

УДК: 542.8

DOI: 10.20535/iwccmm2025326603

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ СКЛАДНО-КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ZrO_2 ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВІТНІХ ТЕПЛОЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Аліна МАКУДЕРА,

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України,
a.makudera@ipms.kyiv.ua

Сергій ЛАКИЗА,

Доктор хімічних наук,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України,
sergij_lakiza@ukr.net

Алла КОПАНЬ,

Кандидат хімічних наук
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України
allar.kopan@gmail.com

Володимир ШМИБЕЛЬСЬКИЙ,

Аспірант
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України
shmybelsky95@gmail.com

Анотація. Для підвищення коефіцієнту корисної дії (ККД) сучасних газотурбінних двигунів необхідні новітні матеріали для керамічного шару термобар'єрних покриттів, оскільки стандартний матеріал керамічного шару (ZrO_2 – 6-8 мас. %) Y_2O_3) наближається до температурної межі експлуатації. Одна з основних вимог до матеріалів, що розробляють, – низька теплопровідність. Мета роботи - Визначення теплопровідності складно композиційних матеріалів на основі ZrO_2 , комплексно стабілізованого оксидами рідкісноземельних елементів ітрієвої підгрупи. Досліджено теплопровідність зразків складу $M-ZrO_2$ (70-90 мас. %) - ВК (30-10 мас.%) в інтервалі 313-673 К. ВК – комплексний стабілізатор, що вміщує (мас.%): 13,3 Y_2O_3 ; 33.2 Dy_2O_3 ; 21.8 Er_2O_3 ; 12.5 Yb_2O_3 ; 1.22 Tb_4O_7 ; 8.9 Ho_2O_3 ; 1.86 Tm_2O_3 ; 0.57 Lu_2O_3 ; сумарний вміст інших оксидів – 6.65 (у тому числі Al_2O_3 – 3,2). Теплопровідність зразків визначено в інтервалі 313–673 К. Встановлено, що комплексна стабілізація ZrO_2 оксидами рідкісноземельних елементів ітрієвої підгрупи сприяє зниженню теплопровідності на 34 % у порівнянні зі стандартним матеріалом.

Ключові слова: діоксид цирконію, оксиди РЗЕ, комплексна стабілізація, газотурбінні двигуни, теплопровідність.

Термобар'єрні покриття (ТБП) призначені для зниження температури та захисту лопаток газових турбін від впливу високотемпературних газових потоків у процесі експлуатації. Ефективні ТБП мають вирішальне значення для покращення термомеханічних характеристик та терміну служби матеріалів в умовах високих температур, високої корозійної активності та нейтронного опромінення [1, 2]. Однією з найважливіших функцій ТБП є зниження температури на поверхні лопаток турбіни, що обернено пропорційне теплопровідності верхнього керамічного шару. Тому керамічний шар ТБП повинен мати низьку теплопровідність [3].

Широко вивчений і використовуваний матеріал верхнього шару ТБП – твердий розчин на основі ZrO_2 , стабілізованого 6 – 8 мас. % Y_2O_3 (YSZ), який характеризується низькою теплопровідністю (2,1 Вт/м·К) та відносно високим коефіцієнтом термічного розширення ($11 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Матеріал наближається до температурної межі свого застосування ($< 1200^\circ\text{C}$) через спікання та фазові перетворення t'-фаза $\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2 + \text{F-ZrO}_2$ з подальшим утворенням M-ZrO₂ при пониженні температури. Нові матеріали керамічного шару ТБП, окрім низької теплопровідності та фазової стабільності (збереження t'-фази ZrO_2), повинні мати в'язкість руйнування, достатню для протистояння руйнуванню через високі напруження, що виникають у покритті під час експлуатації, термохімічну стабільність, підвищену стійкість до ерозії, термоциклічну довговічність. Підвищення робочої температури високопотужних газотурбінних двигунів наступного покоління передбачає зростання робочої температури до 1500-1600 °C, що ставить питання розробки нових матеріалів для керамічного шару ТБП з достатньо низькою теплопровідністю [3- 5].

Мета роботи. Визначення теплопровідності нових матеріалів на основі ZrO_2 , комплексно стабілізованого оксидами рідкісноземельних елементів ітрієвої підгрупи.

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (ДРОН-1.5, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр, швидкість сканування 1/4–4 град/хв в інтервалі кутів 2θ від 15 до 100 град). Ідентифікацію фаз проводили з використанням

карток X-Ray Powder Diffraction File; дослідження температурної залежності теплопровідності твердих механічно оброблюваних матеріалів зі значенням λ від 0,1 до 5 Вт·м⁻¹·К⁻¹ в інтервалі -100 до +400 °С в режимі монотонного нагрівання (вимірювач ИТ- λ -400) .

Склад комплексного стабілізатора (ВК) (мас.%): 13,3 Y₂O₃; 33.2 Dy₂O₃; 21.8 Er₂O₃; 12.5 Yb₂O₃; 1.22 Tb₄O₇; 8.9 Ho₂O₃; 1.86 Tm₂O₃; 0.57 Lu₂O₃; сумарний вміст інших оксидів – 6.65 (у тому числі Al₂O₃ – 3,2). Основними компонентами концентрату є оксиди ітрію, диспрозію, ербію та ітербію, інші можна розглядати як домішки. Оскільки між оксидами лантаноїдів взаємодія прогнозується шляхом утворення твердих розчинів, зведемо склад важкого концентрату до чотирьохкомпонентної системи, у якій компонентами приймемо Y₂O₃ і тверді розчини (Dy,Tb,Ho)₂O₃, (Er,Tm)₂O₃ і (Yb,Lu)₂O₃. Розгортки орієнтовних діаграм стану трикомпонентних систем Y₂O₃ – (Er,Tm)₂O₃ – (Dy,Tb,Ho)₂O₃, Y₂O₃ – (Yb,Lu)₂O₃ – (Dy,Tb,Ho)₂O₃, Y₂O₃ – (Yb,Lu)₂O₃ – (Er,Tm)₂O₃ і (Dy,Tb,Ho)₂O₃ – (Yb,Lu)₂O₃ – (Er,Tm)₂O₃ наведено на рис. 1 – 4. Із наведених прогнозів зрозуміло, що у всіх системах нижче 1800 °С прогнозується утворення твердих розчини С зі кубічною структурою оксидів лантаноїдів у всьому інтервалі концентрацій. Це саме можна сказати і про чотирикомпонентну систему, в результаті чого твердий розчин зі структурою С можна розглядати як компонент квазіподвійної системи ZrO₂– ВК.

Для дослідження вибрано склади з вмістом 10, 15 і 30 мас. % комплексного стабілізатора. Суміші М-ZrO₂ + ВК одержано механічним змішуванням в етиловому спирті. Після сушки спресовано зразки діаметром 15±0,3 мм, висотою 2–4 мм. Таблетки відпалювали у повітрі в печі ШП-1 з силітовими нагрівачами при 1300 °С протягом 10 год., потім відпалювали у повітрі в печі Nabertherm GmbH LHT 08/17 (Німеччина) при 1600 °С впродовж 2 год. з метою завершення взаємодії компонентів. Зразки охолоджували разом з піччю.

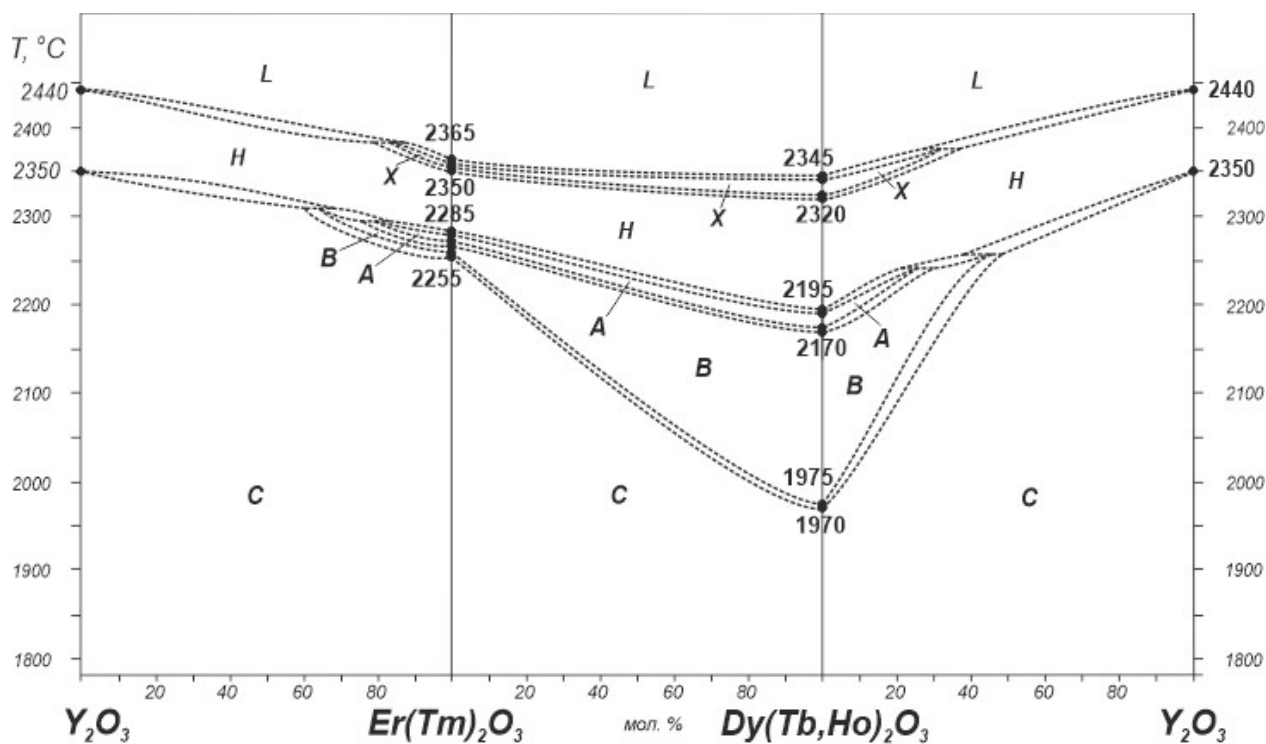


Рис. 1. Обмежуючі подвійні діаграми стану (розгортка) орієнтовної діаграми стану квазіпотрійної системи $Y_2O_3-(Er,Tm)_2O_3-(Dy,Tb,Ho)_2O_3$

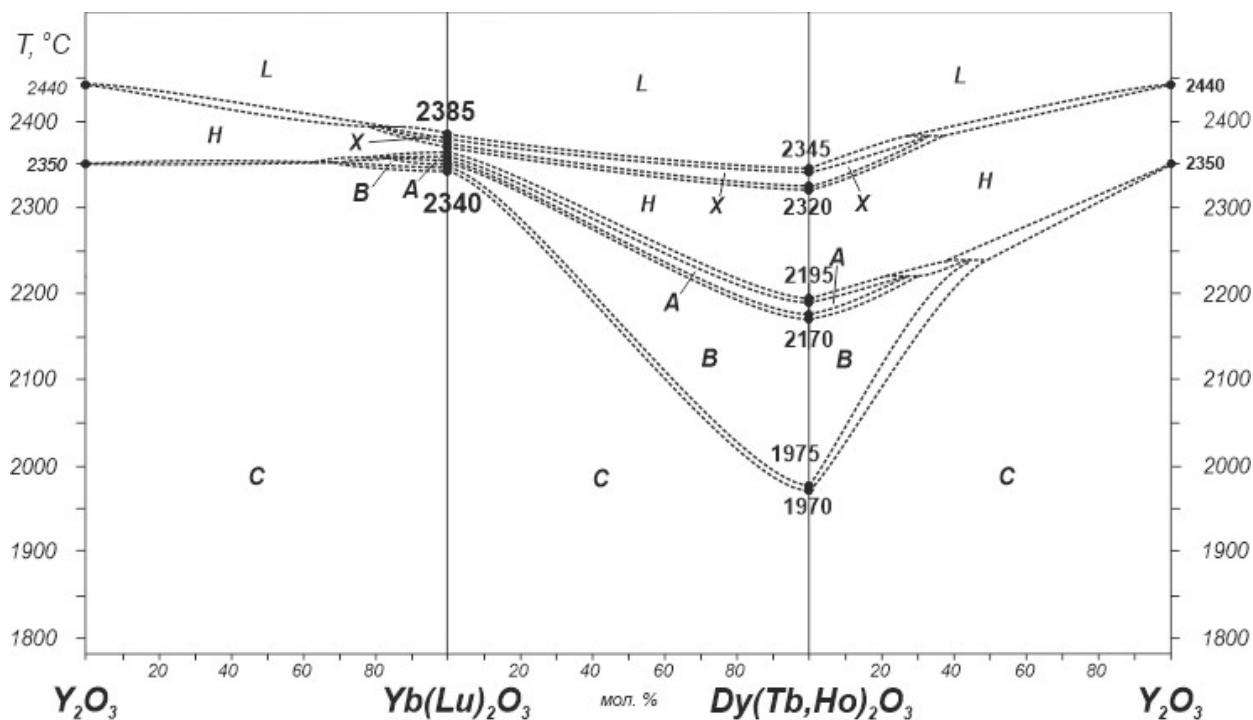


Рис. 2. Обмежуючі подвійні діаграми стану (розгортка) орієнтовної діаграми стану квазіпотрійної системи $Y_2O_3-(Yb,Lu)_2O_3-(Dy,Tb,Ho)_2O_3$

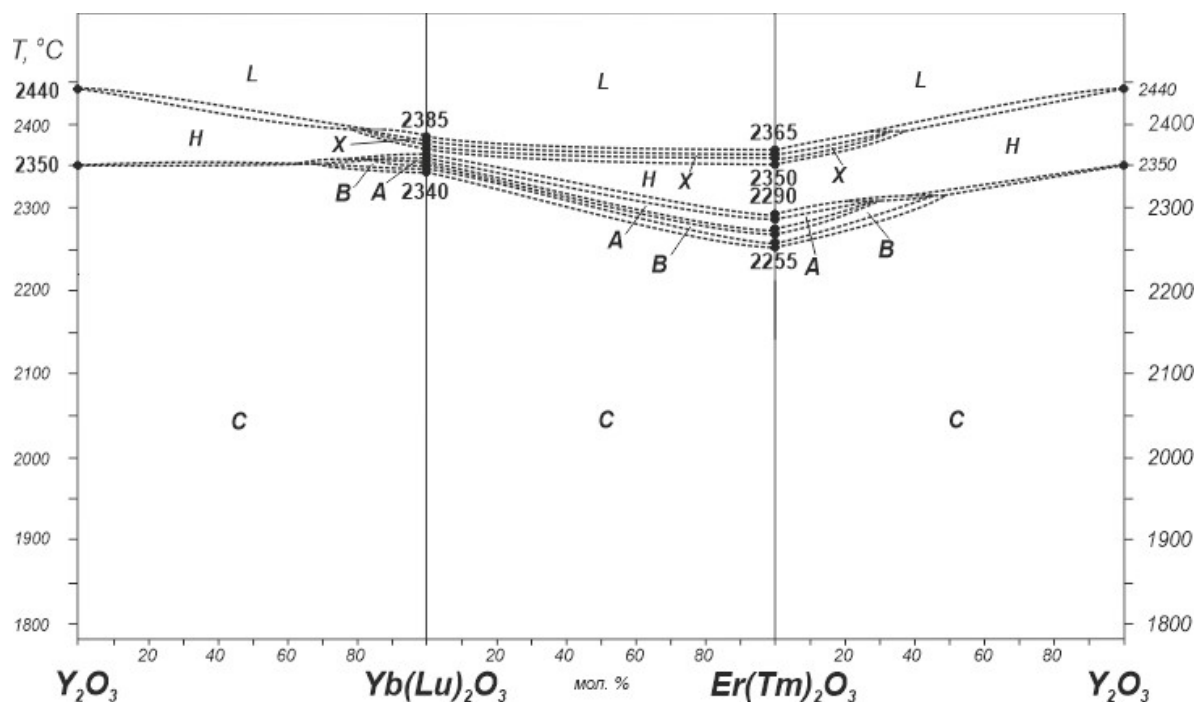


Рис. 3. Обмежуючі подвійні діаграми стану (розгортка) орієнтовної діаграми стану квазіпотрійної системи $Y_2O_3-(Yb,Lu)_2O_3-(Er,Tm)_2O_3$

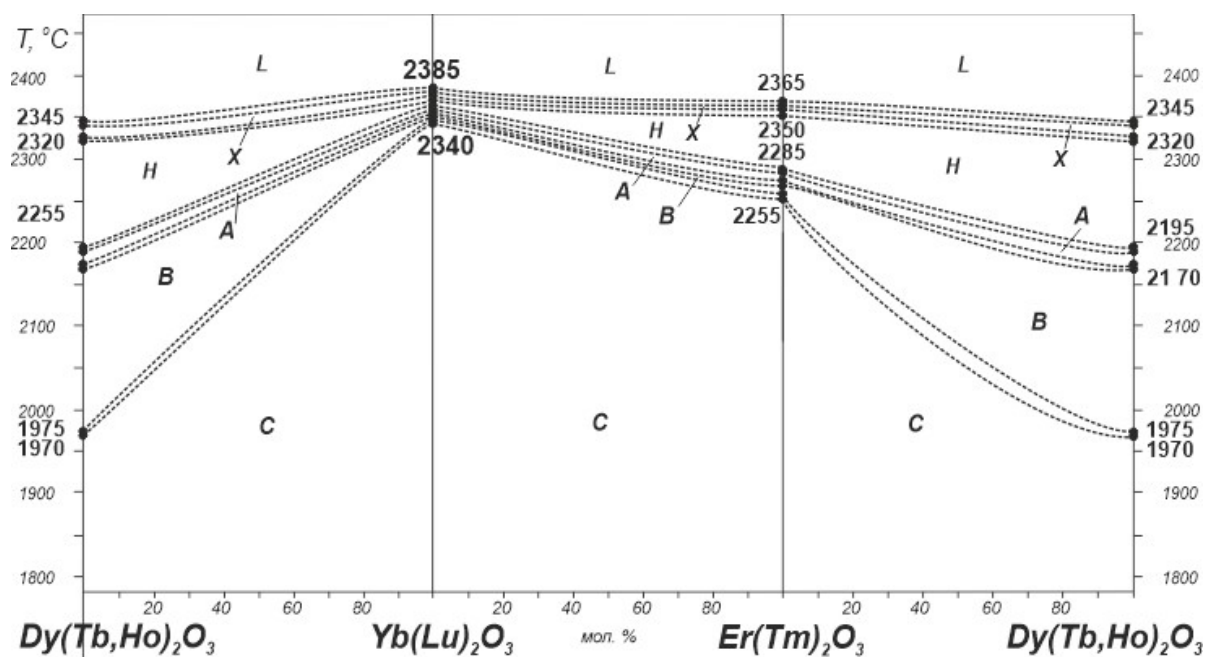


Рис. 4. Обмежуючі подвійні діаграми стану (розгортка) орієнтовної діаграми стану квазіпотрійної системи $(Dy,Tb,Ho)_2O_3-(Yb,Lu)_2O_3-(Er,Tm)_2O_3$

Результати РФА зразків наведено на рис. 5. Видно, що зі збільшенням вмісту ВК кількість М- ZrO_2 (моноклінної фази ZrO_2) зменшується, а вміст Т- ZrO_2 (тетрагонального твердого розчину на основі ZrO_2) збільшується.

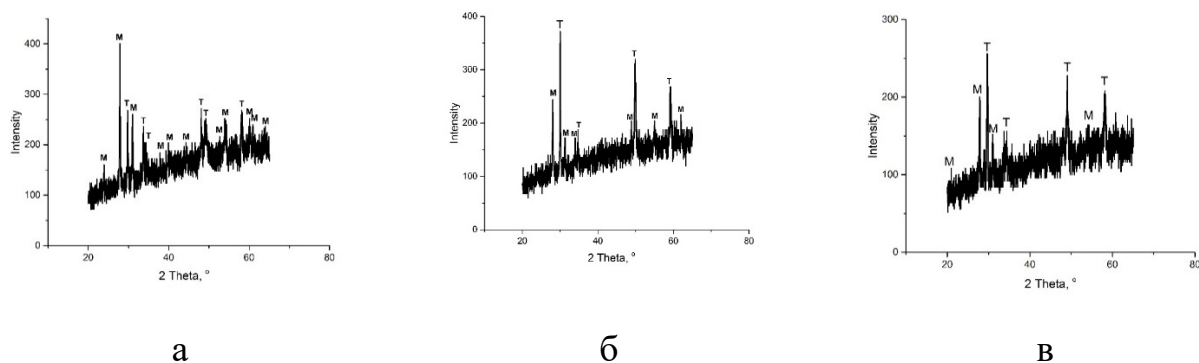


Рис. 5. Дифрактограми зразків після відпалу при 1600 °С протягом 2 годин: а – 90% ZrO_2 – 10 % ВК; б – 85% ZrO_2 – 15% ВК; в – 70% ZrO_2 – 30% ВК

Дослідження теплопровідності (λ) зразків складу М- ZrO_2 (70-90 мас. %) - ВК (30-10 мас.%) проведено в інтервалі 313-673 К. Температурні залежності теплопровідності зразків показано на рис. 6. Для порівняння використано данні літератури для «стандартного» матеріалу ZrO_2 -8 Y_2O_3 [7].

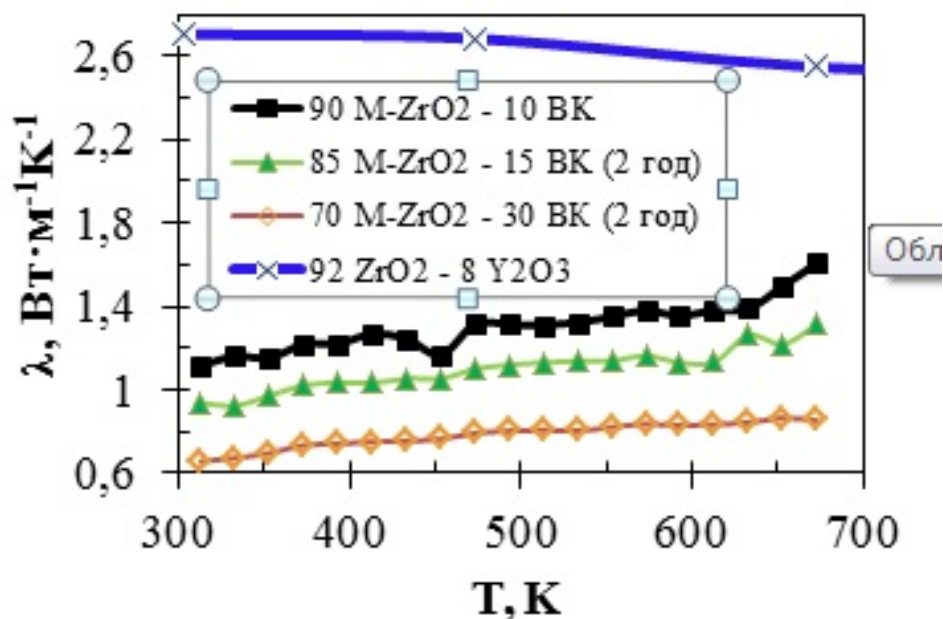


Рис. 6. Температурна залежність теплопровідності зразків М- ZrO_2 - ВК в порівнянні з даними літератури для YSZ [7]

Видно, що в інтервалі 313–673 К теплопровідність кераміки М- ZrO_2 –ВК змінювалась в інтервалі 0,65–1,6 Вт м⁻¹ К⁻¹, що значно нижче, ніж для YSZ. Серед досліджених композитів найнижча теплопровідність спостерігається у

кераміці складу (мас. %) 70 ZrO_2 - 30 ВК, що, імовірно, можна пояснити розсіюванням фононів на “дефектних кластерах” та кисневих вакансіях, які утворились в комплексно легovanому ZrO_2 .

ВИСНОВКИ

Вперше досліджено теплопровідність зразків нових матеріалів складу М- ZrO_2 (70-90 мас. %) – ВК (30-10 мас.%) в інтервалі 313–673 К. Спостерігається тенденція до зменшення значень теплопровідності матеріалу (до 34 %) зі збільшенням вмісту ВК, що, імовірно, можна пояснити розсіюванням фононів на “дефектних кластерах” та кисневих вакансіях, які утворились в комплексно легovanому діоксиді цирконію. Показано, що теплопровідність матеріалу 70 М- ZrO_2 – 30 ВК має найменші значення, що на ~50 % нижчі ніж теплопровідність ZrO_2 , частково стабілізованого оксидом Y_2O_3 (8 мас. %).

Виявлено, що додавання дешевих комплексних стабілізаторів, які являють собою нерозділену суміш переважно оксидів рідкісноземельних елементів, може бути стратегією для подальшого зниження теплопровідності кераміки на основі діоксиду цирконію та створення нових ТБП.

Список літератури:

1. Kunal Mondal, Luis Nuñez, Calvin M. Downey, Isabella J. van Rooyen (2021). Recent advances in the thermal barrier coatings for extreme environments. *Materials Science for Energy Technologies*. 4, 208-210. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.06.006>
2. M. Ramesh, et al., (2021). Microstructure and properties of YSZ- Al_2O_3 functional ceramic thermal barrier coatings for military applications. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.06.004>.
3. Dudnik E.V., Lakiza S.N., Hrechanyuk I.N., Ruban A.K., Redko V.P., Marek I.O., Shmibelsky V.B., Makudera A.A., Hrechanyuk N.I. (2020). Thermal barrier coatings based on ZrO_2 solid solutions. *Powder Metall. Met. Ceram.*, 59(3–4), 179–200. DOI: [10.1007/s11106-020-00151-8](https://doi.org/10.1007/s11106-020-00151-8)
4. Vaßen R., Ophelia Jarlago M., Steinke T., Em. Mack D., Stöver D. (2010). Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 205, 938–942.

5. Zaoyu Shena, Zheng Liua, Rende Mu, Limin He, Guanxi Liu(2021). Y–Er–ZrO₂ thermal barrier coatings by EB-PVD: Thermal conductivity, thermal shock life and failure mechanism. *Applied Surface Science Advances.*, 3., 100043. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2020.100043>.
6. Fenech J., Dalbin M., Barnabé A. et al. (2011). Sol–gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings. *Powder Technology*. 208(2), 480–487.
7. Sun L., Guo H., Peng H., Gong S., Xu H. (2013). Phase stability and thermal conductivity of ytterbia and yttria co-doped zirconia. *Progress in Natural Science: Materials International*. 23(4), 440–445.

References:

1. Kunal Mondal, Luis Nuñez, Calvin M. Downey, Isabella J. van Rooyen (2021). Recent advances in the thermal barrier coatings for extreme environments. *Materials Science for Energy Technologies*. 4, 208-210. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.06.006>
2. M. Ramesh, et al., (2021). Microstructure and properties of YSZ-Al₂O₃ functional ceramic thermal barrier coatings for military applications. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.06.004>.
3. Dudnik E.V., Lakiza S.N., Hrechanyuk I.N., Ruban A.K., Redko V.P., Marek I.O., Shmibelsky V.B., Makudera A.A., Hrechanyuk N.I. (2020). Thermal barrier coatings based on ZrO₂ solid solutions. *Powder Metall. Met. Ceram.*, 59(3–4), 179–200. DOI: [10.1007/s11106-020-00151-8](https://doi.org/10.1007/s11106-020-00151-8)
4. Vaßen R., Ophelia Jarligo M., Steinke T., Em. Mack D., Stöver D. (2010). Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 205, 938–942.
5. Zaoyu Shena, Zheng Liua, Rende Mu, Limin He, Guanxi Liu(2021). Y–Er–ZrO₂ thermal barrier coatings by EB-PVD: Thermal conductivity, thermal shock life and failure mechanism. *Applied Surface Science Advances.*, 3., 100043. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2020.100043>.
6. Fenech J., Dalbin M., Barnabé A. et al. (2011). Sol–gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings. *Powder Technology*. 208(2), 480–487.
7. Sun L., Guo H., Peng H., Gong S., Xu H. (2013). Phase stability and thermal conductivity of ytterbia and yttria co-doped zirconia. *Progress in Natural Science: Materials International*. 23(4), 440–445.

THERMAL CONDUCTIVITY OF ZrO₂-BASED COMPOSITE MATERIALS FOR CREATING NOVEL THERMAL PROTECTIVE COATINGS

Sergiy LAKYZA

Doctor of Chemical Sciences,

Alla KOPAN

Candidate of Technical Sciences,

Volodymyr SHMYBELSKY

PhD student,

Alina MAKUDERA

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NASU

Abstract. *To increase the efficiency of modern gas turbine engines, new materials are needed for the ceramic layer of thermal barrier coatings, since the standard material of the ceramic layer (ZrO₂ - 6-8 wt. % Y₂O₃) is approaching the operation temperature limit. One of the main requirements for the materials being developed is low thermal conductivity. Purpose of the work is to determine the thermal conductivity of composite materials based on ZrO₂, complexly stabilized by yttrium subgroup of rare earths elements oxides (heavy concentrate, HC). The thermal conductivity of samples was established, respectively, M-ZrO₂ (70-90 wt. %) – HC (30-10 wt. %) in the range of 313-673 K. HC is a complex stabilizer containing (wt.%): 13.3 Y₂O₃; 33.2 Dy₂O₃; 21.8 Er₂O₃; 12.5 Yb₂O₃; 1.22 Tb₄O₇; 8.9 Ho₂O₃; 1.86 Tm₂O₃; 0.57 Lu₂O₃; total content of other oxides – 6.65 (including Al₂O₃ – 3.2). The thermal conductivity of the samples was determined in the range of 313–673 K. It was found that the complex stabilization of ZrO₂ with oxides of rare earth elements of the yttrium subgroup contributes to a decrease in thermal conductivity by 34% compared to the standard material. is 100-150 words about the subject of the research, the aim and the main results.*

Key words: zirconium dioxide, REE oxides, complex stabilization, gas tube engines, thermal conductivity.