

УДК: 666.3-135.016

DOI: 10.20535/iwccmm2024302605

ТЕРМОЗАХИСНІ КЕРАМІЧНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

Ольга Фоменко,

Студентка

КПІ ім. Ігоря Сікорського

olya_fomenko_2013@ukr.net

Антоніна Бондарєва,

PhD., асистент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

a.bondarieva@kpi.ua

Вікторія Тобілко,

К.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

vtobilko@gmail.com

Анотація. Одержання термозахисних керамічних покриттів для захисту металічних деталей, які використовуються в умовах високих температур, зокрема, у енергетичній та аерокосмічній галузях, є одним із важливих завдань неорганічного матеріалознавства. Найпоширенішими серед них є матеріали на основі оксиду цирконію, наприклад, $ZrO_2-Y_2O_3$. Незважаючи на їх широке використання, наразі багато уваги приділяється розробці покриттів, які містять крім вказаних оксидів сполуки інших рідкоземельних металів. Метою даної роботи було проведення огляду сучасної наукової літератури щодо впливу різних модифікаторів на експлуатаційні властивості захисних керамічних покриттів. Розглянуто переваги та недоліки легування оксиду цирконію різними рідкоземельними металами. Встановлено, що додавання таких оксидів, як SeO_2 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Gd_2O_3 , до складу покриттів на основі ZrO_2 призводить до значного зменшення теплопровідності, підвищення термічної та корозійної стійкості покриттів. Приведені дані вказують на перспективність проведення досліджень, спрямованих на одержання термозахисних керамічних покриттів і потребують подальшого вивчення. Показано, що для підвищення термічної стійкості, в'язкості та фазової стабільності таких покриттів розробляють матеріали нового покоління на основі танталатів.

Ключові слова: термозахисні керамічні покриття, оксиди рідкоземельних металів, модифікування оксиду цирконію, термічна стійкість матеріалів

Abstract. The development of thermal protective ceramic coatings to protect metal parts used in high-temperature environments, particularly in the energy and aerospace industries, is one of the most important tasks of inorganic materials science. The most common among them are materials based on zirconium oxide, such as $ZrO_2-Y_2O_3$. Despite their widespread use, current research is focusing on the development of coatings incorporating compounds of additional rare earth metals, in addition to these oxides. The aim of this work was to review the current scientific literature on the effect of various modifiers on the performance properties of protective ceramic coatings. The advantages and disadvantages of alloying zirconium oxide with various rare earth metals are

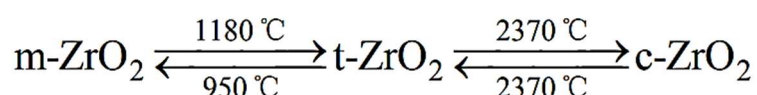
considered. The addition of various oxides, including CeO₂, Yb₂O₃, Er₂O₃, and Gd₂O₃, to ZrO₂-based coatings has been found to result in a significant decrease in thermal conductivity, accompanied by an increase in thermal and corrosion resistance. These findings suggest the potential for further research into the development of thermal protective ceramic coatings. It has been demonstrated that the thermal stability, toughness, and phase stability of such coatings can be enhanced by developing a new generation of tantalate-based materials.

Key words: thermal protective ceramic coatings, oxides of rare earth metals, modification of zirconium oxide, thermal stability of materials

Термостійкі керамічні покриття на основі оксидів цирконію завдяки своїм унікальним властивостям, а саме, стійкості до корозії, високих температур, окислення, зношування, є перспективними матеріалами для захисту від руйнування металевих поверхонь різних механізмів та деталей, які використовуються в екстремальних умовах, наприклад, в енергетичній та аерокосмічній галузях [1].

При розробці таких покриттів слід враховувати, що вони повинні бути термостійкими у діапазоні температур від 1873 К до 2473 К [1]. На даний час найвища температура, а саме, 2273 К, при якій матеріали на основі оксидів цирконію зберегли свою стійкість та міцність, була досягнута на вході в газову турбіну [2]. Проте, при тривалій роботі в умовах високих температур можливе спікання, фазові перетворення, сольова корозія, а також утворення оксидного шару між покриттям та матеріалом, що призводить до зниження терміну експлуатації такого роду конструкційних матеріалів.

Завдяки своїм унікальним фізичним властивостям, зокрема, температурі плавлення (2973 К), теплопровідності (2,0-2,4 Вт/м·К), коефіцієнту лінійного теплового розширення (9,8·10⁻⁶ К⁻¹) та високій твердості (14 ГПа) ZrO₂ може знаходитися тривалий час у середовищі з температурою 1473 К або вище [3]. Оксид цирконію може перебувати у трьох різних фазах, які відрізняються будовою кристалічної решітки, а саме: m-ZrO₂, t-ZrO₂ та c-ZrO₂, які мають моноклінну, тетрагональну та кубічну сингонії відповідно. Температури фазових перетворень між ними наведено на схемі:



На даний час розроблені і широко використовуються покриття на основі оксиду цирконію, модифікованого оксидами рідкісноземельних металів. Такі матеріали відрізняються нижчою теплопровідністю, вищою стійкістю до корозії, підвищеною міцністю з'єднання з поверхнею металу, зносостійкістю, стійкістю до спікання та тривалим терміном експлуатації [4].

У процесі циклічного нагрівання та охолодження кераміки на основі ZrO_2 відбувається алотропна кристалічна трансформація із зміною об'єму, що призводить до внутрішніх напружень та руйнування покриття. Для зменшення теплопровідності та підвищення фазової стабільності таких матеріалів проводять модифікування оксиду цирконію оксидами церію (CeO_2) та неодиму (Nd_2O_3). При цьому, незважаючи на переваги такої обробки, у порівнянні з широкоживаними покриттями на основі $ZrO_2-Y_2O_3$, експлуатаційні властивості яких вивчені достатньо добре, не спостерігається зменшення ознак температурного спікання [5].

Крім того, використання для заміни оксиду ітрію в складі термозахисних керамічних покриттів таких сполук, як Al_2O_3 , CeO_2 , Gd_2O_3 , Sc_2O_3 , TiO_2 , які перешкоджають фазовим перетворенням оксиду цирконію, можна отримати матеріали із підвищеною термічною стабільністю та зносостійкістю [6, 7].

У свою чергу, легування оксиду цирконію оксидами CeO_2 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Gd_2O_3 , призводить до значного зменшення теплопровідності покриття у порівнянні із $ZrO_2-Y_2O_3$ [8]. При додаванні таких модифікаторів, як Al_2O_3 та Dy_2O_3 , зменшується енергія кристалічної решітки та збільшується коефіцієнт теплового розширення. Це обумовлено тим, що частина іонів Zr^{4+} замінена легуючим рідкоземельним оксидом, в результаті чого утворюється твердий розчин замісного типу, який відіграє роль стабілізатора тетрагональної структури ZrO_2 . Введення оксидів Gd_2O_3 та Yb_2O_3 до складу $ZrO_2-Y_2O_3$ позитивно впливає на фазову стабільність покриття [9], а використання Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , La_2O_3 , Sc_2O_3 та інших оксидів для часткової заміни Y_2O_3 у складі покриттів значно підвищує їх термокорозійну стійкість [10].

Захисні покриття на основі $ZrO_2-Y_2O_3$, модифікованого $Yb_2O_3-Gd_2O_3$, в присутності розплавлених неорганічних сполук, наприклад, оксиду ванадію та сульфату натрію, при підвищенні температури до 1273 К зменшують стійкість до корозії за рахунок утворення YVO_4 , що, в свою чергу, приводить до фазових перетворень оксиду цирконію та утворення тріщин на покритті і зменшенні терміну їх служби [11].

ВИСНОВКИ

Показано, що розробка термозахисних керамічних покриттів на основі оксиду цирконію є актуальним та важливим завданням сучасного неорганічного матеріалознавства.

Встановлено, що модифікування таких матеріалів оксидами рідкоземельних металів приводить до значного покращення їх експлуатаційних властивостей.

Проте, для підвищення термічної стійкості, в'язкості та фазової стабільності таких покриттів розробляють матеріали нового покоління на основі танталатів, які вважаються найперспективнішими у даній сфері [4].

Список літератури

1. Vasile, B. Ş., Bîrcă, A. C., Surdu, V., Neacşu, I. A., & Nicoară, A. (2020). Ceramic Composite Materials Obtained by Electron-Beam Physical Vapor Deposition Used as Thermal Barriers in the Aerospace Industry. *Nanomaterials*, 10(2), 370. <https://doi.org/10.3390/nano10020370>
2. Wu, S., Zhao, Y., Li, W., Liu, W., Wu, Y., & Liu, F. (2021). Research progresses on ceramic materials of thermal barrier coatings on gas turbine. *Coatings (Basel)*, 11(1), 79. <https://doi.org/10.3390/coatings11010079>
3. Wei, Z., Meng, G., Chen, L., Guang-Rong, L., Liu, M., Zhang, W., . . . Li, C. (2022). Progress in ceramic materials and structure design toward advanced thermal barrier coatings. *Journal of Advanced Ceramics (Print)*, 11(7), 985–1068. <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0581-7>

4. Mehboob, G., Liu, M., Xu, T., Hussain, S., Mehboob, G., & Tahir, A. (2020). A review on failure mechanism of thermal barrier coatings and strategies to extend their lifetime. *Ceramics International*, 46(7), 8497–8521. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.200>
5. Wang, Y., Wang, X., Wang, X., Yang, Y., Zhang, C., Sun, W., Ma, Y., Cui, Y., Wang, L., & Yao, D. (2020). Effect of CeO₂ on the microstructure and properties of Plasma-Sprayed AL₂O₃-ZrO₂ ceramic coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29(10), 6390–6401. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-05147-4>
6. Kuo, J., Liu, S., & Wang, X. (2018). Low-thermal-conductivity and high-toughness CeO₂-Gd₂O₃ co-stabilized zirconia ceramic for potential thermal barrier coating applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(11), 3986–3993. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.065>
7. Wang, J., Sun, J., Jing, Q., Liu, B., Zhang, H., Yu, Y., Jun, Y., Dong, S., Zhou, X., & Cao, X. (2018). Phase stability and thermo-physical properties of ZrO₂-CeO₂-TiO₂ ceramics for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(7), 2841–2850. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.019>
8. Boissonnet, G., Chalk, C., Nicholls, J., Bonnet, G., & Pedraza, F. (2020). Phase stability and thermal insulation of YSZ and erbia-yttria co-doped zirconia EB-PVD thermal barrier coating systems. *Surface & Coatings Technology/Surface and Coatings Technology*, 389, 125566. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125566>
9. Bobzin, K., Zhao, L., Öte, M., & Königstein, T. (2017). Effect of long-term heat-treatment at 1150 °C on the microstructure and properties of thermal barrier coatings based on ZrO₂ – 4 mol.% Y₂O₃ – 1 mol.% Gd₂O₃ – 1 mol.% Yb₂O₃. *Surface & Coatings Technology/Surface and Coatings Technology*, 318, 142–146. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.055>
10. Bahamirian, M., Hadavi, S., Farvizi, M., Rahimipour, M. R., & Keyvani, A. (2019). Phase stability of ZrO₂ 9.5Y₂O₃ 5.6Yb₂O₃ 5.2Gd₂O₃ compound at 1100 °C

and 1300 °C for advanced TBC applications. *Ceramics International*, 45(6), 7344–7350. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.018>

11. Song, D., Song, T., Paik, U., Lyu, G., Kim, J., Yang, S. C., & Jung, Y. G. (2020). Hot-corrosion resistance and phase stability of $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ costabilized zirconia-based thermal barrier coatings against $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ molten salts. *Surface & Coatings Technology/Surface and Coatings Technology*, 400, 126197. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126197>