

Исследование фазовых превращений в двухслойном жаростойком покрытии Ti–Al–C+Y–Al–O на жаропрочном никелевом сплаве

© 2023

Назаров Алмаз Юнирович^{*1,4}, кандидат технических наук,
доцент кафедры технологии машиностроения
Маслов Алексей Андреевич^{1,5}, лаборант кафедры технологии машиностроения
Николаев Алексей Александрович¹, ассистент кафедры технологии машиностроения
Шмаков Александр Николаевич^{2,3}, ведущий научный сотрудник
Денисов Владимир Викторович³, кандидат технических наук,
заведующий лабораторией пучково-плазменной инженерии поверхности
Рамазанов Камиль Нуруллаевич¹, доктор технических наук,
заведующий кафедрой технологии машиностроения

¹Уфимский университет науки и технологий, Уфа (Россия)

²Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск (Россия)

³Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск (Россия)

*E-mail: nazarov_almaz15@mail.ru,
nazarov.ayu@ugatu.su

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4711-4721>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2568-1784>

Поступила в редакцию 03.07.2023

Принята к публикации 17.11.2023

Аннотация: На сегодняшний день происходит активный рост требований к топливной эффективности и удельному весу авиационных турбореактивных двигателей. Существующие покрытия для защиты деталей двигателей на основе диоксида циркония во многом устарели и исчерпали потенциал развития, поэтому ведутся исследования новых керамических систем для производства защитных покрытий на их основе. В работе проведено исследование жаростойкого двухслойного покрытия на основе системы Y–Al–O (внешний слой) и MAX-фазы Ti₂AlC системы Ti–Al–C (подслой), полученного методом вакуумно-дугового осаждения на жаропрочном никелевом сплаве Inconel 738 и на молибдене поочередным осаждением слоев на основе Ti–Al–C и слоя Y–Al–O. При помощи синхротронного излучения исследованы фазовые превращения в покрытии при нагреве образцов до 1400 °C в вакууме и до 1100 °C в атмосфере с целью изучения процесса окисления и формирования покрытия в условиях присутствия кислорода. При помощи растровой электронной микроскопии изучены микроструктура и химический состав покрытия. Установлено, что нагрев покрытия в вакууме и в атмосфере вызывает в нем различные фазовые превращения, но в обоих случаях наблюдается формирование смеси оксидов группы Y–Al–O и дестабилизация подслоя на основе Ti–Al–C. После нагрева покрытия в атмосфере без предварительной термообработки при остывании покрытие разрушилось, чего не наблюдалось при нагреве покрытия в вакууме.

Ключевые слова: жаростойкое покрытие; керамическое покрытие; MAX-фаза; оксид иттрия; вакуумно-дуговое осаждение; синхротронное излучение.

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

Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

Для цитирования: Назаров А.Ю., Маслов А.А., Николаев А.А., Шмаков А.Н., Денисов В.В., Рамазанов К.Н. Исследование фазовых превращений в двухслойном жаростойком покрытии Ti–Al–C+Y–Al–O на жаропрочном никелевом сплаве // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 4. С. 63–71. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-4-66-6.

ВВЕДЕНИЕ

В современном авиадвигателестроении идет постоянный поиск путей улучшения экономичности газотурбинных двигателей в связи с растущими требованиями авиационных регуляторов. Известно, что для повышения КПД и удельной мощности двигателей главной задачей является повышение рабочей температуры в камере сгорания и турбине, что ведет к повышению требований к применяемым материалам. Традиционно применяемые в турбине никелевые сплавы способны работать при температуре до 1050 °C на поверхности сплава, однако этого недостаточно, чтобы работать в современных двигателях. Поэтому для защиты лопа-

ток газотурбинных двигателей в промышленности применяют многослойные теплобарьерные и жаростойкие покрытия, которые состоят из подслоя на основе MeCrAlY или системы Ni–Al–Pt, создающего в процессе работы прослойку из оксидной пленки, препятствующей диффузии кислорода к материалу подложки, и внешнего столбчатого термобарьерного слоя на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия ZrO₂·Y₂O₃ (6...8 % вес.) [1–3]. Такая архитектура защитного покрытия позволяет лопаткам работать при температуре среды до 1300 °C за счет создания градиента температур между поверхностью слоя и внутренней частью охлаждаемой лопатки [4–6]. Однако упомянутая комбинация покрытий стремительно устаревает и не подходит

для газотурбинных двигателей следующего поколения, чья рабочая температура превышает 1500 °С в турбине [7–9]. Причинами этого устаревания стали происходящие фазовые превращения в керамическом слое при температуре свыше 1300 °С на поверхности покрытия, спекание керамического слоя, резкий рост теплопроводности и деградация жаростойкого подслоя, что ведет к невозможности дальнейшего повышения рабочей температуры газотурбинных двигателей без катастрофического падения ресурса лопаток [10–12].

Перечисленные факторы актуализируют поиск новых жаростойких и теплобарьерных покрытий для защиты лопаток двигателей следующих поколений. Одним из перспективных кандидатов на замену классического покрытия $ZrO_2-Y_2O_3$ является система $Y-Al-O$, включающая в себя стабильные соединения $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$ и $Y_4Al_2O_9$, которые демонстрируют многообещающие высокотемпературные характеристики, а именно стойкость к окислению и относительно высокий коэффициент термического расширения [13–15]. Одним из перспективных кандидатов для замены подслоя $MCrAlY$ ($Ni-Al-Pt$) может служить покрытие, состоящее из $M_{n+1}AX_n$ -фазы Ti_2AlC , обладающей высокой жаростойкостью за счет формирования прочной оксидной пленки $\alpha-Al_2O_3$ и сравнительно высоким коэффициентом термического расширения, позволяющим создать стойкий к окислению переходный подслоя под керамическим покрытием $Y-Al-O$ [16–18].

Другой важной задачей является изучение структуры и фазовых превращений в комбинированном покрытии во время нагрева для понимания процессов, происходящих в покрытии.

Цель работы – исследование структурных и фазовых превращений в комбинированном покрытии $Y-Al-O+Ti-Al-C$ при нагреве образца в вакууме до температуры 1400 °С в режиме реального времени при помощи синхротронного излучения.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нанесение покрытий системы $Ti-Al-C$ и системы $Y-Al-O$ осуществлялось на модернизированной установке ННВ-6.6-И1. Покрытие наносилось на сплав Inconel 738 и на технически чистый (99,96 %) молибден. Для исследования качественного фазового состава и фазовых превращений в покрытии в режиме реального времени при нагреве образца до 1400 и 1100 °С использовались: источник синхротронного излучения ВЭПП-3 Института ядерной физики Сибирского отделения РАН, высокотемпературная рентгеновская камера Anton Paar НТК-2000, позиционно-чувствительный однокоординатный детектор ОД-3М-350, программное обеспечение для обработки данных Origin.

Ввиду особенностей методики съемки с применением синхротронного излучения с нагревом в атмосфере максимальная температура испытания была ограничена и составила 1100 °С. Все дифрактограммы представлены в шкале углов, соответствующих излучению $CuK\alpha$ (0,15406 нм). Для оценки количественного содержания фаз применялся метод съемки без эталона, основанный на оценке отношения интенсивности рефлексов искомой фазы к суммарной интенсивности оксидных рефлексов на дифрактограмме. Структура покрытия изуча-

лась при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390. Для получения изображений поверхности шлифа использовался режим вторичных электронов. Оценка химического состава покрытия проводилась с использованием системы для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy.

Покрытие $Ti-Al-C$ было нанесено вакуумно-дуговым методом при ассистировании плазменным источником с накальным катодом, через который подавалась смесь ацетилена и аргона в соотношении 1:4. Ток разряда составлял 10 А. Ток на дуговых испарителях – 50 и 80 А для титана и алюминия соответственно, давление в камере – 0,3 Па. Время осаждения покрытия – 2 ч. После осаждения покрытия проводилась вакуумная термообработка при температуре 800 °С в течение 2 ч.

Нанесение покрытия $Y-Al-O$ осуществлялось вакуумно-дуговым методом. В камеру подавалась смесь кислорода и аргона в соотношении 54,5 л/ч аргона на 42,7 л/ч кислорода. Ток разряда составлял 55 А. Ток на дуговых испарителях – 60 и 80 А для иттрия и алюминия соответственно, давление в камере – 0,3 Па. Время осаждения покрытия – 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование фазовых превращений в покрытии $Ti-Al-C+Y-Al-O$ при нагреве в вакууме

На рис. 1 представлена серия рентгенограмм процесса нагрева молибденового образца с покрытием в вакууме в виде проекции интенсивности рефлексов на плоскость «угол дифракции – температура». На первых кадрах видно, что в исходном состоянии покрытие представляет собой аморфную структуру – на рентгенограмме наблюдается плавное повышение дифрагированной интенсивности с максимумом в области углов $2\theta \sim 29...31^\circ$. Регистрируются отдельные рефлексы, которые принадлежат иттрию и алюминию. Рефлексов титана или фаз, содержащих титан и углерод, на дифрактограмме исходного образца (до нагрева) не наблюдается.

В процессе нагрева образца в вакууме до 1400 °С на серии рентгенограмм наблюдается изменение фазового состава покрытия, которое начинается при температуре ~ 1200 °С. Аморфная компонента исчезает, появляются преимущественно фазы смешанного оксида $YAlO_3$ и оксида иттрия Y_2O_3 . Рефлексов, относящихся к фазам, содержащим титан или углерод, по-прежнему не наблюдается. Дальнейших изменений фазового состава покрытия в процессе выдержки образца при температуре 1400 °С не происходит. На рис. 2 представлена конечная дифрактограмма образца с покрытием $Ti-Al-C+Y-Al-O$ на молибдене после остывания до комнатной температуры.

Исследование фазовых превращений в покрытии $Ti-Al-C+Y-Al-O$ при нагреве в атмосфере

На рис. 3 представлена серия рентгенограмм процесса нагрева образца из сплава Inconel 738 с покрытием в атмосфере в виде проекции интенсивности рефлексов на плоскость «угол дифракции – температура». Первые кадры съемки показывают, что в исходном состоянии покрытие имеет аморфную структуру с отдельными

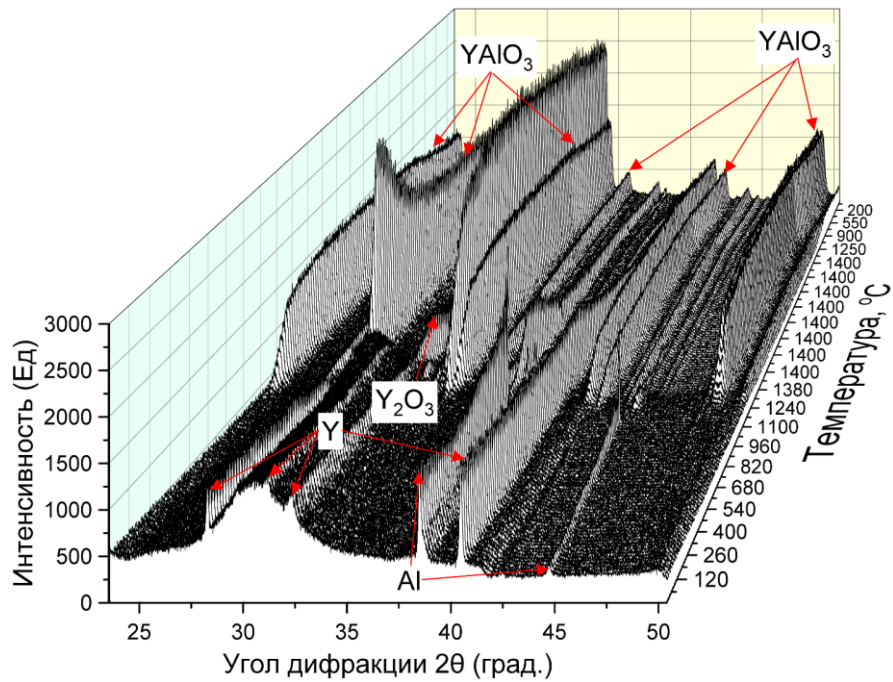


Рис. 1. Серия дифрактограмм процесса нагрева образца с комбинированным покрытием Ti–Al–C+Y–Al–O на молибдене в вакууме в виде набора рефлексов в координатах «угол дифракции – интенсивность – температура»
Fig. 1. Series of diffraction patterns of the process of heating a sample with a combined Ti–Al–C+Y–Al–O coating on molybdenum in a vacuum in the form of a set of reflexes in the “diffraction angle – intensity – temperature” coordinates

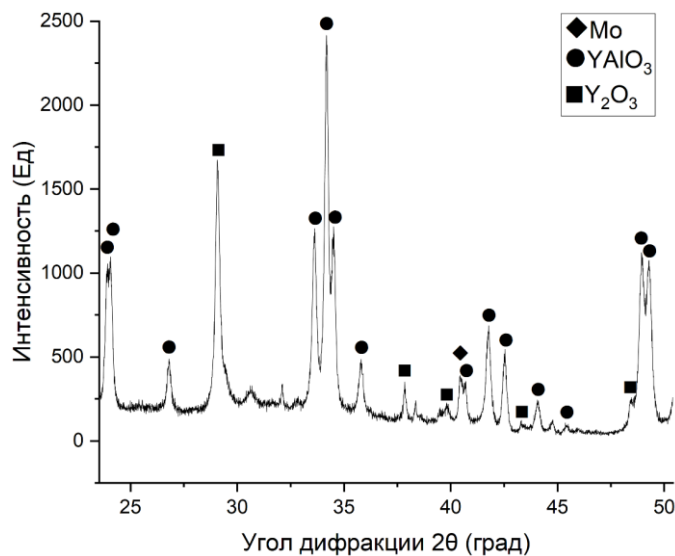


Рис. 2. Дифрактограмма образца с комбинированным покрытием Ti–Al–C+Y–Al–O на молибдене после прогрева и остывания в вакууме
Fig. 2. Diffraction pattern of a sample with a combined Ti–Al–C+Y–Al–O coating on molybdenum after heating and cooling in a vacuum

рефлексами иттрия и алюминия. В процессе нагрева при температуре ~890...910 °C начинается исчезновение широкого максимума, относящегося к аморфной компоненте, и начинается появление рефлексов, принадлежность которых точно определить затруднительно ввиду теплового расширения. Вместе с тем появля-

ются рефлексы оксидов Y₂O₃, YAlO₃, а также Y₄Al₂O₉. Рефлексов, относящихся к титановым или углеродсодержащим фазам, по-прежнему не наблюдается. При дальнейшей выдержке образца при температуре 1100 °C в течение 1 ч фазовый состав покрытия практически не изменяется, за исключением исчезновения

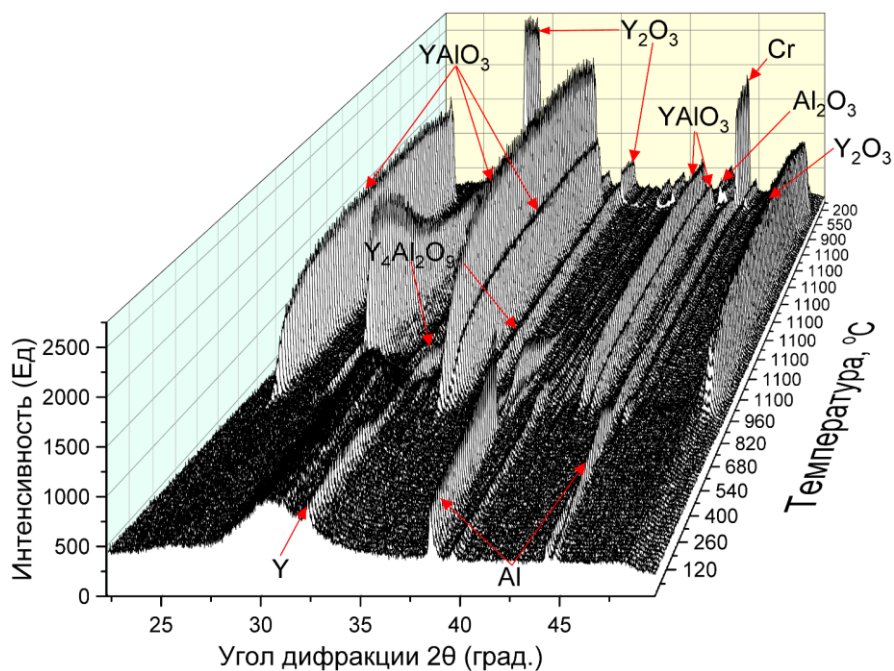


Рис. 3. Серия дифрактограмм процесса нагрева образца с комбинированным покрытием Ti–Al–C+Y–Al–O на сплаве Inconel 738 в атмосфере в виде набора рефлексов в координатах «угол дифракции – интенсивность – температура»

Fig. 3. Series of diffraction patterns of the process of heating a sample with a combined Ti–Al–C+Y–Al–O coating on the Inconel 738 alloy in the atmosphere in the form of a set of reflexes in the “diffraction angle – intensity – temperature” coordinates

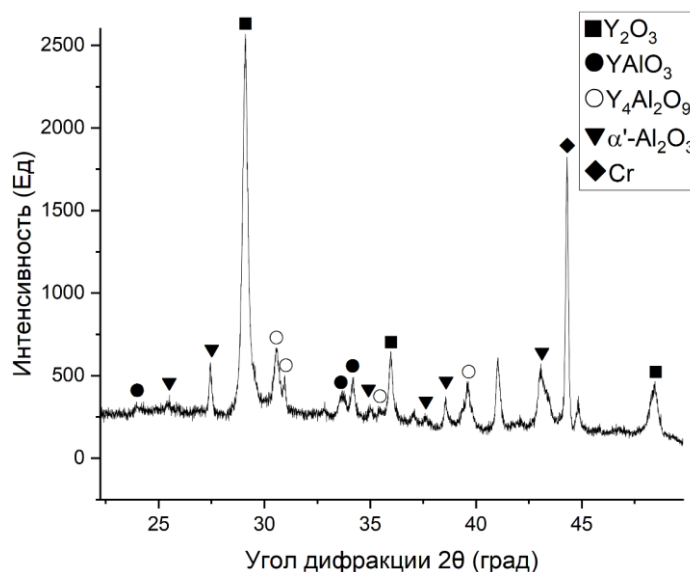


Рис. 4. Дифрактограмма образца с комбинированным покрытием Ti–Al–C+Y–Al–O на сплаве Inconel 738 после прогрева и остывания в атмосфере

Fig. 4. Diffraction pattern of a sample with a combined Ti–Al–C+Y–Al–O coating on the Inconel 738 alloy after heating and cooling in the atmosphere

рефлексов алюминия и фазовых превращений в начале выдержки, что связано с диффузионными процессами и формированием оксидов в покрытии. При охлаждении образца после выдержки при температуре ~420 °С происходит частичное разрушение и отслоение покрытия, а также изменение оптической схемы эксперимен-

та, поэтому конечный состав покрытия определить с достаточной точностью не удалось, в связи с чем указанная на рис. 3 и 4 принадлежность рефлексов носит оценочный характер. В отличие от предыдущего эксперимента с нагревом, в данном покрытии сформировался сложный оксид Y₄Al₂O₉, имеющий моноклинную

структуру. Стоит отметить высокую интенсивность рефлексов хрома, присутствующего в сплаве Inconel 738. Появление рефлексов хрома говорит об утрате сплошности покрытия и проникновении пучка к подложке.

На рис. 4 представлена конечная дифрактограмма образца с покрытием Ti–Al–C+Y–Al–O на сплаве Inconel 738 после остывания до комнатной температуры.

Исследование структуры и химического состава покрытия

На рис. 5 и 6 представлены результаты растровой электронной микроскопии образцов с покрытием Ti–Al–C+Y–Al–O, нанесенным на сплав Inconel 738. Анализ снимков показывает формирование двух областей: на внешней поверхности образца располагается покрытие Y–Al–O, демонстрирующее сравнительно несплошную слоистую структуру (без вакуумной термообработки), под ним располагается подслой Ti–Al–C (подвергнутый вакуумной термообработке), сохраняющий свою сплошность и адгезию с поверхностью. В слое Ti–Al–C наблюдается повышенное содержание никеля (до 57 вес. %). Диффузии между слоями Y–Al–O и Ti–Al–C не наблюдается. Под покрытием в сплаве наблюдаются две характерные диффузионные зоны, насыщенные алюминием.

В таблице 1 представлен набор точек для спектрального элементного анализа покрытий. Диффузионная зона I (рис. 5) расположена от границы покрытия Ti–Al–C в глубь никелевого сплава и имеет толщину ~11 мкм. Согласно элементному анализу зона, охваченная спектрами 9 и 11, состоит из интерметаллидов системы Ni–Al (спектры 9–11 на рис. 6 и в таблице 1) и, возможно, содержит δ -фазу интерметаллида Ni_2Al_3 , подходящую стехиометрически. В составе данной зоны обнаружено также повышенное содержание хрома, который выделяется по границам δ -фазы в виде мелко-

дисперсных частиц размером менее 1 мкм. Диффузионная зона II (рис. 5) расположена под диффузионной зоной I и имеет толщину 7 мкм. Строение данной зоны характеризуется игольчатыми выделениями избыточных фаз на основе хрома и кобальта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные результаты показали, что сразу после осаждения покрытие Y–Al–O имеет аморфную структуру, что также наблюдалось в работах других авторов [15; 21]. Для кристаллизации фазы $YAlO_3$ необходимо превышение определенного уровня энергии и поддержание требуемой температуры. Кроме того, скорость охлаждения должна быть достаточно низкой для завершения перегруппировки атомов и образования дальнего порядка [15]. Такие условия можно реализовать в условиях вакуумно-дугового осаждения покрытия с помощью дополнительных источников нагрева. Однако в этом случае, ввиду нестационарных условий осаждения в каждой точке вакуумной камеры и распыления более легкоплавких элементов при дополнительном нагреве, будет происходить сдвиг от стехиометрически необходимого фазового состава и образование вторичных фаз. Следовательно, для формирования требуемого фазового состава рационально произвести последующую термическую обработку покрытия.

Результаты исследования изменения фазового состава при вакуумном нагреве покрытия Y–Al–O (рис. 1) показали, что для полной его кристаллизации и распада вторичных фаз необходимая температура отжига составляет 1200 °C. В этом случае фазовый состав покрытия будет представлен преимущественно необходимой фазой $YAlO_3$ с небольшим содержанием фазы Y_2O_3 . Полуколичественный анализ, основанный на оценке отношения интенсивности рефлексов фазы $YAlO_3$ к суммарной интенсивности всех оксидных рефлексов

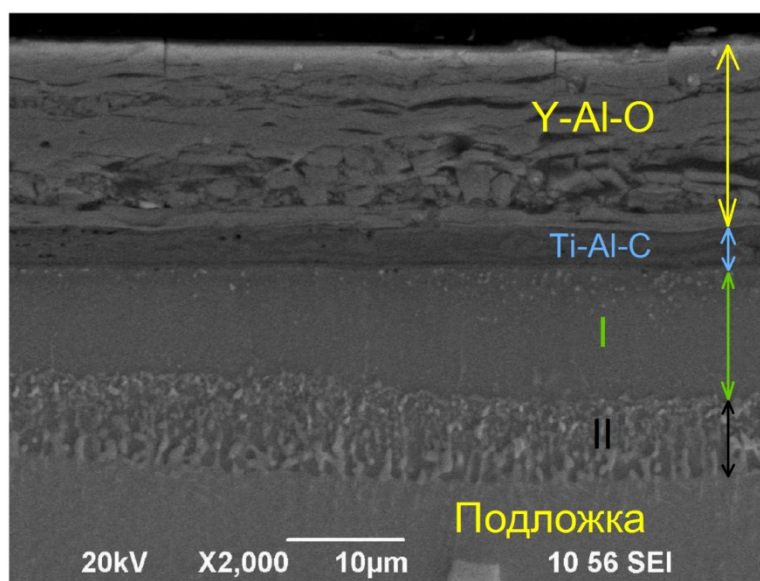


Рис. 5. Структура комбинированного покрытия Y–Al–O+Ti–Al–C на сплаве Inconel 738 после осаждения
Fig. 5. The structure of the combined Y–Al–O+Ti–Al–C coating on the Inconel 738 alloy after deposition

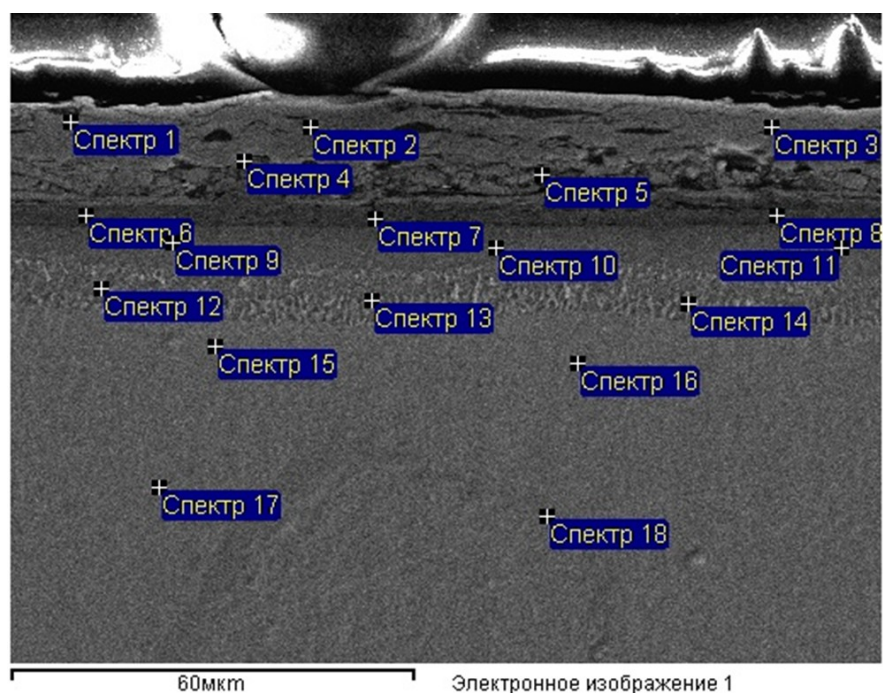


Рис. 6. Набор точек для спектрального анализа
 Fig. 6. Set of points for spectral analysis

Таблица 1. Результаты спектрального анализа по точкам
 Table 1. Results of spectral analysis by points

Спектр	O	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Y
Спектр 1	22,34	17,67	0,00	0,00	0,00	0,00	59,99
Спектр 2	26,01	16,05	0,00	0,00	0,00	0,00	57,95
Спектр 3	25,25	16,28	0,00	0,36	0,00	0,00	58,11
Спектр 4	20,84	20,13	0,33	0,00	0,00	0,00	58,70
Спектр 5	17,77	29,22	5,72	0,00	0,00	1,95	45,34
Спектр 6	7,17	16,04	51,39	1,60	2,19	21,61	0,00
Спектр 7	0,00	24,48	6,99	4,36	6,68	57,49	0,00
Спектр 8	0,00	26,30	16,73	2,88	4,92	49,18	0,00
Спектр 9	0,00	20,64	4,11	6,00	7,32	61,93	0,00
Спектр 10	3,53	11,13	4,33	36,93	6,48	37,61	0,00
Спектр 11	0,00	19,99	4,96	7,23	7,83	59,99	0,00
Спектр 12	0,00	14,08	4,87	10,92	9,44	60,68	0,00
Спектр 13	4,29	9,53	4,20	22,24	10,36	49,39	0,00
Спектр 14	0,00	6,10	5,72	16,24	9,12	62,82	0,00
Спектр 15	2,83	3,74	3,19	19,74	10,37	60,12	0,00
Спектр 16	0,00	5,08	3,75	15,54	7,78	67,86	0,00
Спектр 17	0,00	2,60	2,89	23,18	11,49	59,85	0,00
Спектр 18	3,54	2,50	2,11	22,20	10,87	58,77	0,00

дифрактограммы (рис. 2), показал, что содержание необходимой фазы в покрытии составляет ~85 %. Образование фазы Y_2O_3 обусловлено большим содержанием иттрия в покрытии – до 60 вес. % (таблица 1, спектры 1–5). Из этого следует, что для формирования однородного покрытия $YAlO_3$ необходимо повышать содержание алюминиевой компоненты.

В работе [22] было отмечено, что фаза Y_2O_3 повышает адгезию покрытия и обладает схожим с фазами $YAlO_3$ и Al_2O_3 коэффициентом термического расширения. В случае нагрева покрытия на воздухе (рис. 3) кристаллизация покрытия происходит при меньших значениях температуры. Образование оксидных фаз происходит уже при температуре 890 °С. Предположительно, это связано с тем, что ввиду избыточной концентрации кислорода из атмосферы происходит окисление поверхности, и указанные рефлексы отражают фазовый состав поверхностного слоя, а не покрытия в целом. При этом в процессе охлаждения произошло отслоение покрытия, что связано с напряжениями и трещинами, которые появились сразу после осаждения (рис. 5), а также высокой скоростью окисления по сравнению с вакуумным нагревом. Образование трещин, по-видимому, обусловлено возникновением в покрытии нежелательных напряжений ввиду несоответствия физико-механических свойств Ti_2AlC -фазы и слоя $Y-Al-O$. Для точного объяснения требуются дополнительные исследования и определение оптимальных параметров осаждения покрытия $Y-Al-O$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе при помощи синхротронного излучения проведено исследование фазовых превращений в реальном времени в двухслойном покрытии $Ti-Al-C+Y-Al-O$. Во время нагрева в вакууме до температуры 1400 °С покрытие кристаллизуется с формированием преимущественно ортоалюмината иттрия $YAlO_3$ и оксида иттрия Y_2O_3 . После нагрева в атмосфере покрытие кристаллизуется с формированием смеси оксидов $YAlO_3$, Y_2O_3 , а также $Y_4Al_2O_9$, однако в случае нагрева в атмосфере покрытие разрушается при остывании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mondal K., Nunez L., Lii C.M., Downey I.J., Rooyen I.J. Thermal barrier coatings overview: Design, manufacturing, and applications in high-temperature industries // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. Vol. 60. № 17. P. 6061–6077. DOI: [10.1021/acs.iecr.1c00788](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00788).
- Liu Bin, Liu Yuchen, Zhu Changhua, Xiang Huimin, Chen Hongfei, Sun Luchao, Gao Yanfeng, Zhou Yanchun. Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials // *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. Vol. 35. № 5. P. 833–851. DOI: [10.1016/j.jmst.2018.11.016](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.11.016).
- Vaßen R., Bakan E., Mack D.E., Guillon O. A perspective on thermally sprayed thermal barrier coatings: current status and trends // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2022. Vol. 31. № 4. P. 685–698. DOI: [10.1007/s11666-022-01330-2](https://doi.org/10.1007/s11666-022-01330-2).
- Lashmi P.G., Ananthapadmanabhan P.V., Unnikrishnan G., Aruna S.T. Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems // *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. Vol. 40. № 8. P. 2731–2745. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.016](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.016).
- Thakare J.G., Pandey Ch., Mahapatra M.M., Mulik R.S. Thermal barrier coatings – A state of the art review // *Metals and Materials International*. 2021. Vol. 27. P. 1947–1968. DOI: [10.1007/s12540-020-00705-w](https://doi.org/10.1007/s12540-020-00705-w).
- Cernuschi F., Bison P. Thirty Years of Thermal Barrier Coatings (TBC), Photothermal and thermographic techniques: Best practices and lessons learned // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2022. Vol. 31. № 4. P. 716–744. DOI: [10.1007/s11666-022-01344-w](https://doi.org/10.1007/s11666-022-01344-w).
- 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. Vol. 41. № 3. P. 1747–1768. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057).
- Liu Yuchen, Zhang Wei, Wang Banghui, Sun Luchao, Li Fangzhi, Xue Zhenhai, Zhou Guohong, Liu Bin, Nian Hanggiang. Theoretical and experimental investigations on high temperature mechanical and thermal properties of $BaZrO_3$ // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. № 14. P. 16475–16482. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.06.064](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.064).
- Jarligo M.O., Mack D.E., Vassen R., Stover D. Application of plasma-sprayed complex perovskites as thermal barrier coatings // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2009. Vol. 18. P. 187–193. DOI: [10.1007/s11666-009-9302-9](https://doi.org/10.1007/s11666-009-9302-9).
- Guo Hongbo, Zhang Hongju, Ma Guohui, Gong Shengkai. Thermo-physical and thermal cycling properties of plasma-sprayed $BaLa_2Ti_3O_{10}$ coating as potential thermal barrier materials // *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 204. № 5. P. 691–696. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2009.09.009](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.009).
- Yuan Jieyan, Sun Junbin, Wang Jinshuang, Zhang Hao, Dong Shujuan, Jiang Jianing, Deng Longhui, Zhou Xin, Cao Xueqiang. $SrCeO_3$ as a novel thermal barrier coating candidate for high-temperature applications // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 740. P. 519–528. DOI: [10.1016/j.jallcom.2018.01.021](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.021).
- Li Enbo, Ma Wen, Zhang Peng, Zhang Chennan, Bai Yu, Liu Hongxia, Yan Shufang, Dong Hongying, Meng Xiangfeng. The effect of Al^{3+} doping on the infrared radiation and thermophysical properties of $SrZrO_3$ perovskites as potential low thermal infrared material // *Acta Materialia*. 2021. Vol. 209. Article number 116795. DOI: [10.1016/j.actamat.2021.116795](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116795).
- Plaza A.V., Krause A.R. Mitigating CMAS Attack in Model $YAlO_3$ Environmental Barrier Coatings: Effect of $YAlO_3$ Crystal Orientation on Apatite Nucleation // *Coatings*. 2022. Vol. 12. № 10. Article number 1604. DOI: [10.3390/coatings12101604](https://doi.org/10.3390/coatings12101604).
- Turcer L.R., Krause A.R., Garces H.F., Lin Zhang, Padture N.P. Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part I, $YAlO_3$ and γ - $Y_2Si_2O_7$ // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38. № 11. P. 3905–3913. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.021](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.021).

15. Gatzert C., Mack D.E., Guillon O., Vaben R. YAlO_3 – a novel environmental barrier coating for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ –ceramic matrix composites // *Coatings*. 2019. Vol. 9. № 10. Article number 609. DOI: [10.3390/coatings9100609](https://doi.org/10.3390/coatings9100609).
16. Haftani M., Heydari M.S., Baharvandi H.R., Ehsani N. Studying the oxidation of Ti_2AlC MAX phase in atmosphere: A review // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016. Vol. 61. P. 51–60. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2016.07.006](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.07.006).
17. Badie S., Sebold D., Vaben R., Guillon O., Gonzalez-Julian J. Mechanism for breakaway oxidation of the Ti_2AlC MAX phase // *Acta Materialia*. 2021. Vol. 215. Article number 117025. DOI: [10.1016/j.actamat.2021.117025](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117025).
18. Eklund P., Rosen J., Persson P.O. Layered ternary $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases and their 2D derivative MXene: an overview from a thin-film perspective // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017. Vol. 50. № 11. Article number 113001. DOI: [10.1088/1361-6463/aa57bc](https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa57bc).
19. Garkas W., Leyens C., Flores-Renteria A. Synthesis and characterization of Ti_2AlC and Ti_2AlN MAX phase coatings manufactured in an industrial-size coater // *Advanced Materials Research*. 2010. Vol. 89. P. 208–213. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.208](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.208).
20. Tang C., Klimenkov M., Jaentsch U., Leiste H., Rinke M., Ulrich S., Steinbruck M., Saifert H.J., Stueber M. Synthesis and characterization of Ti_2AlC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 309. P. 445–455. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2016.11.090](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.090).
21. Weyant C.M., Faber K.T. Processing–microstructure relationships for plasma-sprayed yttrium aluminum garnet // *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. № 24. P. 6081–6089. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2008.07.008](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.07.008).
22. Mechnich P., Braue W. Air plasma-sprayed Y_2O_3 coatings for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic matrix composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2013. Vol. 33. № 13-14. P. 2645–2653. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.034](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.034).
4. Lashmi P.G., Ananthapadmanabhan P.V., Unnikrishnan G., Aruna S.T. Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, vol. 40, no. 8, pp. 2731–2745. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.016](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.016).
5. Thakare J.G., Pandey Ch., Mahapatra M.M., Mulik R.S. Thermal barrier coatings – A state of the art review. *Metals and Materials International*, 2021, vol. 27, pp. 1947–1968. DOI: [10.1007/s12540-020-00705-w](https://doi.org/10.1007/s12540-020-00705-w).
6. Cernuschi F., Bison P. Thirty Years of Thermal Barrier Coatings (TBC), Photothermal and thermographic techniques: Best practices and lessons learned. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2022, vol. 31, no. 4, pp. 716–744. DOI: [10.1007/s11666-022-01344-w](https://doi.org/10.1007/s11666-022-01344-w).
7. 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, vol. 41, no. 3, pp. 1747–1768. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057).
8. Liu Yuchen, Zhang Wei, Wang Banghui, Sun Luchao, Li Fangzhi, Xue Zhenhai, Zhou Guohong, Liu Bin, Nian Hanggiang. Theoretical and experimental investigations on high temperature mechanical and thermal properties of BaZrO_3 . *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 14, pp. 16475–16482. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.06.064](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.064).
9. Jarligo M.O., Mack D.E., Vassen R., Stover D. Application of plasma-sprayed complex perovskites as thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, vol. 18, pp. 187–193. DOI: [10.1007/s11666-009-9302-9](https://doi.org/10.1007/s11666-009-9302-9).
10. Guo Hongbo, Zhang Hongju, Ma Guohui, Gong Shengkai. Thermo-physical and thermal cycling properties of plasma-sprayed $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ coating as potential thermal barrier materials. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 204, no. 5, pp. 691–696. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2009.09.009](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.009).
11. Yuan Jieyan, Sun Junbin, Wang Jinshuang, Zhang Hao, Dong Shujuan, Jiang Jianing, Deng Longhui, Zhou Xin, Cao Xueqiang. SrCeO_3 as a novel thermal barrier coating candidate for high-temperature applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 740, pp. 519–528. DOI: [10.1016/j.jallcom.2018.01.021](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.021).
12. Li Enbo, Ma Wen, Zhang Peng, Zhang Chennan, Bai Yu, Liu Hongxia, Yan Shufang, Dong Hongying, Meng Xiangfeng. The effect of Al^{3+} doping on the infrared radiation and thermophysical properties of SrZrO_3 perovskites as potential low thermal infrared material. *Acta Materialia*, 2021, vol. 209, article number 116795. DOI: [10.1016/j.actamat.2021.116795](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116795).
13. Plaza A.V., Krause A.R. Mitigating CMAS Attack in Model YAlO_3 Environmental Barrier Coatings: Effect of YAlO_3 Crystal Orientation on Apatite Nucleation. *Coatings*, 2022, vol. 12, no. 10, article number 1604. DOI: [10.3390/coatings12101604](https://doi.org/10.3390/coatings12101604).
14. Turcer L.R., Krause A.R., Garces H.F., Lin Zhang, Padture N.P. Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part I, YAlO_3 and $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, no. 11, pp. 3905–3913. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.021](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.021).

REFERENCES

1. Mondal K., Nunez L., Lii C.M., Downey I.J., Rooyen I.J. Thermal barrier coatings overview: Design, manufacturing, and applications in high-temperature industries. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, vol. 60, no. 17, pp. 6061–6077. DOI: [10.1021/acs.iecr.1c00788](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00788).
2. Liu Bin, Liu Yuchen, Zhu Changhua, Xiang Huimin, Chen Hongfei, Sun Luchao, Gao Yanfeng, Zhou Yanchun. Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, vol. 35, no. 5, pp. 833–851. DOI: [10.1016/j.jmst.2018.11.016](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.11.016).
3. Vaßen R., Bakan E., Mack D.E., Guillon O. A perspective on thermally sprayed thermal barrier coatings: current status and trends. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2022, vol. 31, no. 4, pp. 685–698. DOI: [10.1007/s11666-022-01330-2](https://doi.org/10.1007/s11666-022-01330-2).

15. Gatzert C., Mack D.E., Guillon O., Vaben R. YAlO₃ – a novel environmental barrier coating for Al₂O₃/Al₂O₃–ceramic matrix composites. *Coatings*, 2019, vol. 9, no. 10, article number 609. DOI: [10.3390/coatings9100609](https://doi.org/10.3390/coatings9100609).
16. Haftani M., Heydari M.S., Baharvandi H.R., Ehsani N. Studying the oxidation of Ti₂AlC MAX phase in atmosphere: A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, vol. 61, pp. 51–60. DOI: [10.1016/j.ijrmhm.2016.07.006](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.07.006).
17. Badie S., Sebold D., Vaben R., Guillon O., Gonzalez-Julian J. Mechanism for breakaway oxidation of the Ti₂AlC MAX phase. *Acta Materialia*, 2021, vol. 215, article number 117025. DOI: [10.1016/j.actamat.2021.117025](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117025).
18. Eklund P., Rosen J., Persson P.O. Layered ternary M_{n+1}AX_n phases and their 2D derivative MXene: an overview from a thin-film perspective. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, vol. 50, no. 11, article number 113001. DOI: [10.1088/1361-6463/aa57bc](https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa57bc).
19. Garkas W., Leyens C., Flores-Renteria A. Synthesis and characterization of Ti₂AlC and Ti₂AlN MAX phase coatings manufactured in an industrial-size coater. *Advanced Materials Research*, 2010, vol. 89, pp. 208–213. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.208](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.89-91.208).
20. Tang C., Klimenkov M., Jaentsch U., Leiste H., Rinke M., Ulrich S., Steinbruck M., Saifert H.J., Stueber M. Synthesis and characterization of Ti₂AlC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 309, pp. 445–455. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2016.11.090](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.090).
21. Weyant C.M., Faber K.T. Processing–microstructure relationships for plasma-sprayed yttrium aluminum garnet. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, no. 24, pp. 6081–6089. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2008.07.008](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.07.008).
22. Mechnich P., Braue W. Air plasma-sprayed Y₂O₃ coatings for Al₂O₃/Al₂O₃ ceramic matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, vol. 33, no. 13-14, pp. 2645–2653. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.034](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.034).

Investigation of phase transformations in a two-layer Ti–Al–C+Y–Al–O coating on a heat-resistant nickel alloy

© 2023

Almaz Yu. Nazarov^{*1,4}, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Mechanical Engineering

Aleksey A. Maslov^{1,5}, laboratory assistant of Chair of Mechanical Engineering

*Aleksey A. Nikolaev*¹, assistant of Chair of Mechanical Engineering

Aleksandr N. Shmakov^{2,3}, leading researcher

*Vladimir V. Denisov*³, PhD (Engineering), Head of Laboratory of Beam-Plasma Surface Engineering

*Kamil N. Ramazanov*¹, Doctor of Sciences (Engineering), Head of Chair of Mechanical Engineering

¹Ufa University of Science and Technology, Ufa (Russia)

²Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis SB of RAS, Novosibirsk (Russia)

³Institute of High Current Electronics SB of RAS, Tomsk (Russia)

*E-mail: nazarov_almaz15@mail.ru,
nazarov.ayu@ugatu.su

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4711-4721>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2568-1784>

Received 03.07.2023

Accepted 17.11.2023

Abstract: Currently, an active increase in requirements for fuel efficiency and specific gravity of aircraft turbojet engines is observed. Existing coatings based on zirconium dioxide intended for protecting engine parts are largely outdated and have exhausted their development potential, so new ceramic systems for the production of protective coatings based on them are an area of research. The authors carried out a study of a heat-resistant two-layer coating based on the Y–Al–O system (outer layer) and the Ti₂AlC MAX phase of the Ti–Al–C system (sublayer) produced using vacuum-arc deposition on the Inconel 738 heat-resistant nickel alloy and molybdenum by alternate deposition of layers based on Ti–Al–C and a Y–Al–O layer. Using synchrotron radiation, phase transformations in the coating were examined when samples were heated to 1400 °C in a vacuum and to 1100 °C in the atmosphere to study the process of oxidation and coating formation in the presence of oxygen. Using scanning electron microscopy, the authors studied the microstructure and chemical composition of the coating. The study identified that heating the coating in a vacuum and in the atmosphere causes various phase transformations in it, but in both cases, the formation of a mixture of oxides of the Y–Al–O group and destabilization of the Ti–Al–C-based sublayer are observed. After heating the coating in the atmosphere without preliminary heat treatment, the coating was destroyed upon cooling, which was not observed when the coating was heated in a vacuum.

Keywords: heat-resistant coating; ceramic coating; MAX phase; yttrium oxide; vacuum-arc deposition; synchrotron radiation.

Acknowledgments: The work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. 075-15-2021-1348).

The paper was written on the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11–15, 2023.

For citation: Nazarov A.Yu., Maslov A.A., Nikolaev A.A., Shmakov A.N., Denisov V.V., Ramazanov K.N. Investigation of phase transformations in a two-layer Ti–Al–C+Y–Al–O coating on a heat-resistant nickel alloy. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 63–71. DOI: [10.18323/2782-4039-2023-4-66-6](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-4-66-6).