

**INFLUENCE OF DEPOSITION TECHNOLOGICAL PARAMETERS
ON THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION
OF YTTRIUM ALUMINATES-BASED COATINGS**

Almaz Yunirovich Nazarov *, *Aleksey Andreyevich Maslov*,
Aleksey Aleksandrovich Nikolaev, *Eduard Leonidovich Vardanyan*

Ufa State Aviation Technical University, Karl Marx str. 12, Ufa, 450008, Russia

* nazarov_almaz15@mail.ru

ABSTRACT

Today, in connection with the growing requirements of power engineering and the aerospace industry, the urgent task of the industry is to search for new high-temperature materials with high specific strength characteristics. In addition, the growing demands on the fuel efficiency of power units are forcing not only to use the materials with a low specific mass, but also to increase the operating temperature in turbines, which, in turn, requires the use of high-temperature and heat-resistant materials. New cobalt and nickel-based alloys, metal-matrix composites with a molybdenum matrix reinforced with ceramic fibers and new alloys based on the Mo-Si-B system meet high requirements for high-temperature resistance. However, due to the vulnerability of the molybdenum matrix to oxidation and the limited oxidation resistance of nickel and cobalt alloys, to ensure the heat resistance of the product, it is necessary to use protective coatings that protect these alloys from corrosion in the aggressive environment of an aircraft engine turbine. Currently, there is an active search for new high-temperature ceramic systems capable of replacing MCrAlY coatings and yttria-stabilized zirconia, which have exhausted their physical capabilities. One of such systems is a group of Y-Al-O oxides, which demonstrate high oxidation resistance and stability in high-temperature environments. The paper presents a fundamentally new method for the formation of heat-resistant coatings based on the Y-Al-O system on a molybdenum substrate using the method of vacuum-arc deposition with plasma assistance and subsequent annealing in vacuum and study of the effect of technological modes of deposition on the phase composition of the coating. The resulting coatings were studied using X-ray diffraction analysis.

KEYWORDS

Heat resistant coating; vacuum arc deposition.

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ
НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЯ
НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТОВ ИТРИЯ**

Алмаз Юнирович Назаров *, *Алексей Андреевич Маслов*,
Алексей Александрович Николаев, *Эдуард Леонидович Варданян*

Уфимский государственный авиационный технический университет, Россия, 450008, Уфа, ул. Карла Маркса, 12

* nazarov_almaz15@mail.ru

АННОТАЦИЯ

На сегодняшний день в связи с растущими требованиями энергетического машиностроения и авиакосмической отрасли актуальной задачей промышленности является поиск новых высокотемпературных материалов с высокими удельными прочностными характеристиками. Помимо этого, растущие требования к топливной эффективности силовых агрегатов вынуждают не только использовать материалы с низким удельным весом, но и повышать рабочую температуру в турбинах, что, в свою очередь, требует применения жаропрочных и жаростойких материалов. Высоким требованиям к жаропрочности удовлетворяют новые кобальтовые и никелевые сплавы, металлматричные композиты с молибденовой матрицей, армированной керамическими волокнами, и новые сплавы на основе системы Mo-Si-B. Однако в силу уязвимости молибденовой матрицы к окислению и ограниченной жаростойкостью никелевых и кобальтовых сплавов для обеспечения жаростойкости изделия необходимо применение защитных покрытий, защищающих эти сплавы от коррозии в агрессивной среде турбины авиадвигателя. В настоящее время идет активный поиск новых высокотемпературных керамических систем, способных заменить покрытия $M\text{CrAlY}$ и оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, исчерпавших свои физические возможности. Одной из таких систем является группа оксидов Y-Al-O, демонстрирующих высокую жаростойкость и стабильность в высокотемпературных средах. В работе представлен принципиально новый способ формирования жаростойких покрытий на основе системы Y-Al-O на молибденовой подложке при помощи метода вакуумно-дугового осаждения с плазменным ассистированием и последующим отжигом в вакууме и исследование влияния технологических режимов осаждения на фазовый состав покрытия. Полученные покрытия исследованы при помощи рентгеноструктурного анализа.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Жаростойкое покрытие; вакуумно-дуговое осаждение.

Введение

Одной из важнейших областей экономики России, обеспечивающей ее энергетическую безопасность, является энергомашиностроение. До 90-х годов XX века доля российского энергетического оборудования на мировом рынке составляла 13%, однако политический и экономический кризис привели к ее катастрофическому спаду. На сегодняшний день, в связи с развитием большого числа космических программ особой актуальностью обладает направление разработки высокотемпературных композитов с металлической матрицей, применение которых позволит в значительной мере снизить массу конструкций без потери их прочностных характеристик и, тем самым, повысить конкурентоспособность отечественной продукции. Особый интерес с точки зрения высокотемператур-

ного применения представляют композиты с молибденовой матрицей, армированной оксидным волокном. Однако, большинство молибденовых сплавов обладают небольшой жаростойкостью из-за легкоплавкости и летучести окислов молибдена.

Существенное усиление устойчивости к газовой коррозии по сравнению с известными молибденовыми сплавами достигнуто в разрабатываемых сплавах системы Mo-Si-B [1]. Одним из направлений решения проблемы газовой коррозии молибденовых сплавов является применение теплостойких, жаростойких покрытий. В работе [1] авторами достигнуто увеличение срока службы деталей из молибденовых сплавов за счет применения защитных покрытий. Для защиты снижения температуры лопаток традиционно применяются термобарьерные покрытия

на основе $ZrO_2-Y_2O_3$ [2, 3]. Однако, мировые исследования показывают, что алюминаты иттрия являются перспективными материалами для ТБП, благодаря их превосходной стабильности при высоких температурах, а также механическим и термическим свойствам [4, 5]. При высоких температурах иттриево-алюминиевый гранат (т.е. $Y_3Al_5O_{12}$, YAG) стабилен за счет внешней пленки Al_2O_3 [6], который представляет собой термически выращенный оксид, образующийся на суперсплавах на основе Ni. Помимо YAG, $Y_4Al_2O_9$ (YAM) и $YAlO_3$ (YAP) также являются стабильными соединениями в системе Y-Al-O [7, 8].

1. Методика исследования

Для осаждения покрытий использовалась установка ННВ-6,6-И1, оснащенная двумя дуговыми испарителями и плазменным источником с полым катодом «ПИПК», системой управления расходом газов, а также двумя вакуумными насосами. Установка оснащена вращающимся столом с планетар-

ным механизмом, передающим вращение обрабатываемым деталям.

Осаждение покрытий Y-Al-O проводилось с двух электродуговых испарителей (катодов из иттрия и алюминия соответственно) при давлении в камере $3,6 \cdot 10^{-3}$ мбар, импульсном потенциале смещения на подложке 180, 115 и 50 В с параметрами импульсного режима $t = 10$ мкс, $f = 50$ Гц и при токе дуги электродуговых испарителей 60 и 80 А для иттрия и алюминия соответственно. Осаждение покрытия проводилось при подаче в камеру смеси реакционного газа кислорода с аргоном через плазменный источник с полым катодом для формирования оксидов системы Y-Al-O. Время осаждения составляло 2 часа.

После осаждения покрытий образцы были подвергнуты ступенчатому отжигу при температуре 550°C в течение 30 минут для ликвидации капельной алюминиевой фазы, затем при температуре 800°C в течение 1 часа для кристаллизации и формирования нужных соединений в покрытии.

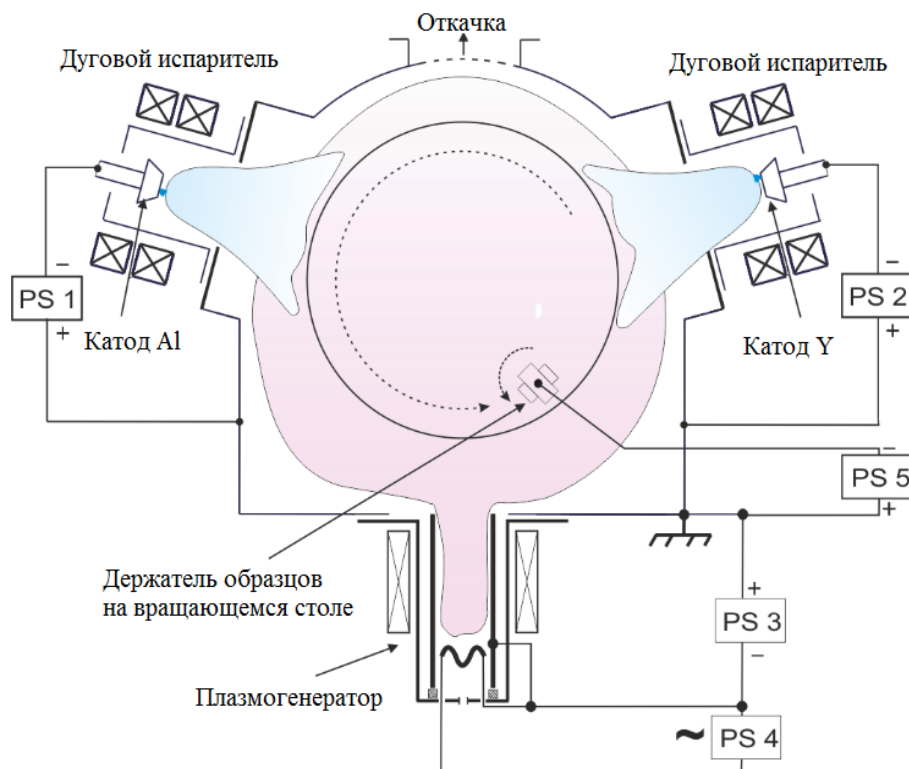


Рис. 1. Схема установки ННВ-6,6-И1 для нанесения покрытия

Fig. 1. Scheme of NNV-6.6-I1 equipment for coating deposition

Для проведения рентгеноструктурного анализа использовался настольный дифрактометр Bruker D2 Phaser, оснащенный твердотельным позиционно-чувствительным детектором LYNXEYE и пакетом программ DIFFRAC.SUITE для качественного, количественного и полнопрофильного анализа рентгенограмм.

2. Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурный анализ молибденовых образцов с покрытием Y-Al-O показал, что после осаждения покрытие имеет аморфную структуру, на рентгенограмме видны пики подложки, алюминия и иттрия, что

свидетельствует о неполном формировании и кристаллизации оксидов Y-Al-O, поэтому покрытию необходим отжиг.

На рис. 3 показана рентгенограмма покрытия Y-Al-O, осажденного при напряжении смещения подложки 180 В и прошедшего термообработку.

Рентгенограмма показывает, что после термообработки покрытие кристаллизовалось, состав покрытия представляет собой смесь двух оксидов системы Y-Al-O и оксида Y_2O_3 .

На рис. 4 показана рентгенограмма покрытия Y-Al-O, осажденного при напряжении смещения подложки 115 В и прошедшего термообработку.

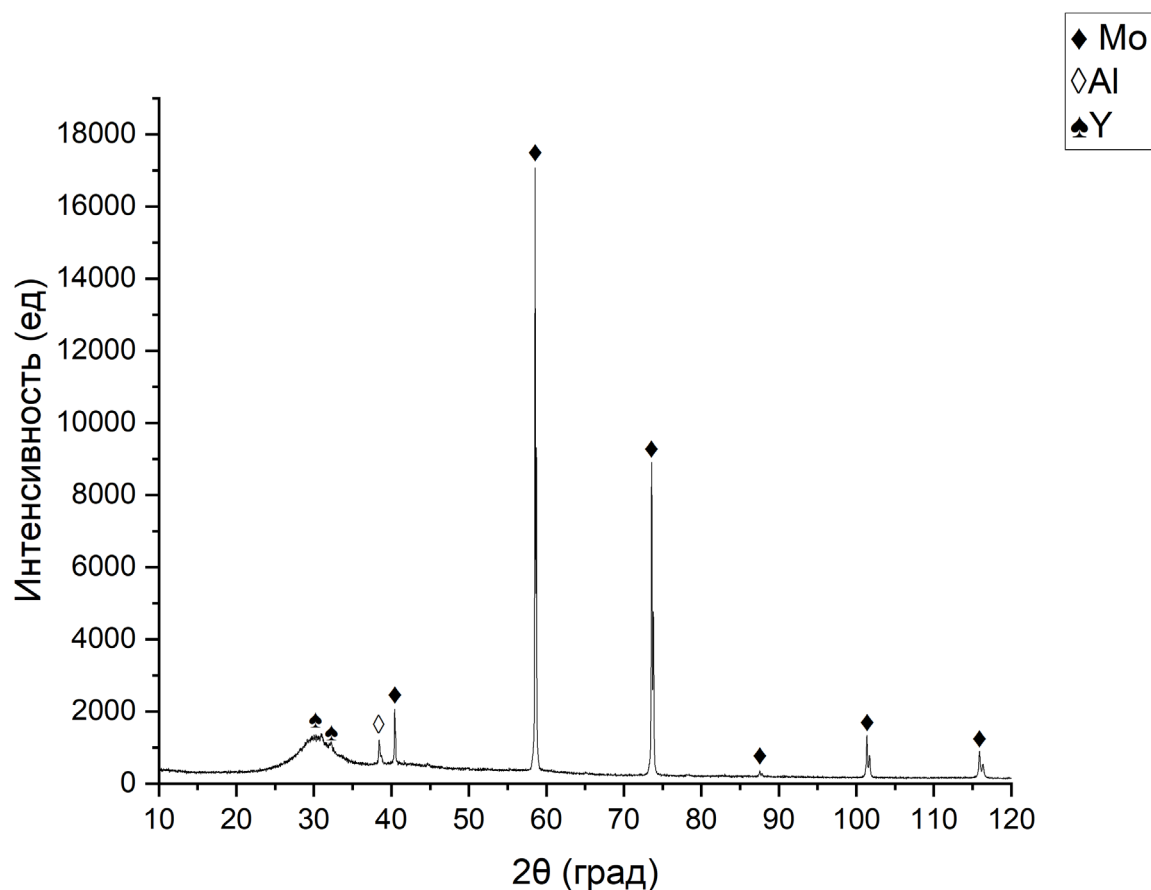


Рис. 2. Рентгенограмма покрытия Y-Al-O без термообработки

Fig. 2. Y-Al-O coating X-ray diffraction pattern without annealing

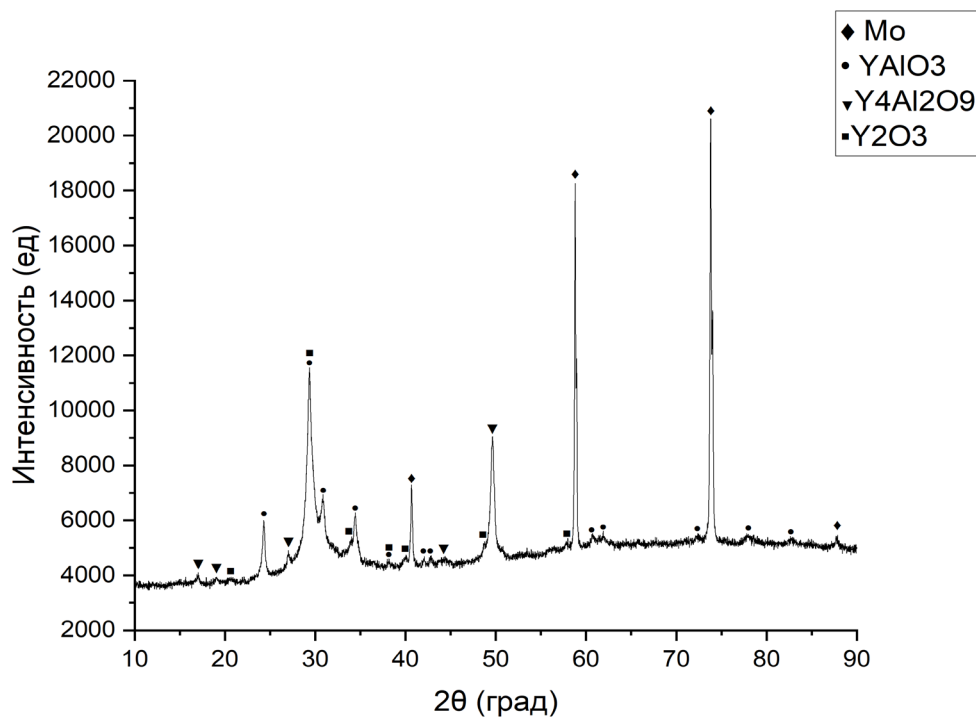


Рис. 3. Рентгенограмма покрытия Y-Al-O после осаждения с напряжением смещения подложки 180 В и после термообработки

Fig. 3. Y-Al-O coating X-ray diffraction pattern after deposition with 180 V bias with annealing

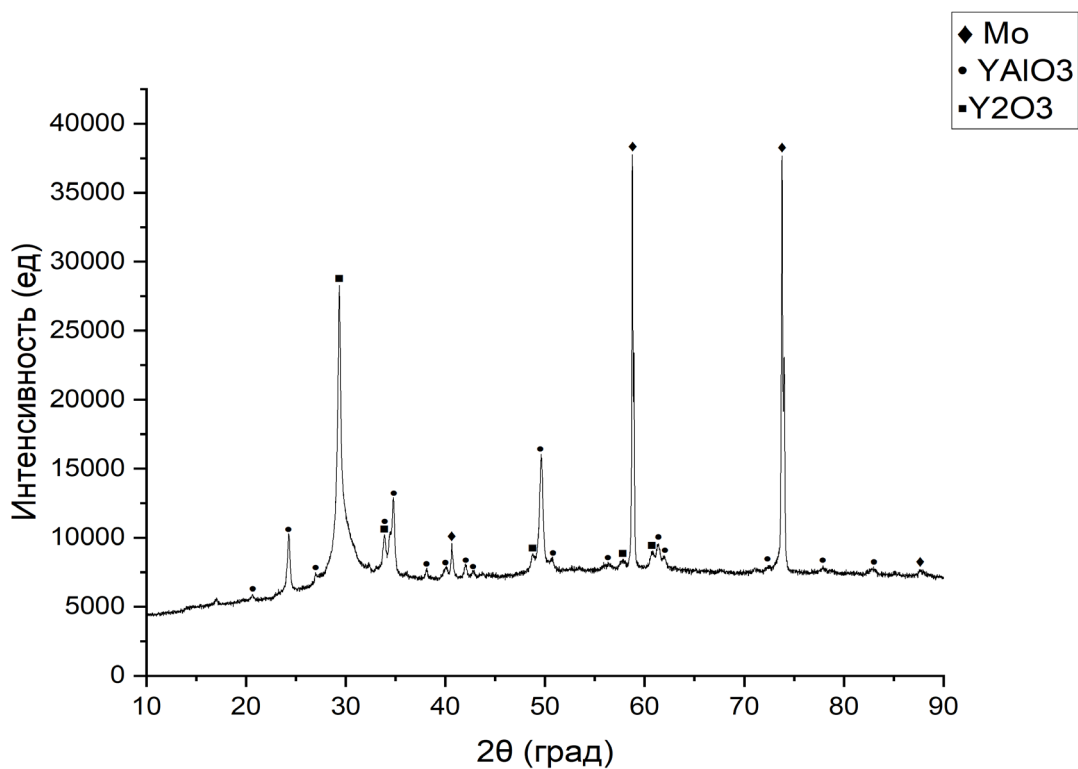


Рис. 4. Рентгенограмма покрытия Y-Al-O после осаждения с напряжением смещения подложки 115 В и после термообработки

Fig. 4. Y-Al-O coating X-ray diffraction pattern after deposition with 115 V bias with annealing

На рис. 5 показана рентгенограмма покрытия Y-Al-O, осажденного при напряжении смещения подложки 50 В и прошедшего термообработку.

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что содержание оксидов в покрытии зависит от напряжения смещения подложки. Вероятно, это связано с условиями осаждения иттрия и алюминия и с повторным распылением нанесенных металлов. Помимо этого, для формирования сложных структур требуется больше энергии

осаждаемых частиц, которая также зависит от напряжения смещения подложки.

Выводы

В результате исследования покрытий была показана возможность формирования покрытий системы Y-Al-O вакуумно-дуговым осаждением. После осаждения покрытие имеет аморфную структуру, которая кристаллизуется в результате термообработки. В покрытии формируется смесь оксидов системы Y-Al-O и оксида Y_2O_3 , содержание которых в покрытии варьируется от напряжения смещения подложки.

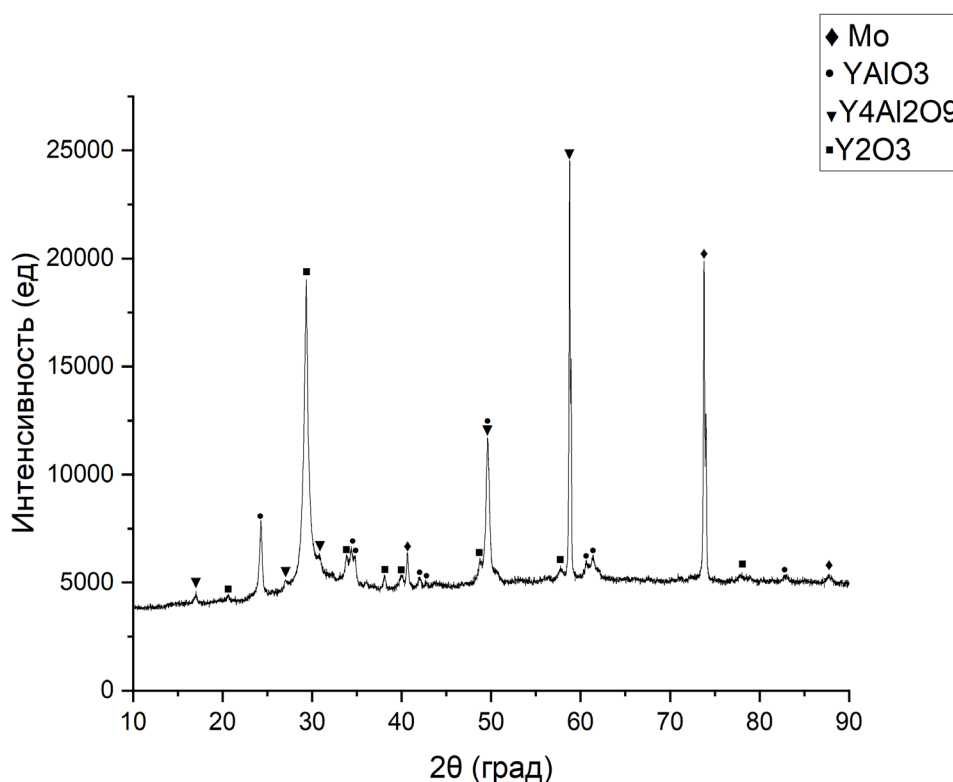


Рис. 5. Рентгенограмма покрытия Y-Al-O после осаждения с напряжением смещения подложки 50 В и после термообработки

Fig. 5. Y-Al-O coating X-ray diffraction pattern after deposition with 50 V bias with annealing

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 22-29-01463.

This work was supported by the Russian Science Foundation under grant no. 22-29-01463.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mileiko S. T. Fracture-toughness/notch-sensitivity correlation for metal-and ceramic-based fibrous composites // *Composites Part B: Engineering*. 2017. V. 116. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.12.060.
- Mileiko S. T., Novokhatskaya N. I. High temperature oxide-fibre/molybdenum-matrix composites of improved oxidation resistance // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2015. V. 24, No. 7. P. 2836–2840. DOI: 10.1007/s11665-014-1305-0.
- Perepezko J. H. Surface engineering of Mo-base alloys for elevated-temperature environmental resistance // *Annual Review of Materials Research*. 2015. V. 45. P. 519–542. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070214-020959.
- Miracle D. B. Metal matrix composites – from science to technological significance // *Composites science and technology*. 2005. V. 65, Iss. 15–16. P. 2526–2540. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.05.027.
- Dimiduk D. M., Perepezko J. H. Mo-Si-B alloys: Developing a revolutionary turbine-engine material // *Mrs Bulletin*. 2003. V. 28, Iss. 9. P. 639–645. DOI: 10.1557/mrs2003.191.
- Lemberg J. A., Ritchie R. O. Mo-Si-B Alloys for Ultrahigh-Temperature Structural Applications // *Advanced Materials*. 2012. V. 24, Iss. 26. P. 3445–3480. DOI: 10.1002/adma.201200764.
- Taya M., Arsenault R. J. Metal matrix composites: thermomechanical behavior. Elsevier, 2016. 300 p.
- Thermal barrier coatings overview: Design, manufacturing, and applications in high-temperature industries / K. Mondal et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. V. 60, No. 17. P. 6061–6077. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c00788.
- Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials / B. Liu et al. // *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. V. 35, Iss. 5. Article number 833–851. DOI: 10.1016/j.jmst.2018.11.016.
- High-temperature creep degradation of the AM1/NiAlPt/EBPVD YSZ system / F. Riallant et al. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2014. V. 45, Iss. 1. P. 351–360. DOI: 10.1007/s11661-013-1961-y.
- Environmental barrier coatings made by different thermal spray technologies / R. Vaßen et al. // *Coatings*. 2019. V. 9, Iss. 12. Article number 784. DOI: 10.3390/coatings9120784.
- Rare earth silicate environmental barrier coatings: present status and prospective / Y. Xu et al. // *Ceramics International*. 2017. V. 43, Iss. 8. P. 5847–5855. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.01.153.
- Perovskite-type strontium zirconate as a new material for thermal barrier coatings / W. Ma et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. V. 91, Iss. 8. P. 2630–2635. DOI: 10.1111/J.1551-2916.2008.02472.X.
- High-entropy environmental barrier coating for the ceramic matrix composites / Y. Dong et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. V. 39, Iss. 7. P. 2574–2579. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.022.
- Tejero-Martin D., Bennett C., Hussain T. A review on environmental barrier coatings: History, current state of the art and future developments // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. V. 41, Iss. 3. P. 1747–1768. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057.
- High-entropy environmental barrier coating for the ceramic matrix composites / Y. Dong et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. V. 39, Iss. 7. P. 2574–2579. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.022.
- Thermal barrier coatings overview: Design, manufacturing, and applications in high-temperature industries / K. Mondal et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. V. 60, No. 17. P. 6061–6077. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c00788.
- Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials / B. Liu et al. // *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. V. 35, Iss. 5. Article number 833–851. DOI: 10.1016/j.jmst.2018.11.016.
- YAlO₃ – A novel environmental barrier coating for Al₂O₃/Al₂O₃ – ceramic matrix composites / C. Gatzert et al. // *Coatings*. 2019. V. 9, Iss. 10. Article number 609. DOI: 10.3390/coatings9100609.
- Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcium-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part I, YAlO₃ and γ -Y₂Si₂O₇ / L. R. Turcer et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. V. 38, Iss. 11. P. 3905–3913. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.021.
- Generation of low-temperature plasma by low-pressure arcs for synthesis of nitride coatings / O. V. Krysinina et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing. 2016. V. 669, No. 1. Article number 012032. DOI: 10.1088/1742-6596/669/1/012032.