

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54-31+666-4

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ  
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  ДЛЯ РАЗРАБОТКИ  
ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2022 г. О. Н. Доронин<sup>а</sup>, Н. И. Артеменко<sup>а</sup>, П. А. Стехов<sup>а, \*</sup>, П. С. Мараховский<sup>а</sup>,  
В. Л. Столярова<sup>б</sup>, В. А. Ворожцов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” – ВИАМ, ул. Радио, Москва, 105005 Россия

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: o-doronin@mail.ru

Поступила в редакцию 10.11.2021 г.

После доработки 29.11.2021 г.

Принята к публикации 04.12.2021 г.

В продолжение изучения потенциальных возможностей разработки высокоэффективных теплозащитных покрытий на основе трехкомпонентных керамических материалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов, в настоящей работе обсуждаются результаты исследования влияния компонентов на изменение теплофизических свойств керамики на основе системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ . Показано, что оксиды гадолиния и гафния стабилизируют термический коэффициент линейного расширения образцов керамики в трехкомпонентной системе  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ . При равном содержании оксидов гадолиния и гафния (от 10 до 15 мол. %) и содержании оксида циркония не менее 70 мол. % термический коэффициент линейного расширения ( $\alpha_L$ ) керамических материалов системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  изменяется от  $7.4 \times 10^{-6}$  до  $10.5 \times 10^{-6}$  при приемлемых значениях коэффициента теплопроводности (0.98–1.35 Вт/(м К)).

*Ключевые слова:* теплозащитное покрытие, оксид гадолиния, оксид циркония, оксид гафния

DOI: 10.31857/S0044457X22050063

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее эффективным средством защиты рабочих газотурбинных двигателей (ГТД) от воздействия высокотемпературных продуктов сгорания топлива являются теплозащитные покрытия (ТЗП), применение которых позволяет предотвратить прямое действие высокотемпературных газовых потоков непосредственно на поверхность охлаждаемых рабочих лопаток ГТД. ТЗП состоит из внешнего керамического слоя и внутреннего жаростойкого соединительного слоя. В основном в качестве материала керамического слоя в России и за рубежом применяют диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия. Диоксид циркония в сравнении с другими оксидами имеет низкую теплопроводность (<3 Вт/(м К)) и относительно высокий коэффициент термического линейного расширения (ТКЛР), достигающий значений до  $12 \times 10^{-6}$ , что обеспечивает высокий теплозащитный эффект покрытия и удовлетворительную совместимость с металлической подложкой [1, 2].

Из-за низкой теплопроводности на уровне  $\lambda = 1.95-2.44$  Вт/(м К) вышеуказанную керамику используют в составе ТЗП [3]. Существует также предел эксплуатации циркониевой керамики в составе ТЗП на лопатках турбины газотурбинного двигателя, ограниченный температурой 1200°C [4]. При превышении данной температуры керамический слой начинает скалываться вследствие фазовых переходов. Современные ГТД двойного назначения функционируют при рабочих температурах около 1200°C, и для повышения их рабочих характеристик необходимо преодолеть указанный порог рабочих температур [5–11].

В связи с этим в настоящее время ведется поиск альтернативного варианта для замены диоксида циркония в составе ТЗП с рабочей температурой, превышающей 1250°C. Поскольку коэффициент теплопроводности многих оксидов металлов не превышает 2–4 Вт/(м К), основной проблемой является обеспечение высоких ( $\alpha_L > 8 \times 10^{-6}$  1/К) и стабильных значений ТКЛР во всем температурном диапазоне [1, 3].

Одним из перспективных направлений решения проблемы ограничения максимальной рабо-

чей температуры керамического слоя ТЗП на основе оксида циркония является стабилизация его при помощи добавления оксидов самария, гадолиния, гольмия, гафния, лантана и иных редкоземельных металлов [12–17]. Очень перспективным является цирконат гадолиния  $Gd_2Zr_2O_7$ , у которого наблюдается структурная и фазовая стабильность при температурах выше  $1300^\circ\text{C}$  и низкая теплопроводность ( $\sim 1.0$  Вт/(м К)). Однако данное соединение имеет низкий ТКЛР  $\alpha = (6-8) \times 10^{-6}$  1/К [1, 18–20], что несовместимо с соединительным слоем, состоящим из сплавов системы NiCrAlY и имеющим ТКЛР  $\alpha > 12 \times 10^{-6}$  1/К.

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, что исследование свойств трехкомпонентных систем керамики, в частности на основе системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ , представляет перспективное научное направление и, возможно, позволит увеличить технические характеристики ГТД [1, 21].

Таким образом, настоящая работа является продолжением цикла фундаментальных и прикладных исследований, начатых ранее [1, 21], для изучения возможности создания высокоэффективных теплозащитных покрытий на основе трехкомпонентных керамических материалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Керамика на основе оксида гафния обладает фазовой и структурной стабильностью до  $1700^\circ\text{C}$  и имеет низкий коэффициент теплопроводности при температурах выше  $1100^\circ\text{C}$  ( $\lambda \leq 1.8-2.9$  Вт/(м К)) [1, 4]. Однако низкое значение ТКЛР ( $(6.1-7.06) \times 10^{-6}$  1/К) не позволяет использовать оксид гафния без введения компонентов, повышающих эту величину до значений, близких к металлам.

Анализ физических и химических свойств оксидов циркония и гафния позволил предположить, что варьирование ТКЛР в указанной системе возможно в той или иной мере за счет изменения соотношения указанных компонентов. При этом диаграмма состояния бинарной системы  $ZrO_2-HfO_2$  демонстрирует достаточно хорошую совместимость этих оксидов [22]. По этой причине можно ожидать большую стабильность системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  по сравнению с исследованной ранее системой  $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$  [1].

Из анализа диаграмм состояния бинарных систем  $Gd_2O_3-ZrO_2$  [23, 24] и  $Gd_2O_3-HfO_2$  [25] следует, что указанные оксидные системы характеризуются высоким уровнем нестабильности при изменении состава, связанным с образованием большого количества фаз, включая фазы пирохлора, флюорита, а также кубическую, гексагональную, тетрагональную и моноклинную фазы. В связи с этим крайне затруднителен аналитиче-

ский выбор наиболее перспективных составов этой системы для достижения указанных целей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов керамики на основе системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  использовали порошки соответствующих оксидов. Содержание основного оксида в порошке –  $Gd_2O_3$  марки ГдО-Г – составляло 99.99 мас. %,  $ZrO_2$  марки ЦрО-1 – 99.95 мас. %,  $HfO_2$  марки ГФО-1 – 99.8 мас. %.

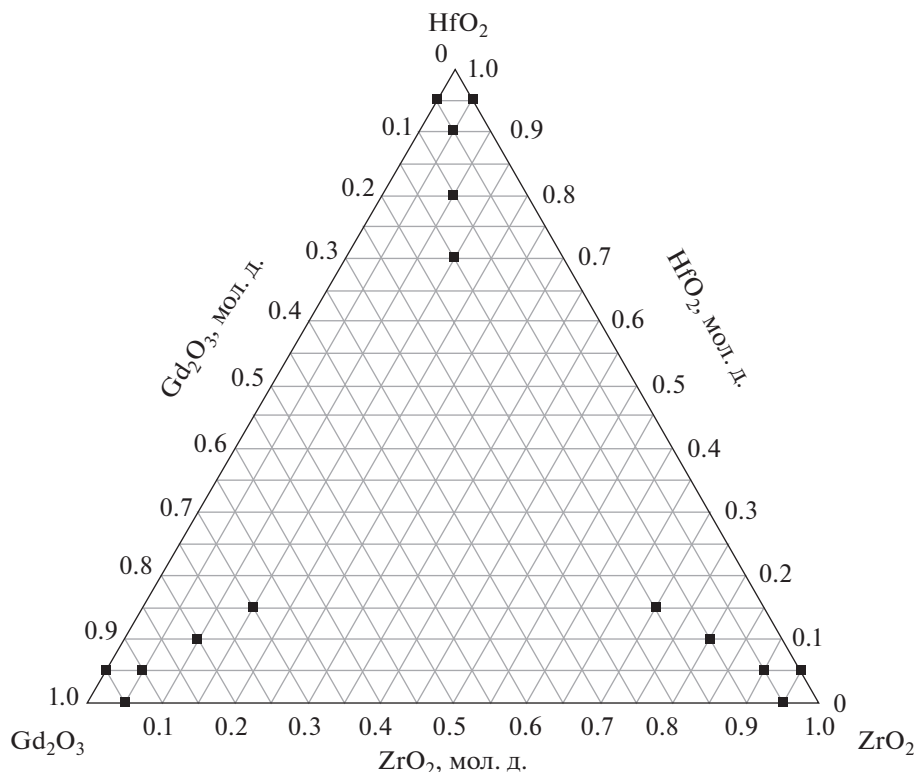
Для формирования керамических цилиндрических штабиков высотой  $30 \pm 5$  мм и диаметром  $32 \pm 3$  мм часть исходного порошка измельчали до фракции  $< 5$  мкм, оставшуюся крупную фракцию отсеивали. Затем исходные оксиды смешивали в следующей пропорции:  $\sim 80\%$  фракции  $5-100$  мкм,  $\sim 20\%$  фракции  $0-5$  мкм. Взвешивание исходных компонентов проводили на лабораторных весах SartoriusBP 221S с точностью до  $0.0001$  г. В полученную смесь добавляли от 3 до 10% поливинилового спирта.

Диаграмма состояния системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ , на которой отмечены выбранные составы, представлена на рис. 1.

Далее проводили двухстадийную термообработку полученных штабиков. Первая, низкотемпературная ( $350^\circ\text{C}$ ) стадия предназначена для удаления из штабика органической связки, вторая, высокотемпературная ( $> 1600^\circ\text{C}$ ) – для проведения твердофазного синтеза и снижения пористости.

Для определения состава полученных штабиков после твердофазного синтеза были выполнены металлофизические и металлографические исследования на растровом электронном микроскопе QuantaInspect F50 фирмы FEI (Голландия) с использованием энергодисперсионного анализатора EDS фирмы Edax (США). Для подтверждения соответствия состава полученных образцов расчетным составам (“по синтезу”) было найдено по области  $800 \times 800$  мкм среднеинтегральное значение массовой доли основных элементов (Gd, Zr и Hf) в образцах. Результаты определения содержания основных элементов в составе синтезированных образцов приведены в табл. 1 в строках “по анализу”. В среднем отклонение расчетного состава от полученного не превышает 7%, что обусловлено погрешностью метода МРСА.

Исследование теплофизических свойств синтезированных образцов выполнено в температурном интервале  $20-1400^\circ\text{C}$  по разработанным ранее методикам. Определение теплоемкости образцов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии по методике [1, 26] на установке DSC404F1 фирмы Netzsch (Германия). Температуропроводность образцов определяли методом лазерной вспышки по методике [1,

Рис. 1. Диаграмма  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ .

27] на установке Netsch LFA 427 фирмы Netzsch (Германия). Плотность рассматриваемой керамики была получена методом гидростатического взвешивания на установке GR 200 фирмы A&D (Япония). ТКЛР изученных образцов определены dilatометрическим методом согласно [1, 28, 29] на установке DIL402C фирмы Netzsch (Германия).

Следует отметить, что для исследования физико-химических свойств было синтезировано по три образца каждого состава, причем при наличии существенных (>15%) отклонений в значениях физико-химических свойств проводили дополнительный синтез образца такого же состава. В дальнейших расчетах учитывали результаты для трех наиболее близких по физико-химическим свойствам образцов.

На основании полученных данных проводили расчет коэффициента теплопроводности  $\lambda(T)$  образца исследуемого состава по формуле [1, 30]:

$$\lambda(T) = \alpha(T)\rho(T)C_p(T), \quad (1)$$

где  $\alpha(T)$  – коэффициент температуропроводности,  $m^2/c$ ;  $\rho(T)$  – плотность,  $kg/m^3$ ;  $C_p(T)$  – удельная теплоемкость,  $Dж/(кг \cdot K)$ .

При проектировании керамических слоев ТЗП наиболее важными требованиями являются:

- снижение коэффициента теплопроводности  $\lambda$ ;
- увеличение ТКЛР более  $8 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ ;

– уменьшение отклонений ТКЛР  $\Delta\alpha_L$  (разность максимального и минимального значений ТКЛР). Для совокупной оценки основных теплофизических физико-механических характеристик исследованных керамических материалов введена характеристическая функция керамического слоя ТЗП  $\Omega$ , которая рассчитывается по формуле:

$$\Omega = \frac{\alpha_L}{\lambda\Delta\alpha_L}, \quad (2)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности при максимальной температуре  $1400^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_L$  – максимальное значение ТКЛР в диапазоне  $200-1400^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\alpha_L$  – разница максимального и минимального значений  $\alpha_L$  в интервале температур  $200-1400^\circ\text{C}$ .

Проведено измерение ТКЛР 15 образцов керамики на основе системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ , составы которых приведены в табл. 1, в интервале температур  $200-1400^\circ\text{C}$ . Результаты измерений приведены на рис. 2.

Полученные экспериментальные данные позволили установить, что в образцах 2–5, 9, 10, 12–15 наблюдается монотонное увеличение значения ТКЛР в заданном интервале температур. Зависимости ТКЛР образца 1 имеют аналогичный монотонный характер до температуры  $1200^\circ\text{C}$ , после этой температуры значение ТКЛР монотонно уменьшается. Необходимо отметить резкий ска-

**Таблица 1.** Состав керамических материалов на основе системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ 

№ состава	Состав*	Мольные доли, мол. %			Массовые доли металла, %		
		$Gd_2O_3$	$ZrO_2$	$HfO_2$	Gd	Zr	Hf
1	По синтезу	95.0	0.0	5.0	97.04	0.00	2.96
	По анализу				$97.00 \pm 4.23$	0.00	$3.00 \pm 0.14$
2	По синтезу	95.0	5.0	0.0	98.24	1.76	0.00
	По анализу				$98.26 \pm 4.28$	$1.74 \pm 0.07$	0.00
3	По синтезу	90.0	5.0	5.0	95.14	1.80	3.06
	По анализу				$95.12 \pm 4.34$	$1.78 \pm 0.08$	$3.1 \pm 0.12$
4	По синтезу	80.0	10.0	10.0	89.68	3.82	6.50
	По анализу				$89.64 \pm 3.63$	$3.76 \pm 0.14$	$6.60 \pm 0.22$
5	По синтезу	70.0	15.0	15.0	83.52	6.08	10.40
	По анализу				$83.46 \pm 3.75$	$6.02 \pm 0.15$	$10.52 \pm 0.44$
6	По синтезу	0.0	95.0	5.0	0.00	91.76	8.24
	По анализу				0.00	$91.68 \pm 3.02$	$8.32 \pm 0.21$
7	По синтезу	5.0	95.0	0.0	13.40	86.6	0.00
	По анализу				$13.60 \pm 0.45$	$86.4 \pm 3.42$	0.00
8	По синтезу	5.0	90.0	5.0	12.98	79.48	7.54
	По анализу				$13.12 \pm 0.59$	$79.20 \pm 3.47$	$7.68 \pm 0.34$
9	По синтезу	10.0	80.0	10.0	23.26	63.24	13.5
	По анализу				$23.66 \pm 1.04$	$62.7 \pm 2.59$	$13.64 \pm 0.34$
10	По синтезу	15.0	70.0	15.0	31.58	50.08	18.34
	По анализу				$31.92 \pm 1.06$	$49.4 \pm 1.23$	$18.68 \pm 0.75$
11	По синтезу	0.0	5.0	95.0	0.00	2.98	97.02
	По анализу				0.00	$2.92 \pm 0.07$	$97.08 \pm 4.20$
12	По синтезу	5.0	0.0	95.0	8.32	0.00	91.52
	По анализу				$8.48 \pm 0.28$	0.00	$91.52 \pm 4.06$
13	По синтезу	5.0	5.0	90.0	8.48	2.88	88.64
	По анализу				$8.60 \pm 0.34$	$2.84 \pm 0.09$	$88.56 \pm 4.03$
14	По синтезу	10.0	10.0	80.0	16.70	5.68	77.62
	По анализу				$16.98 \pm 0.71$	$5.62 \pm 0.19$	$77.4 \pm 3.16$
15	По синтезу	15.0	15.0	70.0	24.70	8.40	66.90
	По анализу				$24.96 \pm 0.94$	$8.28 \pm 0.36$	$66.76 \pm 2.83$

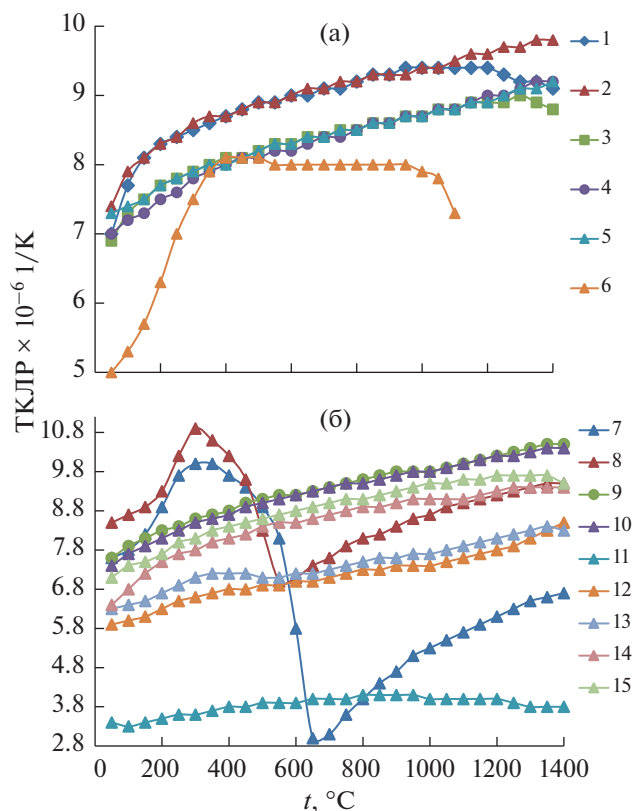
\* По синтезу – состав исходной шихты для твердофазного синтеза, по анализу – среднеинтегральное содержание (массовая доля) основного компонента в синтезированном материале.

чок значений ТКЛР для составов 7, 8 в интервале температур 300–800°C. Образцы состава 6 разрушились при температуре 1150°C. Состав 11 продемонстрировал низкие значения ТКЛР ( $\sim 4 \times 10^{-6}$  1/K) во всем интервале температур 50–1400°C.

Измерена удельная теплоемкость 15 образцов керамики на основе системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ , составы которых приведены в табл. 1, в интервале температур 20–1400°C. Результаты измерений представлены на рис. 3. Установлено, что удельная теплоемкость всех изученных образцов монотонно возрастает с ростом температуры. Наименьшие значения удельной теплоемкости в об-

ласти высоких температур ( $\geq 300^\circ\text{C}$ ) показали образцы 2 и 11. Как следует из значений, приведенных на рис. 3, для образцов 1, 5, 12–15 с содержанием оксида циркония < 15 мол. % наблюдается аналогичная тенденция – интенсивный рост указанных величин в интервале температур 0–600°C. Наибольшие значения удельной теплоемкости показали образцы 6–8.

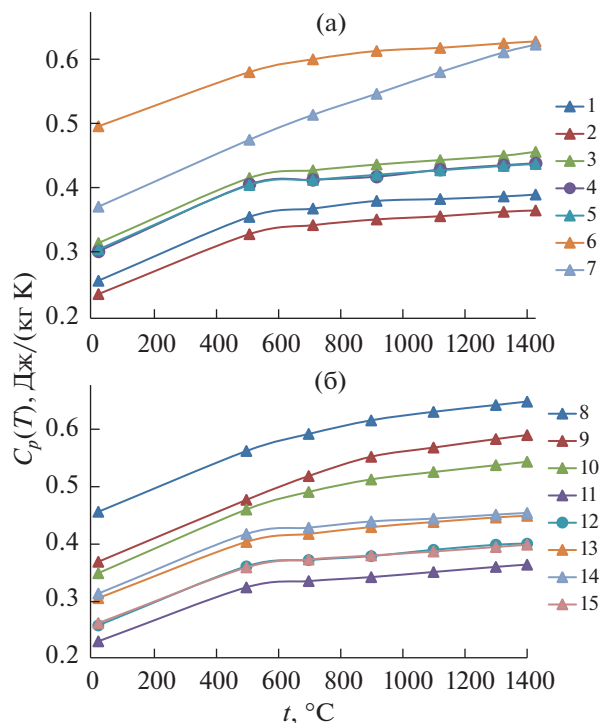
Проведены измерения плотности исследуемых образцов керамики на основе системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ . С учетом величин ТКЛР получены значения плотности в интервале температур 20–1400°C (рис. 4).



**Рис. 2.** Результаты измерения ТКЛР синтезированных образцов керамики на основе системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  (табл. 1) dilatометрическим методом по методике [1, 28] на установке DIL402C фирмы Netzsch (Германия) (содержание оксидов, мол. %, по синтезу): 1 – 95%  $Gd_2O_3$ –5%  $HfO_2$ , 2 – 95%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ , 3 – 90%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 4 – 80%  $Gd_2O_3$ –10%  $ZrO_2$ –10%  $HfO_2$ , 5 – 70%  $Gd_2O_3$ –15%  $ZrO_2$ –15%  $HfO_2$ , 6 – 95%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 7 – 5%  $Gd_2O_3$ –95%  $ZrO_2$ , 8 – 5%  $Gd_2O_3$ –90%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 9 – 10%  $Gd_2O_3$ –80%  $ZrO_2$ –10%  $HfO_2$ , 10 – 15%  $Gd_2O_3$ –70%  $ZrO_2$ –15%  $HfO_2$ , 11 – 5%  $ZrO_2$ –95%  $HfO_2$ , 12 – 5%  $Gd_2O_3$ –95%  $HfO_2$ , 13 – 5%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ –90%  $HfO_2$ , 14 – 10%  $Gd_2O_3$ –10%  $ZrO_2$ –80%  $HfO_2$ , 15 – 15%  $Gd_2O_3$ –15%  $ZrO_2$ –70%  $HfO_2$ .

На основании выполненных измерений установлено, что значения плотности образцов при комнатной температуре находятся в диапазоне 4920–8800  $кг/м^3$  и практически не изменяются в исследуемом интервале температур, в отличие от образцов системы  $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ , исследованных ранее [1]. По сравнению с образцами системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ , изученными в настоящей работе, в образцах системы  $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$  для ряда составов наблюдался резкий скачок плотности и понижение ТКЛР при температуре выше 1300°C, что было следствием полиморфных превращений.

Учитывая плотность индивидуальных оксидов гадолиния, циркония и гафния, равную соответственно 7410, 5680 и 9680  $кг/м^3$  [1, 3], можно сделать вывод, что спеченные штабики имеют пори-

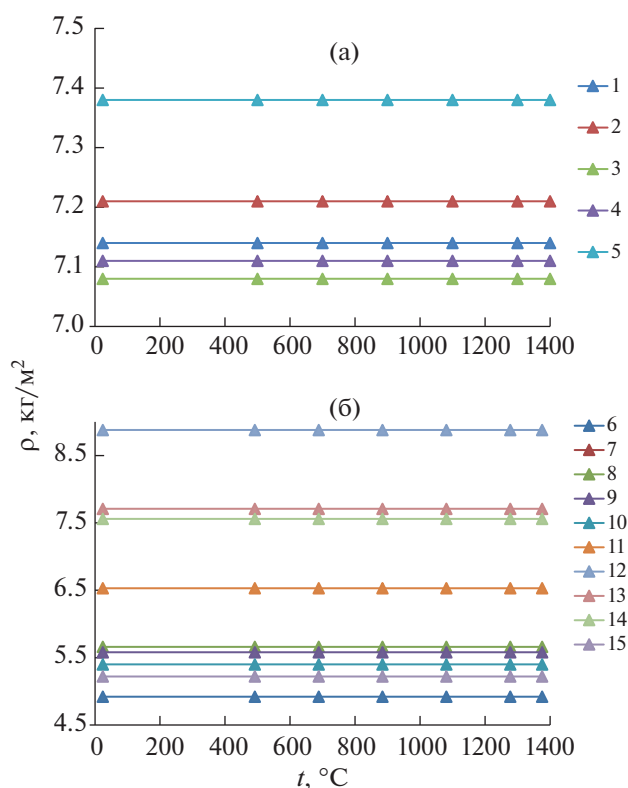


**Рис. 3.** Результаты измерения удельной теплоемкости синтезированных образцов керамики на основе системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  (табл. 1) методом дифференциальной сканирующей калориметрии по методике [1, 26] на установке DSC404F1 фирмы Netzsch (Германия) (содержание оксидов, мол. %, по синтезу): 1 – 95%  $Gd_2O_3$ –5%  $HfO_2$ , 2 – 95%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ , 3 – 90%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 4 – 80%  $Gd_2O_3$ –10%  $ZrO_2$ –10%  $HfO_2$ , 5 – 70%  $Gd_2O_3$ –15%  $ZrO_2$ –15%  $HfO_2$ , 6 – 95%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 7 – 5%  $Gd_2O_3$ –95%  $ZrO_2$ , 8 – 5%  $Gd_2O_3$ –90%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 9 – 10%  $Gd_2O_3$ –80%  $ZrO_2$ –10%  $HfO_2$ , 10 – 15%  $Gd_2O_3$ –70%  $ZrO_2$ –15%  $HfO_2$ , 11 – 5%  $ZrO_2$ –95%  $HfO_2$ , 12 – 5%  $Gd_2O_3$ –95%  $HfO_2$ , 13 – 5%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ –90%  $HfO_2$ , 14 – 10%  $Gd_2O_3$ –10%  $ZrO_2$ –80%  $HfO_2$ , 15 – 15%  $Gd_2O_3$ –15%  $ZrO_2$ –70%  $HfO_2$ .

стость на уровне 15–35%, которая соответствует пористости керамических слоев ТЗП, полученных методом атмосферного плазменного напыления [1, 11].

В интервале температур 20–1400°C проведено измерение коэффициента температуропроводности образцов керамики на основе системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ . Результаты измерений представлены на рис. 5.

Установлено, что коэффициент температуропроводности практически всех образцов имеет минимальные значения в интервале 750–900°C. При дальнейшем повышении температуры температуропроводность изученных образцов начинает увеличиваться. Необходимо отметить резкое изменение значений коэффициента температуропроводности образцов 1–4, содержащих >80 мол. %  $Gd_2O_3$ , в интервале температур 0–600°C.



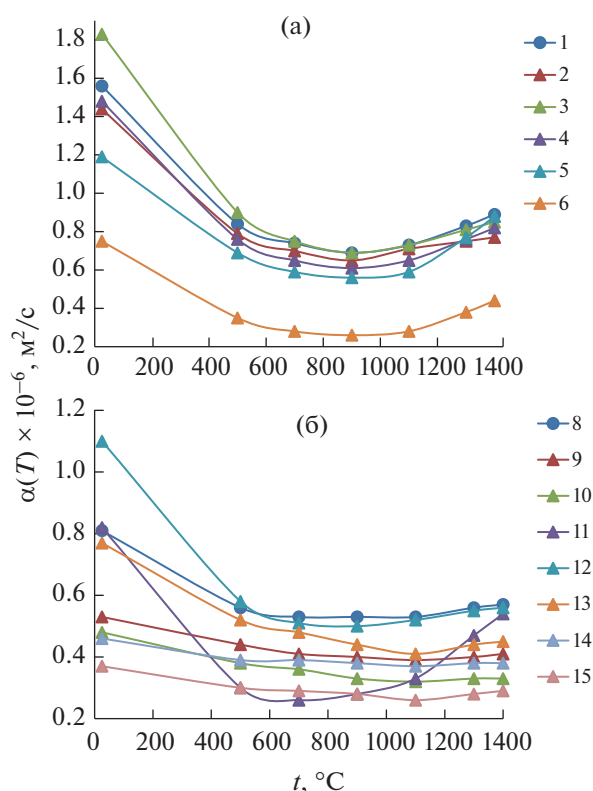
**Рис. 4.** Результаты измерения плотности синтезированных образцов керамики на основе системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  (табл. 1) методом гидростатического взвешивания на установке GR 200 фирмы A&D (Япония) (содержание оксидов мол. % по синтезу). 1 – 95%  $Gd_2O_3$ –5%  $HfO_2$ , 2 – 95%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ , 3 – 90%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 4 – 80%  $Gd_2O_3$ –10%  $ZrO_2$ –10%  $HfO_2$ , 5 – 70%  $Gd_2O_3$ –15%  $ZrO_2$ –15%  $HfO_2$ , 6 – 95%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 7 – 5%  $Gd_2O_3$ –95%  $ZrO_2$ , 8 – 5%  $Gd_2O_3$ –90%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 9 – 10%  $Gd_2O_3$ –80%  $ZrO_2$ –10%  $HfO_2$ , 10 – 15%  $Gd_2O_3$ –70%  $ZrO_2$ –15%  $HfO_2$ , 11 – 5%  $ZrO_2$ –95%  $HfO_2$ , 12 – 5%  $Gd_2O_3$ –95%  $HfO_2$ , 13 – 5%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ –90%  $HfO_2$ , 14 – 10%  $Gd_2O_3$ –10%  $ZrO_2$ –80%  $HfO_2$ , 15 – 15%  $Gd_2O_3$ –15%  $ZrO_2$ –70%  $HfO_2$ .

По результатам измерений удельной теплоемкости, плотности и коэффициента температуропроводности по формуле (1) рассчитаны значения коэффициента теплопроводности десяти образцов системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ . Полученные результаты приведены на рис. 6.

Для общей оценки свойств исследованных керамических материалов проведен расчет характеристической функции свойств керамического слоя ТЗП  $\Omega$  по формуле (2). Результаты расчета даны в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

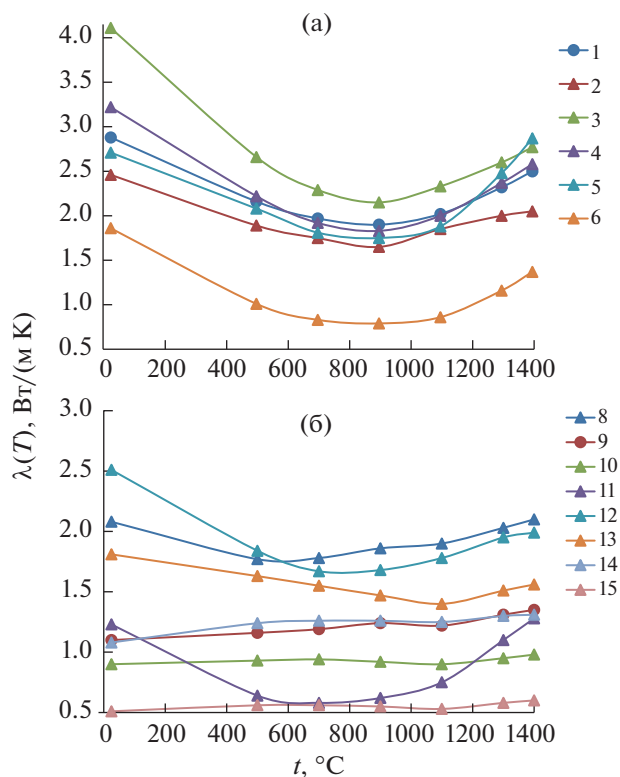
Резкое изменение значений ТКЛР образцов керамики 7, 8 в системе  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  в интервале температур 300–700°C имеет общий ха-



**Рис. 5.** Результаты измерения коэффициента температуропроводности синтезированных образцов керамики на основе системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  (табл. 1) методом лазерной вспышки по методике [1, 27] на установке Netsch LFA 427 фирмы Netzsch (Германия) (содержание оксидов мол. % по синтезу). 1 – 95%  $Gd_2O_3$ –5%  $HfO_2$ , 2 – 95%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ , 3 – 90%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 4 – 80%  $Gd_2O_3$ –10%  $ZrO_2$ –10%  $HfO_2$ , 5 – 70%  $Gd_2O_3$ –15%  $ZrO_2$ –15%  $HfO_2$ , 6 – 95%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 7 – 5%  $Gd_2O_3$ –95%  $ZrO_2$ , 8 – 5%  $Gd_2O_3$ –90%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 9 – 10%  $Gd_2O_3$ –80%  $ZrO_2$ –10%  $HfO_2$ , 10 – 15%  $Gd_2O_3$ –70%  $ZrO_2$ –15%  $HfO_2$ , 11 – 5%  $ZrO_2$ –95%  $HfO_2$ , 12 – 5%  $Gd_2O_3$ –95%  $HfO_2$ , 13 – 5%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ –90%  $HfO_2$ , 14 – 10%  $Gd_2O_3$ –10%  $ZrO_2$ –80%  $HfO_2$ , 15 – 15%  $Gd_2O_3$ –15%  $ZrO_2$ –70%  $HfO_2$ .

рактер: резкое падение при нагревании от 300°C с последующим ростом ТКЛР при 700°C. С учетом того, что образцы 7 и 8 содержат 5 мол. %  $Gd_2O_3$ , можно сделать вывод, что обнаруженное явление связано с образованием фаз с низким ТКЛР. Образец керамики 7 в бинарной системе  $Gd_2O_3-HfO_2$  в ряде испытаний разрушился при незначительных колебаниях температуры.

Наиболее высокие значения ТКЛР ( $(10.0-10.9) \times 10^{-6}$  1/K) были получены для образцов 7–10 с содержанием оксида циркония >70 мол. %. С увеличением содержания оксидов гафния и гадолия ТКЛР существенно снижается вплоть до  $4.1 \times 10^{-6}$  1/K, что неприемлемо для применения в составе теплозащитных покрытий для никелевых жаропрочных сплавов.



**Рис. 6.** Расчетный коэффициент теплопроводности синтезированных образцов керамики на основе системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  (табл. 1) (содержание оксидов, мол. %, по синтезу). 1 – 95%  $Gd_2O_3$ –5%  $HfO_2$ , 2 – 95%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ , 3 – 90%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 4 – 80%  $Gd_2O_3$ –10%  $ZrO_2$ –10%  $HfO_2$ , 5 – 70%  $Gd_2O_3$ –15%  $ZrO_2$ –15%  $HfO_2$ , 6 – 95%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 7 – 5%  $Gd_2O_3$ –95%  $ZrO_2$ , 8 – 5%  $Gd_2O_3$ –90%  $ZrO_2$ –5%  $HfO_2$ , 9 – 10%  $Gd_2O_3$ –80%  $ZrO_2$ –10%  $HfO_2$ , 10 – 15%  $Gd_2O_3$ –70%  $ZrO_2$ –15%  $HfO_2$ , 11 – 5%  $ZrO_2$ –95%  $HfO_2$ , 12 – 5%  $Gd_2O_3$ –95%  $HfO_2$ , 13 – 5%  $Gd_2O_3$ –5%  $ZrO_2$ –90%  $HfO_2$ , 14 – 10%  $Gd_2O_3$ –10%  $ZrO_2$ –80%  $HfO_2$ , 15 – 15%  $Gd_2O_3$ –15%  $ZrO_2$ –70%  $HfO_2$ .

Анализ полученных результатов для всех изученных образцов керамики в системе  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  позволяет утверждать, что оксиды гадолиния и гафния стабилизируют исследованную тройную систему при содержании в ней оксида

циркония до 70 мол. %, при этом характер изменения ТКЛР становится более плавным, резких скачков и отклонений в значениях ТКЛР при изменении температуры не обнаружено.

Образцы керамики 6–8 с высоким содержанием оксида циркония при температурах 0–1400°C продемонстрировали наиболее резкое изменение удельной теплоемкости.

По результатам расчета характеристической функции свойств керамического слоя ТЗП  $\Omega$  по формуле (2) можно сделать вывод, что самые низкие и стабильные значения коэффициента теплопроводности (0.6–1.0 Вт/(м К)) в интервале температур 20–1400°C наблюдались для образцов керамики 9, 10, 15 трехкомпонентной системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ , которые также показывают достаточно высокие значения ТКЛР:  $\alpha_L = 9.7 \times 10^{-6}$ – $10.5 \times 10^{-6}$ , но стабильность ТКЛР в исследованном интервале температур составляет  $\Delta\alpha_L \sim 2.0 \times 10^{-6}$ . Таким образом, по результатам расчета характеристической функции свойств керамического слоя ТЗП  $\Omega$  образцы керамики 9, 10, 15 можно рекомендовать к опробованию в составе ТЗП.

Важно отметить ярко выраженный минимум ТКЛР образца 11, содержащего 95%  $HfO_2$ , но при этом значение характеристической функции свойств керамического слоя ТЗП является одним из самых высоких среди исследованных. По этой причине вызывает сомнение возможность создания керамических слоев ТЗП с низкой теплопроводностью при высоких температурах на основе  $HfO_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам проведенного исследования можно заключить, что оксиды гадолиния и гафния стабилизируют термический коэффициент линейного расширения образцов керамики в изученной трехкомпонентной системе  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ . При равном содержании оксидов гадолиния и гафния (от 10 до 15 мол. %) и содержании оксида циркония не менее 70 мол. % термический коэффициент

**Таблица 2.** Результаты расчета характеристической функции физических свойств керамического слоя ТЗП для образцов керамики 1–12 в системе  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ , приведенных в табл. 1

Параметр	№ образца согласно табл. 1														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\lambda$ , Вт/(м К)	2.50	2.05	2.77	2.58	2.87	1.37	—*	2.10	1.35	0.98	1.28	1.99	1.56	1.31	0.60
$\alpha_L \times 10^6$ , 1/К	9.4	9.8	9.0	9.2	9.2	8.1	10.0	10.9	10.5	10.4	4.1	8.5	8.4	9.4	9.7
$\Delta\alpha_L \times 10^6$ , 1/К	2.4	2.4	2.1	2.2	1.9	3.1	7	3.9	2.9	3	0.8	2.6	2.1	3	2.6
$\Omega$	1.57	1.99	1.55	1.62	1.69	1.91	—	1.33	2.68	3.54	4.00	1.64	2.56	2.39	6.22

\* Образец разрушился.

ент линейного расширения керамических материалов системы  $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  может достигать  $\alpha_L = 10.5 \times 10^{-6}$  при колебании значений на уровне  $\Delta\alpha_L = 3.0 \times 10^{-6}$  и приемлемых значениях коэффициента теплопроводности, равных 0.98–1.35 Вт/(м К).

Совокупная оценка колебаний термического коэффициента линейного расширения и коэффициента теплопроводности позволяет рекомендовать для дальнейшего изучения образцы, содержащие в мол. %: 10%  $Gd_2O_3$ –80%  $ZrO_2$ –10%  $HfO_2$ , 15%  $Gd_2O_3$ –70%  $ZrO_2$ –15%  $HfO_2$  и 15%  $Gd_2O_3$ –15%  $ZrO_2$ –70%  $HfO_2$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящее исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00721).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н., Доронин О.Н., Артеменко Н.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65 № 6. С. 846. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20060070>
2. Бакрадзе М.М., Доронин О.Н., Артеменко Н.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66 № 5. С. 695. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21050032>
3. Самсонов Г.В., Борисова А.Л. и др. Физико-химические свойства оксидов. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
4. Будиновский С.А., Доронин О.Н., Космин А.А. и др. // Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-техн. журн. 2021. № 2. С. 9. <https://doi.org/10.18577/2713-0193-2021-0-2-85-92>
5. Каблов Е.Н. // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33>
6. Кашин Д.С., Стехов П.А. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. № 2. С. 10. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-2-10-10>
7. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Будиновский С.А. и др. // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 1. С. 20. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2016-0-1-20-23>
8. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2. С. 3. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14>
9. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2020. № 3. С. 1. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12>
10. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В. и др. // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 14. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-2-14-25>
11. Schlichting K.W., Padture N.P., Klemens P.G. // J. Mater. Sci. 2001. № 36. P. 3003.
12. Чубаров Д.А., Матвеев П.В. // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 4. С. 43.
13. Kazuhide Matsumoto, Yoshiyasu Itoh, Tsuneju Kameda // Sci. Technol. Adv. Mater. 2003. № 4. P. 153.
14. Гречанюк Н.И., Кучеренко П.П., Гречанюк И.Н. и др. // Міжвузівський збірник “Науковінотатки”. 2011. № 31. P. 92.
15. Gurrappa I., Sambasiva Rao A. // Surf. Coat. Technol. 2006. № 201. P. 3016.
16. Ramana C.V., Choudhuri A.R. UTSR Workshop, 2012. Oct. 3–5.
17. Moscal G., Swadzba L. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 9. P. 2025.
18. Hengbei Zhao, Matthew R. Begley, Arthur Heuer et al. // Surf. Coat. Technol. 2011. № 205. P. 4355.
19. Didnik E.V., Lakiza S.N. et al. // Powder Metall. Met. Ceram. 2018. V. 57. № 5–6. P. 301.
20. Thermal Spray Materials Guide [электронный ресурс]: [https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon\\_BRO-0001.17\\_TS\\_MaterialGuide\\_EN.pdf](https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon_BRO-0001.17_TS_MaterialGuide_EN.pdf) (дата обращения 07.11.2021).
21. Kablov E., Stolyarova V., Vorozhtcov V. et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2020. V. 34. P. e8693. <https://doi.org/10.1002/rcm.8693>
22. Kim D.J. // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 8. P. 1415.
23. Лопато Л.М., Нигманов Б.С., Шевченко А.В. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 5. С. 771.
24. Foex M., Traverse J.P. // Rev. Int. Hautes Temperatures Refractories. 1966. V. 3. P. 429.
25. Шевченко А.В., Лопато Л.М., Зайцева З.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. № 9. С. 1530.
26. МИ 1.2.030 “Методика измерений теплоемкости материалов на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20°C до 1400°C”. Федеральный реестр № 1.32.2011.10648.
27. МИ 1.2.031 “Методика измерений тепло- и температуропроводности материала на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20°C до 1400°C”. Федеральный реестр № 1.32.2011.10649.
28. МИ 1.2.029 “Методика измерений термического коэффициента линейного расширения материалов на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20°C до 1400°C”. Федеральный реестр № 1.32.2011.10647.
29. Шевченко А.В., Лопато Л.М., Назаренко Л.В. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. № 11. С. 1862.
30. Михеев М.А., Михеева И.М. Физические основы теплопередачи. М.: Энергия, 1977. 344 с.