

УДК 620.197:621.762

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ВЕРХНИМ СЛОЕМ ОКСИДА ГАФНИЯ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОМЕТРИИ ЯДЕРНОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ

© 2019 г. С. В. Савушкина<sup>1,2,\*</sup>, М. Н. Полянский<sup>1</sup>, Н. В. Ткаченко<sup>3</sup>,  
А. М. Борисов<sup>2</sup>, А. И. Каменских<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Исследовательский центр имени М.В. Келдыша,  
125438 Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский авиационный институт  
(национальный исследовательский университет),  
109383 Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, 119991 Москва, Россия

\*E-mail: sveta\_049@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.2018 г.

После доработки 25.07.2018 г.

Принята к публикации 25.07.2018 г.

Плазменным напылением порошков NiCoCrAlY, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7%), HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(9%) и их смесей в вакууме получены градиентные покрытия толщиной до 160 мкм. Покрытия исследовали методами растровой электронной микроскопии и спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов. По данным спектрометрии толщина градиентных покрытий (так называемая “массовая” толщина) значительно уступает геометрической, что говорит о достаточно высокой пористости покрытий (20–30%) и объясняется наличием наноструктурных областей в них. Разница между геометрическими и массовыми толщинами слоев менее значительна в случае более толстого покрытия вследствие спекания частиц в процессе напыления последующих верхних слоев. Массовые толщины слоев NiCoCrAlY + ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7%) и ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7%) + HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(9%) больше толщин основных слоев вследствие формирования дополнительных переходных зон смешанного состава на границах слоев. Слой NiCoCrAlY + ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7%) толще слоя ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7%) + HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(9%), что связано с более высокой пористостью керамического слоя.

**Ключевые слова:** оксид гафния, оксид циркония, градиентное покрытие, плазменное напыление, спектрометрия ядерного обратного рассеяния.

**DOI:** 10.1134/S0207352819060118

### ВВЕДЕНИЕ

Для защиты от перегрева наиболее теплонапряженных узлов деталей авиакосмического и машиностроительного назначения часто наносят на них теплозащитные покрытия. Чаще всего такие покрытия состоят из нижнего плотного связующего слоя и верхнего пористого термобарьерного слоя [1–4]. Наличие связующего слоя нужно для компенсации внутренних напряжений, возникающих при разнице между коэффициентами теплового расширения (КТР) материала защищаемого изделия и материала покрытия, и для защиты от высокотемпературного окисления. Связующим слоем в структурах многих теплозащитных покрытий является металл с промежуточным значением КТР. Обычно используют жаростойкий сплав системы MeCrAlY [5, 6]. В качестве основ-

ного материала покрытия чаще всего применяют ZrO<sub>2</sub>, стабилизированный 6–8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1–4].

Важнейшими характеристиками теплозащитного покрытия для его эффективной работы являются низкая теплопроводность, высокий КТР, высокая температура плавления, хорошая фазовая стабильность, низкая скорость спекания. Кроме широко используемых диоксид циркониевых покрытий в настоящее время проводится разработка покрытий HfO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HfO<sub>2</sub> со структурой пироклора (например, La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), композитных покрытий металл–стекло и других [7–15].

Благодаря более высоким температурам плавления и фазовых переходов и более низкой теплопроводности оксид гафния становится перспективным для использования в теплозащитных

покрытиях. Переход ионной проводимости в электронную в оксиде гафния реализуется при более низком парциальном давлении кислорода по сравнению с оксидом циркония, поэтому он характеризуется более низкими скоростями спекания. В [10] показано, что термическая стойкость покрытия  $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(7.5\%)$  повышается более чем на  $100^\circ\text{C}$  по сравнению с  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(8\%)$ . Добавление  $\text{HfO}_2$  индуцирует рост температур фазовых превращений диоксида циркония [12].

Недостатком оксида гафния по сравнению с диоксидом циркония является меньший КТР. Решением проблемы применения оксида гафния в теплозащитном покрытии может быть создание градиентной структуры покрытия. В настоящей работе плазменным напылением в вакууме получали градиентные покрытия  $\text{NiCoCrAlY--(ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(7\%) + \text{NiCoCrAlY)--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(7\%)\text{--(ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(7\%) + \text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(9\%))\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(9\%)$  различной толщины. Структуру и состав покрытий исследовали методами растровой электронной микроскопии и спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Градиентные покрытия получали на образцах БрХ1 диаметром 30 мм и толщиной 2 мм на установке ВС-2 ГНЦ ФГУП “Центр Келдыша” [16]. Для формирования покрытия между металлическим связующим слоем  $\text{NiCoCrAlY}$  и верхним слоем  $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(9\%)$  наносили промежуточный слой  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(7\%)$ , а также слои смешанного состава  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(7\%) + \text{NiCoCrAlY}$  и  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(7\%) + \text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(9\%)$  на границах основных слоев. Размер частиц порошка составлял 5–30 мкм. Напыление проводили при давлении в камере 100 Па с помощью плазмотрона постоянного тока мощностью до 20 кВт, сопло которого создает веер волн разрежения Прандтля–Майера [17, 18]. Создаваемые условия способствуют конденсации наночастиц в результате охлаждения паровой фазы напыляемого материала в окрестностях сечений разворота сопла на  $6^\circ$  и  $27^\circ$  и формированию наноструктурного покрытия. Критическое сечение сопла 5 мм. Расстояние от критического сечения до первого сечения разворота 40 мм, диаметр выходного сечения плазмотрона 31 мм. Расход плазмообразующего газа (азота) составлял 0.85 г/с, расход порошка – 0.23 г/с. Ток дуги 120 А, напряжение 60 В. Градиентные покрытия напыляли в едином цикле при постепенном изменении состава напыляемого порошка в дозаторе в ходе возвратно-поступательного перемещения плазмотрона вдоль вращающегося держателя с образцами. Число проходов плазмотрона вдоль поверхности образцов составляло 25, 50 и 75. Для исследования пограничных областей

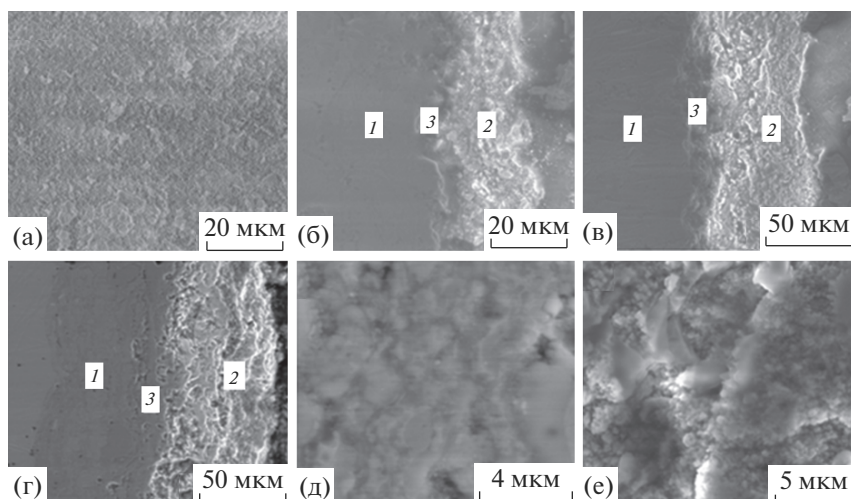
слоев получали трехслойное покрытие  $\text{NiCoCrAlY} + \text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(7\%) + \text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(9\%)$ . Дистанция напыления составляла 40 мм, что соответствует центральной части первого висячего скачка уплотнения (первой “бочки”), возникающего при истечении свободно расширяющейся плазменной струи в камеру с пониженным давлением [19].

Морфологию поверхности и структуры поперечного шлифа покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 600. Для оценки элементного состава по глубине покрытия использовали метод спектрометрии ядерного обратного рассеяния (ЯОР) [20]. Спектры ЯОР получали с помощью 120-сантиметрового циклотрона НИИЯФ МГУ при энергии протонов 7.55 МэВ, диаметре пучка 3 мм и угле рассеяния  $160^\circ$ . ЯОР позволяет проводить профилирование элементного состава по глубине (до 100 мкм). Для определения однородности толщин слоев покрытия измерения проводили в нескольких областях. Спектры анализировали путем моделирования ЯОР с помощью программы NBS.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Верхний слой покрытия  $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(9\%)$  в основном состоит из фрагментов частиц размером до 10 мкм (рис. 1а). Толщины покрытий, измеренные с помощью РЭМ на поперечных шлифах, составляют 60, 110 и 160 мкм (рис. 1б, в, г). В покрытиях можно выделить две основные области, соответствующие связующему плотному металлическому слою (1) и более пористому керамическому слою (2). На границах “керамический слой–связующий слой” заметна область переходного металлокерамического слоя  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(7\%) + \text{NiCoCrAlY}$  (3). Его составляют деформированные частицы в виде чешуек толщиной до 3 мкм, округлые частицы и мелкодисперсная фракция, предположительно, диоксида циркония (рис. 1д). Толщина металлокерамического слоя достигает 25 мкм в случае покрытия с общей толщиной 160 мкм. Керамический слой представляет собой целостную структуру без видимого разделения на слои  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(7\%)$ ,  $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(9\%)$  и  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(7\%) + \text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(9\%)$ . На рис. 1е представлено увеличенное изображение керамического слоя в области  $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(9\%)$ . В нем видны фрагменты плоских деформированных частиц микронного размера, между которыми расположены области из частиц размером менее 0.4 мкм.

Спектры ЯОР получали в результате детектирования протонов, потерявших энергию за счет кинематического взаимодействия с ядрами (упругое рассеяние), и ионизационных потерь при прохождении через материал [20]. На рис. 2 приведен спектр ЯОР трехслойного покрытия



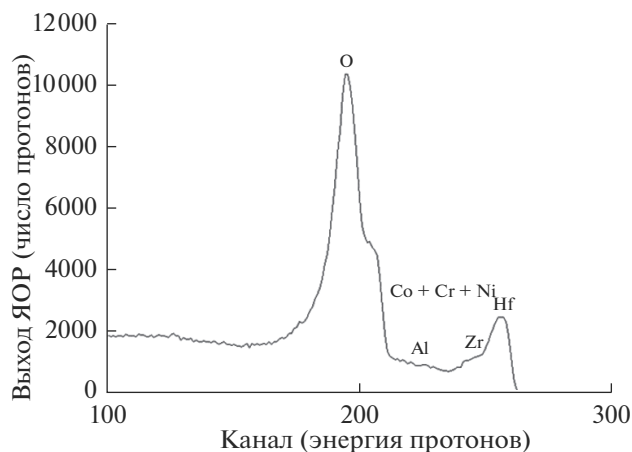
**Рис. 1.** РЭМ-изображения, полученные в режиме детектирования вторичных электронов: поверхности градиентного покрытия толщиной 60 мкм (а); поперечной структуры покрытий толщиной 60 (б), 110 (в) и 160 мкм (г); структуры покрытия в области переходного слоя  $ZrO_2-Y_2O_3(7\%) + NiCoCrAlY$  (д) и верхнего слоя  $HfO_2-Y_2O_3(9\%)$  (е): 1 – металлический слой; 2 – керамический слой; 3 – переходный металлокерамический слой.

$ZrO_2-Y_2O_3(7\%) + NiCoCrAlY + HfO_2-Y_2O_3(9\%)$  толщиной  $\sim 30$  мкм. Ось  $x$  соответствует номерам каналов, пропорциональным энергии рассеянных протонов, ось  $y$  – числу рассеявшихся протонов на канал. Цена деления канала 28 кэВ. Спектр представляет собой суперпозицию спектров элементов, входящих в состав покрытия (Hf, Zr, Y, O, Ni, Co, Cr, Al) и основы из БрХ1. Азота, плазмообразующего и транспортирующего газа, в покрытиях не обнаружено. Рассеянию протонов на ядрах атомов в поверхностном слое покрытия отвечают правые края пиков спектра, соответствующие наибольшим значениям энергии протонов, упруго рассеянных на атомах Hf ( $\sim 264$  канал,  $\sim 7.15$  кэВ) и O ( $\sim 212$  канал). Рассеянию на цирконий-содержащем слое соответствует  $\sim 252$  канал. Из-за малой разницы в массах ядер пики Zr и Y в спектре ЯОР не разделялись. Рассеянию на границе внутреннего слоя покрытия соответствуют каналы  $\sim 240$  (Ni + Co + Cr) и  $\sim 230$  (Al). Левые части пиков спектра отвечают рассеянию протонов на ядрах атомов в глубине покрытия. Ширина пиков определяется толщиной слоя, в котором находятся атомы данного элемента. Таким образом, левая часть пика O определяет толщину слоя, включающего оксиды.

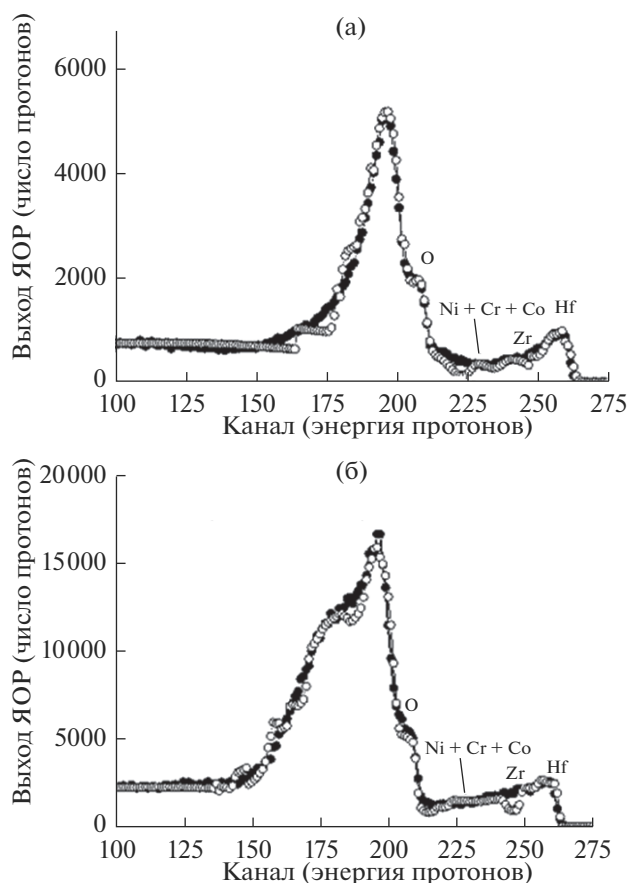
Следует учитывать, что при анализе методом ЯОР происходит усреднение результатов послойного анализа по сечению пучка протонов диаметром около 3 мм, а толщина слоев определяется без учета пористости (так называемая “массовая” толщина). Пологий переход между пиками Zr и Hf в спектре показывает переходную зону смешанного состава между слоями оксидов циркония и гафния, толщина которой  $\sim 2$  мкм (рис. 2).

Толщина переходной зоны характеризует средний размер микрочастиц в покрытии и зависит от типа, размера, скорости частиц порошка и шероховатости напыляемой поверхности. Например, в [14, 21] при напылении керамического и металлического порошков плазменным напылением в вакууме в покрытиях найдены переходные слои толщиной  $\sim 5$  мкм. Таким образом, область перехода от пика гафния к цирконию и левая часть пика кислорода в спектрах ЯОР характеризуют переходные слои покрытия и наличие градиентной структуры.

На рис. 3 приведены экспериментальные и модельные спектры ЯОР градиентных покрытий. Переходы от пиков Hf к Zr становятся более пологими, в особенности в случае более толстого



**Рис. 2.** Спектр ЯОР трехслойного покрытия  $NiCoCrAlY + ZrO_2-Y_2O_3(7\%) + HfO_2-Y_2O_3(9\%)$ .



**Рис. 3.** Экспериментальный (точки) и расчетный (открытые символы) спектры ЯОР градиентных покрытий с геометрическими толщинами 60 (а) и 110 мкм (б).

покрытия, что подтверждает плавное изменение состава, т.е. градиентную структуру. Также более пологой становится левая часть пика кислорода, которая характеризует переходный металл-керамический слой  $\text{NiCoCrAlY} + \text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(7\%)$ . Результаты моделирования состава по глубине покрытий с геометрической толщиной 60 мкм (покрытие 1) и 110 мкм (покрытие 2) представлены в табл. 1. При моделировании спектров ЯОР

**Таблица 1.** Результаты моделирования состава градиентных покрытий с геометрической толщиной 60 (покрытие 1) и 110 мкм (покрытие 2)

Слой	Состав	Толщина слоев, мкм	
		покрытие 1	покрытие 2
1	$\text{HfO}_2$	5	10
2	$\text{HfO}_2 + \text{ZrO}_2$	8	20
3	$\text{ZrO}_2$	4	10
4	$\text{ZrO}_2 + \text{NiCoCrY}$	11	Более 15
5	$\text{NiCoCrY}$	10	—

градиентное покрытие 1 было условно разделено на пять слоев различного состава. Массовые толщины слоев  $\text{NiCoCrAlY} + \text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(7\%)$  и  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(7\%) + \text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(9\%)$  превышают толщины основных слоев. Это может быть связано с наличием дополнительных переходных зон смешанного состава на границах исследуемых слоев, характеризующих средний размер микро-частиц в покрытии толщиной  $\sim 2$  мкм (оценка для трехслойного покрытия). Слой  $\text{NiCoCrAlY} + \text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(7\%)$  толще слоя  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(7\%) + \text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(9\%)$ , что можно объяснить более высокой пористостью керамического слоя и наличием более толстой переходной зоны на границе с  $\text{NiCoCrAlY}$ .

Для покрытия 2 переход между пиками гафния и циркония в спектрах ЯОР практически сглаживается (рис. 3б), что говорит о большой толщине как переходных, так и основных слоев покрытия. Из-за толстого оксидного слоя на поверхности в случае покрытия толщиной 110 мкм сигнал от  $\text{NiCoCrAlY}$  подавлялся, а глубина анализа не достигла границы покрытие–основа, в связи с чем моделирование проводили по четырем слоям различного состава (табл. 1). Толщина переходного слоя  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(7\%) + \text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(9\%)$  увеличивается до 20 мкм, а  $\text{NiCoCrAlY} + \text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(7\%)$  составляет более 15 мкм.

Таким образом, массовые толщины градиентных покрытий значительно уступают геометрическим. Геометрическая толщина керамического слоя покрытия 1 составляет  $\sim 25$  мкм, а массовая  $\sim 17$  мкм. В случае покрытия 2 геометрическая толщина  $\sim 50$  мкм, а массовая  $\sim 40$  мкм. Значительные расхождения между массовой и геометрической толщинами позволяют предположить достаточно высокую пористость покрытий 20–30%. Высокую пористость можно объяснить наличием наноструктурных областей в покрытиях, для которой характерно высокое содержание мелких пор и пустот на границах кристаллитов. Разница между геометрическими и массовыми толщинами менее значительна в случае более толстого покрытия. Это следствие эффектов спекания частиц покрытия в процессе напыления последующих верхних слоев, что уменьшает долю пустот в них.

Исследование покрытий в нескольких областях (центральная часть и 5 мм от центра) показало, что в случае покрытия 1 переходный слой между оксидами циркония и гафния неоднородный. Максимальное расхождение по толщине 2 мкм. Сканирование покрытия 2 показало неоднородность переходного слоя между оксидом циркония и металлическим слоем. Максимальное расхождение по толщине 4 мкм.

Можно предположить, что при напылении слоя  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(7\%) + \text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(9\%)$  сформировались совместно легированные области систе-

мы  $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ , поскольку эти оксиды схожи структурной модификацией, химическими и физическими свойствами и могут образовывать твердый раствор. При плавлении и диспергировании смеси порошков оксидов циркония и гафния могло происходить формирование как паровой фазы, так и частиц смешанного состава. Это могло привести к формированию в покрытии областей, в которых произошла частичная замена иона  $Zr^{4+}$  ионом  $Hf^{4+}$ , приблизительно того же размера, но почти вдвое тяжелее. В [22] показано, что система  $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$  не уступает по механическим свойствам стабилизированному диоксиду циркония, а при температуре более  $1200^\circ C$  при высоком содержании оксида гафния ( $x \geq 50$ ) может происходить превращение  $t'-t+c+m$ . Фаза  $t'$  характеризуется особыми дефектными микроструктурными признаками, такими как двойниковые зерна и антифазные границы. Эти микроструктурные элементы, отсутствующие в стандартном покрытии на основе оксида циркония, могут действовать как места девиации трещин и, таким образом, улучшать прочность покрытия. Совместное легирование приводит к кластеризации дефектов в покрытии, что может повысить его устойчивость к спеканию.

## ВЫВОДЫ

Методом плазменного напыления порошков  $NiCoCrAlY$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3(7\%)$  и  $HfO_2-Y_2O_3(9\%)$  в вакууме получены теплозащитные градиентные покрытия толщиной до 160 мкм с верхним слоем оксида гафния. Профилирование элементного состава по толщине покрытий методом ЯОР показало, что массовые толщины слоев  $NiCoCrAlY + ZrO_2-Y_2O_3(7\%)$  и  $ZrO_2-Y_2O_3(7\%) + HfO_2-Y_2O_3(9\%)$  больше толщин основных слоев, что может быть связано с наличием переходных зон смешанного состава на границах, характеризующих средний размер микрочастиц в покрытии (~2 мкм). Массовая толщина слоя  $NiCoCrAlY + ZrO_2-Y_2O_3(7\%)$  в покрытиях больше толщины слоя  $ZrO_2-Y_2O_3(7\%) + HfO_2-Y_2O_3(9\%)$ , что можно объяснить более высокой пористостью керамического слоя.

Сравнение с данными РЭМ и ЯОР показало, что массовые толщины градиентных покрытий значительно уступают геометрическим, что позволяет предположить достаточно высокую пористость покрытий – 20–30%. Высокая пористость объясняется наличием наноструктурных областей в покрытиях, для которых характерно высокое содержание мелких пор и пустот на границах кристаллитов. Разница между геометрическими и массовыми толщинами меньше в случае более толстого покрытия, что может быть связано со спеканием частиц в процессе напыления после-

дующих верхних слоев, в результате которого уменьшается доля пустот в них.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-10309).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T. et al.* // Surf. Coat. Tech. 2010. V. 205. № 4. P. 938. doi 10.1016/j.surfcoat.2010.08.151
2. *Meier S.M., Gupta D.K.* // J. Eng. Gas Turbines Power. 1994. V. 116. P. 250. doi 10.1115/1.2906801
3. *Goswami B., Ray A.K., Sahay S.K.* // High Temperature Mater. Processes. 2011. V. 23. Iss. 2. P. 73. doi 10.1515/HTMP.2004.23.2.73
4. *Балдаев Л.Х., Захаров Б.М., Иванов В.М. и др.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 3. С. 32.
5. *Каблов Е.Н., Мубояджян С.А.* // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 60.
6. *Zhao H., Yu F., Bennett T.D., Wadley H.N.G.* // Acta Materialia. 2006. V. 54. P. 5195. doi 10.1016/j.actamat.2006.06.028
7. *Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 1. doi 10.1016/S0955-2219(03)00129-8
8. *Singh J., Wolfe D.E., Miller R.A. et al.* // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 1975. doi 10.1023/B:JMSS.0000017759.50800.d7
9. *Zhu D., Robert A.M.* // Int. J. Appl. Ceram. Tech. 2004. V. 1. № 1. P. 86. doi 10.1111/j.1744-7402.2004.tb00158.x
10. *Matsumoto K., Itoh Y., Kameda T.* // Sci. Tech. Adv. Mater. 2003. V. 4. P. 153. doi 10.1016/S1468-6996(03)00009-3
11. *Stöver D., Pracht G., Lehmann H. et al.* // J. Thermal Spray Tech. 2004. V. 13. № 1. P. 76. doi 10.1361/10599630418176
12. *Ibgazne H., Alpirine S., Diot C.* // J. Mater. Sci. 1995. V. 3. P. 938. doi 10.1007/BF01178428
13. Патент № 2499078 (РФ) Способ получения эрозийноустойчивых теплозащитных покрытий / ОАО "Композит". Сайгин В.В., Сафронов А.В., Тишина Г.Н., Полежаева Е.М. // 2013. № 32.
14. *Борисов А.М., Полянский М.Н., Савушкина С.В. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 7. С. 1. doi 10.7868/S020735281707006X (Borisov A.M., Polyansky M.N., Savushkina S.V. et al. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 4. P. 721. doi 10.1134/S1027451017040061).
15. *Zhu D., Robert A.* // Surf. Coat. Tech. 1998. V. 108–109. P. 114. doi 10.1016/S0257-8972(98)00669-0
16. Патент № 2586932 (РФ). Способ нанесения покрытия плазменным напылением в динамическом вакууме / ГНЦ ФГУП "Центр Келдыша". Игнатьев С.С., Полянский М.Н., Савушкина С.В., Даныкова Т.Е. // 2016. № 16.
17. *Schetz J.A., Fuhs A.E.* Fundamentals of Fluid Mechanics. 3<sup>rd</sup> Ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 1999. 935 p.

18. Полянский М.Н., Савушкина С.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 2. С. 53. doi 10.7868/S0207352814020164 (Polyanskii M.N., Savushkina S.V. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2014. V. 8. P. 144. doi 10.1134/S1027451014010364).
19. Авдеевский В.С., Ашратов Э.А., Иванов А.В., Пуримов У.Г. Сверхзвуковые неизобарические струи газа. М.: Машиностроение, 1985. 248 с.
20. Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г. и др. // Ядерная физика. 2009. Т. 72. С. 1721. (Bespalova O.V., Borisov A.M., Vostrikov V.G. et al. // Phys. Atomic Nuclei. 2009. V. 72. № 10. P. 1664. doi 10.1134/S106377880910007X).
21. Борисов А.М., Востриков В.Г., Романовский Е.А. и др. // Изв. Томского политех. ун-та. 2014. Т. 324. № 2. С. 131.
22. Winter M.R., Clarke D.R. // Acta Materialia. 2006. V. 54. P. 5051. doi 0.1016/j.actamat.2006.06.038

## Investigation of Plasma Gradient Coatings with Hafnium Oxide Top Layer by Nuclear Backscattering Spectrometry

S. V. Savushkina, M. N. Polyansky, N. V. Tkachenko, A. M. Borisov, A. I. Kamenskih

Gradient coatings with thickness up to 160  $\mu\text{m}$  have been obtained by plasma spraying of NiCoCrAlY,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(7\%)$ , and  $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(9\%)$  powders and their mixtures in vacuum. The coatings have been studied by scanning electron microscopy and nuclear backscattering spectrometry of protons. According to spectrometry data, the thickness of the gradient coatings (so-called "mass" thickness) is significantly less than the geometric one. It indicates a rather high porosity of the coatings (20–30%) and is explained by the presence of nanostructured areas in them. The difference between the geometric and mass layer thicknesses is less significant in the case of a thicker coating due to sintering of the particles during the spraying of subsequent upper layers. The mass thicknesses of the NiCoCrAlY +  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(7\%)$  and  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(7\%) + \text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(9\%)$  layers are greater than the thicknesses of the main layers due to the formation of additional transition zones of mixed composition at the interfaces. The NiCoCrAlY +  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(7\%)$  layer is thicker than the  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(7\%) + \text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(9\%)$  layer due to higher porosity of ceramic layer.

**Keywords:** hafnium oxide, zirconium oxide, gradient coating, plasma spraying, nuclear backscattering spectrometry.