

УДК 621.793.14

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Y–Al–O С ПОМОЩЬЮ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. А. Ю. Назаров<sup>а</sup>, \*, Э. Л. Варданян<sup>а</sup>, А. А. Маслов<sup>а</sup>,  
А. А. Николаев<sup>а</sup>, К. Н. Рамазанов<sup>а</sup>, А. М. Хусаинова<sup>а</sup>, А. Н. Шмаков<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет,  
Уфа, 450022 Россия

<sup>б</sup>Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: nazarov\_almaz15@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.

После доработки 07.09.2022 г.

Принята к публикации 07.09.2022 г.

Проведено исследование термобарьерного покрытия на основе системы Y–Al–O с использованием синхротронного излучения. Покрытие было нанесено на образцы из молибдена методом вакуумно-дугового осаждения с двух однокомпонентных катодов из алюминия и иттрия. При помощи синхротронного излучения исследована фазовая стабильность покрытия при нагреве образца до 1500°C в вакууме. Установлено, что покрытие после осаждения имеет аморфную структуру, при достижении температуры 1160–1170°C происходит кристаллизация, других фазовых превращений в покрытии в процессе нагрева не обнаружено. Определен качественный фазовый состав покрытия, а также оценены микронапряжения в покрытии, результаты демонстрируют отсутствие микронапряжений в покрытии. По итогам проведенных исследований разработан принципиально новый способ синтеза термобарьерных покрытий на основе системы Y–Al–O, при котором полученное покрытие состоит из оксидов YAlO<sub>3</sub> (преимущественно), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и интерметаллида YAl<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** плазменная обработка, вакуумно-дуговое осаждение, термобарьерное покрытие, синхротронное излучение, рентгеноструктурный анализ, микронапряжение.

DOI: 10.31857/S1028096023040155, EDN: JRUDAN

### ВВЕДЕНИЕ

Для повышения мощности и КПД газотурбинных двигателей необходимо повышать температуру газов перед турбиной такого двигателя. В связи с этим необходимо защищать детали газотурбинных двигателей от воздействия высоких температур и газового потока. На сегодняшний день для защиты лопаток газотурбинных двигателей традиционно применяют многослойные покрытия, которые состоят из внутреннего слоя на основе MeCrAlY или системы NiAlPt и внешнего термобарьерного слоя на основе ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1–4]. Использование данных покрытий на лопатках позволило увеличить срок службы двигателя даже при температурах, превышающих температуру плавления суперсплава 1300°C, тем самым повысив эффективность работы двигателя [5–7].

В настоящее время широко используемым материалом для термобарьерных покрытий является диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (6–8 вес. %), в литературе обозначаемый YSZ [8–10]. В работе [12] доказано, что такое

покрытие более устойчиво к коррозии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, чем покрытие, стабилизированное CaO или MgO. Покрытие типа YSZ обладает одним из самых низких коэффициентов теплопроводности при сравнении с другими керамическими материалами (≤2.3 Вт/(м·К) при 1000°C). Также YSZ имеет высокий температурный коэффициент линейного расширения по сравнению с другими керамическими материалами (11 × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>), что способствует снижению напряжений между подложкой и покрытием [9, 10, 12–14].

Однако YSZ не подходит для реактивных и/или газотурбинных двигателей следующего поколения, рабочая температура которых выше 1500°C, по следующим причинам. Во-первых, в YSZ при температуре ~1300°C происходят фазовые превращения и спекание, что ухудшает стойкость покрытия. Во-вторых, недостаточно низкая теплопроводность для дальнейшего повышения рабочей температуры реактивных и/или газотурбинных двигателей [5]. Также эти покрытия обладают высокой концентрацией вакансий ионов

кислорода, которые при высокой температуре способствуют переносу кислорода и окислению связующего покрытия на границе раздела керамика–связующее покрытие, а именно образованию оксидного слоя между термобарьерным и жаростойким покрытием, что приводит к отслоению термобарьерного покрытия [11].

В связи вышесказанным совершенствование и поиск новых термобарьерных покрытий для лопаток газотурбинных двигателей является актуальной задачей. Перспективным кандидатом для замены покрытия YSZ является система Y–Al–O. На основе теоретических расчетов авторами [15] было спрогнозировано, что соединения  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $YAlO_3$  и  $Y_4Al_2O_9$  могут обладать меньшим коэффициентом теплопроводности, чем YSZ. Результаты расчетов показали, что  $Y_4Al_2O_9$  обладает меньшим коэффициентом теплопроводности, чем  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $YAlO_3$ , который составляет всего 1.10 Вт/(м·К) [16–18].

Исходя из этого, целью настоящей работы являлось *in situ* исследование структурно-фазового состояния покрытия на основе системы Y–Al–O, полученного методом вакуумно-дугового осаждения, с использованием рентгеновской дифракции синхротронного излучения при высоких температурах.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования было выбрано покрытие на основе системы Y–Al–O, нанесенное на молибденовую подложку МЧ (ГОСТ 25442-82) на модернизированной установке ННВ-6.6-И1. Подложка из молибдена была выбрана для того, чтобы при исследовании качественного фазового состава покрытия рефлексы основы не совпадали с рефлексами покрытия. Во время напыления ток на алюминиевом катоде составлял 120 А, ток на иттриевом катоде составлял 150 А, напряжение смещения на подложке составляло 200 В. Осаждение покрытия происходило в течение 1 ч.

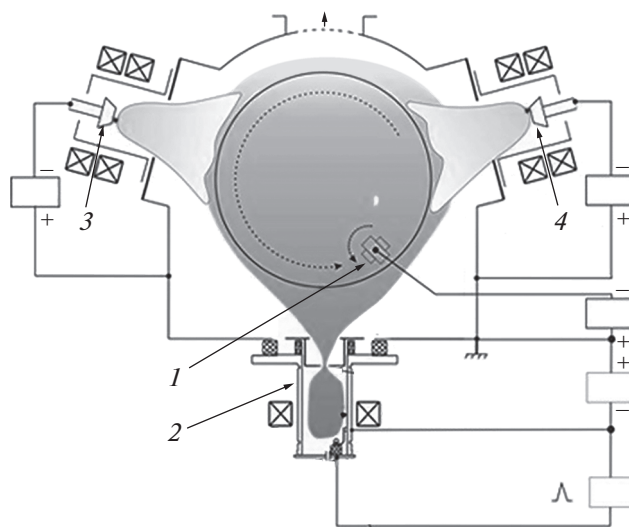
Фазовый состав и фазовая стабильность покрытия при нагреве до 1500°C были исследованы в Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск. Эксперименты выполнены на каналах синхротронного излучения № 2 и № 6 накопителя электронов ВЭПП-3. Эксперимент по определению фазового состава покрытий при нормальных условиях проводили с использованием прецизионного дифрактометра станции “Аномальное Рассеяние” (канал № 2) в режиме скользящего падения излучения на образец. Рабочая длина волны излучения  $\lambda = 0.154$  нм. Рентгенограммы исходного образца и образца после нагрева получены в диапазоне углов  $2\theta = 20^\circ$ – $80^\circ$  с шагом ска-

нирования  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  при фиксированном значении  $\theta = 5^\circ$ . Высокотемпературное исследование проведено на станции “Прецизионная дифрактометрия II”, канал № 6. Нагрев образцов осуществляли в рентгеновской высокотемпературной камере Anton Paar НТК-2000 со скоростью 15°C/мин. Рентгенограммы регистрировали однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОД-3М-350 производства ИЯФ СО РАН в диапазоне углов  $2\theta = 28^\circ$ – $58^\circ$  со временем экспозиции 1 мин. Рабочая длина волны излучения  $\lambda = 0.172$  нм.

Схема проведения эксперимента при одновременном осаждении покрытия из двух электродуговых испарителей с однокомпонентными катодами с вращением рабочего стола вокруг своей оси при различных скоростях ( $\omega = 0.5$ – $6.0$  об./мин) представлена на рис. 1.

Для проведения качественного рентгенофазового анализа покрытий после их осаждения образцы были отожжены в вакуумной печи в следующем режиме: сначала проведен нагрев со скоростью 10°C/мин, затем – выдержка при 800°C в течение 1 ч. Отжиг образцов необходим для того, чтобы качественно определить фазовый состав покрытия, так как после нанесения покрытия имеет аморфную структуру.

Оценку размеров области когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений проводили путем построения диаграммы Вильямсона–Холла, демонстрирующей зависимость ширины дифракционных линий от угла дифракции или, что вернее, от вектора рассеяния  $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ , где  $\theta$  – угол дифракции,  $\lambda$  – длина волны излучения.



**Рис. 1.** Схема проведения эксперимента при одновременном осаждении покрытия с вращением рабочего стола на установке ННВ-6.6-И1: 1 – держатель образцов; 2 – плазменный источник с полым катодом; 3 – алюминиевый катод; 4 – иттриевый катод.

Диаграмма Вильямсона–Холла представляет собой график в координатах “ $4\sin\theta - B\cos\theta$ ”, где  $\theta$  – угол дифракции,  $B$  – ширина дифракционных линий одной фазы. В этом случае тангенс угла наклона графика дает величину микронапряжений, а отсечка графика на оси ординат обратно пропорциональна размеру ОКР.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Исследование структурно-фазового состояния в диапазоне температур 30–1500°C в режиме реального времени*

На рентгенограмме образца покрытия Y–Al–O в исходном состоянии присутствует широкий максимум в области  $2\theta \sim 35^\circ$ , свидетельствующий о наличии аморфной фазы. В процессе нагрева образца на рентгенограммах никаких изменений, кроме сдвига рефлексов в область меньших углов вследствие теплового расширения, не обнаружено вплоть до температуры 1150°C. При температуре  $\sim 1160^\circ\text{C} - 1170^\circ\text{C}$  происходит резкое изменение фазового состава образца: исчезают рефлексы исходных кристаллической и аморфной фаз, появляются рефлексы фазы  $\text{YAlO}_3$  и оксида иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . На рис. 2 показан набор рентгенограмм при различных температурах в традиционном представлении “угол дифракции–интенсивность”, а на рис. 3 – в представлении проекции интенсивности на плоскость “угол дифракции–температура”. Результаты съемки показывают, что непосредственно после нанесения материала покрытия имеет аморфную структуру, которая приобретает кристаллическое строение после отжига при температуре 800°C в течение 1 ч в вакууме или при нагреве образца до температуры 1500°C, без выдержки, при достижении температуры 1160°C происходит формирование кристаллической фазы.

Образец покрытия Y–Al–O, подвергнутого предварительной термообработке при температуре 800°C и исследованный на дифрактометре высокого разрешения станции “Аномальное Рассеяние” (канал № 2), состоит преимущественно из целевого соединения  $\text{YAlO}_3$  с включением оксида иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и интерметаллида  $\text{Al}_2\text{Y}$ . Рефлексы полученных фаз, измеренные методом дифракции, оказались достаточно узкими, поэтому можно утверждать, что размеры ОКР этих фаз  $D \sim 100$  нм и более (рис. 4).

### *Оценка микронапряжений в покрытии Y–Al–O/Mo*

Оценивать микронапряжения или другие структурные параметры материалов возможно лишь тогда, когда достоверно известен фазовый состав и отсутствует значительное перекрывание рефлексов различных фаз. В системе Y–Al–O фазовый состав покрытия определен однозначно (рис. 5).

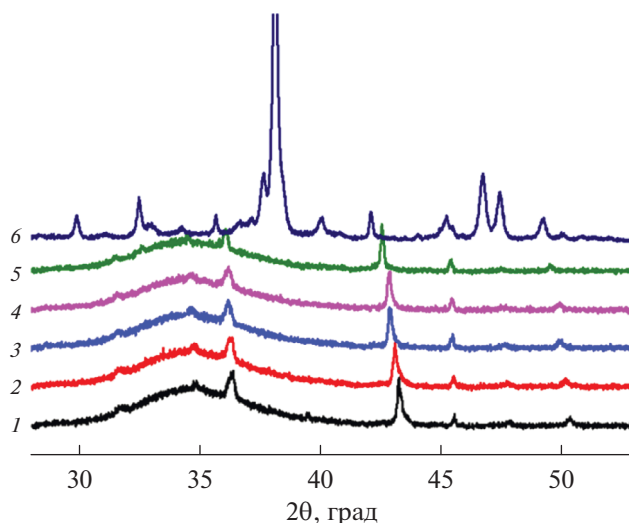


Рис. 2. Рентгенограммы образца Y–Al–O при температурах 30 (1); 300 (2); 550°C в начале выдержки (3); 550°C в конце выдержки (4); 900 (5); 1500°C (6).

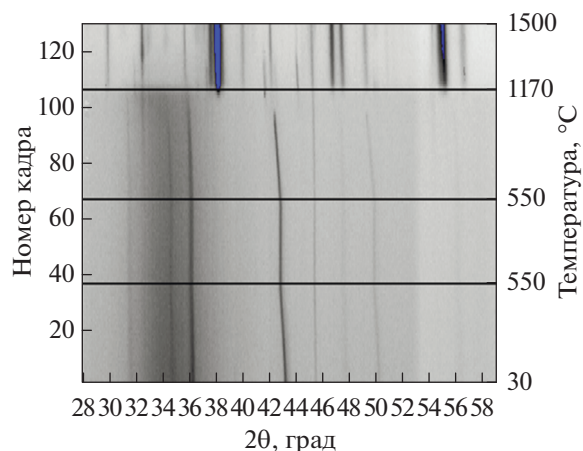


Рис. 3. Рентгенограмма образца Y–Al–O в представлении проекции интенсивности на плоскость “угол дифракции–температура”.

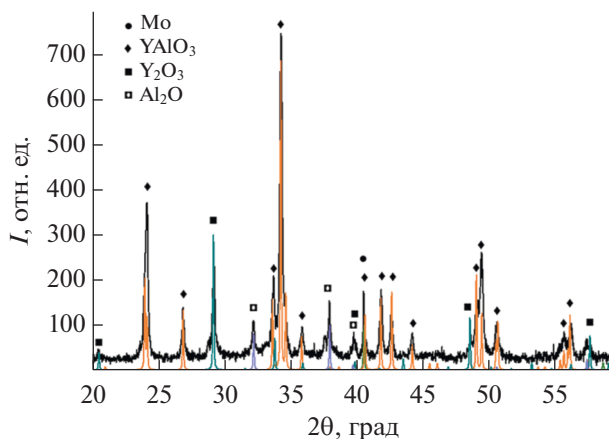


Рис. 4. Фазовый состав покрытия Y–Al–O по данным рентгеновской дифракции.

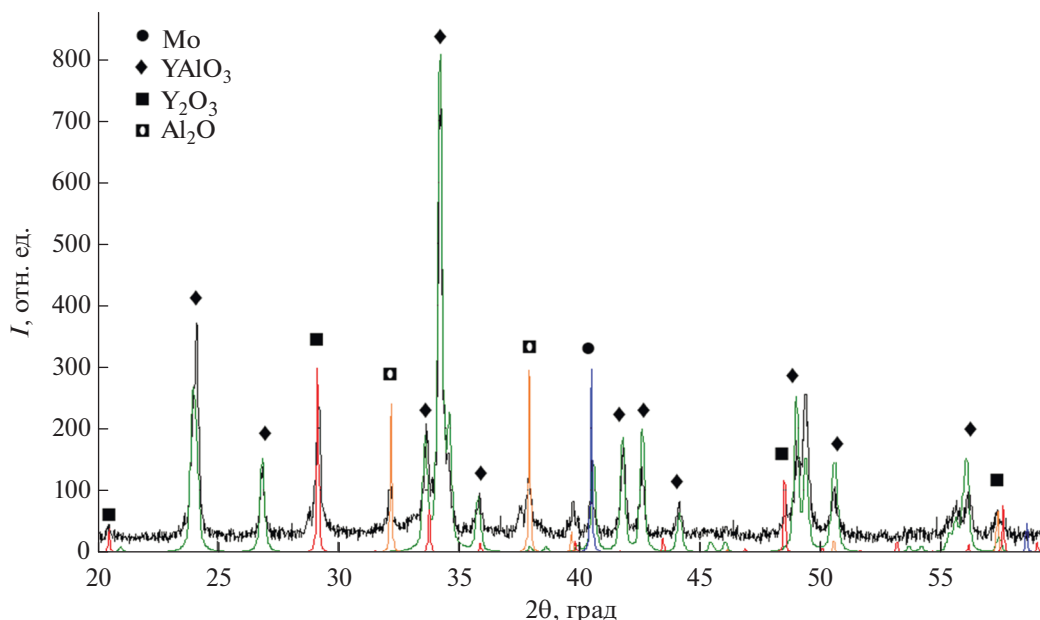


Рис. 5. Фазовый состав покрытия Y–Al–O/Мо по данным рентгеновской дифракции.

Для простых оценок размеров ОКР и микронапряжений в многофазной системе с хорошо определяемыми рефлексами достаточно метода, основанного на зависимости ширин дифракционных линий от угла дифракции или, что вернее, от вектора рассеяния. На рис. 6 представлена диаграмма Вильямсона–Холла для фазы  $YAlO_3$  в образце покрытия Y–Al–O/Мо. Эта фаза имеет ромбическую симметрию, имеется возможность для анализа структуры параметров выбирать одиночные рефлексы, которые не перекрываются рефлексами других фаз, имеют достаточную интенсивность. Указанным требованиям удовлетворяют рефлексы с индексами 111, 200, 121, 002, 220 и 022. Из рис. 6 видно, что в пределах оцениваемых погрешностей график Вильямсона–Холла для

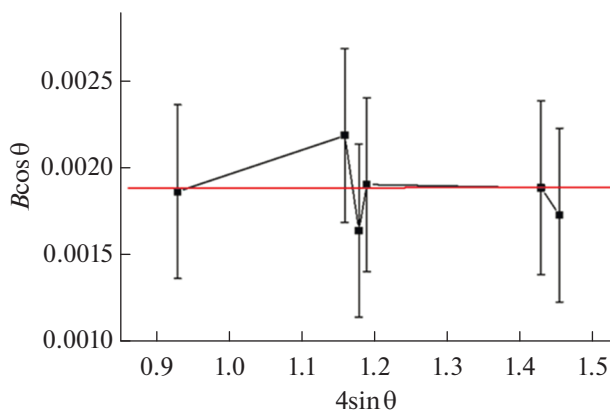


Рис. 6. Диаграмма Вильямсона–Холла для фазы Y–Al–O.

этих рефлексов имеет нулевой наклон с отсечкой на оси ординат в области 0.002. Отсюда можно заключить, что размеры ОКР фазы  $YAlO_3$  имеют среднее значение  $\sim 50$  нм, а величина микронапряжений в этой фазе близка к нулю.

Образец Y–Al–O/Мо был прогрет в высокотемпературной вакуумной рентгеновской камере до температуры  $1500^\circ\text{C}$ . В результате прогрева был получен фазовый состав, с хорошей точностью совпадающий с фазовым составом образца, предварительно прогретого в лабораторной печи до температуры  $800^\circ\text{C}$  и исследованного с помощью дифрактометра высокого разрешения на станции “Аномальное Рассеяние”. Можно с уверенностью утверждать, что температурная обработка покрытия при  $1500^\circ\text{C}$  приводит к практически полной релаксации микронапряжений в покрытии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были проведены исследования покрытия системы Y–Al–O, в частности  $YAlO_3$ , полученный методом катодно-дугового осаждения. Толщина полученных покрытий составляла около 10 мкм за 1 ч напыления. После осаждения покрытие имело аморфную структуру и кристаллизовалось после отжига или при нагреве образца. Методами рентгеновской дифрактометрии *in situ* было изучено строение покрытия. Опираясь на данные рентгенофазового анализа, можно сказать, что ступенчатый отжиг позволяет получить преимущественно соединение  $YAlO_3$  с некоторым количеством оксида иттрия  $Y_2O_3$  и

интерметаллида  $YAl_2$ . При нагреве до температуры  $1160^\circ\text{C}$  в покрытии частично сохраняется аморфная структура, при превышении данного значения температуры, покрытие кристаллизуется и появляется фаза  $YAlO_3$ . Разработанные покрытия могут быть рекомендованы для применения в авиационной промышленности, в качестве жаростойких покрытий на лопатки турбины, после проведения дополнительных испытаний на многоцикловые нагрузки.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Riallant F., Cormier J., Longuet A. // Metall. Mater. Trans. A. 2014. V. 45. P. 351. <https://www.doi.org/10.1007/s11661-013-1961-y>
2. Kunal M., Luis N., Calvin M.D. // Industrial & Engineering Chem. Res. 2021. V. 60. № 17. P. 6061. <https://www.doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00788>
3. Zhang C., Lv P., Xia H., Yang Z., Kononov S. // Vacuum. 2019. V. 167. P. 263. <https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.022>
4. Alymov M.I., Stolin A.M., Bazhin P.M. // Industrial Laboratory. Materials Diagnostics. 2022. V. 88. № 2. P. 40. <https://www.doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-2-40-48>
5. Bin L., Yuchen L., Changhua Z. // J. Mater. Sci. Technol. 2019. V. 35. № 5. P. 833. <https://www.doi.org/10.1016/j.jmst.2018.11.016>
6. Yoo Y.S. // Korean J. Chem. Eng. 2014. V. 17. P. 1.
7. Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T., Mack D.E., Stöver D. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. № 4. P. 938. <https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151>
8. Uwe S. // Aerospace Sci. Technol. 2003. V. 7. № 1. P. 73. [https://www.doi.org/10.1016/S1270-9638\(02\)00003-2](https://www.doi.org/10.1016/S1270-9638(02)00003-2)
9. Clarke D., Oechsner M., Padture N. // MRS Bulletin. 2012. V. 37. № 10. P. 891. <https://www.doi.org/10.1557/mrs.2012.232>
10. Padture N. // Nature Mater. 2016. V. 15. P. 804. <https://www.doi.org/10.1038/nmat4687>
11. Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D. // J. Europ. Ceram. Soc. 2004. V. 24. № 1. P. 1. [https://www.doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://www.doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
12. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 1. С. 17.
13. Bacos M.-P., Dorvaux J.-M., Lavigne O. et al. // Aerospace Lab. 2011. Iss. 3. P. AL03-03.
14. Shi M., Xue Zh., Zhang Zh. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 395. P. 125913. <https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125913>
15. Zhan X., Li Zhen, Liu B. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. № 4. P. 1429. <https://www.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05118.x>
16. Xin Z., Zhenhua X., Xizhi F. // Mater. Lett. 2014. V. 134. P. 146. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.027>
17. Lu Z. et al. // Materials Today: Proceedings. 2014. V. 1. № 1. P. 35. <https://www.doi.org/10.1016/j.matpr.2014.09.009>
18. Zhou X., Xu Zh., Fan X. et al. // Mater. Lett. 2014. V. 134. P. 146. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.027>

## Investigation of the Thermo Barrier Coatings of the Y–Al–O System Using Synchrotron Radiation

A. Yu. Nazarov<sup>1,\*</sup>, E. L. Vardanyan<sup>1</sup>, A. A. Maslov<sup>1</sup>, A. A. Nikolaev<sup>1</sup>, K. N. Ramazanov<sup>1</sup>, A. M. Khusainova<sup>1</sup>, A. N. Shmakov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ufa State Aviation Technical University, Ufa, 450022 Russia

<sup>2</sup>Budker Institute of Nuclear Physics of Siberian Branch RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: nazarov\_almaz15@mail.ru

Y–Al–O thermal barrier coating was investigated using synchrotron radiation. Y–Al–O coating was deposited on molybdenum substrate using cathodic-arc deposition with two elemental cathodes made from aluminum and yttrium respectively. Phase evolution was investigated during samples heating up to  $1500^\circ\text{C}$  in vacuum. It was found that as-deposited coating has amorphous structure and crystallization process take place at  $1160$ – $1170^\circ\text{C}$ , no another phase transformations was observed. Qualitative phase composition of coating as well as microstresses in film were determined. The results of evaluation demonstrates lack of microstresses in obtained coating. Obtained results demonstrates a possibility of Y–Al–O coating deposition by cathodic arc deposition Arc-PVD technology, and deposited coating consist of  $YAlO_3$  (predominantly),  $Y_2O_3$  oxides and  $YAl_2$  intermetallic.

**Keywords:** plasma treatment, vacuum arc deposition, thermal barrier coating, synchrotron radiation, X-ray diffraction analysis, microstress.