К вопросу о формировании термобарьерных покрытий методом магнетронного распыления

*Качалин Геннадий Викторович*¹, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник *Medsedes Константин Сергеевич*², ведущий инженер *Медников Алексей Феликсович*³, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник

Зилова Ольга Сергеевна⁴, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник *Тхабисимов Александр Борисович*^{*5}, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

*Илюхин Дмитрий Игоревич*⁶, инженер 1 категории

Касьяненко Владислав Александрович⁷, инженер 1 категории

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва (Россия)

*E-mail: TkhabisimovAB@mpei.ru, abt-bkt@mail.ru ¹ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0001-9506-862X</u> ²ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0003-1667-458X</u> ³ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0003-4883-7873</u> ⁴ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-0410-8188</u> ⁵ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0001-9544-9086</u> ⁶ORCID: <u>https://orcid.org/0009-0009-6385-0284</u> ⁷ORCID: <u>https://orcid.org/0009-0000-7510-2106</u>

Поступила в редакцию 18.10.2024

Пересмотрена 26.11.2024

Принята к публикации 03.12.2024

Аннотация: Применение магнетронных распылительных систем с протяженными неохлаждаемыми мишенями позволит разработать промышленные импортозамещающие технологии формирования термобарьерных покрытий на основе оксида циркония, легированного оксидами редкоземельных металлов, для решения актуальных задач газового турбостроения. В работе приведены результаты сравнения технологии получения термобарьерных покрытий методом магнетронного распыления с двумя типами протяженных мишеней из сплава Zr-8%Y – широко распространенной и применяемой охлаждаемой мишенью и разрабатываемой авторами неохлаждаемой протяженной мишенью магнетронной распылительной системы. Приведено сравнение результатов масс-спектрометрических исследований гистерезиса парциального давления кислорода, свойственного технологии получения оксидных пленок; влияния типа мишени на скорость роста покрытия; исследований методом растровой электронной микроскопии структуры термобарьерных покрытий; элементного состава покрытий на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия - YSZ. Экспериментально установлено, что повышение температуры мишени магнетронной распылительной системы позволяет в 2 раза уменьшить ширину петли характерного гистерезиса зависимости парциального давления кислорода от его расхода. Полученные зависимости позволили определить диапазон значений расхода кислорода при различных мощностях магнетронного разряда, при которых работа может производиться с устойчивым и стабильным управлением процессом, без опасности попадания в гистерезис. Проведенные металлографические исследования показали характерную развитую пористую дендритную структуру керамического слоя, необходимую для снижения коэффициента теплопроводности термобарьерного покрытия. Выявлено, что применение неохлаждаемой мишени позволяет повысить скорость осаждения термобарьерного покрытия более чем в 10 раз по сравнению со скоростью осаждения для охлаждаемой мишени. Полученные результаты демонстрируют возможность применения технологии магнетронного распыления протяженной неохлаждаемой мишени для формирования керамического слоя термобарьерных покрытий.

Ключевые слова: магнетронное распыление; неохлаждаемая мишень; термобарьерные покрытия; гистерезисные явления; скорость осаждения покрытия.

Благодарности: Государственное задание № FSWF-2023-0016 (соглашение № 075-03-2023-383 от 18 января 2023 г.) в сфере научной деятельности на 2023–2025 гг.

Для цитирования: Качалин Г.В., Медведев К.С., Медников А.Ф., Зилова О.С., Тхабисимов А.Б., Илюхин Д.И., Касьяненко В.А. К вопросу о формировании термобарьерных покрытий методом магнетронного распыления // Frontier Materials & Technologies. 2024. № 4. С. 51–61. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-4-70-5.

введение

Проблемы обеспечения надежности авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) и энергетических газотурбинных установок (ГТУ) являются наиболее сложными среди многочисленных проблем, возникаю-

щих на пути развития современных газовых турбин. Важнейшим элементом газовой турбины являются лопатки ротора, материал и конструкция которых в значительной мере определяют ресурс и допустимую температуру газа перед турбиной. Температуры продуктов

© Качалин Г.В., Медведев К.С., Медников А.Ф., Зилова О.С., Тхабисимов А.Б., Илюхин Д.И., Касьяненко В.А., 2024

сгорания в газовых турбинах достигают 1700 °С, поэтому для защиты лопаток ротора от высокотемпературного воздействия применяют термобарьерные покрытия (ТБП).

Современные ТБП представляют собой жаростойкие композитные покрытия толщиной 100÷400 мкм, состоящие из двух слоев. Первый (нижний) слой - металлическое жаростойкое связующее, как правило, типа MeCrAlY, где Me – матрица уNi или Co, которое защищает от окисления материал подложки и создает адгезионную пару со вторым (верхним) слоем - керамическим теплоизоляционным покрытием, состоящим из оксидов редкоземельных металлов и обладающим низкой теплопроводностью [1; 2]. Первый слой ТБП защищает от окисления материал подложки (коэффициент теплового расширения слоя может достигать 16,8·10⁻⁶ К⁻¹ от комнатной температуры, до 1000 °С) [3; 4]. Второй слой является теплоизоляционным слоем с низкой теплопроводностью (около 0,8÷1,2 Вт/(м·К)) и высокой стойкостью к термоциклированию [5].

Среди широкого спектра керамических материалов в качестве верхнего керамического слоя покрытия наиболее интересен диоксид циркония с добавками оксидов редкоземельных металлов, в частности стабилизированный оксидом иттрия – 8%Y2O3 (YSZ). Эта керамическая композиция обладает низкой теплопроводностью, высокими прочностью, вязкостью разрушения, износостойкостью и коэффициентом термического расширения, соизмеримым с металлическим первым слоем ТБП [6]. Применение YSZ необходимо для стабилизации чистого ZrO₂, поскольку его моноклинная структура переходит в тетрагональную и кубическую фазы, когда подвергается воздействию высокой температуры, приводящей к развитию напряжений [7; 8]. Отмечено, что моноклинно-тетрагональный переход в ZrO₂ протекает с разрушительным изменением объема, препятствующим изготовлению и применению изделий из чистого оксида [9].

Для формирования ТБП наибольшее распространение получили методы электронно-лучевого испарения и плазменного нанесения на воздухе и в вакууме. Формирование покрытий в вакууме позволяет наносить пленки с высокой адгезией к подложке, но требует большого расхода материала мишени с низким коэффициентом использования (0,15–0,25) [8]. В свою очередь, применение методов электронно-лучевого испарения и плазменного нанесения на воздухе позволяет формировать покрытия с высокой скоростью осаждения и высокой стойкостью к термоциклированию, но зачастую оно затруднено ввиду ограниченности используемых материалов и невозможности покрытия деталей сложной формы [10; 11].

Вместе с тем можно утверждать, что благодаря развитию технологий магнетронного распыления этот метод может стать альтернативой существующим. Связано это с тем, что при температурах свыше 1300 °C стандартный материал YSZ приближается к определенным ограничениям из-за спекания и фазовых превращений при повышенных температурах. YSZ, образующийся в процессе электронно-лучевого испарения и плазменного нанесения на воздухе, состоит из метастабильной t'-фазы. При длительном воздействии повышенных температур он разлагается на фазы с высоким и низким содержанием иттрия. Последняя при охлаждении переходит в моноклинную фазу с соответствующим значительным увеличением объема, что в конечном итоге приводит к разрушению покрытия [12–14].

Основная сложность реализации классического магнетронного распыления с охлаждаемой мишенью для получения ТБП заключается в образовании на ее поверхности тонкой непроводящей пленки оксидного соединения в процессе реализации реактивных процессов с присутствием кислорода. Такие оксидные пленки обладают высоким электрическим сопротивлением, препятствующим протеканию токов распыляющих ионов [15].

В работе [16] представлены результаты исследований температурной зависимости удельного сопротивления керамик на основе ZrO₂, которые показали, что в интервале температур от 500 до 1000 К удельное сопротивление уменьшается, а проводимость тонкой пленки окисла при температуре более 1000 К достаточна для устойчивого горения магнетронного разряда. Под действием нагрева от ионной бомбардировки уменьшается удельное сопротивление образующегося на поверхности неохлаждаемой мишени окисла YSZ, и он может распыляться.

На рис. 1 приведена зависимость скорости роста покрытия ZrYO, полученного распылением циркониевой мишени, от расхода кислорода. При расходе кислорода более 3,0 ед. скорость роста покрытия резко падает изза окисления поверхности мишени. В области расхода кислорода 0–3,0 ед. реализуется «металлический режим», при котором скорость осаждения составляет около 4 мкм/ч, и формируются непрозрачные покрытия металлического цвета, проводящие электрический ток. Такие покрытия не могут быть использованы в качестве ТБП, так как при нагреве в воздушной среде они сгорают и отслаиваются.

При расходе кислорода более 4,0 ед. реализуется «окисленный режим» и формируются прозрачные и непроводящие покрытия, которые возможно использовать как ТБП, однако скорость осаждения таких покрытий резко снижается и составляет около 0,3 мкм/ч (рис. 1). Для нанесения керамического слоя ТБП толщиной 50 мкм в условиях проводимых экспериментов потребовалось бы более 160 ч, что неэффективно для промышленного нанесения керамических слоев ТБП с использованием магнетронных распылительных систем с охлаждаемой мишенью.

Решением задачи формирования ТБП методом магнетронного распыления может стать применение неохлаждаемых мишеней, нагреваемых до температуры более 1000 °С. При этих температурах пленки окислов, образующиеся на поверхности неохлаждаемой мишени, обладают электрической проводимостью и не препятствуют горению магнетронного разряда. За счет высокой температуры возможно также испарение материала неохлаждаемой мишени, что создает дополнительный поток атомов с поверхности и позволяет увеличить скорость осаждения покрытия [17–19].

Основным функциональным свойством ТБП является коэффициент теплопроводности, у YSZ-покрытий он минимальный среди окисных систем. Дальнейшее снижение коэффициента теплопроводности реализуется ростовыми способами – создаются условия для роста пористой структуры в виде перьев (дендритов) [20].

Приведенный анализ показал, что логичным этапом развития технологии магнетронного распыления



Рис. 1. Зависимость скорости осаждения покрытия на основе ZrYO от расхода кислорода при мощности магнетронного разряда 5 кВт (охлаждаемая мишень).

Источник: Качалин Г.В., Медников А.Ф., Медведев К.С., Бычков А.И., Зилова О.С. Изучение влияния расхода кислорода на скорость осаждения покрытия на основе Zr–Y при магнетронном распылении с охлаждаемой мишенью // Вакуумная техника и технологии – 2023: сборник трудов 30-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. СПб.: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), 2023. С. 108– 113. EDN: GTVAVJ

Fig. 1. Dependence of the deposition rate of the ZrYO-based coating on oxygen consumption

at a magnetron discharge power of 5 kW (cooled target).

Source: Kachalin G.V., Mednikov A.F., Medvedev K.S., Bychkov A.I., Zilova O.S. Study of the influence of oxygen consumption on the deposition rate of Zr–Y-based coatings at magnetron sputtering with a cooled target. Vakuumnaya tekhnika i tekhnologii – 2023: sbornik trudov 30-y Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem. Sankt-Petersburg, Sankt-Peterburgskiy gosudarstvennyy elektrotekhnicheskiy universitet "LETI" im. V.I. Ulyanova (Lenina) Publ., 2023, pp. 108–113. EDN: <u>GTVAVJ</u>

с охлаждаемой мишенью для получения ТБП с минимальным коэффициентом теплопроводности является переход к применению магнетронной распылительной системы с неохлаждаемой мишенью. Это обуславливает необходимость сравнения двух типов мишеней на основе результатов экспериментальных исследований гистерезиса парциального давления кислорода, свойственного технологии получения оксидных пленок; влияния типа мишени на скорость роста покрытия; определения структуры и элементного состава термобарьерных покрытий YSZ, полученных с использованием неохлаждаемой мишени.

Цель исследования – разработка технологии формирования термобарьерных покрытий на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, методом магнетронного распыления протяженной неохлаждаемой мишени.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Формирование покрытий осуществлялось с использованием вакуумной установки, созданной в НИУ «МЭИ». На рис. 2 показана схема рабочего объема технологической установки.

Особенностью установки является наличие системы вращения, обеспечивающей возможность как планетарного вращения обрабатываемых изделий и образцов, так и вращение всех или отдельно выбранных позиций планетарного механизма в заданном положении, в частности непосредственно перед мишенью магнетронного распылителя.

Формирование покрытий производилось планарным магнетроном (разработка НИУ «МЭИ», Россия) с протя-

женной мишенью размером 710×80×8 мм, изготовленной из сплава 92%Zr–8%Y. Во время проведения технологического процесса образцы из нержавеющей стали закреплялись на оснастке, которая вращалась непосредственно перед магнетроном. Расстояние от мишени до оси вращения составляло 150 мм. В качестве технологических газов использовались аргон и кислород особой чистоты, подаваемые в вакуумную камеру с использованием регуляторов расхода газа РРГ-10.

Технологический процесс формирования покрытий включал в себя откачку вакуумной камеры до давления 5·10⁻³ Па, совмещенную с прогревом камеры и оснастки, и подачу плазмообразующего газа аргона для проведения ионной очистки образцов в тлеющем разряде в области магнетронов с охлаждаемыми мишенями. Затем образцы перемещались к предварительно разогретой неохлаждаемой мишени (рис. 3), и проводилось формирование покрытия при непрерывном вращении образцов перед мишенью.

Мощность магнетронного разряда варьировалась в диапазоне от 2,2 до 9 кВт. Для экспериментов с охлаждаемой мишенью сразу же после этапа ионной очистки проводилось формирование покрытий.

Температура неохлаждаемой мишени измерялась хромель-алюмелевой термопарой, размещенной в канале, просверленном в боковом торце мишени так, что спай термопары был расположен вблизи трека магнетронного разряда.

Исследования микроструктуры и морфологии поверхности, толщины и состава полученных покрытий, элементный анализ проводились с использованием контрольно-измерительного оборудования, входящего



Рис. 2. Схема технологической установки нанесения термобарьерного покрытия магнетроном с протяженной неохлаждаемой мишенью:

1 – вакуумная камера; 2 – патрубок высоковакуумной откачки;

3 – планетарная карусель; 4 – образец; 5 – магнетронный источник;

6 – неохлаждаемая мишень; 7 – подача аргона; 8 – подача кислорода;

9 – магнетрон ионной очистки образцов

Fig. 2. Scheme of the technological installation for applying thermal barrier coating with a magnetron with an extended uncooled target:

1 – vacuum chamber; 2 – high vacuum pumping pipe; 3 – planetary carousel; 4 – sample; 5 – magnetron source;

6 - uncooled target; 7 - argon supply; 8 - oxygen supply; 9 - magnetron for ion purification of samples



Рис. 3. Внешний вид неохлаждаемой мишени Zr-Y: a - до выключения разряда; b - nocne выключения разряда **Fig. 3.** The appearance of the uncooled Zr-Y target: a - before the discharge is turned off; <math>b - after the discharge is turned off

в состав экспериментального комплекса Уникальных научных установок (УНУ) «Гидроударный стенд "Эрозия-М"» НИУ «МЭИ».

Микроструктура и морфология поверхности покрытий исследовались на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU (Tescan, Чехия) с термополевым катодом Шоттки. Элементный анализ покрытий проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии с использованием EDSспектрометра Oxford X Max 50 (Oxford Instruments, Великобритания), установленного на микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU. Микроструктура и состав покрытий по глубине исследовались на поперечных металлографических шлифах, изготовленных с использованием комплекса для пробоподготовки Buehler GmbH (Buehler, CША).

Толщина покрытий определялась как на поперечных шлифах при исследовании микроструктуры поверхности на микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU, так и методом шарового шлифования с использованием прибора Calotest Compact (Anton Paar, Австрия). Скорость осаждения рассчитывалась по результатам определения толщины и времени формирования покрытия. Состав атмосферы в вакуумной камере исследовался квадрупольным масс-спектрометром Pfeiffer Vacuum PrismaPlus (Pfeiffer Vacuum, Германия), оснащенным дифференциальной откачкой. Масс-спектрометричес-ким методом анализа состава газовой атмосферы в колпаке вакуумной камеры исследовалось влияние величины потока кислорода и мощности магнетронного разряда на парциальное давление аргона и кислорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 4 показана типичная зависимость парциального давления кислорода от его расхода для формирования YSZ-покрытия магнетронным распылением с охлаждаемой и неохлаждаемой мишенями.

Видно, что зависимость парциального давления кислорода в камере от его расхода имеет нелинейный характер с выраженным гистерезисом. При одном и том же расходе кислорода наблюдаются два значения парциального давления в зависимости от направления изменения расхода кислорода, причем для охлаждаемой мишени изменение парциального давления кислорода больше, чем для неохлаждаемой мишени.

В случае охлаждаемой мишени при расходе кислорода свыше 2,5 ед. наблюдалось резкое увеличение парциального давления кислорода, имеющего тенденцию к насыщению при значении расхода более 4,5 ед. (рис. 4). Это свидетельствует о соответствующем резком снижении скорости распыления охлаждаемой мишени вследствие образования оксидной пленки и уменьшения количества распыленных атомов циркония и иттрия, связывающих кислород. При уменьшении расхода кислорода его парциальное давление снижается, и при расходе кислорода в 0,5 ед. мишень полностью очищается от возникшей окисной пленки.

Производные прямой и обратной зависимостей парциального давления кислорода от его расхода отличаются в несколько раз. Их вид зависит от времени выдержки при каждом значении расхода кислорода, а также стадии формирования или стравливания окисной пленки на поверхности мишени. Отмечено, что управляемость процессом формирования на обратной зависимости значительно стабильнее. Парциальное давление кислорода увеличивается с 0 до 32 % при увеличении расхода кислорода с 2,0 до 4,5 ед., но уменьшается до 0 % при уменьшении расхода кислорода с 4,5 до 0,5 ед.

В свою очередь, для неохлаждаемой мишени полученные зависимости смещены в область больших значений расхода кислорода (рис. 4). Парциальное давление начинает увеличиваться при расходе кислорода в 3,5 ед., что свидетельствует о значительно большей скорости распыления неохлаждаемой мишени. Так, при расходе кислорода в 4,0 ед. на охлаждаемой мишени парциальное давление кислорода в камере составило 30 %, тогда как на неохлаждаемой мишени его значение близко к нулю, т. е. весь поступающий кислород поглощается растущим слоем YSZ. Полученные зависимости для неохлаждаемой мишени меняются монотонно, а выявленное максимальное значение парциального давления кислорода в 1,5 раза меньше, чем для охлаждаемой мишени.

Особенностью обратной ветви зависимости для неохлаждаемой мишени является наличие участка с расходом кислорода 4,5–5,5 ед. с практически неизменным парциальным давлением и близким к нулю значением производной (рис. 4). С точки зрения технологии



Puc. 4. Зависимость парциального давления кислорода для охлаждаемой (1) и неохлаждаемой (2) мишеней от расхода кислорода при мощности магнетронного разряда 3 кВт (стрелками показано направление изменения расхода кислорода)
Fig. 4. Dependence of the partial pressure of oxygen for cooled (1) and uncooled (2) targets on the oxygen consumption at a magnetron discharge power of 3 kW (the arrows show the direction of change in oxygen consumption)

формирования ТБП наличие такого участка указывает, что работа в этой области может производиться с устойчивым управлением процессом, без опасности попадания в гистерезис. Достижение стабильности процесса возможно при плавном увеличении значений расхода кислорода с 0,0 до более чем 7,0 ед. и последующим снижении до 4,5–5,5 ед.

На рис. 5 показана измеренная зависимость температуры неохлаждаемой и охлаждаемой мишеней от мощности магнетронного разряда. Температура охлаждаемой мишени определяется теплопроводностью конструкции крепления мишени к магнитной системе магнетрона, поэтому получена линейная зависимость температуры мишени от мощности магнетронного разряда. Температура неохлаждаемой мишени определяется излучением с ее поверхности, поэтому получена степенная зависимость с тенденцией к насыщению.

Из сравнения зависимостей парциального давления аргона и кислорода от расхода кислорода для мощностей магнетронного разряда в 3, 6 и 9 кВт на неохлаждаемой мишени видно, что увеличение мощности разряда до 9 кВт приводит к качественному изменению вида гистерезиса – ширина кривой уменьшается более чем в 2 раза (рис. 6).



Рис. 5. Зависимость температур неохлаждаемой (1) и охлаждаемой (2) циркониевых мишеней от мощности магнетронного разряда

Fig. 5. Dependence of temperatures of uncooled (1) and cooled (2) zirconium targets on the magnetron discharge power



Рис. 6. Зависимость парциального давления кислорода от расхода кислорода для различных мощностей магнетронного разряда на неохлаждаемой мишени **Fig. 6.** Dependence of the partial pressure of oxygen on oxygen consumption for various magnetron discharge capacities

Выявлено, что при мощности магнетронного разряда более 6 кВт (температура неохлаждаемой мишени более 1100 °C, рис. 5) вид гистерезисной кривой (рис. 6) качественно меняется, и при мощности 9 кВт происходит значительное сужение гистерезисной кривой. На обратной ветви полученной зависимости для мощности 9 кВт (рис. 6) наблюдается достаточно протяженная область значений с 7,0 до 9,0 ед. расхода кислорода, при которых парциальное давление кислорода стабильно.

Максимальное значение парциального давления кислорода на прямых ветвях полученных гистерезисных кривых позволяет судить об интенсивности процесса поглощения кислорода растущей оксидной пленкой. Так, увеличение мощности с 3 до 6 кВт увеличило максимальное значение парциального давления кислорода, несмотря на то что при мощности 6 кВт скорость распыления по крайней мере в 2 раза больше, чем при 3 кВт. Увеличение мощности до 9 кВт более чем в 2 раза уменьшило парциальное давление кислорода, что свидетельствует о значительном увеличении потока распыленных атомов, связывающих кислород. Об этом свидетельствуют и полученные данные измерения скорости осаждения YSZ-покрытия (таблица 1).

Сопоставление скоростей осаждения с использованием охлаждаемой и неохлаждаемой мишеней (таблица 1) показало, что распыление с неохлаждаемой мишени позволяет увеличить скорость осаждения более чем в 10 раз, что качественно согласуется с результатами исследования парциального давления кислорода (рис. 4).

На рис. 7 показан начальный рост подобной структуры. Начальный рост перьевой структуры ТБП YSZ, полученной при мощности 8,7–8,8 кВт, характеризуется ростом отдельно стоящих перьев с дендритной структурой, имеющих ширину от 1 до 6 мкм, с зазорами между ними 0,1–0,5 мкм.

Исследование микроструктуры YSZ-покрытия, сформированного с использованием неохлаждаемой мишени при мощности 9 кВт при большем времени формирования по сравнению с покрытием, приведенным на рис. 7, показало сочетание нанослойной (с толщиной слоев от 60 до 140 нм) и столбчатой структуры (рис. 8).

В условиях осаждения на полированной поверхности (с Ra 0,04÷0,06 мкм) (рис. 8 а) ширина столбцов в нижней части покрытия составляет 0,2÷0,4 мкм, в верхней части – варьируется от 0,4 до 2 мкм (в среднем 0,9 мкм); в центральном слое покрытия столбчатая структура имеет хорошо просматриваемую дендритную структуру. При формировании покрытия на более шероховатой поверхности (с Ra более 0,8 мкм) (рис. 8 b) отмечается большее количество трещин и пор, ширина столбцов в верхней части покрытия увеличивается, достигая 2÷7 мкм, дендритная структура приобретает более выраженный вид перистой структуры.

Исследование морфологии поверхности методом растровой электронной микроскопии показало, что поверхность сформированного с использованием неохлаждаемой мишени YSZ-покрытия с соответствующей микроструктурой, приведенной на рис. 8 b, имеет иерархическую структуру типа «цветная капуста» (рис. 8 с). Данная структура на наноуровне состоит из зерен диаметром 60÷90 нм, которые объединены в блоки размером 400÷600 нм, формирующие на микроуровне глобулы размером 2÷4 мкм, которые, в свою очередь, объединяются в конгломераты размером до 15 мкм. Выявленная структура сформированного покрытия типа «цветная капуста» на микроуровне обладает пористостью, снижающей коэффициент теплопроводности.

Таблица 1. Скорость осаждения термобарьерных YSZ-покрытий, полученных с использованием охлаждаемой и неохлаждаемой мишеней Table 1. Deposition rate of thermal barrier YSZ-coatings produced using cooled and uncooled targets

Тип магнетрона, мощность 9 кВт	Скорость осаждения, мкм/ч
С охлаждаемой мишенью	0,7±0,2
С неохлаждаемой мишенью	7,9±0,4



Рис. 7. Структура термобарьерного YSZ-покрытия, полученная при мощности 8,7 кВт **Fig.** 7. The structure of the thermal barrier YSZ-coating produced at a power of 8.7 kW



Puc. 8. Поперечный шлиф (a, b) и морфология поверхности (c) термобарьерного YSZ-покрытия, сформированного с использованием неохлаждаемой мишени при мощности 9 кВт
Fig. 8. Transverse section (a, b) and surface morphology (c) of the thermal barrier YSZ-coating formed using an uncooled target at a power of 9 kW

Элементный EDS-анализ термобарьерных YSZ-покрытий, сформированных с использованием неохлаждаемой мишени, показал наличие в них 62÷67 вес. % Zr, 8÷11 вес. % Y, 22÷30 вес. % O.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известные зависимости парциального давления кислорода от его расхода в виде петель гистерезиса, свойственные процессам формирования оксидных пленок [15; 16], также наблюдаются при их формировании с использованием неохлаждаемой мишени. В работе получены диапазоны значений расхода кислорода при различных мощностях магнетронного разряда, при которых работа может производиться с устойчивым и стабильным управлением процессом. Экспериментально установлено, что повышение температуры мишени магнетронной распылительной системы позволяет уменьшить в 2 раза ширину петли гистерезиса.

Сравнение скоростей осаждения покрытия на основе ZrYO от расхода кислорода, полученных для охлаждаемой мишени (рис. 1), и полученных авторами скоростей осаждения того же покрытия для неохлаждаемой мишени позволяет констатировать факт преодоления возникновения окисной пленки и достижения многократного увеличения роста покрытия.

Полученные в работе [16] сведения о том, что к основному потоку распыленных атомов материала мишени добавляются атомы из-за процесса сублимации, объясняют наблюдаемый факт увеличения скорости роста окисного покрытия. С большой долей вероятности можно предположить, что процесс сублимации происходит со всей нагретой поверхности мишени. Но в то же время следует ожидать, что за счет сублимации изменятся механические свойства покрытия ввиду различия энергий распыленных и сублимировавшихся атомов, как было продемонстрировано в [17–19].

С нагретой поверхности окисла может происходить термоэлектронная эмиссия, которая увеличит ток магнетронного разряда, и вследствие нагрева неохлаждаемой мишени дополнительно к распылению может происходить испарение окисла. Следовательно, на поверхности неохлаждаемой мишени будет наблюдаться однозначная зависимость между тремя параметрами, определяемыми температурой поверхности мишени: скоростью роста окисла, скоростью его распыления и его проводимостью.

По сравнению с результатами для охлаждаемой мишени, показанными в [8], формирование покрытий с задействованием неохлаждаемой мишени также позволяет наносить пленки с высокой адгезией к подложке, но требует меньшего расхода материала мишени с высоким коэффициентом ее использования. В свою очередь, высокое значение адгезии позволит ограничить процессы разрушения покрытий из [12; 14] при температурах свыше 1300 °C.

Применение неохлаждаемой мишени расширяет возможности использования материалов мишени и нанесения покрытий на детали сложной формы, по сравнению с методами электронно-лучевого испарения и плазменного нанесения на воздухе [10; 11].

YSZ-покрытие, сформированное с использованием неохлаждаемой мишени, показало сочетание нанослойной и столбчатой структуры, свойственной структуре ТБП, полученного в работе [20].

Полученные результаты открывают новые возможности для разработки технологии магнетронного распыления протяженной неохлаждаемой мишени для получения ТБП на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, толщиной более 50 мкм и изучения их тепловых и механических свойств.

выводы

Результаты проведенных исследований технологии формирования ТБП показывают возможность использования магнетронных систем распыления протяженной неохлаждаемой мишени для формирования керамического слоя ТБП с развитой пористой структурой.

Экспериментально установлено, что повышение температуры мишени магнетрона позволяет уменьшить влияние гистерезиса – ширина петли гистерезиса уменьшается в 2 раза – и повысить скорость осаждения ТБП более чем в 10 раз по сравнению с охлаждаемой мишенью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Banerjee P., Roy A., Sen S., Ghosh A., Saha G., Seikh A.H., Alnaser I.A. Ghosh M. Service life assessment of yttria stabilized zirconia (YSZ) based thermal barrier coating through wear behavior // Heliyon. 2023. Vol. 9. № 5. Article number e16107. DOI: <u>10.1016/j.heliyon.2023.e16107</u>.
- Singh M., Sahu P.K., Sampath S., Jonnalagadda K.N. Fracture toughness of freestanding plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings via in situ tensile experiments // Journal of the European Ceramic Society. 2024. Vol. 44. № 4. P. 2499–2511. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.10.074.
- Liu Qiaomu, Huang Shunzhou, He Aijie. Composite ceramics thermal barrier coatings of yttria stabilized zirconia for aero-engines // Journal of Materials Science & Technology. 2019. Vol. 35. № 12. P. 2814–2823. DOI: <u>10.1016/j.jmst.2019.08.003</u>.
- Raza M., Boulet P., Pierson J.-F., Snyders R., Konstantinidis S. Thermal stability of oxygen vacancy stabilized zirconia (OVSZ) thin films // Surface and Coatings Technology. 2021. Vol. 409. Article number 126880. DOI: <u>10.1016/j.surfcoat.2021.126880</u>.
- De Goes W.U., Markocsan N., Gupta M., Vaßen R., Matsushita T., Illkova K. Thermal barrier coatings with novel architectures for diesel engine applications // Surface and Coatings Technology. 2020. Vol. 396. Article number 125950. DOI: <u>10.1016/j.surfcoat.2020.125950</u>.
- Yetim A.F., Tekdir H., Turalioglu K., Taftali M., Yetim T. Tribological behavior of plasma-sprayed Yttriastabilized zirconia thermal barrier coatings on 316L stainless steel under high-temperature conditions // Materials Letters. 2023. Vol. 336. Article number 133873. DOI: <u>10.1016/j.matlet.2023.133873</u>.
- Karaoglan A.C., Ozgurluk Y., Gulec A., Ozkan D., Binal G. Effect of coating degradation on the hot corrosion behavior of yttria-stabilized zirconia (YSZ) and blast furnace slag (BFS) coatings // Surface and Coatings Technology. 2023. Vol. 473. Article number 130000. DOI: <u>10.1016/j.surfcoat.2023.130000</u>.
- Chen Can, Song Xuemei, Li Wei, Zheng Wei, Ji Heng, Zeng Yi, Shi Ying. Relationship between microstructure and bonding strength of yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings // Ceramics International. 2022. Vol. 48. № 4. P. 5626–5635. DOI: <u>10.1016/j.ceramint.2021.11.107</u>.
- Sanjai S.G., Srideep S., Krishna B.A., Sumanth M.S., Ramaswamy P. Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia Nano Powders for Plasma Sprayed Nano Coatings // Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 22. Part 4. P. 1253–1263. DOI: <u>10.1016/j.matpr.2020.01.418</u>.
- 10. Wang Xin, Zhen Zhen, Huang Guanghong, Mu Rende, He Limin, Xu Zhenhua. Thermal cycling of EB-PVD TBCs based on YSZ ceramic coat and diffusion aluminide bond coat // Journal of Alloys and Compounds. 2021. Vol. 873. Article number 159720. DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2021.159720</u>.
- 11. Mulone A., Mahade S., Björklund S., Lundström D., Kjellman B., Joshi S., Klement U. Development of yttria-stabilized zirconia and graphene coatings obtained by suspension plasma spraying: Thermal stability and influence on mechanical properties // Ceramics International. 2023. Vol. 49. № 6. P. 9000–9009. DOI: <u>10.1016/j.ceramint.2022.11.055</u>.

- Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением.
 2-е изд., испр. и доп. М.: URSS, 2022. 316 с.
- Tkhabisimov A.B., Mednikov A.F., Dasaev M.R., Kachalin G.V., Zilova O.S. Solid particle erosion resistance of protective ion-plasma coating formed on full-scale objects based on modern additive technologies // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering. 2019. Vol. 8. № 7. P. 2295–2302. EDN: <u>YNNMPC</u>.
- 14. Духопельников Д.В., Булычёв В.С., Воробьев Е.В. Магнетронный разряд с жидкофазным катодом // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. 2018. № 1. С. 95–103. DOI: <u>10.18698/1812-3368-2018-1-95-103</u>.
- 15. Kuritsyna I.E., Bredikhin S.I., Agarkov D.A., Borik M.A., Kulebyakin A.V., Milovich F.O., Lomonova E.E., Myzina V.A., Tabachkova N.Yu. Electrotransport characteristics of ceramic and single crystal materials with the (ZrO₂)_{0.89}(Sc₂O₃)_{0.10}(Y₂O₃)_{0.01} composition // Russian Journal of Electrochemistry. 2018. Vol. 54. P. 481–485. DOI: <u>10.1134/S1023193518060125</u>.
- 16. Zhang Wanying, Shi Fengyue, Wang Jianwen, Yang Yang, Zhao Guangdong, Zhao Dongyu. Preparation and properties of a porous ZrO₂/SiZrBOC ceramic matrix composite with high temperature resistance and low thermal conductivity // Journal of the European Ceramic Society. 2024. Vol. 44. № 4. P. 2329–2337. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.11.007.
- Lin Jianliang, Stinnett T.C. Development of thermal barrier coatings using reactive pulsed dc magnetron sputtering for thermal protection of titanium alloys // Surface & Coatings Technology. 2020. Vol. 403. Article number 126377. DOI: <u>10.1016/j.surfcoat.2020.126377</u>.
- Reddy G.V., Rasu N.G., Kumar M.M., Prasad J., Hari T. Review on Advanced Alternative Thermal Barrier Coatings (TBC's) Materials in Low Heat Rejection Engines // International Journal of Research in Mechanical Engineering and Technology. 2016. Vol. 6. № 2. P. 27–35.
- Bleykher G.A., Borduleva A.O., Krivobokov V.P., Sidelev D.V. Evaporation factor in productivity increase of hot target magnetron sputtering systems // Vacuum. 2016. Vol. 132. P. 62–69. DOI: <u>10.1016/j.vacuum.2016.07.030</u>.
- 20. Chen Dianying, Dambra C., Dorfman M. Process and properties of dense and porous vertically-cracked yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings // Surface and Coatings Technology. 2020. Vol. 404. Article number 126467. DOI: <u>10.1016/j.surfcoat.2020.126467</u>.

REFERENCES

- Banerjee P., Roy A., Sen S., Ghosh A., Saha G., Seikh A.H., Alnaser I.A. Ghosh M. Service life assessment of yttria stabilized zirconia (YSZ) based thermal barrier coating through wear behavior. *Heliyon*, 2023, vol. 9, no. 5, article number e16107. DOI: <u>10.1016/j.heliyon.2023.e16107</u>.
- Singh M., Sahu P.K., Sampath S., Jonnalagadda K.N. Fracture toughness of freestanding plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings via in situ tensile experiments. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, vol. 44, no. 4, pp. 2499–2511. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.10.074.

- Liu Qiaomu, Huang Shunzhou, He Aijie. Composite ceramics thermal barrier coatings of yttria stabilized zirconia for aero-engines. *Journal of Materials Science* & *Technology*, 2019, vol. 35, no. 12, pp. 2814–2823. DOI: <u>10.1016/j.jmst.2019.08.003</u>.
- Raza M., Boulet P., Pierson J.-F., Snyders R., Konstantinidis S. Thermal stability of oxygen vacancy stabilized zirconia (OVSZ) thin films. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 409, article number 126880. DOI: <u>10.1016/j.surfcoat.2021.126880</u>.
- De Goes W.U., Markocsan N., Gupta M., Vaßen R., Matsushita T., Illkova K. Thermal barrier coatings with novel architectures for diesel engine applications. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 396, article number 125950. DOI: <u>10.1016/j.surfcoat.2020.125950</u>.
- Yetim A.F., Tekdir H., Turalioglu K., Taftali M., Yetim T. Tribological behavior of plasma-sprayed Yttriastabilized zirconia thermal barrier coatings on 316L stainless steel under high-temperature conditions. *Materials Letters*, 2023, vol. 336, article number 133873. DOI: <u>10.1016/j.matlet.2023.133873</u>.
- Karaoglan A.C., Ozgurluk Y., Gulec A., Ozkan D., Binal G. Effect of coating degradation on the hot corrosion behavior of yttria-stabilized zirconia (YSZ) and blast furnace slag (BFS) coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2023, vol. 473, article number 130000. DOI: <u>10.1016/j.surfcoat.2023.130000</u>.
- Chen Can, Song Xuemei, Li Wei, Zheng Wei, Ji Heng, Zeng Yi, Shi Ying. Relationship between microstructure and bonding strength of yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, no. 4, pp. 5626–5635. DOI: <u>10.1016/j.ceramint.2021.11.107</u>.
- Sanjai S.G., Srideep S., Krishna B.A., Sumanth M.S., Ramaswamy P. Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia Nano Powders for Plasma Sprayed Nano Coatings. *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 22, part 4, pp. 1253–1263. DOI: <u>10.1016/j.matpr.2020.01.418</u>.
- Wang Xin, Zhen Zhen, Huang Guanghong, Mu Rende, He Limin, Xu Zhenhua. Thermal cycling of EB-PVD TBCs based on YSZ ceramic coat and diffusion aluminide bond coat. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 873, article number 159720. DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2021.159720</u>.
- 11. Mulone A., Mahade S., Björklund S., Lundström D., Kjellman B., Joshi S., Klement U. Development of yttria-stabilized zirconia and graphene coatings obtained by suspension plasma spraying: Thermal stability and influence on mechanical properties. *Ceramics International*, 2023, vol. 49, no. 6, pp. 9000–9009. DOI: <u>10.1016/j.ceramint.2022.11.055</u>.

- 12. Berlin E.V., Seydman L.A. *Poluchenie tonkikh plenok reaktivnym magnetronnym raspyleniem* [Production of thin films by reactive magnetron sputtering]. 2nd ed., ispr. i dop. Moscow, URSS Publ., 2022. 316 p.
- Tkhabisimov A.B., Mednikov A.F., Dasaev M.R., Kachalin G.V., Zilova O.S. Solid particle erosion resistance of protective ion-plasma coating formed on full-scale objects based on modern additive technologies. *International Journal of Innovative Technology* and Exploring Engineering, 2019, vol. 8, no. 7, pp. 2295–2302. EDN: <u>YNNMPC</u>.
- 14. Dukhopelnikov D.V., Bulychev V.S., Vorobev E.V. Magnetron discharge with liquid-phase cathode. *Herald* of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences, 2018, no. 1, pp. 95–103. DOI: <u>10.18698/1812-3368-2018-1-95-103</u>.
- 15. Kuritsyna I.E., Bredikhin S.I., Agarkov D.A., Borik M.A., Kulebyakin A.V., Milovich F.O., Lomonova E.E., Myzina V.A., Tabachkova N.Yu. Electrotransport characteristics of ceramic and single crystal materials with the (ZrO_{2)0.89}(Sc₂O₃)_{0.10}(Y₂O₃)_{0.01} composition. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, vol. 54, pp. 481– 485. DOI: 10.1134/S1023193518060125.
- 16. Zhang Wanying, Shi Fengyue, Wang Jianwen, Yang Yang, Zhao Guangdong, Zhao Dongyu. Preparation and properties of a porous ZrO₂/SiZrBOC ceramic matrix composite with high temperature resistance and low thermal conductivity. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, vol. 44, no. 4, pp. 2329–2337. DOI: <u>10.1016/j.jeurceramsoc.2023.11.007</u>.
- Lin Jianliang, Stinnett T.C. Development of thermal barrier coatings using reactive pulsed dc magnetron sputtering for thermal protection of titanium alloys. *Surface & Coatings Technology*, 2020, vol. 403, article number 126377. DOI: <u>10.1016/j.surfcoat.2020.126377</u>.
- Reddy G.V., Rasu N.G., Kumar M.M., Prasad J., Hari T. Review on Advanced Alternative Thermal Barrier Coatings (TBC's) Materials in Low Heat Rejection Engines. *International Journal of Research in Mechanical Engineering and Technology*, 2016, vol. 6, no. 2, pp. 27–35.
- Bleykher G.A., Borduleva A.O., Krivobokov V.P., Sidelev D.V. Evaporation factor in productivity increase of hot target magnetron sputtering systems. *Vacuum*, 2016, vol. 132, pp. 62–69. DOI: <u>10.1016/j.vacuum.2016.07.030</u>.
- 20. Chen Dianying, Dambra C., Dorfman M. Process and properties of dense and porous vertically-cracked yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 404, article number 126467. DOI: <u>10.1016/j.surfcoat.2020.126467</u>.

On the formation of thermal barrier coatings by magnetron sputtering

 Gennady V. Kachalin¹, PhD (Engineering), leading researcher Konstantin S. Medvedev², leading engineer
Aleksey F. Mednikov³, PhD (Engineering), leading researcher
Olga S. Zilova⁴, PhD (Engineering), leading researcher
Aleksandr B. Tkhabisimov^{*5}, PhD (Engineering), senior researcher
Dmitriy I. Ilyukhin⁶, engineer of the 1st category
Vladislav A. Kasyanenko⁷, engineer of the 1st category
National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow (Russia) *E-mail: TkhabisimovAB@mpei.ru, abt-bkt@mail.ru ¹ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0001-9506-862X</u> ²ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0003-1667-458X</u> ³ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0003-4883-7873</u> ⁴ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-0410-8188</u> ⁵ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0001-9544-9086</u> ⁶ORCID: <u>https://orcid.org/0009-0009-6385-0284</u> ⁷ORCID: <u>https://orcid.org/0009-0000-7510-2106</u>

Received 18.10.2024

Revised 26.11.2024

Accepted 03.12.2024

Abstract: The use of magnetron sputtering systems with extended uncooled targets will allow developing industrial import-substituting technologies for the formation of thermal barrier coatings, based on zirconium oxide doped with rare earth metal oxides to solve urgent problems of gas turbine construction. This paper presents the results of comparing the technology for producing thermal barrier coatings by magnetron sputtering, with two types of extended targets made of Zr-8%Y alloy – a widely used cooled target and an uncooled extended target, of a magnetron sputtering system developed by the authors. This paper gives a comparison of the results of mass-spectrometric studies of the hysteresis of the oxygen partial pressure inherent in the technology for producing oxide films; the influence of the target type on the coating growth rate; studies of the structure of thermal barrier coatings using the scanning electron microscopy method; and the elemental composition of coatings based on zirconium dioxide partially stabilised with yttrium oxide - YSZ. It has been experimentally found that increasing the temperature of the magnetron sputtering system target, allows decreasing the loop width of the characteristic hysteresis of the oxygen partial pressure dependence on its flow rate by 2 times. The obtained dependencies allowed determining the range of oxygen flow rates at various magnetron discharge powers, at which the work can be performed with stable and sustainable process control, without the risk of falling into hysteresis. The conducted metallographic studies showed a characteristic developed porous dendritic structure of the ceramic layer, which is necessary to reduce the thermal conductivity coefficient of the thermal barrier coating. It has been revealed that the use of an uncooled target allows increasing the deposition rate of the thermal barrier coating by more than 10 times compared to the deposition rate for a cooled target. The obtained results demonstrate the possibility of using the magnetron sputtering technology of an extended uncooled target to form a ceramic layer of thermal barrier coatings.

Keywords: magnetron sputtering; uncooled target; thermal barrier coatings; hysteresis phenomena; coating deposition rate.

Acknowledgements: State assignment No. FSWF-2023-0016 (Agreement No. 075-03-2023-383 dated January 18, 2023) in the field of scientific activity for 2023–2025.

For citation: Kachalin G.V., Medvedev K.S., Mednikov A.F., Zilova O.S., Tkhabisimov A.B., Ilyukhin D.I., Kasyanenko V.A. On the formation of thermal barrier coatings by magnetron sputtering. *Frontier Materials & Technologies*, 2024, no. 4, pp. 51–61. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-4-70-5.