НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. Францевича

МАКУДЕРА Аліна Олександрівна

УДК 541.1+541.182 +546.651/659

ZrO₂, СТАБІЛІЗОВАНИЙ РЯДОМ ОКСИДІВ РЗЕ ІТРІЄВОЇ ПІДГРУПИ, ЯК ОСНОВА ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВІТНІХ ТЕРМОБАР'ЄРНИХ ПОКРИТТІВ

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Київ – 2025

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Науковий керівник:	доктор хімічних наук, ст.н.с. Лакиза Сергій Миколайович, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, провідний науковий співробітник				
Офіційні опоненти:	доктор хімічних наук, професор Томашик Василь Миколайович, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, провідний науковий співробітник				
	доктор хімічних наук, професор Гречанюк Віра Григорівна, Київський національний університет будівництва і архітектури МОН України, завідувач кафедри хімії				

Захист відбудеться "" 2025 р. о ____ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03142, м. Київ-142, вул. Омеляна Пріцака, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, вул. Омеляна Пріцака, 3.

Автореферат розісланий "" _____ 2025 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02, доктор хімічних наук

Красовський В. П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Термобар'єрні покриття (ТБП) застосовують для забезпечення тривалої експлуатації газотурбінних двигунів (ГТД) вище температури плавлення суперсплавів, з яких вироблено їх конструктивні елементи гарячої зони. Сучасні ТБП, які наносять на лопатки, складаються з внутрішнього жаростійкого металевого шару і зовнішнього керамічного шару, між якими в процесі експлуатації виростає перехідний шар термічно вирощеного оксиду алюмінію (ТВО). Керамічне верхнє покриття забезпечує термоізоляцію поверхні та зазвичай складається з оксидного матеріалу з мінімальною теплопровідністю. Вимоги, що висуваються до цього матеріалу наступні: низька теплопровідність <2 Вт/(мК); узгодження коефіцієнта термічного розширення (КТР) із металевою поверхнею; відсутність фазових переходів між кімнатною та робочою температурами; стійкість до спікання за високої температури; ерозійна стійкість.

Найбільш детально вивченим та використовуваним матеріалом верхнього шару ТБП є твердий розчин на основі ZrO₂, стабілізованого 6-8 (мас. %) Y₂O₃ (YSZ), який характеризується низькою теплопровідністю (2,1 Вт/м⁻¹·K⁻¹) та відносно високим КТР (11·10⁻⁶/K), відсутністю взаємодії з Al₂O₃, термостійкістю, високою в'язкістю руйнування та фазовою стабільністю до 1200 °C.

Розробка нових матеріалів з ніжчою теплопровідністю і вищою термічною стійкістю, ніж у YSZ, для керамічного шару ТБП необхідне для збільшення ресурсу експлуатації стаціонарних і авіаційних ГТД, оскільки у високопотужних ГТД наступного покоління передбачається зростання робочої температури до 1500–1600 °C. Пошук матеріалів наступного покоління сфокусовано на трьох- чотирьох- компонентних і більш складних оксидних системах, що вміщують ZrO₂ та оксиди рідкісноземельних елементів, створенні високоентропійної або складно – композиційної оксидної кераміка на основі середньоентропійних (нееквімолярних) композицій. Досліджують також наноструктурні покриття комплексного складу.

Для мікроструктурного проєктування складно-композиційного керамічного шару ТБП на основі ZrO_2 представляють інтерес концентрати оксидів РЗЕ природного походження, які утворюються в процесі переробки апатитових руд. Одночасне застосування оксидів РЗЕ, катіони яких мають різний розмір і валентність, призводить до утворення твердого розчину з високим ступенем дефектності структури, що, в свою чергу, забезпечує низьку теплопровідність матеріалів. Крім цього, використання нерозділених концентратів оксидів РЗЕ для стабілізації ZrO_2 може істотно здешевити технологічний процес виготовлення керамічного шару ТБП.

Науковою основою для створення матеріалів керамічного шару ТБП на основі ZrO_2 і концентрату оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи з необхідним комплексом властивостей є діаграми стану відповідних оксидних систем. Взаємодія оксидів ітрію та церію з оксидами лантаноїдів викликає окремий інтерес, оскільки тверді розчини на основі ZrO_2 , стабілізованого Y_2O_3 та CeO₂, широко використовують в високотехнологічній кераміці.

Визначення особливостей фазової взаємодії у системах, що вміщують ZrO₂ і компоненти концентрату оксидів РЗЕ природнього походження, знання основних фізикохімічних властивостей (фазового складу, морфології, питомої поверхні та ін.) нанодисперсних порошків та матеріалів на основі комплексно стабілізованого ZrO₂ **актуальне** для створенні новітніх складно-композиційних матеріалів керамічного шару ТБП з температурою експлуатації вище 1200 °С, призначених для збільшення строку експлуатації, підвищення коефіцієнту корисної дії ГТД і зменшення забруднення довкілля.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація відповідає основним науковим напрямкам робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. I. М. Францевича НАН України і виконана в рамках тем відомчого замовлення НАН України: 0109U001284 "Дослідження фазових співвідношень у багатокомпонентних оксидних системах як фізико-хімічної основи для створення нових конструкційних матеріалів та матеріалів для медицини" (2009-2011 рр.); 0112U002087 "Дослідження фазових рівноваг в багатокомпонентних тугоплавких оксидних сис-темах з метою створення фізико-хімічних основ для синтезу нанокристалічних поро-шків композиційних матеріалів функціонального та конструкційного призначення" (2012-2014 рр.); 0115U002111 "Вивчення фазових співвідношень і властивостей утворюваних фаз в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах Al₂O₃-ZrO₂-NiO i Al₂O₃-TiO₂-Y₂O₃ та створення наукових основ розробки нових високотехнологічних керамічних матеріалів конструкційного та медичного призначення" (2015-2017 рр.); 0117U000258 "Розробка оксидних матеріалів на основі ZrO₂, комплексно легованого оксидами гадолінію, лантану, ітрію, церію для створення нового покоління теплозахисних покриттів на деталях газотурбінних двигунів" (2017-2021 pp.); 0118U001054 "Дослідження фазовий рівноваг в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах Al₂O₃-TiO-Ln₂O₃, де Ln=(Nd, Er, Yb) і Al₂O₃-ZrO₂-CoO та створення фізико-хімічних основ мікроструктурного проектування композиційних матеріалів функціонального і конструкційного призначення з нанокристалічних порошків" (2018-2020 рр.); 0120U101165 "Нові перспективні матеріали на основі діоксиду цирконію для керамічного шару термобар'єрних покриттів з пониженою теплопровідністю і збільшеним терміном експлуатації для лопаток газотурбінних двигунів різноманітного призначення" (2020-2021 pp.); 0221U102477 співвідношень властивостей "Вивчення фазових i утворюваних фаз в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах, що вміщують Al₂O₃, TiO₂, Ln₂O₃ (де Ln – La, Er, Dy, Yb); створення фізико-хімічних засад розробки нових багатокомпонентних матеріалів на основі системи ZrO2-Y2O3-CeO2-Al2O3 та стекол і волокон з розплавів гірських порід типу базальтів" (2021–2023 рр.); 0124U001072 "Створення фізико-хімічних засад розробки нових багатокомпонентних матеріалів військового призначення з підвищеними експлуатаційними характеристиками на основі оксидів алюмінію, цирконію, титану, рідкісноземельних елементів та природних гірських багатокомпонентних силікатних систем типу базальтів» (2024-2026 рр.).

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи:* Визначити особливості фазової взаємодії в системах на основі ZrO₂ і компонентів концентрату оксидів РЗЕ природного походження, встановити фізико-хімічні властивості порошків і матеріалів на їх основі в залежності від температури термічної обробки для застосування керамічного шару термобар'єрних покриттів вище 1200 °C.

Завдання дослідження:

• Провести аналіз діаграм стану в подвійних системах Ln^I₂O₃-Ln^{II}₂O₃ (Ln^I, Ln^{II} – лантаноїди ітрієвої Тb-Lu підгруп) та Ce₂O₃-Ln₂O₃ (Ln=лантаноїди ітрієвої підгрупи Tb-Lu, Y) і зробити прогноз діаграм стану недосліджених систем.

5

• Побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану систем $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3$, $ZrO_2-Dy_2O_3-Yb_2O_3$, $ZrO_2-Er_2O_3-Yb_2O_3$, $Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$ і визначити характер фазових рівноваг в системі $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$ при 1400 °C.

• Уточнити будову діаграм стану систем Al₂O₃–Sc₂O₃, ZrO₂—Sc₂O₃ у системі Al₂O₃– ZrO₂–Sc₂O₃ і побудувати ізотермічний переріз діаграми стану при 1300 °C.

• Встановити вплив методу одержання вихідних нанокристалічних порошків M-ZrO₂, вмісту суміші оксидів РЗЕ та режимів термообробки на фізико-хімічні властивості (морфологія, фазовий склад, питома поверхня) складно-композиційних порошків і матеріалів.

• Визначити теплопровідність складно-композиційних матеріалів, що вміщують від 10 до 30 мас.% концентрату оксидів РЗЕ в інтервалі 313–673 К (40–400 °C).

• Дослідити властивості складно-композиційного покриття, нанесеного за методом EB-PVD.

Об'єкт дослідження – характер взаємодії в системах за участю ZrO₂, Y₂O₃, CeO₂, Sc₂O₃ і оксидів РЗЕ, що входять до концентрату природного походження, фазові перетворення, морфологія, розмір частинок, питома поверхня складно-композиційних порошків, фазова стабільність і теплопровідність матеріалів на їх основі.

Предмет дослідження – фазові рівноваги в системі ZrO₂–Dy₂O₃–Er₂O₃–Yb₂O₃ при 1400 °C і побудова елементів діаграми стану; складно-композиційні порошки і матеріали, керамічний шар ТБП.

Методи дослідження – рентгено-фазовий аналіз (РФА), диференційно-термічний аналіз (ДТА), скануюча електронна мікроскопія (SEM), низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту (метод БЕТ); мікрорентгеноспектральний аналіз; визначення теплопровідності матеріалів в інтервалі 313–673 К за методом динамічного калориметра за допомогою вимірювача ИТ- λ -400.

Наукова новизна отриманих результатів.

• Вперше зроблено прогноз діаграм стану систем Ln^I₂O₃–Ln^{II}₂O₃ (Ln^I, Ln^{II} – лантаноїди ітрієвої Тb–Lu підгрупи) та CeO₂–Ln₂O₃ (Ln=лантаноїди ітрієвої підгрупи Tb–Lu, Y). Передбачено, що в системах Ln₂O₃–Ln₂O₃ утворюються неперервні ряди твердих розчинів всіх поліморфних модифікацій РЗЕ, а в системах CeO₂–Ln₂O₃ лише на основі флюориту.

• Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем ZrO₂–Dy₂O₃–Er₂O₃, ZrO₂–Dy₂O₃–Yb₂O₃, ZrO₂–Er₂O₃–Yb₂O₃, Dy₂O₃–Er₂O₃–Yb₂O₃ при 1400 °C. Визначено, що об'єм твердих розчинів на основі фази F-ZrO₂ сягає 10–30 мол.% досліджуваного концентрату оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи.

• Вперше встановлено фазові рівноваги у системі ZrO₂–Dy₂O₃–Er₂O₃–Yb₂O₃ при 1400 °С, перспективної для підвищення ресурсу експлуатації ТБП.

• Вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Al₂O₃–ZrO₂– Sc₂O₃ при 1300 °C. Встановлено, що внаслідок утворення сполуки ScAlO₃ в ТБП на основі матеріалів вказаної системи необхідне нанесення проміжного шару для запобігання взаємодії з шаром ТВО.

• Вперше вивчено фізико-хімічні властивості складно-композиційних порошків і матеріалів, при виготовленні яких застосовано нанокристалічні порошки M-ZrO₂, одержані двома методами. Показано, що при 800 °C фазові переходи ZrO₂ і збільшення

розміру первинних частинок в порошках практично завершуються після витримки протягом 10 год. Особливості варіювання питомої поверхні порошків при 800 °C визначаються еволюцією структурних складових.

• Вперше встановлено, що складно-композиційні матеріали, що вміщують концентрат оксидів РЗЕ природного походження в процесі термічної обробки при 1400 °C відповідають вимогам фазової стабільності і відсутності спікання, що пред'являються до керамічного шару ТБП.

• Вперше визначено, що в залежності від терміну спікання при 1600 °С і вмісту ВК теплопровідність складно-композиційних матеріалів на основі ZrO_2 (10-30 мас. % концентрату оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи) в інтервалі 313–673 К (40–400 °С) змінюється від 0,65 Вт м⁻¹ К⁻¹ до 1,6 Вт м⁻¹ К⁻¹. Встановлено, що теплопровідність матеріалу при вмісті 30 мас. % концентрату на ~50 % нижча теплопровідності YSZ.

• Вперше досліджено мікроструктуру та стійкість до термоциклювання двошарового ТБП метал/складно-композиційна кераміка, нанесеного за один технологічний цикл на лопатки першої ступені турбіни, що виготовляють на ЗМКБ «Прогрес», методом EB-PVD, складно — композиційного керамічного шару ТБП. Визначено, що термоциклічна довговічність покриття на 16 % вища, ніж у стандартного покриття YSZ.

Практичне значення одержаних результатів.

Діаграми стану систем $Ln_2^IO_3-Ln_2^{II}O_3$ (Ln^I , Ln^{II} – лантаноїди ітрієвої Тb–Lu підгрупи), $Ce_2O_3-Ln_2O_3$ (Ln=лантаноїди ітрієвої підгрупи Tb–Lu, Y), побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану систем $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3$, $ZrO_2-Dy_2O_3-Yb_2O_3$, $ZrO_2-Dy_2O_3-Fr_2O_3$, $Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$, $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$, $Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$, $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$ при 1400 °C дозволили вибрати склад мішеней для нанесення ТБП методом EB-PVD, яке показало на 16 % вищий ресурс експлуатації, ніж стандартне покриття YSZ.

Проведено порівняльні дослідження властивостей новітнього і стандартного YSZ покриттів в двошарових ТБП, осаджених методом EB-PVD. Визначено перспективність використання концентратів оксидів РЗЕ природного походження при створенні нових ТБП з підвищеними температурою експлуатації та строком служби, що дозволить підвищити надійність ГТД, збільшити їх ККД, економити пальне і забезпечити більш повне його згоряння, що знижує забруднення довкілля. Проведені дослідження необхідні для застосування у оборонно-промисловому комплексі, для розвитку машинобудівної галузі, авіа- та суднобудування.

Особистий внесок здобувача. Вибір напрямку досліджень, постановка мети і задач досліджень проведено автором разом з науковим керівником – д.х.н. Лакизою С. М. Дисертантом самостійно проведено пошук літератури та аналіз одержаної інформації, виконано обробку первинних даних та сукупності одержаних результатів. Здобувач брала безпосередню участь в одержанні всіх представлених у дисертації результатів. Виготовлення складно-композиційних сумішей і зразків для дослідження проведено разом з н. с. Рубаном О. К. (ШМ НАН України); ДТА проведено разом з к.х.н. Павліковим В. М. (ШМ НАН України); ХФА разом з к.х.н. Редько В. П. та Корічевим С. Ф. (ШМ НАН України); визначення питомої поверхні – разом з н.с.. Бабутіною Т. Є. (ШМ НАН України); електронну мікроскопію – разом з к.ф.-м.н. Скориком М. А. (ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України;), визначення теплопровідності – разом з д.х.н. Горбачуком М. П і к.х.н. Копань А. Р. (IПМ НАН України), характеристики покриттів визначено разом з д.т.н. Гречанюком М. І. (IПМ НАН України).

Одержані результати обговорено з науковим керівником д.х.н. Лакизою С. М та д.х.н. Дуднік О. В.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на 19 наукових конференціях: Міжнародна Самсоновська міжнародних конференція «Материаловедение тугоплавких соединений» 2014, 2021, 2022, 2024 рр (м. Київ, Україна); International research and practice conference: NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS, NANO-2015 (Львів, Україна); VIII міжнародної конференції молодих вчених та спеціалістів «ЗВАРЮВАННЯ ТА СПОРІДНЕНІ ТЕХНОЛОГІЇ» 2015 р. (Ворзель, Україна); VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» 2015 р. (Дніпропетровськ, Україна); Міжнародної науково-технічної конференції "Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості" 2014 р. у ПАТ "УКРНДІВ ім. А. С. Бережного" (Харків, Україна); XXI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» 2020 р. (Київ, Україна); IV Міжнародної (XIV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімі-чні проблеми сьогодення» (ХПС-2021) (Київ, Україна); XIII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2021" (ХКЧ'21) (Харків, Україна); VI Конференції-нетворкінгу «Реальність та перспективи матеріалознавства», 2021р. (Переяслав, Україна); International Materials Science Conference HighMatTech-2021, 2023 (м. Київ, Україна); Ceramics in Europe, 2022, Krakow, Poland; Directionally Solidified Eutectics Conference – VII 2023 (Istanbul, Turkiye), III – Міжнародна науково-технічна конференція «Перспективи розвитку машинобудування та транспорту - 2023» (Вінниця, Україна), 2025; Х Міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування» (ТЕRMM-2025), (Луцьк, Україна).

Публікації. Основні положення дисертації викладено в повному обсязі у 37 друкованих працях, з них 10 статей (з яких 5 віднесено до Q3, проіндексованих у базах Scopus та Web of Science у виданнях держав, які входять до Організації економічного співробітництва та розвитку (США та ОК), 3 опубліковано у фахових виданнях України (категорія Б), 2 додаткові статі) і 27 тез доповідей на наукових конференціях.

Об'єм і структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних друкованих джерел з 212 найменувань, одного додатку. Роботу викладено на 219 сторінках, 83 рисунки, 18 таблиць, 1 додаток.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність вибраної теми дисертації, сформульовано мету та завдання роботи, вказано методи, об'єкт та предмет дослідження, а також показано наукову новизну одержаних результатів та їх практичну цінність, особистий внесок автора, наведені дані щодо апробації роботи та кількості публікацій, а також описано структуру та обсяг дисертації.

У першому розділі представлено критичний огляд літературних джерел за темою дисертаційної роботи. Розглянуто будову та вимоги до ТБП лопаток ГТД на основі твердих розчинів ZrO₂. Показано, що однією з найбільш важливих функцій ТБП є

зниження температури металевих деталей турбіни, яке обернено пропорційне теплопровідності покриття, отже його теплопровідність повинна бути максимально низькою. Підкреслено, що фазова стабільність верхнього шару визначає термомеханічні властивості ТБП. Показано, що в'язкість руйнування (K_{1c}) керамічного шару ТБП при робочих температурах до 1200 °C визначається дією двох механізмів зміцнення — трансформаційного та феропружного, а вище 1500 °C – тільки феропружного. Оскільки стандартний керамічний шар покриття на основі ZrO₂, стабілізованого 6 – 8 мас. % Y₂O₃ (YSZ) наближається до межі свого застосування (1200 °C) завдяки фазовими перетворенням та спіканню в процесі експлуатації, то для підвищення температури експлуатації (до 1500 °C), ефективності та продуктивності ГТД необхідне створення нового покоління керамічних матеріалів для ТБП.

Проаналізовано напрями досліджень щодо створення нових матеріалів керамічного шару ТБП, серед яких матеріали системи $ZrO_2-Y_2O_3-Sc_2O_3$, наноструктурні покриття, створення термодинамічно стабільних, нерухомих багатокомпонентних дефектних кластерів, високоентропійна та складно-композиційна оксидна кераміка Показано, що теплопровідність покриттів на основі ZrO_2 , легованого оксидами РЗЕ нижче, ніж стандартного YSZ покриття. Розглянуто переваги складно-композиційних матеріалів нееквімолярних композитів і показано, що їх властивості можуть перевершувати властивості високоентропійних матеріалів. Визначено перспективність застосування концентратів оксидів РЗЕ природного походження для стабілізації ZrO_2 . Зазначено, що для нанесення ТБП методом електронно-променевого випаровування-конденсація (атомно-молекулярного осадження парів в вакуумі (EB-PVD)), який базується на фізикохімічних принципах випаровування-конденсації, перспективним є використання концентрату оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи, оскільки тиски парів оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи досить близькі до тиску ZrO_2 .

Для мікроструктурного проєктування керамічного шару ТБП зі складнокомпозиційних матеріалів на основі ZrO₂ необхідне знання фазових рівноваг у потрійних і більш складних оксидних системах, що вміщують ZrO2 і комплексні стабілізатори. Встановлено закономірність реалізації поліморфних перетворень у всьому ряду оксидів лантаноїдів. Проведено аналіз подвійних ZrO₂-Ln^I₂O₃, Ln^I₂O₃-Ln^{II}₂O₃ та потрійних діаграм стану систем ZrO₂-Ln^I₂O₃-Ln^{II}₂O₃, де Ln = Ce, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tu, Yb, Lu. Аналіз характеру взаємодії між оксидами лантаноїдів у кожній підгрупі на основі відомих діаграм стану показав утворення широких областей твердих розчинів на основі різних поліморфних модифікацій оксидів РЗЕ. На підставі цього зроблено висновок, що комплексні добавки можна розглядати як один компонент у квазіподвійній системі ZrO2 - комплексна добавка. Аналіз взаємодії в потрійних системах ZrO₂-Ln^I₂O₃-Ln^{II}₂O₃ (Ln=Tb-Lu, Y) виявив повну розчинність у рідкому і твердому станах, утворення областей розчинності на основі фаз ZrO₂ та оксидів РЗЕ різних модифікацій, утворення лінійних областей твердих розчинів цирконатів-надструктур Zr₃Ln₄O₁₂ різної протяжності з орторомбічною структурою і відсутність нових фаз в системах. Для розуміння взаємодії керамічного шару ТБП на основі твердого розчину ZrO₂, легованого оксидами РЗЕ з термічно вирощеним шаром ТВО (Al₂O₃) проаналізовано діаграми стану систем Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃, Al₂O₃-ZrO₂-Er₂O₃, Al₂O₃-ZrO₂-Yb₂O₃. Підтверджено, що YSZ можна наносити безпосередньо на зв'язуюче покриття, оскільки фаза YSZ не реагує з прошарком

 Al_2O_3 (ТВО), що утворюється в процесі експлуатації виробу. Діаграми стану систем Al_2O_3 – ZrO_2 – Ln_2O_3 (Ln-Er,Yb) характеризуються відсутністю потрійних сполук, а також значних областей твердих розчинів на основі компонентів та подвійних сполук. Але утворення подвійних сполук зі структурою типу гранату ($Er_3Al_5O_{12}$, Yb₃Al₅O₁₂) та перовскиту ($ErAlO_3$) у обмежуючих подвійних системах вимагає застосування спеціальних підходів при нанесенні ТБП для запобігання взаємодії з ТВО. На основі аналізу літературних джерел сформульовано мету та завдання дослідження.

У другому розділі обгрунтовано вибір об'єктів дослідження, розглянуто методи, які використано для визначення властивостей складно-композиційних порошків та матеріалів ZrO₂ – концентрат оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи (ZrO₂ – BK), представлено результати дослідження вихідного порошку ВК.

Склад ВК (мас.%): $Y_2O_3 - 13,3$; $Tb_4O_7 - 1.22$; $Dy_2O_3 - 33.2$; $Ho_2O_3 - 8.9$; $Er_2O_3 - 21.8$; $Tm_2O_3 - 1.86$; $Yb_2O_3 - 12.5$; $Lu_2O_3 - 0.57$; сумарний вміст інших оксидів – 6.65 (у тому числі $Al_2O_3 - 3,2$). Морфологію порошку ВК показано на рис.1, а. Видно, що порошок вміщує ланцюгоподібні утворення первинних частинок сферичної форми розміром 20-30 нм. Питома поверхня вихідного порошку ВК – 15,0 м²/г.



Рисунок 1 – SEM – зображення вихідних порошків: а – BK; б – HZrO₂; в – LZrO₂

Для дослідження фазової стабільності і особливостей спікання складнокомпозиційних порошків і матеріалів використано нанокристалічні порошки M- ZrO₂, одержані гідротермальним методом у кислому середовищі у відділі 25 (HZrO₂), та промисловим методом, виробництва КНР (LZrO₂). Порошок HZrO₂ вміщує пухкі агломерати сферичної та витягнутої форми (рис. 1,6). На відміну від цього, порошок LZrO₂ вміщує шаруваті агломерати, які утворюють шари з первинних частинок або пласкі таблички (рис. 1,в). Питома поверхня вихідного порошку HZrO₂ – 34,7 м²/г, а порошку LZrO₂ майже у 2,5 рази нижче – 13,5 м²/г, але ступінь кристалічності порошку LZrO₂ – 13,5 м²/г вищий. При нанесенні покриттів методом EB-PVD застосовано промисловий порошок M-ZrO₂, чистий, марки ЦРО-1 (Китай), що використовують у виробництві вогнетривів, керамічних пігментів, емалей, глазурів, п'єзокераміки та абразивів.

У **третьому розділі** викладено прогноз характеру взаємодії в подвійних системах CeO₂-Ln₂O₃, Y₂O₃-Ln₂O₃; представлено уточнені діаграми стану систем ZrO₂-Sc₂O₃ та Al₂O₃-Sc₂O₃, побудовано ізотермічні перерізи потрійних діаграм стану ZrO₂-Ln¹₂O₃-

 $Ln^{II}_2O_3$ (при 1400 °C) та $ZrO_2-Al_2O_3-Sc_2O_3$ (при 1300 °C). Вперше представлена чотирьохкомпонента діаграма стану системи $ZrO_2-Ln^{II}_2O_3-Ln^{III}_2O_3-Ln^{III}_2O_3$.

З побудованих гіпотетичних діаграм стану систем CeO₂–Ln₂O₃ (де Ln = Tb—Lu) видно, що компоненти систем нижче солідуса утворюють неперервні ряди твердих розчинів на основі кубічної структури типу флюориту CeO₂ та зі зниженням температури у цих твердих розчинах відбуваються фазові перетворення за перитектоїдним механізмом через наявність поліморфних перетворень H \leftrightarrows A \leftrightarrows B \leftrightarrows C у оксидах Tb—Lu. В ряду Tb— Lu температури переходів поступово підвищуються. Області твердих розчинів на основі високотемпературної кубічної X-фази Ln₂O₃ на гіпотетичних діаграмах стану відсутні, оскільки X-фаза утворює безперервні тверді розчини з фазою F-CeO₂ флюоритоподібної кубічної структури.

Побудовані теоретичні діаграми стану систем Y₂O₃–Ln₂O₃ дають розуміння взаємодії між компонентами у всьому інтервалі температур. Оскільки оксид ітрію має всього одне фазове перетворення – Х⇔С, фазові поля поліморфних модифікацій H, A та B зміщені до компонента Ln₂O₃ і мають двофазні області рівноваг фази X з фазами H, A і B. Всього побудовано 33 теоретичних діаграм стану систем CeO₂–Ln₂O₃ та Y₂O₃–Ln₂O₃ (де Ln = Tb–Lu)

В теоретично побудованих діаграмах



Рисунок 2 — Ізотермічний переріз системи ZrO_2 — Dy_2O_3 — Yb_2O_3 при температурі 1400 °C

стану Ln₂O₃-Ln₂O₃ спостерігається закономірність утворення фазових полів поліморфних модифікацій Х, Н, А, В та С, які розділені вузькими двофазними областями рівноваг цих модифікацій. наближені кінця При ло ряду температури лантаноїдів фазових перетворень Н≒А, А≒В та В≒С стають ближчими одна до одної, що, в свою робить поліморфних чергу, поля модифікацій більш вузькими.

Орієнтуючись на теоретичні діаграми стану $Ln_2O_3-Ln_2O_3$ експериментально побудовано ізотермічні перерізи систем $Er_2O_3 Dy_2O_3-Yb_2O_3$, $ZrO_2-Dy_2O_3-Yb_2O_3$, $ZrO_2 Dy_2O_3-Er_2O_3$ та $ZrO_2-Er_2O_3-Yb_2O_3$ при температурі 1400 °С.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy₂O₃–Er₂O₃–Yb₂O₃ при 1400 °C являє собою однофазну область твердих розчинів Dy₂O₃–Er₂O₃–Yb₂O₃ з низькотемпературною кубічною структурою оксидів РЗЕ (С) у всьому інтервалі концентрацій.

На основі даних літератури обрано склади зразків та за результатами дослідження побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO_2 – Dy_2O_3 – Yb_2O_3 при 1400 °C (рис. 2), що містить дві широкі області твердих розчинів на основі фази ZrO_2 (F, T) та твердих розчинів ZrO_2 + Dy_2O_3 + Yb_2O_3 на основі низько-температурної кубічної фази оксидів РЗЕ (C). Ці дві області розділені двофазними областями C+ δ та C+F, які, в свою чергу, розділені трифазною областю C+F+ δ . Лінійна фаза Yb₄Zr₃O₁₂ (δ -фаза) проникає в

середину квазіпотрійної системи до ~ 7 мол.% Dy₂O₃, оскільки цирконати-надструктури в системі ZrO₂–Dy₂O₃ при 1400 °С нестабільні і перетворюються у F-тверді розчини.

Ізотермічний переріз діаграми стану) системи $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3$ (рис. 3) складається з двох широких областей твердих розчинів на основі фази ZrO_2 (F, T) та твердих розчинів $ZrO_2+Dy_2O_3+Er_2O_3$ на основі низькотемпературної кубічної фази оксидів РЗЕ (C). Ці дві області розділені двофазними областями C+ δ та C+F, які, в свою чергу, розділені трифазною областю C+F+ δ . Лінійна фаза $Er_4Zr_3O_{12}$ (δ -фаза) проникає в середину квазіпотрійної системи до ~ 10 мол.% Dy₂O₃, оскільки цирконати-надструктури в системі ZrO₂-Dy₂O₃ при 1400 °C нестабільні і перетворюються у F-тверді розчини (рис. 3).

Ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO_2 – Er_2O_3 – Yb_2O_3 при 1400 °C складається з двох широких областей твердих розчинів на основі фази ZrO_2 (F, T) та твердих розчинів ZrO_2 + Er_2O_3 + Yb_2O_3 на основі низькотемпературної кубічної фази оксидів РЗЕ (C) (рис. 4). Ці дві області розділені двофазними областями C+ δ та δ +F. Лінійні фази Yb₄Zr₃O₁₂ та Er₄Zr₃O₁₂ (δ -фази) утворюють безперервний ряд лінійних твердих розчинів, який з'єднує склади цих δ -фаз при 40 % мол. ZrO₂.



Рисунок 3 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO₂–Dy₂O₃– Er₂O₃ при 1400 °C



Рисунок 4 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO₂–Er₂O₃– Yb₂O₃ при 1400 °C

На рис. 5 наведено розгортку та фазові рівноваги у квазічетверній системі $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$ при 1400 °C, що дозволяє прогнозувати рівноважну кристалічну структуру матеріалів ТБП різного складу при створенні сучасних високотемпературних ТБП. Оскільки сучасні ТБП створюються на основі твердих розчинів F, аналіз побудованої діаграми фазових рівноваг у квазічетверній системі $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$ свідчить, що об'єм твердих розчинів на основі фази ZrO_2 (F) сягає 30–50 мол.% ВК.

Дослідження показали, що діаграма стану системи Al₂O₃–Sc₂O₃ відповідає наведеній в літературі, а саме, в системі існує фаза ScAlO₃, яка утворює з компонентом системи Sc₂O₃ та фазою S евтектики при 1820 та 1790 °C, відповідно. Фаза S утворюється за перитектичною реакцією L+AL⇔S при 1850 °C.



Рисунок 5 – Розгортка діаграми стану системи ZrO₂–Dy₂O₃–Er₂O₃–Yb₂O₃



Рисунок 6 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи Al₂O₃–ZrO₂–Sc₂O₃ при 1300 °C

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Al₂O₃-ZrO₂-Sc₂O₃ при 1300 °С (рис. 6) містить дев'ятнадцять областей, з яких п'ять трифазних $(AL+T+T^{I}, T^{I}+AL+F, AL+F+S, S+F+\delta,$ S+ δ +C), вісім двофазних (AL+T, AL+T^I, T+T^I, T^I+F, AL+F, S+F, S+ δ , S+C), a шість вузьких однофазних також яких три (T, T^I, областей. 3 F) знаходяться біля вершини ZrO₂, а решта (δ, C, S) – біля відповідних областей твердих розчинів подвійних y обмежуючих системах ZrO2-Sc2O3 та Al_2O_3 - Sc_2O_3 .

В четвертому розділі представлено результати вивчення фізико-хімічних властивостей складно-композиційних порошків і матеріалів в залежності від вмісту ВК

та термічної обробки при 800 °C та 1400 °C. Використано два нанокристалічні порошки M-ZrO₂ – HZrO₂ та LZrO₂, властивості яких наведено у Розділі 2. 3 кожного порошку M-ZrO₂ виготовлено складно-композиційні суміші складів (мас.%) 90 HZrO₂ – 10 BK, 80 HZrO₂ – 20 BK, 70 HZrO₂ – 30 BK, 90 LZrO₂ – 10 BK, 80 LZrO₂ – 20 BK, 70 LZrO₂ – 30 BK. Термічну обробку проведено при 800 °C протягом 2–14 год. Фазовий склад всіх порошків: M-ZrO₂ та BK. Співвідношення M-ZrO₂/T-ZrO₂ у порошках показано в табл. 1. Крім цього, на всіх дифрактограмах присутні рефлекси BK.

Таблиця 1 – Вплив терміну витримки при 800 °С на співвідношення фаз ZrO₂ в порошках HZrO₂ –BK та LZrO₂ –BK

Термін	Співвідношення фаз M-ZrO2 та T-ZrO2 (%) після термічної обробки						
витримки,	складно-композиційних порошків при 800°С						
год		HZrO ₂		LZrO ₂			
	10 BK	20BK	30 BK	10 BK	20BK	30 BK	
10	95 / 5	55/45	53/47	76/23	57/43	53/47	
12	95 / 5	55/45	53/47	76/23	57/43	53/47	
14	95 / 5	55/45	45/55	76/23	57/43	53/47	

При збільшенні терміну витримки від 10 до 14 год співвідношення фаз M-ZrO₂ / T-ZrO₂ в складно-композиційних порошках практично не змінюється.

Вплив часу термічної обробки при 800 °С на морфологію порошків HZrO₂ – BK та LZrO₂-ВК показано на рис. 7 та 8. В процесі термічної обробки морфологія сумішей як на основі порошків HZrO₂, так і LZrO₂ змінюється топологічно безперервно. Зберігаються особливості морфології вихідних порошків (рис. 1), але збільшується густина агломератів первинних частинок (рис. 7, рис. 8).









Рисунок 7 – SEM – зображення порошків HZrO₂ –ВК після витримки при 800 °C: а, –12 год (10 ВК); б – 10 год (20ВК); в – 10 год (30ВК)

б



Рисунок 8 – SEM-зображення порошків LZrO2 – ВК після витримки 10 год при 800 °C: а – 10ВК; б – 20 ВК; в – 30 ВК.

При збільшенні терміну витримки порошків HZrO2-BK та LZrO2-BK при 800 °C їхня питома поверхня знижується, але з різною інтенсивністю (рис. 9).



Рисунок 9 – Залежність питомої поверхні порошків HZrO₂ – BK та LZrO₂ – BK від терміну витримки в процесі термічної обробки при 800 °C

Таблиця 2 – Кількісний аналіз кристалічних									
фаз	фаз складно-композиційних матеріалів після								
термічної обробки при 1400 °С									
N⁰	Склад, мас.% М-ZrO ₂ , F- ZrO ₂ , T- ZrO ₂ ,								
п/п		%	%	%					
1400°С, 12 годин									
1.	90 HZrO ₂ -10 BK	9.1	14.2	76.7					
2.	$80 \text{ HZrO}_2 - 20 \text{ BK}$	5.3	53.4	41.3					
3.	$70 \text{ HZrO}_2 - 30 \text{ BK}$	0.5	82.8	16.7					
4.	90 LZrO ₂ -10 BK	72.98	27.02	-					
5.	80 LZrO ₂ -20 BK	33.4	66.6	-					
6.	70 LZO ₂ -30 BK	1.4	98.6	-					
	1400°C	, 16 годин							
7.	90 HZrO ₂ -10 BK	76.7	23.3	-					
8.	80 HZrO ₂ -20 BK	29.3	70.7	-					
9.	70 HZrO ₂ -30 BK	5.0	95.0	-					
10.	90 LZrO ₂ -10 BK	75.95	24.05	I					
11.	80 LZrO ₂ -20 BK	29.94	70.06	I					
12.	70 LZrO ₂ -30 BK	3.2	96.8	I					
1400°С, 20 годин									
13.	90 HZrO ₂ -10 BK	78.9	21.1	-					
14.	80 HZrO ₂ -20 BK	26.2	73.8	-					
15.	70 HZrO ₂ -30 BK	2.3	97.7	-					
16.	90 LZrO ₂ -10 BK	75.9	24.1	-					
17.	$80 \text{ LZrO}_2 - 20 \text{ BK}$	30	70	-					
18.	$70 \overline{\text{LZrO}_2 - 30 \text{ BK}}$	1.3	98.7	-					

Ймовірно, це обумовлено термічна тим. шо обробка порошків LZrO₂-ВК супроводжується фазовим перетворенням M-ZrO₂ \rightarrow T-ZrO₂, a порошків HZrO₂- ВК не тільки фазовим перетворенням ZrO_2 , й a ступеня підвищенням його кристалічності. Крім того, в обох сумішах при збільшенні вмісту ВК швидкість зниження питомої поверхні зменшується.

Результати РФА показали (табл. 1), що в сумішах основне утворення T-ZrO₂ проходить після 10 годинної витримки. Після цього співвідношення M-ZrO₂ та T- ZrO₂ у кожній окремій суміші майже не змінюється. Тому, на залежність питомої поверхні порошків HZrO₂–ВК та LZrO₂–ВК від терміну витримки впливає еволюція структурних складових.

Для дослідження фазової стабільності матеріалів HZrO₂– ВК та LZrO₂–ВК при 1400 °С. Методом двостороннього

холодного одновісного пресу-вання у сталевій прес-формі сформовано заготовки (d= $2 \cdot 10^{-3}$ м, h= (0,5 –0,6) $\cdot 10^{-3}$ м). Термічну обробку проведено у корундових тиглях у печі Nabertherm LTH08/17 при 1400 °C протягом 12, 16 та 20 годин. Результати РФА представлено в табл. 2.

Після відпалу зразків HZrO₂–BK, що вмішують 10-30 мас. % BK, при 1400 °C, 12 год утворилась суміш 3 фаз: M-ZrO₂, T- ZrO₂ та F-ZrO₂ (табл. 2). Зі збільшенням кількості BK вміст M-ZrO₂ та T-ZrO₂ зменшується. Підвищення терміну ізотермічної витримки зразків HZrO₂–10 BK до 16 годин призводить до утворення в них суміші вже двох фаз: M-ZrO₂ та F–ZrO₂. Підвищення терміну витримки до 20 год не призводить до зміни фазового складу зразків HZrO₂–BK, але співвідношення фаз змінюється. На відміну від цього, в зразках LZrO₂ та F- ZrO₂ (табл. 2), співвідношення яких несуттєво варіюється при збільшенні терміну ізотермічної витримки зразків від 12 до 20 год. Можна дійти висновку, що в процесі термічної обробки при 1400 °C (12, 16, 20 год) фазова стабільність зразків LZrO –BK краща, ніж зразків HZrO₂–10 BK.

В процесі термічної обробки при 1400 °С об'єм кристалічної гратки M-ZrO₂ суттєво не змінюється, в той час об'єм кристалічної гратки F- ZrO₂ збільшується з ростом вмісту ВК (табл. 3). Збільшення розміру кристалітів відсутнє.

Після термічної обробки при 1400 °С матеріали HZrO₂–BK досягають вищої відносної густини, ніж матеріали LZrO₂–BK, що обумовлено властивостями вихідних порошків (рис. 10). Збільшення терміну ізотермічної витримки при 1400 °С практично не впливає на відносну густину матеріалів HZrO₂–BK і LZrO₂– BK та розмір кристалітів окремих фаз. Це свідчить про відсутність інтенсивного спікання складнокомпозиційних матеріалів HZrO₂–BK та LZrO₂–BK в умовах експерименту незалежно від вмісту BK.



Рисунок 10 – Відносна густина матеріалів після термічної обробки при 1400 °С: а) HZrO₂–BK, б) LZrO₂–BK

Таким чином, складно-композиційні матеріали HZrO₂–BK та LZrO₂–BK при 1400 °C відповідають вимогам фазової стабільності і відсутності спікання, що пред'являються до керамічного шару ТБП.

№	Склад,	M-ZrO ₂					F-ZrO ₂		T-ZrO ₂		
п/п	мас.%	а, нм	b, нм	с, нм	β, °	V, нм ³	а, нм	V, нм ³	а, нм	с, нм	V, нм ³
	1400°С, 12 годин										
1.	90HZrO ₂ – 10 BK	0.5152	0.5221	0.5326	99.03	0.1415	0.5138	0.1356	0.3604	0.5180	0.0673
2.	80HZrO ₂ – 20 BK	0.5125	0.5244	0.5329	98.9 7	0.1415	0.5143	0.1360	0.3604	0.5183	0.6731
3.	70HZrO ₂ 30 BK	0.5151	0.5212	0.5317	99.23	0.1409	0.5148	0.1364	0.3605	0.5182	0.6735
4.	90 LZrO ₂ – 10 BK	0.5162	0.5216	0.5320	99.08	0.1415	0.5135	0.1354	-	-	-
5.	80 LZrO ₂ – 20 BK	0.5159	0.5210	0.5324	99.02	0.1413	0.5138	0.1356	-	-	-
6.	70 LZrO ₂ – 30 BK	0.5151	0.5212	0.5317	99.23	0.1409	0.5144	0.1361	-	-	-
	1400°С, 16 годин										
7.	90 HZrO ₂ – 10 BK	0.5164	0.5218	0.5321	99.12	0.1416	0.5137	0.1356	-	-	-
8.	80 HZrO ₂ – 20 BK	0.5152	0.5224	0.5322	99.05	0.1415	0.5144	0.1361	-	-	-
9.	70 HZrO ₂ - 30 BK	0.5150	0.5204	0.5323	99.02	0.1409	0.5151	0.1367	-	-	-
10.	90 LZrO2 – 10 BK	0.5165	0.5218	0.5321	99.12	0.1415	0.5136	0.1354	-	-	-
11.	80 LZrO ₂ – 20 BK	0.5161	0.5219	0.5327	99.07	0.1417	0.5139	0.1357	-	-	-
12.	70 LZrO ₂ - 30 BK	0.5133	0.5201	0.5415	99.06	0.1428	0.5142	0.1359	-	-	-
1400°С, 20 годин											
13.	90 H ZrO ₂ – 10 BK	0.5152	0.5220	0.5324	99.0	0.1414	0.5141	0.1359	-	-	-
14.	80 H ZrO ₂ – 20 BK	0.5152	0.5227	0.5322	99.05	0.1415	0.5146	0.1363	-	-	-
15.	70 H ZrO ₂ - 30 BK	0.5151	0.5212	0.5317	99.23	0.1409	0.5148	0.1365	-	-	-
16.	90 LZrO ₂ – 10 BK	0.5162	0.5215	0.5318	99.1	0.1414	0.5134	0.1353	-	-	-
17.	80 LZrO ₂ – 20 BK	0.5159	0.5218	0.5324	99.06	0.1415	0.5140	0.1358	-	-	-
18.	70 LZrO ₂ -30 BK	0.5151	0.5212	0.5317	99.23	0.1409	0.5143	0.1360	-	-	-

Таблиця 3 – Параметри кристалічних граток фаз зразків відпалених при 1400°С

У п'ятому розділі представлено результати дослідження теплопровідності складно-композиційних матеріалів ZrO_2 –ВК в інтервалі 313–673 К (40-400 °С). Досліджено зразки складу 90М-ZrO₂–10ВК, 85М-ZrO₂–15ВК, 75М-ZrO₂–25ВК, 70М-ZrO₂–30ВК, спечені при 1600 °С протягом 2-4 год. Для оцінки залежності теплоємності (C_p) кожного матеріалу від температури застосовано розрахунки за правилом Неймана-Коппа Залежності теплоємності зразків від температури у порівнянні з експериментальними результатами $C_p(t)$ для матеріалу складу ZrO₂–16,4YO_{1,5} [*https://doi.org/10.1016/S0040- 6031(02)00177-6.*] показано на рис. 11.



Рисунок 11 – Температурна залежність питомої теплоємності матеріалів ZrO₂–16,4YO_{1,5} [*https://doi.org/10.1016/S0040-*6031(02)00177-6.] та M-ZrO₂–BK різного складу.

В інтервалі 313–673 К (40-400 °С) теплоємності матеріалів ZrO₂–ВК поступово збільшуються, але залишаються нижче питомої теплоємності YSZ.

Теплопровідність матеріалів M-ZrO₂–BK в інтервалі 313–673 К (40-400 °C) визначено за допомогою вимірювача ИТ- λ -400 методом динамічного калориметра. Розрахунки проведено за формулою $\lambda = h/P_{\theta}$, де h - висота досліджуваного зразка, м; P_{θ} – розраховане значення його теплового опору, (м²·K·BT⁻¹). Температурні залежності теплопровідності досліджених зразків разом з даними літератури для стандартного матеріалу ZrO₂-8Y₂O₃ (YSZ) [*10.1016/j.pnsc.2013.06.013*] показано на рис. 12.



Рисунок 12 – Температурна залежність теплопровідності зразків М-ZrO₂– ВК в порівнянні з даними літератури для стандартного складу YSZ [10.1016/j.pnsc.2013.06.013].

В інтервалі 313–673 К (40-400 °C) значення теплопровідності кераміки М-ZrO₂–BK (0,65 - 1,6 Вт м⁻¹ K⁻¹) значно нижче теплопровідності YSZ (2,1 Вт м⁻¹ К⁻¹), але повільно зростають з підвищенням температури. Тривалість

спікання зразків також впливає на величину λ : чим довше час відпалу, тим менше пористість зразків та, відповідно, вищі значення λ . Теплопровідність матеріалів M-ZrO₂–ВК знижується при збільшенні вмісту ВК (рис. 12). В складно-композиційних матеріалах ZrO₂–ВК збільшення дефектності і напруженості кристалічної гратки призводить до появи більш низькочастотних оптичних фононів, які, в свою чергу, збільшують перетин розсіювання фононів і, отже, зменшують теплопровідність кераміки.

Таким чином, комплексна стабілізація ZrO₂ концентратами оксидів РЗЕ природного походження сприяє зниженню теплопровідності кераміки, перспективної для застосування в ТБП.

У **шостому** розділі приведено результати дослідження ТБП, що містять керамічні шари ZrO₂–ВК(ВКСЦ) у порівнянні з ТБП, що містить шар стандартного складу YSZ (ІСЦ). Двошарові ТБП метал/ кераміка нанесено на промисловій електронно-променевій установці, що експлуатується в НВП «ЕЛТЕХМАШ», м. Вінниця методом електронно-променевого випаровування- конденсації (атомно-молекулярного осадження парів в вакуумі (ЕВ-РVD). Для формування внутрішнього жаростійкого шару використано сплав МЗП-6 (нікель- хромалюміній-ітрій). Нанесення покриттів здійснено на лопатки першої ступені турбіни ЗМКБ «Прогрес», виготовлені методом спрямованої кристалізації зі сплаву ЖС-26. Лопатки з нанесеними покриттями представлено на рис. 13.



Рисунок 13 – Лопатки першої ступені турбіни ЗМКБ «Прогрес» з покриттями В обох випадках сформувались гладкошорсткуваті щільні глянсові покриття різного кольору: ІСЦ – світло – сірого, а ВКСЦ - темно – сірого. Товщина покриттів ІСЦ та ВКСЦ – на спинці 90-95 мкм, в кориті – 90 мкм, фазовий склад – F-ZrO₂. Між керамічним і зв'язуючим металевим шарами утворився шар на основі Al₂O₃, товщиною 2-2,5 мкм.

Мікроструктура шару ІСЦ (рис. 14, а) вміщує перистоподібні утворення двох типів: у формі стовпчиків, ширина яких несуттєво розгалужені. змінюється ïx висотою, за та Перистоподібні утворення досить щільні. Між утворюються вертикальні ними пори, які розташовані під різними кутами до поверхні

керамічного шару ТБП.

Мікроструктура ВКСЦ шару (рис. 14, б) нерегулярна, вміщує широкі перистоподібні, досить щільні утворення неправильної форми, які зростаються. Ламінарні мікроструктури, що утворились в шарах ІСЦ та ВКСЦ ТБП обумовлені технологічними особливостями методу EV-PVD. Суттєвого коливання вмісту цирконію, ітрію та складових компонентів ВК у шарах ІСЦ та ВКСЦ не відмічено.

Мікротвердість ІСЦ покриття становить: на спинці – 3884 МПа, а в кориті – 6052 МПа. У покриття ВКСЦ мікротвердість суттєво нижча: на спинці – 1381 МПа, а в кориті – 1679 МПа. Градієнт мікротвердості по висоті покриття ВКСЦ відсутній.



Рисунок 14 – Мікроструктура шарів ІСЦ (а) та ВКСЦ (б) ТБП покриття лопаток ГТД

Випробування покриттів на термоциклічну довговічність проведено шляхом нагрівання зразків до 1100 °С у муфельній печі протягом 5 хв, витримки при вказаній температурі 50 хв і охолодження зразків у воді протягом 5 хв. Випробування припиняли після руйнування покриття, за яке приймали відшарування зовнішнього керамічного шару покриття з 20% площі поверхні зразка. Загальний вигляд зразків і мікроструктури покриттів показано на рис. 15.

В обох покриттях сформувались тріщини, що виходять на поверхню. Крім



^в г Рисунок 15 – Загальний вигляд зразків і мікроструктури з керамічними шарами ІСЦ (а, б) та ВКСЦ (в, г) після термоциклювання цього, у шарі ІСЦ дрібні пори округлої форми достатньо гомогенно розподілені його за товщиною (рис. 15,б), а у шарі ВКСЦ утворюють багатошарувату струк-(рис. 15. г). туру Стандартне покриття ΙСЦ витримало 138 т/змін. Покриття ВКСЦ -161 т/зміну.

Таким чином, при стабілізації ZrO₂ концентратом оксидів РЗЕ ітрієвої підгруп одержано теплозахисні покриття термоциклічна довговічність яких на 16% вище, ніж у стандартного покриття системи ZrO₂—Y₂O₃.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена актуальна задача комплексної стабілізації ZrO_2 сумішшю оксидів рідкісноземельних елементів природного походження складу (мас.%): $Y_2O_3 - 13,3$; $Tb_4O_7 - 1.22$; $Dy_2O_3-33.2$; $Ho_2O_3-8.9$; $Er_2O_3-21.8$; $Tm_2O_3-1.86$; $Yb_2O_3-12.5$; $Lu_2O_3-0.57$; сумарний вміст інших оксидів – 6.65 (у тому числі $Al_2O_3 - 3,2$) (ВК) для розробка нових матеріалів керамічного шару термобар'єрних покриттів з меншою теплопровідністю і вищою термічною стійкістю, ніж у стандартного покриття системи $ZrO_2-Y_2O_3$, що має важливе значення для підвищення ресурсу газотурбінних двигунів.

1. На основі **вперше** побудованих гіпотетичних діаграм стану систем $Ce_2O_3-Ln_2O_3$ (Ln=лантаноїди ітрієвої підгрупи Tb–Lu, Y) та орієнтовних діаграм стану систем $Y_2O_3-Ln_2O_3$ (Ln=лантаноїди ітрієвої підгрупи Tb–Lu) у широкому інтервалі температур аж до плавлення з корективами. Згідно з закономірностями зміни взаємодії при переході від Tb до Lu встановлено повну розчинність компонентів нижче солідуса з утворенням твердих розчинів зі структурою типу флюориту (F); появу областей твердих розчинів на основі поліморфних модифікацій оксидів лантаноїдів H, A, B та C різної протяжності, що приводить до виникнення нижче солідуса каскадів перитектоїдних перетворень, температури яких поступово підвищуються відповідно до зростанням температур поліморфних перетворень оксидів Tb—Lu. Відсутність областей твердих розчинів на основі високотемпературної кубічної X-фази Ln₂O₃ в системах Ce₂O₃–Ln₂O₃ пояснюється утворенням X-фазою безперервних твердих розчинів з фазою F-CeO₂, яка має флюоритоподібну кубічну структуру.

2. Аналіз побудованої діаграми фазових рівноваг у квазічетверній системі $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$ завдяки **вперше** побудованим ізотермічним перерізам діаграм стану обмежуючих систем $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3$, $ZrO_2-Dy_2O_3-Yb_2O_3$, $Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$ при 1400 °C показав, що об'єм твердих розчинів на основі фази ZrO_2 (F) сягає 30–50 мол.% досліджуваного концентрату оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи. Оскільки сучасні ТБП створюються на основі твердих розчинів F, то вказаний інтервал концентрацій є оптимальним для одержання сучасних ТБП, призначених для експлуатації вище 1200 °C.

3. В результаті уточнення діаграм стану систем ZrO_2 – Sc_2O_3 та Sc_2O_3 – Al_2O_3 і **вперше** побудованого ізотермічного перерізу діаграми стану системи Al_2O_3 – ZrO_2 – Sc_2O_3 при 1300 °C встановлено, що нові фази і помітні області розчинності на основі компонентів в потрійній системі не виявлено. Будова ізотермічного перерізу визначається особливостями фазових рівноваг в обмежуючих подвійних системах, а саме утворенням фази S з широкою областю гомогенності, надструктури δ та твердих розчинів T, T^I, F та C. Ймовірність утворення сполуки ScAlO₃ викликає необхідність створення багатошарових керамічних термобар'єрних покриттів, щоб уникнути їх руйнування в процесі експлуатації при підвищених температурах.

4. В результаті вивчених вперше фізико-хімічних властивостей складнокомпозиційних порошків і матеріалів, при виготовленні яких застосовано нанокристалічні порошки M-ZrO₂, одержані двома методами: гідротермальним (HZrO₂) і промисловим (LZrO₂) (вміст ВК в сумішах становив 10, 30, 30 мас %), встановлено, що в процесі їх термічної обробки при 800 °С фазовий перехід М-ZrO₂ \rightarrow T-ZrO₂ практично завершується після ізотермічної витримки 10 год. Розмір первинних частинок M-ZrO₂ (20 нм) і T-ZrO₂ (10 нм) суттєво не змінюються після витримки 12 та 14 год. Порошки HZrO₂–ВК вміщують м'які агломерати сферичної форми, що складаються з первинних частинок. В порошках LZrO₂–ВК сформувалась багаторівнева структура: первинні частинки – шари первинних частинок – ламінарні структури з цих шарів. Еволюція структурних складових та пористої структури порошків обумовлює особливості варіювання їх питомої поверхні в процесі термічної обробки.

5. Встановлено, що складно-композиційні матеріали $HZrO_2$ –BK та $LZrO_2$ – BK при 1400 °C відповідають вимогам фазової стабільності і відсутності спікання, що пред'являються до керамічного шару ТБП. Визначено, що на процеси фазоутворення в матеріалах $HZrO_2$ –BK та $LZrO_2$ –BK впливають вміст BK, термін витримки в ізотермічних умовах при 1400 °C, метод виготовлення вихідних порошків ZrO_2 . Матеріали досягають рівноважного стану після витримки 16 год і вміщують дві фази: F-ZrO₂ та M-ZrO₂. Термін ізотермічної витримки практично не впливає на відносну густину матеріалів $HZrO_2$ –10 BK і $LZrO_2$ –BK та розмір кристалітів окремих фаз.

6. В результаті вперше дослідженої теплопровідності складнокомпозиційних матеріалів (70–90 мас. %) М-ZrO₂– (30-10 мас.%) ВК в інтервалі 313–673 К (39,85–399,85 °C) встановлено, що їх теплопровідність значно нижча стандартного покриття YSZ, змінюється від 0,65 Вт м⁻¹ К⁻¹ до 1,6 Вт м⁻¹ К⁻¹ в залежності від терміну спікання при 1600 °C і вмісту ВК. Визначено, що теплопровідність матеріалу 70 M-ZrO₂–30 ВК на ~50 % нижча, ніж теплопровідність YSZ.

7. В результаті вперше нанесених двошарових термобар'єрних покриттів метал/складно-композиційна кераміка за один технологічний цикл на лопатки першої ступені турбіни ЗМКБ «Прогрес» методом EB-PVD одержано гладкошорсткуваті щільні глянсові покриття завтовшки від 75 до 95 мкм. Проведення порівняльного аналізу керамічних шарів ZrO₂–BK і стандартного покриття YSZ показало, що термоциклічна довговічність покриття ZrO₂–BK на 16 % вища, ніж у стандартного покриття ZrO₂–Y₂O₃.

8. Проведені дослідження показали перспективність використання концентратів оксидів рідкісноземельних елементів природного походження для мікроструктурного проектування керамічного шару на основі ZrO₂ термобар'єрних покриттів.

СПИСОК ОПУБЛІКАВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті

 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. Thermal barrier coatings based on ZrO₂ solid solutions. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2020. – Vol. 59. – 3-4. – С. 179-200 (*Особистий внесок здобувача*: обробка літератури, підготовка статті до друку).

- Dudnik O. V., Lakiza S.N., Grechanyuk I.N., Redko V.P., Makudera A.A., Glabay M.S., Marek I.O., Ruban O.K., Grechanyuk M.I. Composite ceramics for thermal barrier coatings produced from ZrO₂ doped with yttrium-subgroup rare-earth metal oxides. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2020. – Volume 59, P 672–680. (Особистий внесок здобувача: обробка результатів дослідження, підготовка статті до друку).
- O.V. Dudnik. S.M. Lakiza, M.I. Grechanyuk, V.P. Red'ko, I.O. Marek, A.O. Makudera, V.B. Shmibelsky, and O.K. Ruban. Composite Ceramics for Thermal-Barrier Coatings Produced from Zirconia Doped with Rare Earth Oxides. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2021. Vol. 61. Р. 441–450. (Особистий внесок здобувача: обробка результатів дослідження, підготовка статті до друку).
- 4. **А.О. Макудера**, С.М. Лакиза. Взаємодія в системах Y₂O₃ Ln₂O₃ (Ln = Tb Lu).Успіхи матеріалознавства. 2021. Вип.2. С.72 78. (*Особистий внесок здобувача*: аналіз фазових рівноваг, підготовка статті до друку).
- Dudnik O. V., S. M. Lakiza, I. O. Marek, V. P. Red'ko, A. O. Makudera, O. K. Ruban. Advanced Approaches for Producing Nanocrystalline and Fine-Grained ZrO₂-Based Powders(Review) I. Mechanical, Physical, and Chemical Methods (Excluding 'Wet' Chemistry). Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2024. – Vol. 63. – P. 318–342. (*Особистий внесок здобувача*: обробка літератури, підготовка статті до друку).
- Dudnik O.V., S.M. Lakiza, I.O. Marek, V.P. Red'ko, A.O. Makudera, O.K. Ruban. Advanced Approaches for Producing Nanocrystalline and Fine-Grained ZrO₂-Based Powders(Review) II. Wet Chemistry Methods: Coprecipitation, Sol–Gel Process, and Pechini Method. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2024. – 63(7-8). – Р. 1-18. (Особистий внесок здобувача: обробка літератури, підготовка статті до друку).
- 7. Макудера A.O., C.M. Лакиза, A.P. Копань, В.Б. Шмибельський Теплопровідність складно-композиційних матеріалів на основі ZrO₂ для створення новітніх теплозахисних покриттів. Композиційні матеріали. Збірник науково-практичної міжнародної WEB-конференції. матеріалів XIV Композиційні матеріали. 24-25 квітня 2025р. Київ, Україна – С. 217-225. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів дослідження, термічна обробка зразків, підготовка статті до друку).
- 8. А. О. Макудера, С. М. Лакиза Дуднік О.В. Системи CeO₂ Ln₂O₃ (Ln = лантаноїди ітрієвої підгрупи, Y₂O₃). Успіхи матеріалознавства. 2023. № 7. С. 61–68. (*Особистий внесок здобувача*: аналіз фазових рівноваг, підготовка статті до друку).
- Макудера А.О. Надструктура Sc₄Zr₃O₁₂ в системі ZrO₂—Sc₂O₃ / Макудера А.О. Збірник наукових праць ПАТ УкрНДІ вогнетривів ім. А.С Бережного. 2015. № 115. С. 111-114. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів дослідження, термічна обробка зразків, підготовка статті до друку).
- О.В. Дуднік, С.М.Лакиза, І.О.Марек, В.П.Редько, А.О.Макудера, О.К.Рубан. Сучасні методи одержання нанокристалічних та тонкодисперсних порошків на основі ZrO₂ (Огляд). III. Методи "мокрої" хімії: гідротермальний, сольвотермальний, синтез у суперкритичній воді. Порошкова металургія. – 2024.

Тези доповідей

- 11. Makudera Alina, Lakiza S.M., Dudnik O.V. Composite ceramics for ZrO₂-based thermal barrier coatings. Тези 7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021. October 5-7, 2021 Kyiv, Ukraine. P. 23.
- 12. Alina Makudera, Sergij Lakiza, Olena Dudnik, Viktor Red'ko, Tatiana Babutina. Features of the formation of solid solutions based on ZrO₂ in the presence of complex stabilizer. Тези 8th International Materials Science Conference HighMatTech-2023. October 2-6, 2023 Kyiv, Ukraine. – P. 74.
- 13. Alla Kopan', Mykola Gorbachuk, Sergij Lakiza, Alina Makudera. Thermophysical Properties of ZrO₂-based Ceramics Doped With A Mixture of Yttrium-Subgroup Rare-Earth Metal Oxides. Тези доповідей 8^h International Samsonov conference "MATERIALS SCIENCE OF REFRACTORY COMPAUNDS"/ 24-27.05.2022 в м. Київ. С. 55.
- 14. Макудера А.О., С.М. Лакиза, О.В. Дуднік, М.І. Гречанюк Особливості формування твердого розчину на основі ZrO₂ в присутності комплексного стабілізатору. Тези Ш-Міжнародної науково-технічної конференції «Перспективи розвитку машинобудування та транспорту –2023». 1-3 червня 2023р, Вінниця, Україна, С. 271.
- 15. **Макудера А. О.**, Шмибельский В. Б. «Фазові рівноваги в двокомпонентних системах Ln^I₂O₃-Ln^{II}₂O₃». Тези доповідей XXI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», 20-22 травня 2020, Київ, С. 212.
- 16. Макудера А.О., Редько В.П., Лакиза С.М. «Нові теплобар'єрні покриття на основі комплексно легованого ZrO₂». Тези доповідей IV Міжнародної (XIV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС-2021), 23–25 березня 2021 року. – С. 106.
- 17. Макудера А. О., Лакиза С. М., Дуднік О. В. «Взаємодія між оксидами лантаноїдів У підгрупи». Тези доповідей XIII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання 2021" (ХКЧ'21). 20–21 квітня 2021 року в м. Харків, Україна. С. 129.
- 18. E.V. Dudnik, S.N. Lakiza, I.N. Grechaniuk, V.B. Shmybelskyi, A.A.Makudera, A.K. Ruban, V.P. Redko, N.I. Grechanyuk. Thermally barrier coatings based on complex alloyed ZrO₂. Тези доповідей 7th International Samsonov conference "MATERIALS SCIENCE OF REFRACTORY COMPAUNDS". 25-28.05.2021 в м. Київ. С. 79.
- 19. Makudera A. O., Lakiza S. M., Dudnik O. V., Grachniuk M. I., Ruban O. K., Red'ko V. P., Shmybelskii V.B. "Complex ZrO₂ stabilizers for creating modern thermal barrier coatings for gas turbine engine blades of various applications". Тези доповідей 7th International Samsonov conference "MATERIALS SCIENCE OF REFRACTORY COMPAUNDS"/ 25-28.05.2021 в м. Київ. С. 42.
- 20. Макудера А.О., С.М. Лакиза, О.В. Дуднік «Термобар'єрне покриття на основі складно-композиційних керамічних матеріалів». Матеріали VI Конференції нетворкінгу «Реальність та перспективи матеріалознавства»./ 25-27.06. 2021 в

Центр з проведення літніх наукових шкіл та відпочинку Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. – С. 25.

- 21. Makudera Alina, Lakiza S.M., Dudnik O.V. «Composite ceramics for ZrO₂-based thermal barrier coatings». Тези 7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021. October 5-7, 2021 Kyiv, Ukraine. P. 23.
- 22. Alina Makudera, Sergij Lakiza, Olena Dudnik. Interaction In Cerium Oxide (+3) And Oxides REE of Yttrium Subgroup Systems MSRC-2022, 24-27 May 2022, Kyiv, Ukraine, P. 26.
- 23. Alina. Makudera, Sergij Lakiza, Olena Dudnik. Interaction in cerium oxide (+3) and oxides of yttrium subgroup systems. Ceramics in Europe, Krakow, 2022. P. 233.
- 24. Sergij Lakiza, Alina Makudera, Olena Dudnik. Hypothical CeO₂-Ln₂O₃ phase diagrams. DSEC VII Directionally Solidified Eutectics Conference -VII. 25-27 May 2023. P. 41.
- 25. Alina Makudera, Sergej Lakiza, Olena Dudnik, Viktor Red'ko. The influence of the ZrO₂ powder dispersion on the solid solutions formation during complex stabilization. IXth International Samsonov conference "Materials Science of refractory compounds" (MSRC-2024), May 27-30, 2024. Kyiv, Ukraine. P. 53.
- 26. Макудера А.О., Лакиза С.М., Дуднік О.В., Редько В.П., Шмибельський В.Б., Гречанюк М.І.. Складно-композиційний матеріал на основі гідротермального порошку ZrO₂ X Міжнародна науково–практична конференція «Теоретичні і експериментальні дослідження в сучасних технологіях матеріалознавства та машинобудування» (TERMM-2025). 27-30.05 2025. Луцьк, Україна. С. 155.
- А.О. Макудера, О.В. Дуднік, С.М. Лакиза, В.П. Редько, М.І. Гречанюк. Складнокомпозиційний матеріал на основі нанокристалічного порошку ZrO₂. IV Міжнародна науково-технічна конференція "Перспективи розвитку машинобудуваннята транспорту" 3-5 червня 2025 року. Вінниця, Україна. С.441-443.
- 28. Андриевская Е. Р., Корниенко О. А., Макудера А. А., Пушная Е. А. «Фазовые равновесия и перспективные материалы в системе CeO₂-Er₂O₃». IV Международная (V Всеукраинская) конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии, ХТФ КПИ. 4-6 апреля 2012, Киев, Украина. 2012. С. 19.
- 29. Андриевская Е. Р., Корниенко О. А., Макудера А. А., Пушная Е. А. «Взаимодействие оксида церия с оксидом эрбия». Ш Международная конференция High Mat Tech, посвященная 100-летию со дня рождения академика НАН Украины Валентина Никифоровича Еременко. 3-7 октября, 2011 г.. Киев, Украина. С. 128.
- Kornienko O. A., Makudera A. A., Andrievskaya E. R. « Interaction cerium oxide with erbia at 1100 °C». "The Eighth Students' Meeting", SM-2011 Processing and Application of Ceramics November 16-18, 2011, Novi Sad, Serbia, eds. by V.V. Srdic, J. Ranogajec, Faculty of Technology Universit of Novi Sad, Serbia. – P. 38.
- 31. Макудера А. А., Глабай М.С, Лакиза С.М. «Закономірності взаємодії в системі Al₂O₃–ZrO₂–Sc₂O₃ в області, багатій на Al₂O₃». ПАТ «Науково-дослідний інститут вогнетривів ІМ. А.С. Бережного», Харків. 2014. – С. 44-45.

- 32. A. O. Makudera, S. M. Lakiza «Phase diagram of the Al₂O₃-ZrO₂-Sc₂O₃ system for creation of new materials». International research and practice conference: NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS, NANO-2015, Lviv, Ukraine 26-29 august 2015. – P.516.
- 33. Макудера А. О., Лакиза С. М. «Взаємодія в системі Al₂O₃–Sc₂O₃». VIII міжнародної конференції молодих вчених та спеціалістів ЗВАРЮВАННЯ ТА СПОРІДНЕНИХ ТЕХНОЛОГІЙ, 20–22 травня 2015 р. у смт. Ворзель, Київська обл., Україна. С. 276.
- 34. Макудера А. О., Лакиза С. М. «Закономірності взаємодії в системі ZrO₂–Sc₂O₃». VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 27-29 квітня 2015 р., у м. Дніпропетровськ, Україна. – С. 37-38.
- 35. Макудера А. О., Лакиза С. М. «Діаграма стану системи ZrO₂–Sc₂O₃». Тези у збірнику праць щорічної Міжнародної науково-технічної конференції "Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості" 28–29 квітня 2014р. у ПАТ "УКРНДІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО", м. Харків, Україна. С. 27-28.
- 36. Макудера А. О., Лакиза С. М., Дуднік О. В. «Ізотермічний переріз діаграми стану системи Al₂O₃–ZrO₂–Sc₂O₃ при 1300 °C». Міжнародної науково-технічної конференції "Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості", 11-12 травня 2016 р. м. Харків, Україна. С. 35-36.
- 37. Makudera A.A., Lakiza S.M. «Interaction in the Al₂O₃–ZrO₂–Sc₂O₃ system». Тези доповідей 7th International Samsonov conference "MATERIALS SCIENCE OF REFRACTORY COMPAUNDS"/ 25-28.05.2021 в м. Київ. С. 125.

АНОТАЦІЯ

Макудера А.О. ZrO₂, стабілізований рядом оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи, як основа для створення новітніх термобар'єрних покриттів – Рукопис

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2025.

Вперше визначено особливості фазової взаємодії у системах, що вміщують ZrO₂ і компоненти концентрату оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи природного походження (ВК). Спрогнозовано утворення безперервних рядів твердих розчинів у подвійних системах $Ln^{I}_{2}O_{3} - Ln^{II}_{2}O_{3}$ та CeO₂ – Ln₂O₃ (де Ln = Tb – Lu, Y), експериментально побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем ZrO₂–Dy₂O₃–Er₂O₃, ZrO₂–Dy₂O₃–Yb₂O₃, ZrO₂–Er₂O₃–Yb₂O₃, ZrO₂–Er₂O₃–Yb₂O₃, ZrO₂–Er₂O₃–Yb₂O₃ при 1400 °C. Побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Al₂O₃–ZrO₂–Sc₂O₃ при 1300 °C. Встановлено утворення сполуки ScAlO₃. Вперше вивчено вплив методу одержання вихідних нанокристалічних порошків M-ZrO₂ на фізико-хімічні властивості порошків складу M-ZrO₂ - (10–30 мас.%) ВК і матеріалів на їх основі. Встановлено, що при 1400 °C матеріали характеризуються фазовою стабільністю і відсутністю спікання. Теплопровідність матеріалів ZrO₂ - BK, спечених при 1600 °C, в інтервалі 313–673 K (40 – 400 °C) нижча, ніж YSZ (0,65 Bt м⁻¹ K⁻¹ - 1,6 Bt м⁻¹ K⁻¹ ta 2,1 Bt м⁻¹ K⁻¹

відповідно). Термоциклічна довговічність покриття ZrO₂ - BK, осадженого методом EB-PVD, на 16 % вища, ніж у стандартного покриття YSZ. Проведені дослідження необхідні для розробки нових матеріалів керамічного шару ТБП з метою підвищення ресурсу газотурбінних двигунів.

Ключові слова: ZrO₂, оксиди РЗЕ, діаграми стану, фазові рівноваги, фазова стабільність, термобар'єрні покриття.

SUMMARY

Makudera A.O. ZrO₂ stabilized by a series of REE oxides of the yttrium subgroup as a basis for designing of novel thermal barrier coatings– Manuscript

Dissertation for the degree of Candidate of Chemical Sciences in the specialty 02.00.04 – Physical Chemistry. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kyiv, 2025.

A study was conducted for the first time on the stabilization of ZrO_2 by a concentrate of REE oxides (VC). Composition of VC (wt.%): $Y_2O_3 - 13.3$; $Tb_4O_7 - 1.22$; $Dy_2O_3 - 33.2$; $Ho_2O_3 - 8.9$; $Er_2O_3 - 21.8$; $Tm_2O_3 - 1.86$; $Yb_2O_3 - 12.5$; $Lu_2O_3 - 0.57$; total content of other oxides - 6.65 (including $Al_2O_3 - 3.2$). The morphology, specific surface area and phase composition of the starting materials were determined.

The binary phase diagrams $Ln_2^IO_3 - Ln_2^{II}O_3$ and $CeO_2 - Ln_2O_3$ (where Ln = Tb - Lu, Y) were predicted for the first time. It is assumed that these oxides form continuous areas of solid solutions among themselves. These areas consist of regions with different structures of lanthanide oxides of different lengths depending on the temperature. Taking into account the data of binary systems, isothermal cross sections of the ternary systems $ZrO_2 - Dy_2O_3 - Er_2O_3$, $ZrO_2 - Dy_2O_3 - Yb_2O_3$, $ZrO_2 - Er_2O_3 - Yb_2O_3$, $Dy_2O_3 - Er_2O_3 - Yb_2O_3$ at 1400 °C were experimentally constructed. They are limiting systems in the quasi-quaternary system $ZrO_2 - Dy_2O_3 - Er_2O_3 - Yb_2O_3$. It is assumed that these oxides form continuous rows of solid solutions among themselves. As in binary phase diagrams, these rows consist of regions with different structures of lanthanide oxides of among themselves.

As a result of the refinement of the phase diagrams of the $ZrO_2-Sc_2O_3$ and $Sc_2O_3-Al_2O_3$ systems and the first constructed isothermal section of the phase diagram of the $Al_2O_3-ZrO_2-Sc_2O_3$ system at 1300 °C. It was established that no new phases and noticeable solubility regions based on the components in the ternary system were detected. The structure of the isothermal section is determined by the features of phase equilibria in limiting binary systems. It namely the formation of the S phase with a wide region of homogeneity, the δ superstructure and solid solutions T, T', F and C. The probability of the formation of the ScAlO₃ compound necessitates the creation of multilayer ceramic thermal barrier coatings in order to avoid their destruction during operation at elevated temperatures.

As a result of the first study of the physicochemical properties of complexcomposition powders and materials, in the manufacture of which nanocrystalline M-ZrO₂ powders were used, obtained by two methods: hydrothermal (HZrO₂) and industrial (LZrO₂) (the content of VC in the mixtures was 10, 30, 30 wt %). It was established that during their heat treatment at 800 °C the phase transition M-ZrO₂ \rightarrow T-ZrO₂ is practically completed after an isothermal holding of 10 h. The primary particles size of M-ZrO₂ (20 nm) and T-ZrO₂ (10 nm) does not varied significantly after holding for 12 and 14 h. HZrO₂– BK powders contain soft spherical agglomerates of primary particles. In LZrO₂–BK powders, a multi-level structure was formed: primary particles have laminar structures. The evolution of structural components and the porous structure determines the peculiarities of the powders specific surface area variation during heat treatment.

It was established that the complex-composition materials $HZrO_2$ – VK and $LZrO_2$ – VK at 1400 °C meet the requirements of phase stability and absence of sintering imposed on the ceramic layer of TBC. It was determined that the phase formation processes in $HZrO_2$ – VK and $LZrO_2$ – VK materials are influenced by the VK content, the holding time in isothermal conditions at 1400 °C, and the method of manufacturing the initial ZrO_2 powders. The materials reach an equilibrium state after 16 h of exposure and contain two phases: F-ZrO₂ and M-ZrO₂. The isothermal exposure period has practically no effect on the relative density of the HZrO₂–10 VK and $LZrO_2$ –VK materials and the size of the crystallites of individual phases.

The heat capacity of the 90M-ZrO₂–10 VK, 85M-ZrO₂–15 VK, 75M-ZrO₂–25 VK, 70M-ZrO₂–30 VK ceramics decreases with increasing of VK content and exposure period. The thermal conductivities of the ceramics, depending on the VK content, are 0.65-1.6 W m⁻¹ K⁻¹, which is 50% less than the standard coating.

For the first time, a two-layer thermal barrier coating of metal/composite ceramics was deposited on the blades of the first stap of the ZMKB "Progress" turbine with EB-PVD in one technological cycle. Smooth-rough dense glossy coatings with a thickness of 75 to 95 microns were obtained. It was established that the thermocyclic resistance of the ZrO_2 –VK coating is 16% higher than that of the standard coating of the ZrO_2 –Y₂O₃ system.

Keywords: ZrO₂, REE oxides, phase diagrams, phase equilibria, phase stability, thermal barrier coatings.