

УДК 620.197:621.762

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЕННОГО ГРАДИЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ С ВЕРХНИМ СЛОЕМ ОКСИДА ГАФНИЯ

Савушкина Светлана Вячеславовна^{1,2},
sveta_049@mail.ru

Полянский Михаил Николаевич¹,
nanocentre@kerc.msk.ru

Высотина Елена Александровна¹,
evysotina@gmail.com

Ашмарин Артем Александрович^{1,3},
ashmarin_artem@list.ru

¹ ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»,
Россия, 125483, г. Москва, ул. Онежская, 8

² Московский авиационный институт,
Россия, 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4.

³ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Россия, 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью увеличения рабочей температуры и термоциклической стойкости теплозащитного покрытия для защиты от перегрева теплонапряженных узлов авиационной, ракетной техники, а также для теплоизоляции секторов-герметизаторов буровых коронок для бурения скважин в горных породах.

Цель исследования: формирование методом плазменного напыления в вакууме наноструктурного градиентного покрытия с верхним слоем оксида гафния, имеющего плавное изменение химического состава и коэффициента теплового расширения.

Объекты: трехслойные покрытия и градиентные наноструктурные покрытия с верхним слоем оксида гафния. Оксид гафния является привлекательным керамическим компонентом теплозащитного покрытия благодаря высокой химической, механической стабильности и его повышенным температурам фазовых переходов.

Методы: растровая электронная микроскопия, рентгеновский микроанализ, рентгеновская дифракция и термический анализ.

Результаты. Получены трехслойные наноструктурные покрытия толщиной до 120 мкм, содержащие слои NiCoCrAlY, $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ и $HfO_2-9\%Y_2O_3$, и градиентные наноструктурные покрытия NiCoCrAlY – ($ZrO_2-7\%Y_2O_3+NiCoCrAlY$) – $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ – ($ZrO_2-7\%Y_2O_3+HfO_2-9\%Y_2O_3$) – $HfO_2-9\%Y_2O_3$. Показано, что в трехслойном покрытии на границе слоев $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ и $HfO_2-9\%Y_2O_3$ формируется слой смешения толщиной ~5 мкм, характеризующий средний размер микрочастиц в покрытии. Для градиентных покрытий керамический слой однородный и представляет собой целостную структуру. Слой оксида гафния характеризуется кубической модификацией, слой $ZrO_2-7\%Y_2O_3+HfO_2-9\%Y_2O_3$ – псевдокубической модификацией, а $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ – преимущественно тетрагональной фазой. Термический анализ верхнего слоя оксида гафния показал наличие экзотермической реакции в диапазоне температур 1300...1600 °С, сопровождающейся потерей массы в 2 %, что может быть связано с частичным выходом стабилизирующего оксида из кристаллической решетки оксида гафния, его перераспределением, уменьшением дефектности и внутренних напряжений в покрытии. Рентгеновская дифрактометрия показала сохранение кубической структуры оксида гафния после термического анализа при уменьшении параметра кристаллической решетки a .

Ключевые слова:

Оксид гафния, теплозащитное покрытие, наноструктурное покрытие, градиентное покрытие, плазменное напыление, термический анализ.

Введение

Теплозащитные покрытия часто используют для защиты от перегрева теплонапряженных узлов авиационной, ракетной техники и машиностроения. Кроме того, такие покрытия перспективны для теплоизоляции секторов-герметизаторов с целью уменьшения потерь тепловой энергии через промывочную жидкость буровых коронок для бурения скважин в горных породах, что особенно важно при бурении в условиях Арктики.

Оксид гафния является привлекательным керамическим компонентом теплозащитного покрытия благодаря высокой химической, механической ста-

бильности и его повышенным температурам фазовых переходов [1–12]. Оксид гафния обладает более низкой теплопроводностью, чем стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония, и выдерживает термоциклические испытания при температуре до 2600 °С [7, 8]. Оксид гафния обладает более низкими парциальными давлениями кислорода для перехода ионной проводимости в электронную проводимость по сравнению с оксидом циркония, вследствие чего демонстрирует более низкие скорости спекания [8]. В работе [2] показано, что лучшую температурную стабильность имеют покрытия из оксида гафния с большей добавкой окси-

да иттрия (~20 мол. %). В работе [3] получали покрытие $\text{HfO}_2-7,5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ методом электронно-лучевого осаждения (ЭЛО). Покрытие демонстрирует относительно плотную по сравнению с покрытием на основе диоксида циркония структуру, а термическая стойкость $\text{HfO}_2-7,5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ покрытия повышается минимум на 100°C по сравнению с $\text{ZrO}_2-8\% \text{Y}_2\text{O}_3$. Наилучшими теплоизоляционными свойствами обладают покрытия из оксида гафния, получаемые плазменным напылением [8]. Однако недостатком использования оксида гафния по сравнению с диоксидом циркония остается меньший коэффициент теплового расширения (КТР).

Решением проблемы применения оксида гафния в качестве верхних слоев теплозащитного покрытия может быть создание градиентной структуры с постепенно изменяющимся КТР. Покрытия с плавным градиентом химического состава позволяют лучше демпфировать температурные сжатия и расширения покрытия при термоциклических нагрузках. Известны методы формирования градиентной структуры покрытий при ЭЛО [13]. Они могут быть получены конденсацией из паровой фазы путем электронно-лучевого испарения многокомпонентных смесей из одного источника, содержащих вещества с различной упругостью пара при температуре испарения. Испарение двухкомпонентных расплавов всегда начинается с испарения компонента, имеющего более высокое давление пара, а затем, по мере увеличения количества испарившегося расплава, начинается испарение компонента с низким давлением пара. Формировать градиентную структуру покрытия при плазменном напылении возможно постепенным изменением состава подаваемого порошка из дозатора в плазматрон, а также одновременным использованием нескольких дозаторов, как показано в [14]. Улучшению функциональных свойств способствует также получение наноструктурного покрытия [15, 16].

В данной работе формировали и исследовали трехслойные и градиентные покрытия толщиной до 120 мкм плазменным напылением порошков NiCoCrAlY , $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$. Для уменьшения разницы КТР между металлическим связующим слоем и верхним слоем на основе оксида гафния наносили промежуточный слой диоксида циркония, поскольку эти оксиды имеют значительные сходства по структурной модификации, химическим и физическим свойствам и могут образовывать твердый раствор.

Эксперимент

Градиентные и трехслойные покрытия получали на образцах БрХ1 диаметром 30 мм и толщиной 2 мм методом плазменного напыления на установке ВС-2 (ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша») при давлении в камере 100 Па. Для напыления покрытия использовали плазматрон, создающий веер волн разрежения Прандтля–Майера [17, 18]. Сопло способствует конденсации наночастиц в результате постепенного охлаждения паровой фазы напыляемого материала в окрестностях сечений

разворота сопла на 6 и 27 градусов и формированию наноструктурного покрытия. Подача порошка напыляемых веществ в плазматрон осуществлялась с помощью дозатора (рис. 1). Основным контролируемым рабочим параметром дозатора является электрическое напряжение, подаваемое на его мотор. Мотор вращает вал дозатора, который, в свою очередь, поднимает в корпусе дозатора порошок на определенную высоту и сбрасывает его в магистраль плазмообразующего газа. Затем порошок транспортируется в плазматрон, где проходит вместе с плазмообразующим газом (азотом) через дугу, в которой происходит нагревание, плавление и частичное испарение напыляемого порошка. Расход плазмообразующего газа – азота – составлял 0,85 г/с, расход порошка – 0,23 г/с. Ток дуги 120 А, напряжение – 60 В.

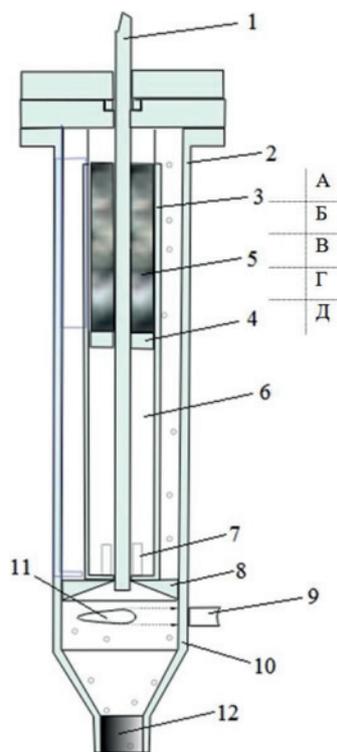


Рис. 1. Схема дозатора порошка для плазменного напыления с засыпанными слоями порошков: А – NiCoCrAlY , Б – $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3+\text{NiCoCrAlY}$, В – $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$, Г – $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3+\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$, Д – $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$. 1 – вал дозатора, 2 – внешний корпус, 3 – внутренний корпус, 4 – поршень, 5 – порошок, 6 – толкатель поршня, 7 – гайка толкателя поршня, 8 – упор внутреннего корпуса, 9 – трубка подачи несущего газа, 10 – камера выхода порошка из дозатора, 11 – выходное отверстие трубки подачи несущего газа, 12 – выходное отверстие из дозатора

Fig. 1. Scheme of powder doser for plasma spraying with layers of powders: А – NiCoCrAlY , Б – $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3+\text{NiCoCrAlY}$, В – $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$, Г – $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3+\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$, Д – $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$. 1 is the doser shaft, 2 is the outer casing, 3 is the inner casing, 4 is the piston, 5 is the powder, 6 is the plunger of the piston, 7 is the piston pusher nut, 8 is the inner casing stop, 9 is the carrier gas supply tube, 10 is the exit chamber of the powder from the doser, 11 is the exit hole of the carrier gas supply tube, 12 is the exit port from the doser

При получении трехслойного покрытия напыление проводили в три этапа при полной замене напыляемого порошка (NiCoCrAlY , $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$) в дозаторе. Размер частиц порошков составлял 5...40 мкм. Напыление проводили возвратно-поступательным перемещением плазмотрона вдоль вращающегося держателя с образцами.

Для получения градиентного покрытия в корпус дозатора послойно насыпали напыляемые порошки и их смеси (1:1) в последовательности $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3+\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3+\text{NiCoCrAlY}$, NiCoCrAlY (рис. 1). Напыление проводили при засыпке в дозатор каждого из порошков слоями по 1 и по 2 см в высоту при возвратно-поступательном перемещении плазмотрона вдоль вращающегося держателя с образцами до полного расхода порошков.

Структуру покрытий исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Quanta 600, Versa 3D), рентгеновского микроанализа, рентгеновского дифрактометра (Empyrean PANalytical, излучение $\text{Cu K}\alpha$) и синхронного термического анализа (NETZSCH STA449F 1 Jupiter).

Результаты и обсуждение

Структура покрытий

Толщина трехслойных покрытий составила ~30 и 110 мкм. Изображение РЭМ поверхности покрытия толщиной 110 мкм (слоя $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$), приведено на рис. 2, а. Морфология покрытия характеризуется структурой из глобул и вогнутых участков. При большем увеличении видно, что покрытие является наноструктурным, в нем преобладают наночастицы размером 0,02...0,05 мкм (рис. 2, б). Наличие наночастиц в покрытии показывает, что в процессе напыления происходило образование паровой фазы напыляемого материала, поскольку средний размер исходных частиц порошка составлял 5...40 мкм. На рис. 2, в показана структура на поперечном шлифе покрытия, содержащего слой

NiCoCrAlY , $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$. В покрытии видны деформированные частицы и области с мелкодисперсной структурой. Слой NiCoCrAlY (1) составляет ~45 мкм. Для него характерна плотная зернистая структура. Толщина срединного слоя $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ составляет более 45 мкм, а верхнего слоя оксида гафния (3) ~35 мкм.

Скорость напыляемых частиц при плазменном напылении зависит от их размера и при давлениях в вакуумной камере ~100 Па и ~10⁵ Па в плазмотроне может достигать 1,5 км/с. Поэтому можно предположить формирование дополнительных переходных слоев смешения на границах основных слоев покрытия [12, 19]. Исследование распределения элементов вдоль линии на границе слоев $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$ было проведено для трехслойного покрытия толщиной 30 мкм рентгеновским микроанализом. Поперечный срез покрытия был получен при травлении его верхних слоев ионами галлия (рис. 3, а). Пограничный слой между слоями $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$ характеризуется смешанным составом, в котором содержание циркония уменьшается с постепенным увеличением содержания гафния. Толщина слоя достигает ~5 мкм (рис. 3, б). Толщина переходного слоя, по всей вероятности, характеризует средний размер микрочастиц в покрытии после их деформации о напыляемую поверхность.

Толщина градиентных покрытий составляет 60 и 120 мкм. Морфология поверхности покрытий характеризуется структурой из деформированных частиц и фрагментов частиц (рис. 4, а). При большем увеличении видно, что покрытие в основном сформировано глобулами субмикронного размера (рис. 4, б). В покрытии толщиной 60 мкм присутствуют 2 основных слоя: связующий плотный металлический слой толщиной до 30 мкм (слева) и керамический слой толщиной до 30 мкм (справа) (рис. 4, в). На границе керамический слой – связующий слой заметен переходный слой $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3+\text{NiCoCrAlY}$ толщиной до 10 мкм. Кера-

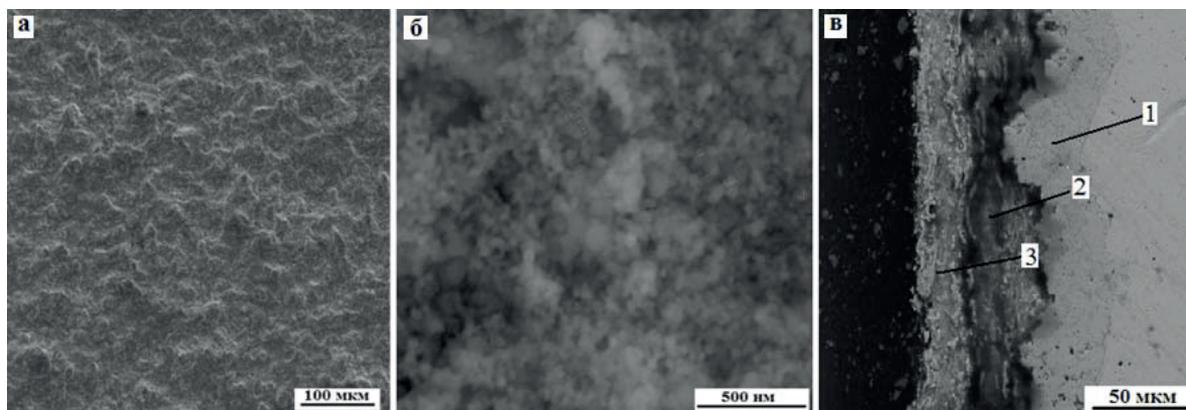


Рис. 2. Структура поверхности (а, б) и структура на поперечном шлифе (в) трехслойного покрытия с верхним слоем оксида гафния: 1 – слой NiCoCrAlY , 2 – слой $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$, 3 – слой $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$

Fig. 2. Surface structure (a, б) and structure on the cross-section (в) of the three-layer coating with an upper layer of hafnium oxide: 1 – NiCoCrAlY layer, 2 – $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ layer, 3 – $\text{HfO}_2-9\% \text{Y}_2\text{O}_3$ layer

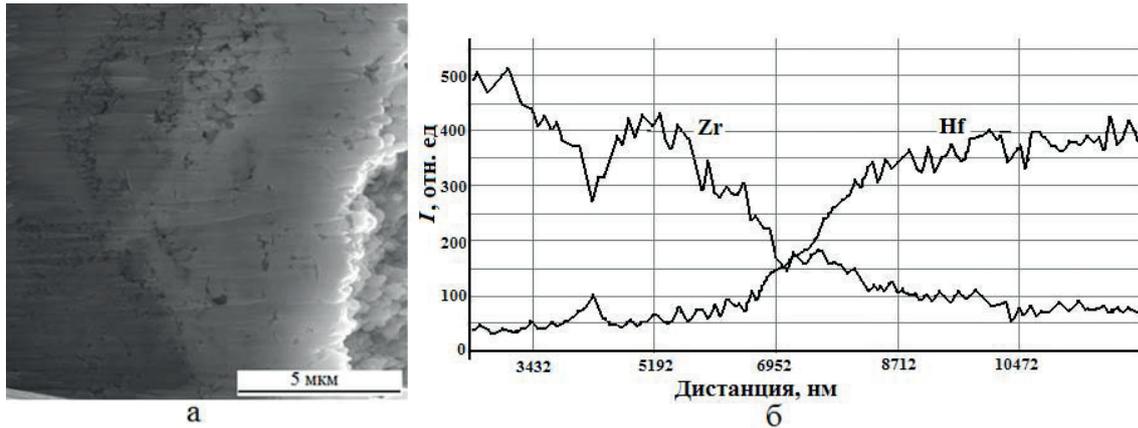


Рис. 3. Структура пограничной области между слоями $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ и $HfO_2-9\%Y_2O_3$ (а) и распределение Zr и Hf вдоль линии (б)
Fig. 3. Structure of the interface of $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ and $HfO_2-9\%Y_2O_3$ layers (a) and Zr and Hf distribution along the line (б)

мический слой представляет собой целостную структуру без видимого разделения на слои $ZrO_2-7\%Y_2O_3$, $HfO_2-9\%Y_2O_3$ и $ZrO_2-7\%Y_2O_3+HfO_2-9\%Y_2O_3$.

Для градиентного покрытия толщиной ~120 мкм также характерны 2 основных слоя с толщинами ~50 мкм (рис. 4, з). Толщина переходного слоя на границе связующий слой (слева) – керамический слой (справа) составляет до 20 мкм. Структура покрытия в области переходного слоя приведена на рис. 4, д. Видны участки крупных

расплавленных частиц порошка, по границам которых фрагментарно расположены наноструктурные области. Керамический слой достаточно однородный, не содержит отдельных слоев. Для него характерны области из наночастиц, а также частицы микронного размера (рис. 4, е).

Таким образом, увеличение толщины слоев в градиентном покрытии при одновременном увеличении толщины слоев смешенного состава не привело к образованию слоистой структуры.

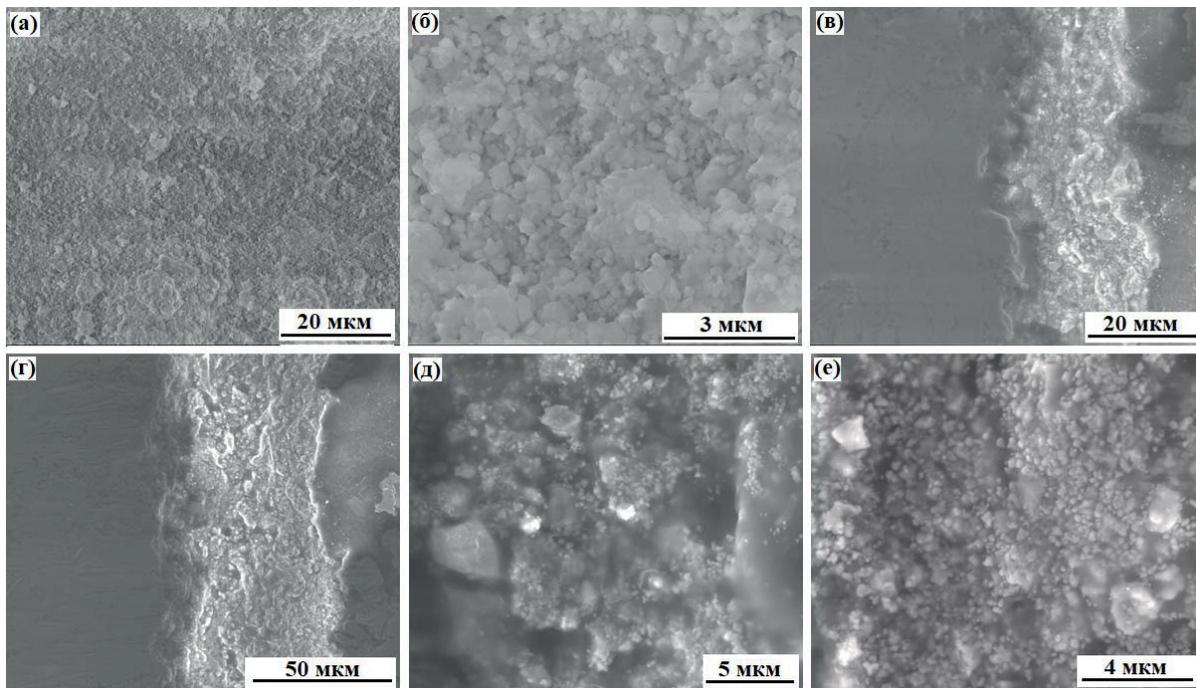


Рис. 4. Изображения РЭМ во вторичных электронах структуры поверхности градиентного покрытия толщиной 60 мкм (а), его глобулярной структуры при большем увеличении (б) и его поперечной структуры (в); поперечной структуры градиентного покрытия толщиной 120 мкм (г), структуры покрытия в области переходного слоя $ZrO_2-7\%Y_2O_3+NiCoCrAlY$ (д) и структуры верхнего слоя $HfO_2-9\%Y_2O_3$

Fig. 4. SEM Images in secondary electrons of the surface structure of a gradient coating with a thickness of 60 μm (a), its globular structure with a larger magnification (б) and its cross-section structure (в); cross-section structure of gradient coating with the thickness of 120 μm (г), the structure of the coating in the region of the transition layer $ZrO_2-7\%Y_2O_3+NiCoCrAlY$ (д) and the structure of the upper layer $HfO_2-9\%Y_2O_3$

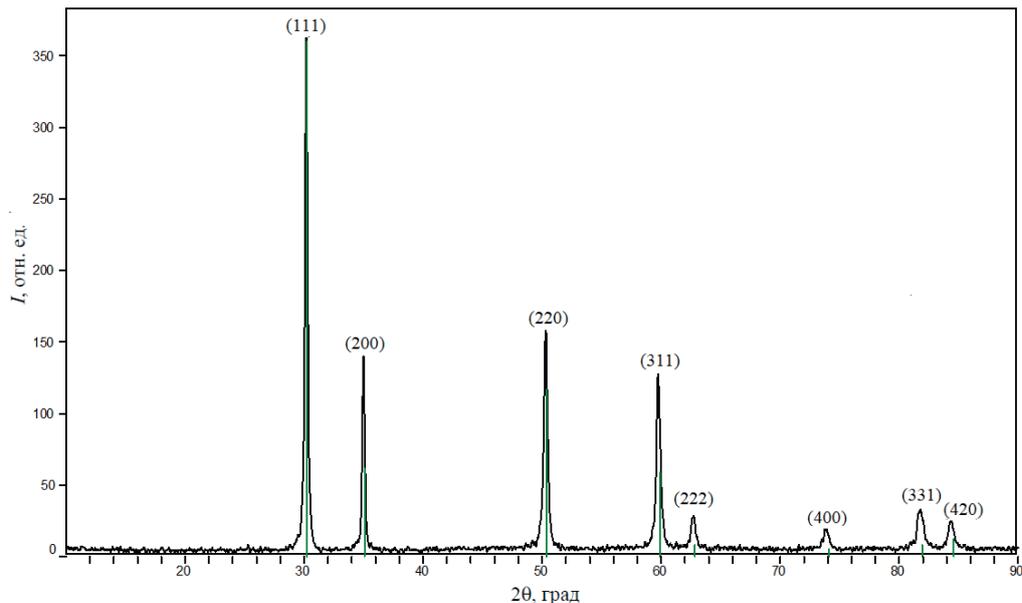


Рис. 5. Спектр рентгеновской дифракции градиентного покрытия толщиной 120 мкм

Fig. 5. Spectrum of x-ray diffraction of a gradient coating with a thickness of 120 μm

Фазовый состав покрытий

Спектр рентгеновской дифракции, полученный для градиентного покрытия толщиной ~120 мкм приведен на рис. 5. Рефлексы соответствуют кубической модификации оксида гафния. Небольшая асимметрия рефлексов, возможно, вызвана наличием фаз очень близких по структуре: фаз оксида гафния, оксида циркония и их твердого раствора.

Дифрактометрические исследования для слоев покрытия $ZrO_2-7\% Y_2O_3$, $ZrO_2-7\% Y_2O_3+HfO_2-9\% Y_2O_3$, $HfO_2-9\% Y_2O_3$ проводили с использованием образцов-свидетелей с однослойными покрытиями соответствующего состава, полученных в процессе напыления градиентных покрытий. Сравнение дифрактограмм рефлекса (311) покрытий приведено на рис. 6. Присутствие в рассматриваемой области только рефлекса (311) для покрытия $HfO_2-9\% Y_2O_3$ подтверждает наличие в нем только кубической модификации оксида гафния (рис. 6, б) с параметром решетки $a=5,18 \text{ \AA}$. Структура покрытия $ZrO_2-7\% Y_2O_3+HfO_2-9\% Y_2O_3$ псевдокубическая. В данном случае происходит уширение рефлекса (311) по краям с признаками «раздваивания» на рефлексы (103) и (211), что свидетельствует также о формировании тетрагональной структуры (рис. 6, а). Можно предположить в покрытии наличие твердого раствора $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$. Параметры кристаллической решетки $c=5,157 \text{ \AA}$ и $a=3,627 \text{ \AA}$. Для покрытия $ZrO_2-7\% Y_2O_3$ в рассматриваемой области дифрактограммы наблюдается широкий пик, который соответствует наложению рефлексов (311) кубической фазы и (103), (211) рефлексов тетрагональной фазы, однако пик (311) менее интенсивный, чем в предыдущем случае, что говорит о большем содержании тетрагональной модификации. Параметры решетки $c=5,165 \text{ \AA}$ и $a=3,674 \text{ \AA}$.

Термический анализ слоя оксида гафния

Образец $HfO_2-9\% Y_2O_3$ в виде порошка получали механическим удалением покрытия от основы. Измерение образца проводили на термоанализаторе в корундовом тигле в температурном интервале от 40 до 1600 °C со скоростью 5 °/мин. Среда внутри камеры печи: защитный газ – аргон, поток 50 мл/мин; продувочный газ – воздух с расходом 50 мл/мин.

На рис. 7 приведены графики зависимости дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) от температуры.

Кривая потери массы от температуры (кривая 1) имеет вид плато в интервале температур до 1200 °C, горизонтальный участок говорит об устойчивости химического соединения в данном температурном интервале и отсутствии химических превращений. При более высоких температурах происходит уменьшение массы примерно на 2 %. Более точно температуру позволяет определить график ДТГ (кривая 2) ~1412 °C. Потеря массы на 2 % может быть связана с изменением кристаллической структуры, например, перераспределением стабилизирующего оксида (оксида иттрия) и частичным выходом его из кристаллической решетки, поскольку напыляемые порошки часто имеют неравномерное распределение стабилизатора, что затем частично сохраняется в структуре покрытия. На кривой ДТГ можно также отметить небольшой пик, при температуре 209 °C. Широкие эндотермические пики ниже 300 °C могут быть следствием выхода газов из материала покрытия (паров воды, CO₂). На графике ДСК (кривая 3) присутствует пик, соответствующий экзотермической реакции в диапазоне температур 1300...1600 °C, за-

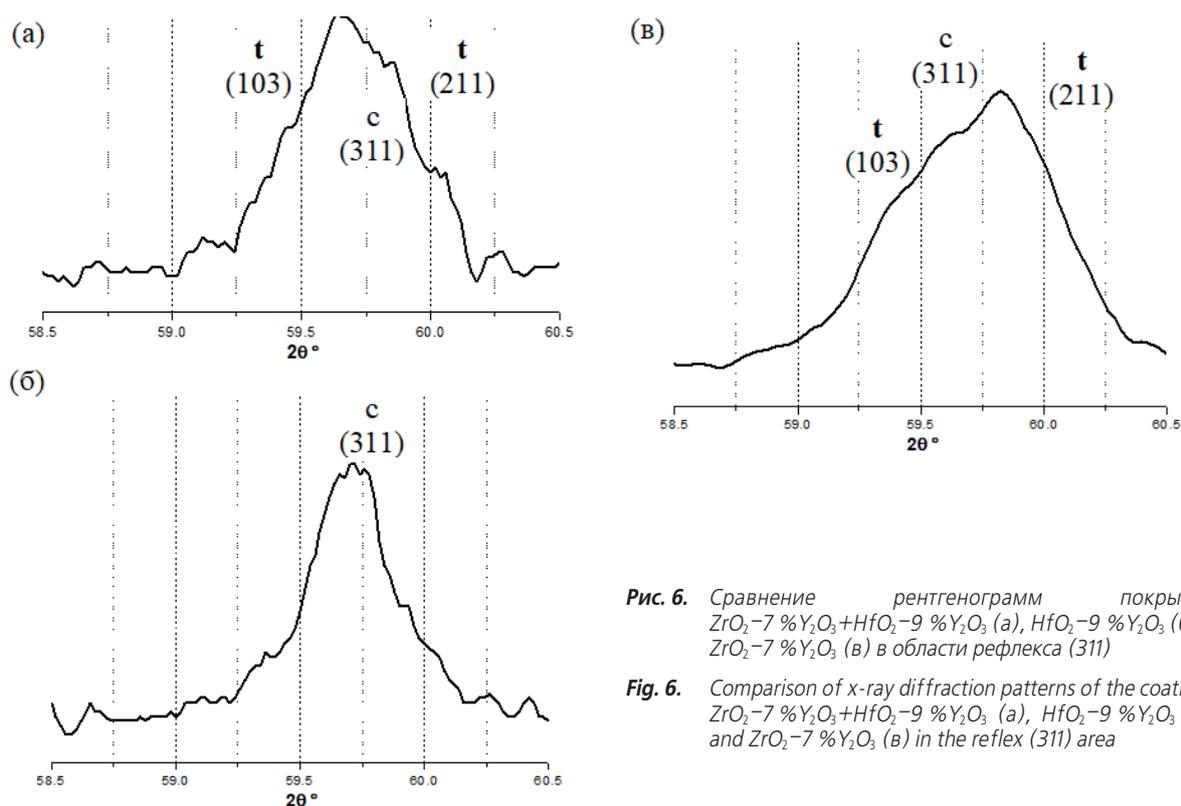


Рис. 6. Сравнение рентгенограмм покрытий $ZrO_2-7\%Y_2O_3+HfO_2-9\%Y_2O_3$ (а), $HfO_2-9\%Y_2O_3$ (б) и $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ (в) в области рефлекса (311)

Fig. 6. Comparison of x-ray diffraction patterns of the coatings $ZrO_2-7\%Y_2O_3+HfO_2-9\%Y_2O_3$ (a), $HfO_2-9\%Y_2O_3$ (б) and $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ (в) in the reflex (311) area

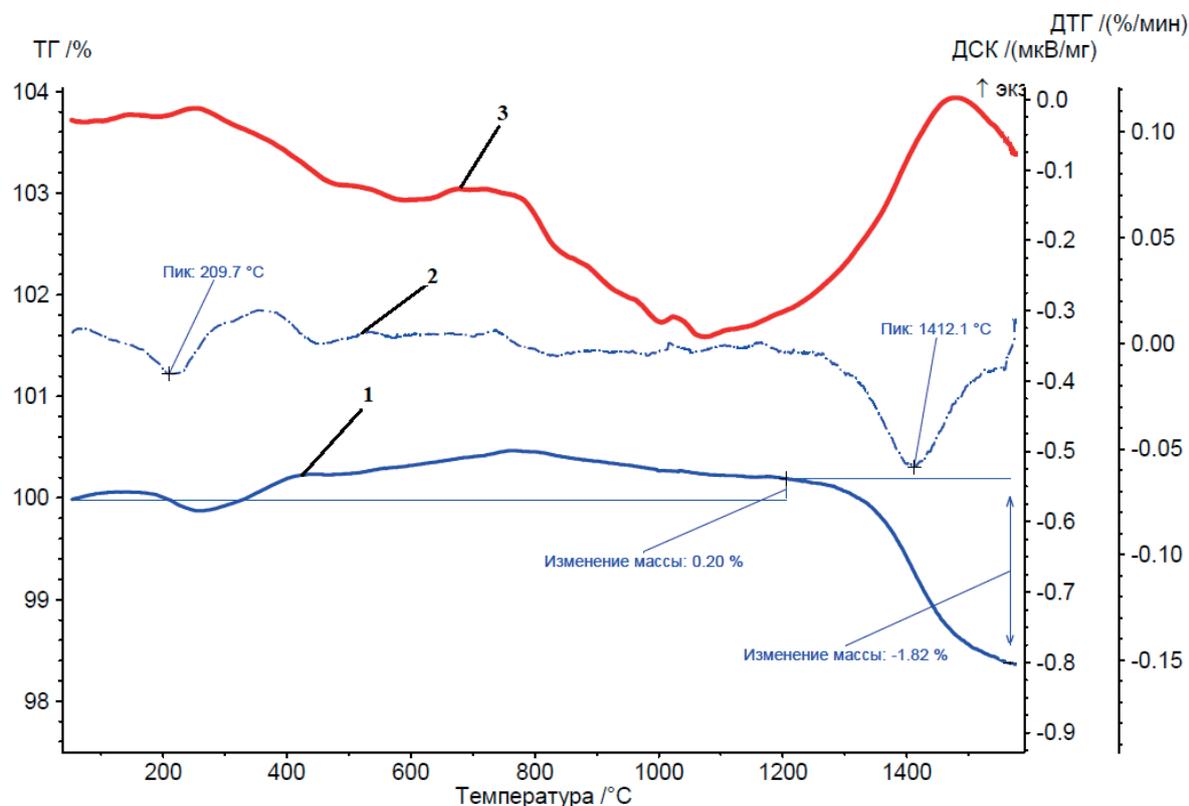


Рис. 7. Графики зависимости термогравиметрического анализа (ТГ) (1), дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) (2) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (3) от температуры

Fig. 7. Graphs of dependence of thermogravimetric analysis (TG) (1), differential thermogravimetric analysis (DTG) (2) and differential scanning calorimetry (DSC) (3) on temperature

вершение которой происходит при достижении 1600 °С, что также подтверждает кривая ДТГ. Исследование с помощью метода рентгеновской дифракции образца покрытия после термического анализа показало, что в покрытии сохранилась кубическая модификация оксида гафния (параметр кристаллической решетки $a=5,137 \text{ \AA}$). До термического анализа параметр a составлял 5,180 Å. Уменьшение параметра a также свидетельствует о возможном частичном выходе оксида иттрия из кристаллической решетки оксида гафния, а также может быть связано с уменьшением дефектности и внутренних напряжений в покрытии, вызванных сильной деформацией частиц оксида гафния при напылении со сверхзвуковыми скоростями. В работе [20] приведена зависимость параметра a от содержания оксида иттрия в системе $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ после отжига. Параметр $a=5,137 \text{ \AA}$ соответствует 9 % содержанию оксида иттрия, что подтверждает искажения кристаллической решетки в покрытии до термического анализа. Пик на графике ДСК также может быть связан с кристаллизацией аморфной составляющей в покрытии, наличие которой может быть вызвано высокими скоростями напыления и охлаждения покрытий.

Выводы

1. Методом плазменного напыления в вакууме получены трехслойные наноструктурные покрытия толщиной до 120 мкм, содержащие слои NiCoCrAlY , $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-}9 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$, и градиентные наноструктурные покрытия $\text{NiCoCrAlY} - (\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ \% Y}_2\text{O}_3\text{+NiCoCrAlY}) - \text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ \% Y}_2\text{O}_3 - (\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ \% Y}_2\text{O}_3\text{+HfO}_2\text{-}9 \text{ \% Y}_2\text{O}_3) - \text{HfO}_2\text{-}9 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao X.Q. Vassen R., Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24. – P. 1–10.
2. Tailored microstructure of zirconia and hafnia-based thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high hemispherical reflectance by EB-PVD / J. Singh, D.E. Wolfe, R.A. Miller, J.I. Eldridge, D.-M. Zhu // Journal of materials science. – 2004. – V. 39. – P. 1975–1985.
3. Matsumoto K., Itoh Y., Kameda T. EB-PVD process and thermal properties of hafnia-based thermal barrier coating // Science and Technology of Advanced Materials. – 2003. – V. 4. – P. 153–158.
4. New Material Concepts for the Next Generation of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings / D. Stöver, G. Pracht, H. Lehmann, M. Dietrich, J.-E. Döring, R. Vaßen // Journal of Thermal Spray Technology. – 2004. – V. 13 (1). – P. 76–83.
5. Ibigazne H., Alpirine S., Diot C. Yttria-stabilized hafnia-zirconia thermal barrier coatings: the influence of hafnia addition on TBC structure and high-temperature behavior // Journal of materials science. – 1995. – V. 3. – P. 938–951.
6. Способ получения эрозионноустойчивых теплозащитных покрытий: пат. Рос. Федерация № 2499078, ОАО «Композит»; заявл. 17.07.2012; опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32. – 8 с.
7. Zhu D., Robert A. Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia based thermal barrier coatings // Surface and Coatings Technology. – 1998. – V. 108–109. – P. 114–120.

2. Показано, что в трехслойном покрытии на границе слоев $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-}9 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$ формируется слой смешения толщиной ~5 мкм, характеризующий средний размер микрочастиц в покрытии.
3. Для градиентных покрытий характерны две основные области покрытия – металлическая и керамическая, разделенные переходным слоем смешенного состава. Керамический слой однородный и представляет собой единую структуру. Увеличение толщины слоев $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ \% Y}_2\text{O}_3\text{+HfO}_2\text{-}9 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{-}9 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$ не приводит к формированию слоистой структуры.
4. Слой оксида гафния характеризуется кубической модификацией, слой $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ \% Y}_2\text{O}_3\text{+HfO}_2\text{-}9 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$ – псевдокубической модификацией, проявляющейся в уширении рефлексов на рентгенограмме, а $\text{ZrO}_2\text{-}7 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$ – преимущественно тетрагональной фазой.
5. Термический анализ верхнего слоя оксида гафния показал наличие пика, соответствующего экзотермической реакции в диапазоне температур 1400...1600 °С, сопровождающейся потерей массы в 2 %, что может быть связано с частичным выходом стабилизирующего оксида из кристаллической решетки оксида гафния, его перераспределением, уменьшением дефектности и внутренних напряжений в покрытии.
6. Рентгеновская дифрактометрия показала сохранение кубической структуры оксида гафния после термического анализа при уменьшении параметра кристаллической решетки a с 5,18 до 5,13 Å.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-79-10309).

8. Zhu D., Bansal N.P., Miller R.A. Thermal Conductivity and Stability of $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Evaluate for 1650 °C Thermal Environmental Barrier Coating Application // 105th Annual Meeting and Exposition of the American Ceramic Society. – Nashville, Tennessee, 2003. – P. 1–9.
9. Савушкина С.В. Методы создания теплозащитных покрытий на основе оксидов циркония и гафния // Приборы. – 2017. – № 12 (210). – С. 56–63.
10. Modification of various properties of HfO_2 thin films obtained by changing magnetron sputtering conditions / M. Mazur, T. Howind, D. Gibson, D. Kaczmarek, J. Morgiel, D. Wojcieszak, W. Zhu, P. Mazur // Surface & Coatings Technology. – 2017. – V. 320. – P. 426–431.
11. Девойно О.Г., Оковитый В.В. Плазменные теплозащитные покрытия на основе диоксида циркония с повышенной термостойкостью // Наука и техника. – 2015. – № 1. – С. 35–39.
12. Исследование покрытий на основе оксида гафния с использованием спектроскопии ядерного обратного рассеяния / А.М. Борисов, М.Н. Полянский, С.В. Савушкина, И.Н. Лаптев, Т.Е. Данькова, Н.В. Ткаченко, В.Г. Востриков, А.И. Каменских // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 7. – С. 1–6.
13. Способ получения на подложке защитных покрытий с градиентом химического состава и структуры по толщине с внешним керамическим слоем, его вариант: пат. Украины № 2120494; заявл. 17.06.1997; опубл. 20.10.1998.

14. Создание градиентных плазменных покрытий на основе диоксида циркония, стабилизированного диоксидом иттербия / В.А. Оковитый, Ф.И. Пантелеенко, О.Г. Девойно, В.В. Оковитый, С.Б. Соболевский, А.И. Шевцов // Вестник БНТУ. – 2011. – № 6. – С. 5–9.
15. Failure analysis of fine-lamellar structured YSZ based thermal barrier coatings with submicro/nano-grains / Y. Wang, Y. Bai, T. Yuan, H.Y. Chen, Y.X. Kang, W.J. Shi, X.L. Song, B.Q. Li // Surface and Coatings Technology. – 2017. – V. 319. – P. 95–103.
16. Comparison of thermal shock behaviors between plasma-sprayed nanostructured and conventional zirconia thermal barrier coatings / C. Liu, Z. Zhang, X. Jiang, M. Liu, Z. Zhu // Trans. Non-ferrous Met. Soc. China. – 2009. – V.19. – P. 99–107.
17. Schetz J.A., Fuhs A.E. Fundamentals of Fluid Mechanics. 3rd ed. – New York: John Wiley & Sons, 1999 – 935 p.
18. Полянский М.Н., Савушкина С.В. Продольное послойное наноструктурирование теплозащитных покрытий из диоксида циркония при плазменном напылении // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – № 2. – С. 53–57.
19. Исследование структуры теплозащитных плазменных покрытий с использованием спектроскопии ядерного обратного рассеяния / А.М. Борисов, В.Г. Востриков, Е.А. Романовский, Н.В. Ткаченко, М.Н. Полянский, С.В. Савушкина // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 2. – С. 131–136.
20. Stacy D.W., Wilder D.R. The Yttria-Hafnia System // Journal of The American Ceramic Society. – 1975. – V. 58. – № 7–8. – P. 285–288.

Поступила 09.04.2018 г.

Информация об авторах

Савушкина С.В., кандидат технических наук, старший научный сотрудник ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»; докторант кафедры технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов Московского авиационного института.

Полянский М.Н., кандидат технических наук, заместитель начальника отдела 30 ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша».

Высотина Е.А., аспирант, инженер 3-й категории ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша».

Ашмарин А.А., кандидат технических наук, ведущий инженер ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»; старший научный сотрудник Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

UDC 620.197:621.762

FORMATION AND INVESTIGATION OF PLASMA GRADIENT COATING WITH UPPER HAFNIUM OXIDE LAYER

Svetlana V. Savushkina^{1,2},
sveta_049@mail.ru

Mikhail N. Polyansky¹,
nanocentre@kerc.msk.ru

Elena A. Vysotina¹,
evysotina@gmail.com

Artem A. Ashmarin^{1,3},
ashmarin_artem@list.ru

¹ State Scientific Center «Keldysh Research Center»,
8, Onezhskaya street, Moscow, 125438, Russia.

² Moscow Aviation Institute (National Research University),
4, Volokolamskoe sh., Moscow, 125993, Russia.

³ Institute of Metallurgy and Materials Science A.A. Baikova of the Russian Academy of Sciences,
49, Leninsky avenue, Moscow, 119334, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to increase the operating temperature and thermocyclic resistance of the thermal barrier coating to protect heat-stressed details of aircraft and rocket technology against overheating, as well as for thermal insulation of sealing sectors of drilling columns for drilling wells in rocks.

The main aim of the research is formation of nanostructured gradient coating with an upper layer of hafnium oxide, that has a gradient of chemical composition and coefficient of thermal expansion, by the method of plasma spraying in vacuum.

Objects of the research are three-layer coatings and gradient nanostructured coatings with the upper layer of hafnium oxide. Hafnium oxide is an attractive ceramic component of thermal barrier coating due to its high chemical, mechanical stability and its elevated temperatures of phase transitions.

Methods: scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, X-ray diffraction and thermal analysis.

Results. Three-layer nanostructured coatings with the thickness up to 120 μm containing layers of NiCoCrAlY, ZrO₂-7 % Y₂O₃, HfO₂-9 % Y₂O₃ and gradient nanostructured coatings NiCoCrAlY - (ZrO₂-7 % Y₂O₃ + NiCoCrAlY) - ZrO₂-7 % Y₂O₃ - (ZrO₂-7 % Y₂O₃ + HfO₂-9 % Y₂O₃) - HfO₂-9 % Y₂O₃ were obtained. It is shown that a mixing layer with a thickness of ~5 μm is formed in a three-layer coating at the interface of ZrO₂-7 % Y₂O₃ and HfO₂-9 % Y₂O₃ layers. It characterizes the average microparticle size in the coating. The ceramic layer of gradient coatings is uniform and has a holistic structure. The hafnium oxide layer is characterized by a cubic modification, (ZrO₂-7 % Y₂O₃ + HfO₂-9 % Y₂O₃) layer by pseudocubic modification, and the ZrO₂-7 % Y₂O₃ contains predominantly a tetragonal phase. Thermal analysis of the upper layer of hafnium oxide showed the presence of an exothermic reaction in the temperature range of 1300...1600 °C, accompanied by a mass loss of 2 %, that may be related to the partial release of the stabilizing oxide from the hafnium oxide lattice, its redistribution, a decrease in defectiveness and internal stresses in the coating. X-ray diffraction method showed the preservation of the cubic structure of hafnium oxide after thermal analysis with a decrease in the lattice parameter a.

Key words:

Hafnium oxide, barrier coating, nanostructured coating, gradient coating, plasma spraying, thermal analysis.

The work was supported by the Russian Science Foundation, project 17-79-10309.

REFERENCES

1. Cao X.Q. Vassen R., Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, vol. 24, pp. 1–10.
2. Singh J., Wolfe D.E., Miller R.A., Eldridge J.I., Zhu D.-M. Tailored microstructure of zirconia and hafnia-based thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high hemispherical reflectance by EB-PVD. *Journal of materials science*, 2004, vol. 39, pp. 1975–1985.
3. Matsumoto K., Itoh Y., Kameda T. EB-PVD process and thermal properties of hafnia-based thermal barrier coating. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2003, vol. 4, pp. 153–158.
4. Stöver D., Pracht G., Lehmann H., Dietrich M., Döring J.-E., Vaßen R. New Material Concepts for the Next Generation of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2004, vol. 13 (1), pp. 76–83.
5. Ibigazne H., Alpirine S., Diot C. Ytria-stabilized hafnia-zirconia thermal barrier coatings: the influence of hafnia addition on TBC structure and high-temperature behavior. *Journal of materials science*, 1995, vol. 3, pp. 938–951.
6. Saygin V.V., Safronov A.V., Tishina G.N., Polezhaeva E.M. *Sposob polucheniya erozionnostoykikh teplozashchitnykh pokrytiy* [Production method of erosion-resistant heat-protective coatings]. Patent RF, no. 2499078, 1995.
7. Zhu D., Robert A. Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia based thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1998, vol. 108–109, pp. 114–120.
8. Zhu D., Bansal N. P., Miller R.A. Thermal Conductivity and Stability of HfO₂-Y₂O₃ and La₂Zr₂O₇ Evaluate for 1650 °C Thermal

- Environmental Barrier Coating Application. *105th Annual Meeting and Exposition of the American Ceramic Society*. Nashville, Tennessee, 2003. pp. 1–9.
9. Savushkina S.V. Formation methods of thermal barrier coatings based on zirconia and hafnia. *Pribory*, 2017, no. 12 (210), pp. 56–63. In Rus.
 10. Mazur M., Howind T., Gibson D., Kaczmarek D., Morgiel J., Wojcieszak D., Zhu W., Mazur P. Modification of various properties of HfO₂ thin films obtained by changing magnetron sputtering conditions. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 320, pp. 426–431.
 11. Devoino O.G., Okovity V.V. Plasma thermal barrier coatings based on zirconium dioxide with high thermal stability. *Nauka i Tekhnika*, 2015, no. 1, pp. 35–39. In Rus.
 12. Borisov A.M., Polyansky M.N., Savushkina S.V., Laptev I.N., Dankova T.E., Tkachenko N.V., Vostrikov V.G., Kamenskih A.I. Study of hafnium-oxide coatings by means of nuclear backscattering spectrometry. *Journal of surface investigation: x-ray, synchrotron and neutron techniques*, 2017, no. 4, pp. 721–726. In Rus.
 13. Movchan B.A., Rudoy Y.E., Malashenko I.S. *Sposob polucheniya na podlozhke zashchitnykh pokrytiy s gradiyentom khimicheskogo sostava i struktury po tolszhchine s vneshnim keramicheskim sloem, ego variant* [The method of obtaining protective coatings on the substrate with a gradient of the chemical composition and structure along the thickness with an external ceramic layer, its variant]. Patent UA, no. 2120494, 1998.
 14. Okovity V.A., Panteleenko F.I., Devoino O.G., Okovity V.V., So-bolevsky S.B., Shevtsov A.I. Sozdanie gradientnykh plazmen-nykh pokrytiy na osnove dioksida tsirkoniya, stabilizirovannogo dioksidom itterbiya [Creation of Gradient Plasma-Sprayed Coatings on Basis of Zirconium Dioxide Stabilized with Ytterbium Dioxide]. *Bulletin of BNTU*, 2011, no. 6, pp. 5–9
 15. Wang Y., Bai Y., Yuan T., Chen H.Y., Kang Y.X., Shi W.J., Song X.L., Li B.Q. Failure analysis of fine-lamellar structured YSZ based thermal barrier coatings with submicro/nano-grains. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 319, pp. 95–103.
 16. Liu C., Zhang Z., Jiang X., Liu M., Zhu Z. Comparison of thermal shock behaviors between plasma-sprayed nanostructured and conventional zirconia thermal barrier coatings. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 2009, vol. 19, pp. 99–107.
 17. Schetz J.A., Fuhs A.E. *Fundamentals of Fluid Mechanics*. 3rd ed. New York, John Wiley & Sons, 1999. 935 p.
 18. Polyanskiy M.N., Savushkina S.V. Lateral layer-by-layer nanostructuring of thermal barrier coatings of zirconium dioxide during plasma spraying. *Journal of surface investigation: x-ray, synchrotron and neutron techniques*, 2014, no. 1, pp. 144–148. In Rus.
 19. Borisov A.M., Vostrikov V.G., Romanovsky E.A., Tkachenko N.V., Polyansky M.N., Savushkina S.V. Investigation of the structure of thermal protective plasma coatings using the spectrometry of nuclear back scattering. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, no. 2, pp. 131–136. In Rus.
 20. Stacy D.W., Wilder D.R. The Yttria-Hafnia System. *Journal of The American Ceramic Society*, 1975, vol. 58, no. 7–8, pp. 285–288.

Received: 9 April 2018.

Information about the authors

Svetlana V. Savushkina, Cand. Sc., senior researcher, State Scientific Center «Keldysh Research Center»; doctoral student, Moscow Aviation Institute (National Research University).

Mikhail N. Polyansky, Cand. Sc., deputy head of department, State Scientific Center «Keldysh Research Center».

Elena A. Vysotina, engineer, graduate student, State Scientific Center «Keldysh Research Center».

Artem A. Ashmarin, Cand. Sc., leading engineer, State Scientific Center «Keldysh Research Center»; senior researcher, Institute of Metallurgy and Materials Science A.A. Baikova of the Russian Academy of Sciences.