,31	7,22	3,14
после ТО (1080 °С, 2 ч)	4,35	11,3	6,44	6,12	4,39	–
после ТО (1080 °С, 10 ч)	3,59	12,4	4,91	5,02	4,47	–

детельствуют о замедлении диффузии алюминия из слоя NiAl в подложку благодаря присутствию ДБС.

Для подтверждения достоверности полученных результатов были также исследованы варианты покрытий 4 и 5 на сплаве CMSX-4, на которых слой алюминид никеля нанесли в одном эксперименте после изотермической выдержки на воздухе при 1080 °С в течение 300 ч.

Результаты исследования распределения основных химических элементов по сечению образцов с ДБС и без ДБС представлены на рис. 9.

Установлено, что содержание алюминия в слое NiAl на образце с ДБС на 1,0...1,2 % выше, чем в образце без ДБС. Благодаря присутствию ДБС проникновение тугоплавких элементов из жаропрочного сплава в слой NiAl тормозилось. Содержание Ta и Re в слое NiAl на 1,7...2,0 % ниже, чем в образце без ДБС. Ванадий в слое NiAl отсутствовал, а в слое NiAl без ДБС его содержание достигало уровня 2,0 %. Результаты микроструктурных исследований показали, что в случае нанесения ДБС средний размер зерен алюминид никеля

во внешней диффузионной зоне снижается с 25...30 мкм (в образце без ДБС) до 8...10 мкм. При этом количество выделившихся карбидов на основе вольфрама размером 1...2 мкм увеличивается примерно в 2 раза (рис. 10).

По результатам исследования термоциклической долговечности покрытий NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на образцах жаропрочного сплава CMSX-4 установлено, что применение ДБС из антрацена обеспечивает повышение среднего уровня термоциклической долговечности на 25 % по сравнению с образцами без ДБС. Во всех образцах отслоение внешнего керамического слоя вместе со слоем оксида алюминия, так называемого TGO (thermally grown oxide), который растет в процессе окисления поверхности алюминид никеля, происходит по границе раздела NiAl/TGO при достижении слоя TGO толщины 7...8 мкм.

Наиболее вероятной причиной увеличения термоциклической долговечности покрытий с ДБС является, в первую очередь, замедление диффузии тугоплавких элементов к TGO и более высокий

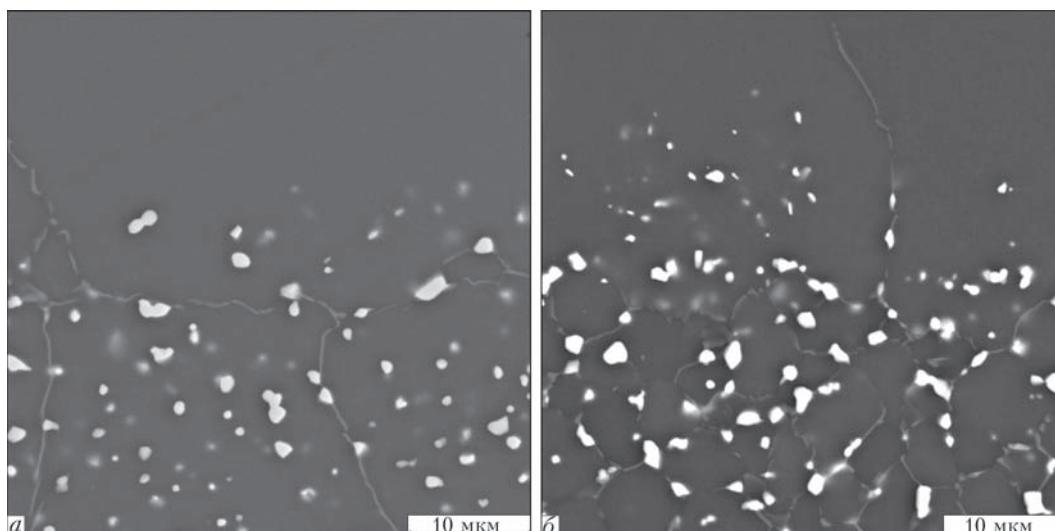


Рис. 10. Микроструктура границы раздела слоя NiAl и внешней диффузионной на жаропрочном сплаве CMSX-4 после отжига на воздухе при 1080 °С в течение 300 ч: а — без ДБС; б — с ДБС из C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>

уровень содержания алюминия в слое NiAl (снижение напряжений в покрытии за счет меньшей разницы в ТКЛР покрытия и жаропрочного сплава).

Проведенные адгезионные испытания исследованных покрытий на образцах из сплава ЭП-99 как в исходном состоянии, так и после вакуумной термообработки продемонстрировали высокий уровень адгезии для всех вариантов покрытий.

### Выводы

1. Подтверждена целесообразность и эффективность использования углеродсодержащих органических соединений типа антрацена для создания ДБС путем их электронно-лучевого испарения и осаждения на поверхность жаропрочных сплавов при нанесении высокотемпературных покрытий NiAl за один технологический цикл.

2. Установлено, что замедление взаимодиффузии основных химических элементов в системе жаропрочный сплав–покрытие NiAl происходит за счет формирования прослойки толщиной около 5 мкм с увеличенным количеством преимущественно карбидов вольфрама (в случае осаждения слоя углерода) и пластинчатоподобных карбидов хрома  $Cr_{23}C_6$  (в случае последовательного осаждения слоев хрома и углерода).

3. Установлено, что нанесение ДБС из углерода на образцы из жаропрочного сплава CMSX-4 позволяет: сохранить содержание алюминия в слое NiAl толщиной 40 мкм на уровне 18,6...19,0 % после 300 ч отжига на воздухе при 1080 °С, в то время как содержание алюминия в слое NiAl на образце без ДБС на 1,0...1,2 % ниже. При этом уровни содержания W, Ta, Re в слое NiAl в покрытии с диффузионным барьерным слоем снижаются на 1,5...2,0 %; замедлить скорость роста зерен алюминидов никеля во внешней диффузионной зоне в процессе высокотемпературной выдержки в 2,5...3 раза; повысить долговечность конденса-

ционных термобарьерных покрытий NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 25 %.

Нанесение ДБС не приводит к ухудшению адгезии покрытий.

1. *High-temperature diffusion barriers for protective coatings / J. A. Haynes, Y. Zhang, K. M. Cooley [et al.] // Surface and coatings technology. — 2004. — 188–189. — P. 153–157.*
2. *Improvement of the oxidation resistance of the single-crystal Ni-based TMS-82 + superalloy by Ni–Al coatings with/without diffusion barrier / Y. Wu, X. W. Li, G. M. Song [et al.] // Oxidation of metals. — 2010. — 74, № 5. — P. 287–303.*
3. *Разработка состава коррозионностойкого защитного покрытия и способа его нанесения на отливки из жаропрочных никелевых сплавов / В. В. Кононов, О. В. Гнатенко, С. В. Гайдук, В. В. Наумик // Вестник двигателестроения. — 2013. — № 1. — С. 133–138.*
4. *Ачимов А. А. Исследование жаростойкого диффузионного покрытия на лопатках газотурбинных двигателей из жаропрочного никелевого сплава / А. А. Ачимов, И. М. Толмачев, С. Ю. Удовиченко // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математические науки. Информатика. — 2014. — № 7. — С. 105–111.*
5. *Formation of a rhenium-base diffusion-barrier coating system on Ni-base single crystal superalloy and its stability at 1423 K / D. Simoyama, K. Zaini, T. Nishimoto [et al.] // Oxidation of metals. — 2007. — 68, № 5. — P. 313–329.*
6. *Development of a NiW in-situ diffusion barrier of a forth generation nickel-base superalloy / E. Cavaletti, S. Mercier, D. Boivin [et al.] // Material Science Forum. — 2008. — 595–598. — P. 23–32.*
7. *Movchan B. A. Graded thermal barrier coatings, deposited by EB-PVD / B. A. Movchan, K. Yu. Yakovchuk // Surface&Coatings Technology. — 2004. — 188–189. — P. 85–92.*
8. *Мовчан Б. А. Электронно-лучевые установки для испарения и осаждения неорганических материалов и покрытий / Б. А. Мовчан, К. Ю. Яковчук // Современная электрометаллургия. — 2004. — № 2. — С. 10–15.*
9. *Яковчук К. Ю. Одностадийная электронно-лучевая технология осаждения термобарьерных градиентных покрытий / К. Ю. Яковчук, Ю. Э. Рудой // Современная электрометаллургия. — 2003. — № 2. — С. 10–16.*
10. *Коломыцев П. Т. Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов / П. Т. Коломыцев. — М.: Металлургия, 1991. — 237 с.*

The effect of diffusion barrier layers, produced by electron beam deposition of anthracene and chromium, on chemical composition, microstructure, microhardness and adhesion of condensation coatings NiAl of 40 μm thickness, deposited on samples of high-temperature alloys EP-99 and CMSX-4 was investigated. It was noted that on the surface of high-temperature alloy during heat treatment at 1800 °C for 2 h a diffusion barrier layer of thickness of about 5 μm of carbides mainly on the base of tungsten at deposition of carbon layer and of carbides on the base of chromium at deposition of layer of chromium and carbon is formed. In the process of the next high-temperature holding during 10 h at 1080 °C the tungsten carbides of a spherical shape in the zone of diffusion barrier layer are enlarged up to 1.5 μm, and chromium carbides are precipitated in the form of chain of plates of up to 6 μm length. The positive effect of diffusion barrier layer on delay of diffusion of aluminium into high-temperature alloy and refractory elements (W, Ta, Re) of high-temperature alloy into coating is shown. It was found that the deposition of diffusion barrier layer does not deteriorate the adhesion of coatings NiAl both in as-deposited state, and also after heat treatment. It was noted that thermal cyclic life of the thermal barrier coating NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is increased by 25 % at using the diffusion barrier layer of carbon. Ref.10, Tables 3, Figures 10.

**Keywords:** diffusion barrier layer; electron beam evaporation, high-temperature heat resistant coatings NiAl; high-temperature alloys EP-99 and CMSX-4; diffusion zone; carbide interlayers

Поступила 26.07.2016