НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

МАКУДЕРА АЛІНА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 541.1+541.182 +546.651/659

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

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

А.О. Макудера

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Лакиза Сергій Миколайович, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Макудера А. О. ZrO₂, стабілізований рядом оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи, як основа для створення новітніх термобар'єрних покриттів – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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.

В дисертаційній роботі вирішена актуальна задача комплексної стабілізації ZrO₂ нерозділеною сумішшю оксидів рідкісноземельних елементів складу (мас.%): Y₂O₃ – 13,3; Tb₄O₇ – 1.22; Dy₂O₃–33.2; Ho₂O₃–8.9; Er₂O₃–21.8; Tm₂O₃–1.86; Yb₂O₃–12.5; Lu₂O₃–0.57; сумарний вміст інших оксидів – 6.65 (у тому числі Al₂O₃ – 3,2) (BK) для розробка нових матеріалів керамічного шару термобар'єрних покриттів з меншою теплопровідністю і вищою термічною стійкістю, ніж у стандартного покриття системи ZrO₂–Y₂O₃, призначених для збільшення строку експлуатації, підвищення коефіцієнту корисної дії газотурбінних двигунів і зменшення забруднення довкілля.

Вперше побудовано орієнтовні діаграми стану систем $Y_2O_3 - Ln_2O_3$ та гіпотетичні діаграми стану систем $Ce_2O_3-Ln_2O_3$, де Ln - лантаноїди ітрієвої підгрупи Tb–Lu, Y, у широкому інтервалі температур аж до плавлення. Спрогнозовано 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, та 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 Ln_2O_3 в системах $Ce_2O_3-Ln_2O_3$ пояснюється утворенням X-фазою безперервних твердих розчинів з фазою F-CeO₂, яка має флюоритоподібну кубічну структуру.

Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем ZrO₂-Dy₂O₃-Er₂O₃, ZrO₂-Dy₂O₃-Yb₂O₃, ZrO₂-Er₂O₃-Yb₂O₃, Dy₂O₃-Er₂O₃-Yb₂O₃ при 1400 °С. Визначено, що в системі Dy_2O_3 – Er_2O_3 – Yb_2O_3 утворюється безперервний ряд твердих розчинів на основі низькотемпературної кубічної модифікації С. Системи з ZrO₂ об'єднує утворення широких областей твердих розчинів на основі низькотемпературної кубічної фази оксидів РЗЕ. При взаємодії ZrO₂ з Er_2O_3 та Yb₂O₃ утворюється сполука (дельта фаза). Цирконати-надструктури в системі ZrO₂– Dy_2O_3 при 1400 °С нестабільні і перетворюються у тверді розчини з кубічною структурою F-ZrO₂. Аналіз побудованої діаграми фазових рівноваг у квазічетверній системі ZrO₂– Dy_2O_3 – Er_2O_3 – Yb_2O_3 показав, що об'єм твердих розчинів на основі фази ZrO₂ (F) сягає 10–50 мол.% досліджуваного концентрату оксидів P3E ітрієвої підгрупи.

В результаті уточнення діаграм стану систем ZrO_2 – Sc_2O_3 та Sc_2O_3 – Al_2O_3 і побудовано ізотермічний переріз 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 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.

Вивчення фізико-хімічних властивостей складно-композиційних порошків і матеріалів, з використанням нанокристалічних порошків M-ZrO₂, одержаних двома методами: гідротермальним (HZrO₂) і промисловим (LZrO₂) (вміст BK в сумішах становив 10, 20, 30 мас %), показало, що в процесі їх термічної обробки при 800 °C фазовий перехід M-ZrO₂ → T-ZrO₂ практично завершується після ізотермічної витримки 10 год. Розміри 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 утворюють ламінарні структури. Еволюція структурних складових та поруватої структури порошків обумовлює особливості варіювання їх питомої поверхні в процесі термічної обробки.

Встановлено, що 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. Визначено, що на процеси фазоутворення в матеріалах HZrO₂–BK та LZrO₂–BK впливають вміст BK, термін витримки в ізотермічних умовах при 1400 °C, метод виготовлення вихідних порошків ZrO₂. 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 HZrO₂ – 10 BK і LZrO₂ –BK та розмір кристалітів окремих фаз.

В результаті вперше дослідженої теплопровідності складнокомпозиційних матеріалів (70-90 мас. %) M-ZrO₂ – (30-10 мас.%) BK в інтервалі 313–673 K (40 – 400 °C) встановлено, що їх теплопровідність значно нижча стандартного покриття YSZ. Значення змінюються від 0,65 BT м⁻¹ K⁻¹ до 1,6 Bт м⁻¹ K⁻¹ в залежності від терміну спікання при 1600 °C і вмісту BK. Визначено, що теплопровідність матеріалу 70 M-ZrO₂ – 30 BK на ~50 % нижча, ніж теплопровідність YSZ.

Вперше нанесено двошарові термобар'єрні покриття метал/складнокомпозиційна кераміка за один технологічний цикл на лопатки першої ступені турбіни ЗМКБ «Прогрес» методом EB-PVD. Одержано гладко-шорсткуваті щільні глянсові покриття завтовшки від 75 до 95 мкм. В изначено, що термоциклічна довговічність покриття ZrO₂–BK на 16 % вища, ніж у стандартного покриття системи ZrO₂–Y₂O₃.

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

Ключові слова: Ключові слова: ZrO₂, оксиди РЗЕ, діаграми стану, фазові рівноваги, 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.

The dissertation solves the urgent problem of complex stabilization of ZrO_2 with an unseparated mixture of rare-earth oxides of the following composition (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 $Al_2O_3 - 3.2$) (VC) for the development of new materials for the ceramic layer of thermal barrier coatings with lower thermal conductivity and higher thermal resistance than the standard coating on the $ZrO_2-Y_2O_3$ system, designed to increase the service life, improve the efficiency of gas turbine engines and reduce environmental pollution.

For the first time, approximate phase diagrams of the Y_2O_3 -Ln₂O₃ systems and hypothetical phase diagrams of the CeO₂-Ln₂O₃ systems (Ln=lanthanides of the yttrium subgroup Tb-Lu, Y) were constructed in a wide temperature range up to melting with corrections. Complete solubility of the components below the solidus with the formation of solid solutions with a fluorite-type structure (F) was predicted. The appearance of solid solution regions based on polymorphic modifications of lanthanide oxides H, A, B, and C of different lengths, and cascades of peritectoid transformations, the temperatures of which gradually increase in accordance with the increase in the temperatures of polymorphic transformations of Tb—Lu oxides were also predicted. The absence of solid solution regions based on the high-temperature cubic X-phase Ln₂O₃ in CeO₂-Ln₂O₃ systems is explained by the formation of continuous solid solutions by the X-phase with the F-CeO₂ phase, which has a fluorite-like cubic structure.

For the first time, isothermal cross sections of the 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

constructed. It was determined that in the system $Dy_2O_3 - Er_2O_3 - Yb_2O_3$ a continuous series of solid solutions based on the low-temperature cubic modification C is formed. Systems with ZrO_2 are united by the formation of wide areas of solid solutions based on the low-temperature cubic phase of REE oxides. During interaction ZrO_2 with Er_2O_3 and Yb_2O_3 , a compound (delta phase) is formed. Zirconate superstructures in the system ZrO_2 - Dy_2O_3 at 1400 °C are unstable and transform into solid solutions with the cubic structure F- ZrO_2 . Analysis of the constructed phase equilibrium diagram in the quasi-quaternary system ZrO_2 - Dy_2O_3 - Er_2O_3 - Yb_2O_3 showed that the volume of solid solutions based on the ZrO_2 (F) phase reaches 10–50 mol.% of the studied concentrate of REE oxides of the yttrium subgroup.

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 the isothermal cross-section of the phase diagram of the $Al_2O_3-ZrO_2-Sc_2O_3$ system at 1300 °C was constructed. No new phases and notable solubility regions based on the components of the ternary system were detected. The structure of the isothermal cross-section is determined by the formation of the S phase with a wide region of homogeneity, the δ superstructure and solid solutions T, T^I, 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.

The study of the physicochemical properties of complex-composition powders and materials using nanocrystalline M-ZrO₂ powders obtained by two methods: hydrothermal (HZrO₂) and industrial (LZrO₂) (the content of VC in the mixtures was 10, 20, 30 wt %), showed 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 the M-ZrO₂ (20 nm) and T-ZrO₂ (10 nm) does not varied significantly after holding for 12 and 14 h. HZrO₂ –VC powders contain soft spherical agglomerates consisting of primary particles. A multilevel structure was formed in LZrO₂ – VK powders: primary particles form laminar structures. The evolution of structural components and porous structure of powders determines the peculiarities of the specific surface area variation during heat treatment. It was established that at 1400 °C the complex-composition materials $HZrO_2$ – VK and $LZrO_2$ –VK meet the requirements of phase stability and absence of sintering, which are imposed on the ceramic layer of TBC. It was found that the phase formation processes in $HZrO_2$ –VK and $LZrO_2$ –VK ceramics are influenced by the VK content, the holding time under isothermal conditions at 1400 °C, and the starting ZrO_2 powders production. Ceramics reach an equilibrium state after holding for 16 h and contain two phases: F-ZrO₂ and M-ZrO₂. The isothermal holding time practically does not affect the relative density of the ceramics $HZrO_2 - 10$ VK and $LZrO_2$ –VK and the crystallites size of the individual phases.

The thermal conductivity of complex composite materials (70-90 wt. %) M-ZrO₂ – (30-10 wt. %) BK in the range of 313–673 K was determined for the first time. It was found that their thermal conductivity is significantly lower than that of the standard YSZ coating. The values vary from 0.65 W m⁻¹ K to 1.6 W m⁻¹ K⁻¹ depending on both the sintering time at 1600 °C and the BK content. The thermal conductivity of the 70 M-ZrO₂ – 30 BK material was determined to be approximately 50% lower than that of YSZ.

For the first time, two-layer thermal barrier coatings metal/composite ceramics were deposited in one technological cycle to the blades of the first step of the ZMKB "Progress" turbine with EB-PVD. Smooth-rough dense glossy coatings with a thickness of 75 to 95 microns were obtained. It was determined 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.

The completed investigations showed the prospects for using of the rare-earth oxides concentrate of natural origin for the microstructural designing of the ceramic layer based on ZrO_2 of thermal barrier coatings.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

- 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: підготовка статті до друку). Q3
- 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: підготовка статті до друку). Q3
- 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. P. 441–450. (Особистий внесок здобувача: підготовка статті до друку). Q3
- 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: 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: підготовка статті до друку). Q3
- 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*: підготовка статті до друку). **Q3**

- 7. Макудера А.О., С.М. Лакиза, А.Р. Копань, В.Б. Шмибельський Теплопровідність складно-композиційних матеріалів на основі ZrO₂ для створення новітніх теплозахисних покриттів. Композиційні матеріали. Збірник матеріалів XIV міжнародної науково-практичної WEB–конференції. секція 3. Керамічні та склоподібні 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).
- 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: підготовка статті до друку).
- Макудера А.О. Надструктура Sc₄Zr₃O₁₂ в системі ZrO₂—Sc₂O₃ / Макудера А.О. Збірник наукових праць ПАТ УкрНДІвогнетривів ім. АС Бережного. – 2015. – № 115. – С. 111-114. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів дослідження, термічна обробка зразків, підготовка статті до друку).
- 10. O.V. Dudnik, S.M. Lakiza, I.O. Marek,1 V.P. Red'ko, A.O. Makudera, and O.K. Ruban. Advanced approaches for producing nanocrystalline and fine-grained zro2-based powders(review) II. Wet chemistry methods: hydrothermal, solvothermal, and supercritical water synthesis. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2025. Vol. 63(9-10).P.532–548. (Особистий внесок здобувача: аналіз літератури, підготовка статті).

- 11. Makudera Alina, Lakiza S.M., Dudnik O.V. Composite ceramics for ZrO₂based thermal barrier coatings. Тези 7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021. October 5-7, 2021 Kyiv, Ukraine. P. 23. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 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-2021. October 2-6, 2023 Kyiv, Ukraine. P. 74. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, (заочна форма).
- 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 III-Міжнародної науково-технічної конференції «Перспективи розвитку машинобудування та транспорту –2023». 1-3 червня 2023р, Вінниця, Україна, С. 271. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).

- 15. Макудера А. О., Шмибельский В. Б. «фазові рівноваги в двокомпонентних системах LnI₂O₃—LnII₂O₃». Тези доповідей XXI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», 20-22 травня 2020, Київ, с. 212. Особистий внесок здобувача: обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 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), яка відбудеться 23– 25 березня 2021 року. С. 106. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- V.B. 18.E.V. Dudnik, S.N. Lakiza, I.N. Grechaniuk, 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 "MATERIALS SCIENCE OF conference REFRACTORY Samsonov СОМРАUNDS". 25-28.05.2021 в м. Київ. С. 79. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 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. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).

- 20. Макудера А.О., С.М. Лакиза, О.В. Дуднік «Термобар'єрне покриття на основі складно-композиційних керамічних матеріалів». Матеріали VI нетворкінгу «Реальність перспективи Конференції та матеріалознавства»./ 25-27.06. 2021 в Центр з проведення літніх наукових шкіл Інституту проблем та відпочинку матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. С. 25. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 21. Makudera Alina, Lakiza S.M., Dudnik O.V. «Composite ceramics for ZrO₂based thermal barrier coatings». Тези 7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021. October 5-7, 2021 Kyiv, Ukraine. P. 23. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 22. Alina Makudera, Sergij Lakiza, Olena Dudnik. Interaction In Cerium Oxide (+3) And Oxides REE Of Yttrium Subgroup Systems. 8th International Samsonov conference "Materials Science of refractory compounds" (MSRC-2022), 24-27 May 2022, Kyiv, Ukraine, p. 26. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).

- 24.Sergij Lakiza, Alina Makudera, Olena Dudnik. Hypothical CeO₂-Ln₂O₃ phase diagrams. DSEC VII Directionally Solidified Eutectics Conference -VII. 25-27 May 2023. Р. 41. Особистий внесок здобувача: обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 25. Alina Makudera, Sergej Lakiza, Ollena 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. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 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 Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 27.А.О. Макудера, О.В. Дуднік, С.М. Лакиза, В.П. Редько, М.І. Гречанюк. Складно-композиційний матеріал на основі нанокристалічного порошку ZrO₂. III Міжнародна науково-технічна конференція "ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ МАШИНОБУДУВАННЯТА ТРАНСПОРТУ" 1-3 червня 2023 року. Вінниця, Україна. С. 441-443. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 28.Макудера А. А., Глабай М.С, Лакиза С.М. «Закономірності взаємодії в системі Al₂O₃–ZrO₂–Sc₂O₃ в області, багатій на Al₂O₃». ПАТ «Науководослідний інститут вогнетривів ІМ. А.С. Бережного», Харків, 2014. С. 44-45. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків,

приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).

- 29.**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. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 30.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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 31.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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 32. 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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 33. 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. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).

- 34. 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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 35.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 (очна форма).
- 36.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 (заочна форма).
- 37.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 (очна форма).

3MICT

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,	
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	
РОЗДІЛ 1 ТВЕРДІ РОЗЧИНИ ZrO ₂ , ЯК ОСНОВА СТВОРЕННЯ	
ТЕРМОБАР'ЄРНИХ ПОКРИТТІВ	
1.1 Фізико-хімічні властивості керамічного шару ТБП на основі	
ZrO ₂	
1.2 Сучасні фізико-хімічні підходи до розробки матеріалів	
керамічного шару ТБП на основі ZrO2, стабілізованого оксидами	
рідкісноземельних елементів	
1.3 Високоентропійна та складно – композиційна оксидна кераміка	
1.4 Використання концентратів оксидів РЗЕ для створення складно-	
композиційних ТБП	
1.5 Діаграми стану подвійних і потрійних систем, що вміщують	
оксиди РЗЕ ітрієвої підгрупи та ZrO ₂	
1.5.1 Поліморфні модифікації оксидів РЗЕ	
1.5.2 Фазові рівноваги в подвійних системах ZrO ₂ -Ln ₂ O ₃ (Ln =	
лантаноїди ітрієвої підгрупи)	
1.5.3 Взаємодія в системах $Ln_2^IO_3$ – $Ln_2^{II}O_3$ (Ln=Tb–Lu, Y)	
1.5.4 Взаємодія в системах CeO ₂ -Ln ₂ O ₃ (Ln=Tb-Lu, Y)	
1.5.5 Діаграми стану в потрійних системах ZrO ₂ -Ln ^I ₂ O ₃ -Ln ^{II} ₂ O ₃	
(Ln=Tb-Lu, Y)	
1.6 Хімічна сумісність матеріалу керамічного шару покриття з ТВО	
(Al_2O_3)	
1.6.1 Система Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	
1.6.2 Система Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -Er ₂ O ₃	
1.6.3 Системи Al_2O_3 -Zr O_2 -Yb $_2O_3$	
1.7 Висновки до розділу та постановка завдань дослідження	
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	

2.1 Обгрунтування вибору складів матеріалів для дослідження	57
2.2 Методи дослідження властивостей складно - композиційних	20
порошків та матеріалів $ZrO_2 - BK$)8
2.2.1 Електронна мікроскопія	59
2.2.2 Диференційно – термічний аналіз	70
2.2.3. Рентгенівський фазовий аналіз	70
2.2.4 Метод теплової адсорбції – десорбції азоту (БЕТ) 7	12
2.2.5 Метод визначення теплопровідності	73
2.3 Властивості вихідних матеріалів 7	77
2.3.1 Концентрат оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи 7	77
2.3.2. Порошки М- ZrO ₂	35
РОЗДІЛ З ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ ZrO ₂ – ОКСИДИ РЗЕ,	
ПЕРСПЕКТИВНИХ ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВІТНІХ ТБП. ПРОГНОЗ І	38
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ	
3.1 Прогноз характеру фазових рівноваг в системах Ln ^L ₂ O ₃ -Ln ^{II} ₂ O ₃ -	
Ln ^{III} ₂ O ₃	38
3.1.1 Взаємодія в системах Ce ₂ O ₃ -Ln ₂ O ₃ 8	38
3.1.2 Орієнтовні діаграми стану систем Y2O3 – оксиди лантаноїдів	
ітрієвої підгрупи ряду Тb – Lu)]
3.1.3 Прогноз діаграми стану систем $Ln_{2}^{I}O_{3}$ - $Ln_{2}^{II}O_{3}$ (Ln=Tb-Lu).)3
3.2 Експериментальне дослідження взаємодії в системі ZrO ₂ -	
$Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$	<i>)</i> 6
3.2.1 Ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy ₂ O ₃ -Er ₂ O ₃ -	
Уb ₂ O ₃ при 1400 °С	<i>)</i> 6
3.2.2 Ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO ₂ -Dy ₂ O ₃ -	
Уb ₂ O ₃ при 1400 °С)8
3.2.3 Ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO ₂ –Dy ₂ O ₃ –	
Еr ₂ O ₃ при 1400 °С 1	00

3.2.4 Ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO ₂ -Er ₂ O ₃ -
Yb ₂ O ₃ при 1400 °C
3.2.5 Фазові рівноваги в системі ZrO ₂ -Dy ₂ O ₃ -Er ₂ O ₃ -Yb ₂ O ₃ при
1400 °C
3.3 Система Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃
3.3.1 Подвійні обмежуючі системи
3.3.2 Аналіз взаємодії у системі Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃
3.1.3 Ізотермічний перерізи діаграми стану системи Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -
Sc ₂ O ₃ при 1300 °C
РОЗДІЛ 4 ЗАКОНОМІРНОСТІ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНО-КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРОШКІВ І
МАТЕРІАЛІВ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ВМІСТУ ВК ТА РЕЖИМІВ
ТЕРМООБРОБКИ
4.1 Вплив терміну витримки при 800 °С на фізико – хімічні
властивості нанокристалічних порошків HZrO ₂ – BK та LZrO ₂ – BK
4.2. Вплив терміну витримки при 1400 °С на фізико – хімічні
властивості складно-композиційних матеріалів HZrO2 – ВК та LZrO2 –
ВК
РОЗДІЛ 5 ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ СКЛАДНО-
КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ZrO ₂ – ВК
РОЗДІЛ 6 ВИКОРИСТАННЯ КОНЦЕНТРАТУ ОКСИДІВ РІДКІСНО-
ЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ДЛЯ МІКРОСТРУКТУРНОГО
ПРОЕКТУВАННЯ КЕРАМІЧНОГО ШАРУ НА ОСНОВІ ZRO2
ТЕРМОБАР'ЄРНИХ ПОКРИТТІВ
6.1 Дослідження мікроструктури керамічних шарів ТБП
6.2 Особливості хімічного складу керамічних шарів ТБП
6.3 Випробування покриттів на термоциклічну довговічність
ВИСНОВКИ
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ГТД	газотурбінний двигун
ТБП	термобар'єрні покриття
ВК	концентрат оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи
VK	
HZrO ₂	ZrO ₂ , одержаний гідротермальним синтезом
LZrO ₂	ZrO ₂ , примислового виробництва
m-ZrO ₂	моноклінна модифікація ZrO ₂
M–ZrO ₂	моноклінний твердий розчин на основі ZrO ₂
T–ZrO ₂	тетрагональний твердий розчин на основі ZrO2
C–ZrO ₂	кубічний твердий розчин на основі ZrO2
YSZ	ZrO ₂ , стабілізований оксидом ітрію
ДТА	диференційно-термічний аналіз
ТΓ	термічна крива
ДТГ	диференціально термічна крива
SEM	скануюча електронна мікроскопія
БЕТ	метод теплової адсорбції - десорбції азоту
РФА	рентгенофазовий аналіз
PDF	база даних Powder Diffraction File TM, яка підтримується і
	періодично оновлюється Міжнародним центром дифракційних
	даних (ICDD ®)
EB-PVD	Метод нанесення покриттів електронно-променеве
	випаровування-конденсація (атомно – молекулярне осадження
	парів в вакуумі
APS	Плазмове напилення у повітрі

ВСТУП

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 Bт/м·K) 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.

мікроструктурного проєктування складно-композиційного Для керамічного шару ТБП на основі ZrO₂ 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 ZrO₂ 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 ZrO_2 і компоненти концентрату оксидів РЗЕ природнього походження, знання основних фізико-хімічних властивостей (фазового складу, морфології, питомої поверхні та ін.) нанодисперсних порошків та матеріалів на основі комплексно стабілізованого ZrO_2 **актуальне** для створенні новітніх складно-композиційних матеріалів керамічного шару ТБП з температурою експлуатації вище 1200 °C, 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. І. 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 і 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 Al_2O_3 -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 створення нового покоління теплозахисних покриттів на деталях для газотурбінних двигунів" (2017-2021 рр.); 0118U001054 "Дослідження фазовий рівноваг в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах Al₂O₃-TiO- Ln_2O_3 , 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 "Вивчення фазових співвідношень і властивостей утворюваних фаз в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах, що вміщують Al_2O_3 , TiO_2 , Ln_2O_3 (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 pp.); 0124U001072 "Створення фізико-хімічних засад розробки нових багатокомпонентних матеріалів військового призначення підвищеними експлуатаційними 3 характеристиками основі оксилів алюмінію, цирконію, на 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 Tb–Lu підгруп) та Ce₂O₃–Ln₂O₃ (Ln=лантаноїди ітрієвої підгрупи Tb–Lu, Y) і зробити прогноз діаграм стану недосліджених систем.

Побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану систем ZrO₂–Dy₂O₃–Er₂O₃,
 ZrO₂–Dy₂O₃–Yb₂O₃, ZrO₂–Er₂O₃–Yb₂O₃, Dy₂O₃–Er₂O₃–Yb₂O₃ і визначити характер фазових рівноваг в системі ZrO₂–Dy₂O₃–Er₂O₃–Yb₂O₃ 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 P3E 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 P3E, 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), диференційнотермічний аналіз (ДТА), скануюча електронна мікроскопія (SEM), адсорбція/десорбція низькотемпературна (метод БЕТ); азоту 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 Ce₂O₃–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 30–50 мол.% досліджуваного концентрату оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи.

• Вперше встановлено фазові рівноваги у системі ZrO₂–Dy₂O₃–Er₂O₃–Yb₂O₃ при 1400 °C, 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 °С 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 ZrO₂ (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 $Ln_2^1O_3 - Ln_2^{11}O_3$ (Ln^1 , $Ln^{11} -$ лантаноїди ітрієвої Tb–Lu підгрупи), Ce₂O₃-Ln₂O₃ (Ln=лантаноїди ітрієвої підгрупи Tb–Lu, Y), побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану систем ZrO₂-Dy₂O₃-Er₂O₃, ZrO₂-Dy₂O₃-Yb₂O₃, ZrO₂-Er₂O₃-Yb₂O₃, Dy₂O₃-Er₂O₃-Yb₂O₃, ZrO₂-Dy₂O₃-Er₂O₃-Yb₂O₃ 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. (ІПМ НАН України); ХФА разом з к.х.н. Редько В. П. та Корічевим С. Ф. (ІПМ НАН України); визначення питомої поверхні – разом з н.с.. Бабутіною Т. Є. (ІПМ НАН України); електронну мікроскопію – разом з к.ф.-м.н. Скориком М. А. (ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України;), визначення теплопровідності – разом з Горбачуком М. П **Л.Х.Н.** і к.х.н. Копань А. Р. (ІПМ НАН України), характеристики покриттів визначено разом з д.т.н. Гречанюком М. І. (ІПМ 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 міжнародних наукових конференціях: Міжнародна Самсоновська 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); ІV Міжнародної (ХІV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні 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 матеріало-знавства», 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, 82 рисунки, 18 таблиць, 1 додаток.

РОЗДІЛ 1 ТВЕРДІ РОЗЧИНИ ZrO2, ЯК ОСНОВА СТВОРЕННЯ ТЕРМОБАР'ЄРНИХ ПОКРИТТІВ

Термобар'єрні покриття (ТБП) широко використовують в сучасних газотурбінних двигунах для зниження температури металічних поверхонь в секціях турбіни та камерах згоряння, що може збільшити строки їх експлуатації та запобігти деградації основного матеріалу. Сучасні ТБП, які використовують для захисту лопаток газових турбін складаються з внутрішнього жаростійкого шириною 50–125 мкм і зовнішнього керамічного шириною 80–1000 мкм шарів, між якими розташовується термічно вирощений шар, переважно Al₂O₃ (ТВО, шириною 0,5–10 мкм) (рис. 1.1) [1, 2].



Рисунок 1.1 – Принципова схема реактивного двигуна [1]

(A) – (Compressor – компресор; Combustor – камера згоряння; Turbine – турбіна);
(B) – лопатка турбіни; (C) – поперечний переріз системи ТБП з внутрішнім жаростійким шаром (bond coat), нанесеним плазмовим напиленням у вакуумі, і верхнім шаром (top coat), нанесеним методом електронно-променевого випаровування-конденсації [1].

Матеріалом лопаток газових турбін зазвичай служить спрямовано закристалізовані суперсплави на основі нікелю (напр., Inconel 718), які мають високу границю міцності на розрив і стійкість до крипу при високих (~1100 °C) температурах. Традиційним матеріалом для зв'язуючого покриття (3П), яке напилюється на матеріал лопатки першим, є сплав MCrAlY (M=Ni, Co, Fe). Зв'язуюче покриття згладжує різницю коефіцієнтів термічного розширення (КТР) між матеріалом лопатки і ТБП і породжує тонкий шар Al₂O₃ (TBO), який перешкоджає потоку іонів кисню вглиб лопатки і, відповідно, подальшому її окисненню. Основний тепловий удар приймає на себе керамічне верхнє покриття. Тому сучасне ТБП є складною багатофункціональною системою, яка захищає металічні частини двигуна від потоків високотемпературних газів [3].

Однією з найбільш важливих функцій ТБП є зниження температури металевих деталей турбіни, яке обернено пропорційне теплопровідності покриття, отже його теплопровідність повинна бути максимально низькою. Щоб витримати умови експлуатації без плавлення, верхній керамічний шар також повинен мати високу температуру плавлення, високу стійкість до окиснення і коефіцієнт теплового розширення (КТР), близький до КТР металевого покриття. Остання вимога знижує теплові напруги, що виникають через невідповідність КТР між підкладкою з металевим жаростійким шаром і зовнішнім керамічним шаром. Крім цього необхідними умовами є відсутність фазових перетворень ТБП, хімічна інертність, хороша адгезія з металевою підкладкою і низька швидкість спікання пористої мікроструктури ТБП. Поряд 3 високотемпературними властивостями, для використання ТБП велику роль відіграють модуль Юнга, твердість, міцність і в'язкість руйнування [4-6].

Переважно використовують два методи нанесення ТБП: електроннопроменеве випаровування-конденсація (атомно-молекулярне осадження парів в вакуумі (EB-PVD)) і плазмове нанесення у повітрі (APS)) [7].

1.1 Фізико-хімічні властивості керамічного шару ТБП на основі ZrO₂

Важливим чинником визначення термомеханічних властивостей ТБП є фазова стабільність верхнього шару [8]. Згідно з [9], вирішального значення для довговічності ТБП на основі ZrO₂ відіграє збереження в матеріалах t'фази ZrO₂, що має низьку теплопровідність та високу в'язкість руйнування [9]. t/фаза ZrO₂ утворюється нижче температури рівноваги між тетрагональним (T-ZrO₂) і кубічним (F-ZrO₂) твердими розчинами на основі ZrO₂ в результаті бездифузійного перетворення F-ZrO₂→T-ZrO₂ при швидкому охолодженні після плавлення [10], має велику кількість розчиненого Y2O3, що характеризується меншим ступенем тетрагональності, порівняно з рівноважною фазою T-ZrO₂ [11]. Термодинамічні стабільності T-ZrO₂ та t'-фази ZrO₂ сильно відрізняються: фазовий перехід T-ZrO₂ \rightarrow M-ZrO₂ (моноклінний твердий розчин на основі ZrO₂) відбувається під навантаженням, а t'-фаза ZrO₂ стійка до зазначеного фазового перетворення навіть після жорсткого механічного впливу. Тому t'-фазу ZrO₂ називають "неперетворюваною". Кристалографічних відмінностей між T-ZrO2 та t'-фазою ZrO₂ немає: для конкретного складу положення атомів та параметри граток однакові, проте існують морфологічні відмінності між ними. З погляду морфології t'-фаза ZrO₂ характеризується своєрідною мікроструктурою, утвореною двійниками, ялинкоподібною, сочевицеподібною, доменною та твідовою структурою, антифазними межами [12 – 14].

Перетворюваність T-ZrO₂ пов'язана з морфологією та залежить від ступеню тетрагональності (c/a). В процесі охолодження від області стабільності F-ZrO₂ перетворення F-ZrO₂ \rightarrow T-ZrO₂ швидко відбувається шляхом зміщення іонів O²⁻, при цьому утворюються міжфазні границі розділу. При температурі, близькій до температури переходу F-ZrO₂ \rightarrow T-ZrO₂ ступінь тетрагональності невелика, і утворюється локальна структура, що демпфірує – «доменна», у міру подальшого зниження температури ступінь тетрагональності зростає і реалізується більш масштабна акомодаційна структура – «двійникового» типу, сочевицеподібна [15]. В [16] відношення с/а T-ZrO₂ безперервно змінюється при варіюванні температури та складу. Наприклад, безперервно знижується від 1,026 при 1730 °С до 1,000 при 2300 °С. Це означає, що умови, що контролюють можливості зростання t'-фази ZrO_2 та її стабільності змінюються залежно від умов охолодження, а у більш загальному вигляді — від умов термообробки [16] керамічного шару ТБП. При зміні як температури, так і концентрації добавки може здійснюватися безперервний перехід F-ZrO₂—>T-ZrO₂ [17]. Незважаючи на дуже великий розмір зерна (100 — 200 мкм), t'фаза ZrO₂ залишається тетраго-нальною завдяки когерентній природі доменів або двійниковим границям [18].

Крім низької теплопровідності і фазової стабільності, матеріал керамічного шару ТБП повинен мати достатню в'язкість руйнування для того, щоб протистояти руйнуванню через високі напруги, що виникають в покритті під час експлуатації. В умовах впливу високотемпературних газів гаряча ерозія відіграє вирішальну роль для терміну використання покриттів. В таких умовах ТБП підпадають під вплив жорстких теплових стресів, пов'язаних з нагріванням і охолодженням. Тому покриття повинні витримувати великі напруги без руйнування, що вимагає високої стійкості до розтріскування і деформації. Висока в'язкість руйнування покриттів необхідна не лише для стійкості до ударів і ерозії, але і до відлущення [19]. В [20, 21] визначена в'язкість руйнування шару YSZ при 25, 800 і 1000 °C, як 1,25 МПа·м ^{1/2}, 0,91 МПа·м ^{1/2} та 0,75 МПа·м ^{1/2} відповідно.

В'язкість руйнування ТБП визначають механізми зміцнення, що діють. Основний механізм зміцнення матеріалів на основі ZrO₂ за низьких температур – трансформаційне зміцнення [22]. При робочих температурах до 1200 °C в умовах виникнення зовнішніх напруг діють два механізми зміцнення – трансформаційний та феропружний. У [23] показано, що при стисканні t[/]-фази ZrO₂ при різних температурах в інтервалі 200–1000 °C внесок зміни напрямку феропружних доменів у в'язкість руйнування становить близько 3 – 4 МПа·м^{1/2}, що вдвічі більше в'язкості однофазного ZrO₂, яка зазвичай дорівнює 2,4 МПа·м^{1/2}. Вище 1200 °C працює тільки феропружний механізм зміцнення, так як вище цієї температури фазовий перехід T-ZrO₂→M-ZrO₂ термодинамічно неможливий [24]. Для T-ZrO₂ додаток напруги, що розтягує, на певну величину вздовж однієї з *а*-осей буде змінювати її в *с*-вісь, а вісь *с* стане віссю *а*. Цей процес супроводжується поворотом напрямку [001] на 90°. Додаток стискаючої напруги вздовж осі *с* перетворює її на вісь *a*, а одна з осей *a* перетворюється на вісь *c* [25]. Переорієнтація (перемикання) феропружних доменів в результаті напруг, що виникають, визначає в'язкість руйнування ТБП в умовах експлуатації [26]. Цей механізм відрізняється від трансформаційного зміцнення тим, що зміна кристалічної структури не відбувається, але разом з тим, переорієнтація доменів у полі напруги вершини тріщини служить ефективним каналом дисипації енергії, що зумовлює високу в'язкість кераміки навіть при повній відсутності фазового переходу T-ZrO₂ \rightarrow M-ZrO₂ [27, 28]. Оскільки фазовий перехід F-ZrO₂ \rightarrow T-ZrO₂ у матеріалах на основі ZrO₂ зазвичай відбувається при температурах вище 1500 °C [29], феропружний механізм зміцнення дає підстави для використання ТБП, що містять t'-фазу ZrO₂ при підвищених температурах.

1.2 Сучасні фізико-хімічні підходи до розробки матеріалів керамічного шару ТБП на основі ZrO₂, стабілізованого оксидами рідкісноземельних елементів

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 Bт/м·K) та відносно високим КТР (11 · 10⁻⁶/K), відсутністю взаємодії з Al₂O₃, довговічністю при термоциклюванні, високою в'язкістю руйнування та фазовою стабільністю до 1200 °C [4–6].

Підвищення температури експлуатації (до 1500 °С), ефективності та продуктивності газотурбінних двигунів неможливе без розробки нового покоління керамічних матеріалів для ТБП. Широко вивчений і використовуваний матеріал верхнього шару ТБП – YSZ наближається до температурної межі свого застосування (< 1200° С) через спікання та фазові

перетворення t'-фаза $ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2 + F-ZrO_2$ з подальшим утворенням M-ZrO₂ при підвищених температурах. Нові матеріали керамічного шару ТБП, окрім низької теплопровідності та фазової стабільності (збереження t'-фази ZrO₂), повинні мати в'язкість руйнування, достатню для протистояння руйнуванню через високі напруження, що виникають у покритті під час експлуатації, термохімічну стабільність, підвищену стійкість до ерозії, термоциклічну довговічність. Розробки нових матеріалів ТБП на основі твердих розчинів ZrO₂ в даний час пов'язані з модифікацією їх складу завдяки частковому або повному заміщенню Y₂O₃ оксидами рідкісноземельних елементів. Комплексний підхід до вибору складу керамічного шару на основі твердого розчину ZrO₂, технології його нанесення, удосконалення архітектури покриття необхідний для створення економічно ефективних ТБП зі збалансованими властивостями [5].

Вважають, що ефективним методом покращення характеристик ТБП є використання при його при створенні нанокристалічних порошків. У порівнянні з традиційними ТБП, наноструктурні ТБП мають підвищену термоциклічну стійкість, що пов'язано з присутністю мікропор та зменшеним розміром зерен покриття [30]. Певну увагу привертають наноструктурним покриттям [31–34] для створення яких перспективно використовувати нанокристалічні та тонко-дисперсні (fine-grain) складно-композиційні порошки на основі ZrO₂.

Розробку нових матеріалів керамічного шару ТБП на основі ZrO₂, стабілізованого оксидами рідкісноземельних елементів (РЗЕ), проводять за кількома напрямками: комплексне легування ZrO₂ оксидами ітрію та РЗЕ [35 – 40], [43 – 46], [50–52], легування ZrO₂ виключно оксидами РЗЕ [62–67], створення високоентропійної або складно – композиційної оксидної кераміки [71–93].

Перспективним напрямом досліджень щодо створення нових матеріалів керамічного шару ТБП вважають спільну стабілізацію ZrO₂ оксидом ітрію та оксидами церію (Ce-YSZ) [35–40], титану (Ti-YSZ) [41–43] лантану (La-YSZ) [43–46], скандію (Sc-YSZ) [47–49], [40], гадолінію (Gd–YSZ) [50–51], неодиму, ітербію, ербію, танталу [51, 52]. Теплопровідність покриттів на основі YSZ, легованих оксидами РЗЕ (1,9.- 2,4 Вт / мК в залежності від складу) нижче, ніж

стандартного YSZ покриття (2,1 Вт / мК). Ці покриття термодинамічно сумісні з ТВО з оксиду алюмінію [53], в основному характеризуються фазовою стабільністю аж до 1500 °C, але демонструють термоциклічну довговічність нижче, ніж у стандартного YSZ [54].

Перспективною для створення ТБП вважають систему Sc₂O₃–Y₂O₃–ZrO₂. Матеріали вказаної системи характеризуються покращеною фазовою стабільністю, стійкістю до спікання та зниженою теплопровідністю порівняно з сучасним 8YSZ [47], [55–57].

В матеріалі складу 8 мол.%Sc₂O₃–0,6 мол.%Y₂O₃–ZrO₂ (ScYSZ) нетрансформуєма t'-фаза ZrO₂ зберіглась навіть після термічної обробки при 1500°С протягом 300 годин, тоді як кількість M-ZrO₂ в 8YSZ досягла 49,4 мол.%, що відповідає майже повному перетворенню T-ZrO₂. Результати теплофізичних досліджень показали, що в діапазоні вимірювань від кімнатної температури до 700°С теплопровідність пористих зразків для ScYSZ (1,21–1,04 Вт/мК) була нижчою, ніж для 8YSZ (2,22–2,1 Вт/мК). Теплопровідність щільних зразків для ScYSZ становила 1,38–1,14 Вт/мК, тоді як для 8YSZ – 2,34–2,21 Вт/мК. Автори [47] пояснюють це сумісною стабілізацією ZrO₂ оксидами скандію та ітрію, що внесло більше вакансій та дефектів заміщення.

В [55] досліджено термостійкість наноструктурних ТБП складу 4,6 мол.% $Sc_2O_3-0,4$ мол.% $Y_2O_3-ZrO_2$ (SYSZ) та 7YSZ отриманих методом APS на нікелеві підкладки з використанням NiCrAlY як зв'язуючого шару. Встановлено, що при 1000°C термостійкість 7YSZ вища, ніж SYSZ завдяки меншій температурній невідповідності між керамічним та металевим шарами за високої температури. Покриття SYSZ продемонструвло покращену фазову стабільність при 1400 °C порівняно з покриттям 7YSZ, що пояснюють більшою кількістю T-ZrO₂ в наноструктурованому покритті SYSZ. Руйнування обох наноструктурних ТБП зумовлено відколом верхнього шару. Основним фактором руйнування автори [55] вважають термічне напруження, спричинене різницею в КТР між керамічним верхнім шаром та нижніми металевими компонентами.

В [56] досліджено гарячу корозію наноструктурних покриттів складу 3,6 мол.% Sc₂O₃–0,4 мол.% Y₂O₃–ZrO₂ (ScYSZ) та 4YSZ, отриманих методом APS, в розплавленій солі з вмістом 45 мас.% Na₂SO₄ + 55 мас.% V₂O₅ при температурі 910°C протягом різного часу. Встановлено, що деградація зразка ScYSZ відбувалась всередині зв'язуючого шару після 300 годин випробувань на гарячу корозію через утворення руйнівних сполук, таких як CrAl₂O₄ та NiAl₂O₄. Для 4YSZ TBC деградація відбувалася у верхньому шарі покриття через створення напружень, що виникають внаслідок реакції між корозійною сіллю та Y₂O₃ (утворення стрижнеподібних YVO₄) та фазового перетворення T-ZrO₂ \rightarrow M-ZrO₂. На основі цих результатів зроблено висновок, що покриття ScYSZ має більшу стійкість до гарячої корозії, ніж покриття YSZ.

Дослідження фазової стабільності наноструктурних покриттів складу ZrO_2 – xSc_2O_3 –20 мол.% CeO₂ (x = 3,6, 4,78, 5,63, 6,31 та 8 мол.%) показали, що тетрагональність зменшувалась зі збільшенням вмісту Sc_2O_3 . Оптимізований склад становив 4,78SCSZ через відсутність утворення M-ZrO₂ та F- ZrO₂ після 25-годинної термічної обробки при 1400 °C. КТР складу 4,78SCSZ також був вищим, ніж у традиційного 7YSZ. Ця зменшена різниця КТР між зв'язуючим та керамічним шарами забезпечила менші напруження термічної невідповідності. В результаті лише 10% покриття відкололось за 122 цикли при термоциклюванні. Мікроструктурні дослідження показали плівку ТВО Al₂O₃ товщиною близько 3 мкм. Комбінований вплив зростання ТВО та існування невідповідності КТР призвело до розривних напружень, що впливають на ріст тріщин поблизу та паралельно межі розділу покриття, і зрештою до великомасштабного відколу всередині верхнього шару [57].

Підвищення температури експлуатації керамічного шару ТБП до 1600 °C закладено у цілеспрямованому створенні негомогенності мікроструктури покриття — «багатокомпонентного дефектного кластеру». Підхід багатокомпонентної кластеризації дефектів — створення термодинамічно стабільних, нерухомих кластерів дефектів та/або нанорозмірних фаз у ТБП, реалізований при багатокомпонентному легуванні YSZ оксидами РЗЕ ((система
$ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3(Gd_2O_3, Sm_2O_3)-Yb_2O_3(Sc_2O_3))$. Легуючі оксиди РЗЕ обрано з урахуванням їх іонних радіусів, енергії пружної деформації граток (ефект іонного розміру), поляризації, а також електронейтральності оксидів [58–60]. В результаті одночасного використання високостабільних парних легуючих оксидів РЗЕ з радіусами іонів РЗЕ, що чітко розрізняються, в твердих розчинах оксидів виникають спотворення граток, полегшується локальна іонна сегрегація і, таким чином, кластеризація дефектів. Оксидні дефектні кластери відповідного розміру можуть ефективно послаблювати та розсіювати ґраткові фононні хвилі, а також випромінюючі фотонні хвилі на широкому спектрі частот. Тому, при створенні термодинамічно стабільної високо дефектної структури кристалічної решітки з дефектними кластерами контрольованих розмірів, можна очікувати зниження загальної теплопровідності і радіаційної теплопровідності ТБП [61].

Теплопровідність EB-PVD оксидних кластерних покриттів становить 0,85 Вт/мК після 20-годинних високотемпературних випробувань порівняно 1,85-1,90 Вт/мК для покриття YSZ. В EB-PVD кластерних покриттях область з низькою теплопровідністю також зосереджена близько 10 мол. % загальної концентрації Y₂O₃ + оксиди P3E [61].

Ефективність оксидів РЗЕ при зниженні теплопровідності ZrO_2 великою мірою залежить від валентності катіонів. Оксиди тривалентних РЗЕ є найбільш перспективними легуючими речовинами для зменшення теплопровідності, оскільки вони призводять до утворення вакансій кисню, які генеруються для компенсації заряду, що бракує, що виникає при заміщенні Zr^{4+} катіонами з нижчою валентністю. Кисневі вакансії сильно розсіюють фонони і, отже, зменшенні теплопровідність [62]. T-ZrO₂ чи F-ZrO₂ утворюються при зменшенні координаційного числа іонів Zr^{4+} від 8 до ~7,5. Іон Zr^{4+} у повністю стабілізованому та високотемпературному F-ZrO₂ має координаційне число 7 через сильний ковалентний характер зв'язку Zr—O та малий іонний радіус [59].

У разі чотиривалентних оксидів під час заміщення Zr⁴⁺ вакансій не утворюється. Зниження теплопровідності пов'язане лише з дефектами заміщення (substitutional defects) на катіонних ділянках, які вважають менш ефективними, ніж кисневі вакансії зменшення теплопровідності [62].

Оксиди ніобію і танталу цікаві тим, що їх катіонні радіуси в стані окислення +5 приблизно рівні, тоді як маса одного з катіонів вдвічі більша за інший (табл. 1.1). Вимірювання іонної провідності вказує на те, що іони ніобію і танталу знаходяться як дефекти заміщення в решітці цирконію, анігілюючи кисневі вакансії, що утворюються при легуванні ітрієм, пропорційно їх концентрації. Таким чином, хімія дефектів, що створюється двома легуючими речовинами, також ідентична. Отже, очікується, що обидва іони розсіюватимуть фонони через різницю іонного радіусу та міжатомного зв'язку; однак іон танталу через його подвійну різницю мас повинен бути набагато ефективнішим розсіювачем, ніж іон ніобію або іон церію [63].

У системах ZrO₂-Gd₂O₃ та ZrO₂-Dy₂O₃ після EB-PVD утворюються покриття, що містять цирконат гадолінію (GdZ) та ZrO₂, стабілізований Dy₂O₃ (DySZ), відповідно. Одношарові покриття DySZ та GdZ характеризуються більш тривалим терміном служби, ніж стандартний матеріал 7YSZ. Крім того встановлено, що в покриттях DySZ відсутня взаємодія з шаром ТВО [65]. В [66] досліджено матеріали на основі ZrO₂, легованого 3-10 мол. % Yb₂O₃ (YbSZ). Після спікання при 1600 °С t'-фази ZrO₂ ідентифіковані у складах з 3-6 мол. % Yb₂O₃. В інтервалі 300 – 1280 °С теплопровідність 7YSZ зменшується від 3,0 Вт/мК до 2,38 Вт/мК, а теплопровідність YbSZ (3-10 мол.% Yb₂O₃-ZrO₂) залишається значно нижчою, ніж у 7YSZ [66]. Після старіння щільного матеріалу складу ZrO₂ - 8 мол.% YbO_{1.5} 192 год при 1150 і 1250 °С спостерігали фазовий перехід t/фаза $ZrO_2 \rightarrow F-ZrO_2 + T-ZrO_2$. Трансформаційне зміцнення активувалося через 192 години при 1250 °С у міру проходження зазначеного фазового зміцнення. За відсутності трансформаційного зміцнення домінуючим було феропружне зміцнення [66]. ТБП системи ZrO₂-Yb₂O₃ показало чудові теплозахисні властивості при температурах до 1100 °С. Однак при більш високих температурах характеризується відносно низькою стійкістю до корозійного

впливу продуктів згоряння палива та високотемпературного окиснення в умовах підвищених температур [67].

Іон	Атомна маса	Іонний радіус	
		(нм)	
Zr ⁴⁺	91,2	0,0840	
Hf^{4+}	178,58	0,0830	
Ti ⁴⁺	47.90	0.0650	
Ce ⁴⁺	140.12	0.0970	
Y ³⁺	88,91	0,1019	
La ³⁺	38,91	0,1160	
Nd ³⁺	144.24	0.1109	
Sm^{3+}	150.4	0.1079	
Eu ³⁺	151.96	0.1066	
Gd^{3+}	157,25	0,1053	
Dy ³⁺	162.50	0.1027	
Er ³⁺	167.26	0.1004	
Yb ³⁺	173,04	0,0985	
Ta ⁵⁺	180.948	0.0740	
Nb ⁵⁺	92.906	0.0740	
Sc ³⁺	44.956	0.0870	

Таблиця 1.1 – Атомна маса та іонний радіус за Шенноном [64]

Спільну стабілізацію оксидами тривалентних рідкісноземельних елементів розглядають як один з ефективних способів створення матеріалів ТБП на основі твердих розчинів ZrO₂ з високою фазовою стабільністю та низькою теплопровідністю. При високому вмісті стабілізаторів вводиться більше вакансій кисню, ніж YSZ, що знижує теплопровідність матеріалів [68–69]. При використанні методу EB-PVD для матеріалів системи ZrO₂–YbO_{1.5}–TaO_{2.5} (YbTaZr) отримали покриття у вигляді метастабільного тетрагонального пересиченого однофазного твердого розчину, який розкладається в процесі старіння при 1250 °C в гомогенну дисперсію когерентних нанорозмірних тетрагональних виділень в тетрагональній матриці Zr(Yb, Ta)O₂ Матеріал

характеризується високою фазовою стабільністю, що відкриває перспективи використання для створення нових типів ТБП [70].

Таким чином, сумісна стабілізація ZrO_2 оксидами ітрію та оксидами РЗЕ або повна заміна Y_2O_3 в стандартному покритті на основі твердого розчину ZrO_2 оксидами РЗЕ відкриває широкі можливості для досягнення необхідного комплексу властивостей ТБП.

1.3 Високоентропійна та складно – композиційна оксидна кераміка

Відомо, що збільшення напруги і дефектності кристалічної структури призводить до появи більш низькочастотних оптичних фононів, які, в свою чергу, збільшують перетин розсіювання фононів і, отже, зменшують теплопровідність кераміки. Тому сучасні роботи з пошуку матеріалів керамічного шару ТБП наступного покоління в основному сфокусовані на трьох - чотирьох - компонентних і більш складних оксидних системах [71].

Високоентропійна оксидна кераміка, яка розвивається по аналогії з високоентропійними металічними сплавами, привернула до себе увагу з 2015 року. На сьогоднішній день майже всі роботи зосереджено на чотирьох- і п'ятикомпонентних еквімолярних композиціях [72, 73]. Ведуться роботи по створенню високоентропійної оксидної кераміки у вигляді твердих розчинів, що містять три або більше основних компоненів в рівному або майже рівному молярному співвідношенні та характеризується більш низькою теплопровідністю, більш високою твердістю і підвищеною стійкістю в процесі експлуатації, ніж традиційні матеріали [30, 72]. Для високоентропійних матеріалів характерне зниження швидкості дифузії через викривлення кристалічної ґратки, що приводить до повільної швидкості росту зерна в умовах використання матеріалів з високою ентропією при високих температурах [74, 75].

Досліджено високоентропійні багатокомпонентні цирконати (La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})₂Zr₂O₇ [74–76], розроблено високоентропійні матеріали покриттів композитів з матрицею Al₂O₃– (Yb_{0.25}Y_{0.25}Lu_{0.25}Er_{0.25})₂SiO₅ [77],

 $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})AlO_3$ [78], $(Y_{0.25}Yb_{0.25}Er_{0.25}Lu_{0.25})_2(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_2O_7$ [79]. Для поліпшення стійкості до корозії в умовах застосування двигунів розроблено багатокомпонентний матеріал складу $(Er_{0.25}Tm_{0.25}Yb_{0.25}Lu_{0.25})_2Si_2O_7$ [80]. Показано, що змінюючи склад та мікроструктуру високоентропійних матеріалів $Sm_{0.2}Eu_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Lu_{0.2})_2Zr_2O_7$, $(Sm_{1/3}Eu_{1/3}Dy_{1/3})_2Zr_2O_7$, можна досягти теплопровідності, яка наближається до мінімальної, що необхідно для розробки нових матеріалів TБП [81].

На відміну від металевих високоентропійних матеріалів, високоентропійна кераміка має зазвичай високоентропійне змішування лише в одній (або кількох) катіонних підгратках [81].

На прикладі дев'яти складних оксидів зі структурою типу флюориту із загальною формулою (Hf_{1/3}Zr_{1/3}Ce_{1/3})_{1-x} (Y_{1/2}X_{1/2})_xO_{2- δ} (X = Yb, Ca i Gd; x = 0,4; 0,148 і 0,058) в [82] термін «високоентропійна кераміка» розширено до «композиційно складної кераміки» або «багатоосновної катіонної кераміки» на основі середньоентропійних і/або нееквімолярних композицій. Показано, що в порівнянні з YSZ ці матеріали демонструють підвищену стабільність кубічної фази і знижену теплопровідність, зберігаючи при цьому високий модуль Юнга (~ 210 ГПа) і нанотвердість (~18 ГПа). Більше того, теплопровідність в нееквімолярних композиціях незначно або практично не залежить від температури (проявляє «аморфний» характер). У порівнянні з їх еквімолярними аналогами з високою ентропією, нееквімолярних композиції із середньою ентропією демонструють ще більш низьку теплопровідність (k) при збереженні високого модуля Юнга (E), тим самим досягаючи більш високих значень E/k. Таким чином показано, що більш низька теплопровідність і більш високі відношення міцності до провідності досягаються в нееквімолярних складах із середньою ентропією. Ці результати розкривають новий напрямок для створення керамічного ТБП за допомогою вивчення нееквімолярних або шару середньоентропійних композицій.

Розширення досліджень по створенню керамічного шару ТБП з високоентропійних до середньоентропійних композицій дозволить використати

їх переваги: досягнення більш низької теплопровідності, ніж у високоентропійних аналогів, високу фазову стабільність, зниження температури фазових переходів, поліпшені механічні властивості [82–83].

1.4 Використання концентратів оксидів РЗЕ для створення складнокомпозиційних ТБП

Видобуток окремих лантаноїдів вимагає дуже складних та реагентномістких послідовних процесів через їхню схожу електронну конфігурацію та фізико-хімічні властивості. Збагачення та розділення РЗЕ поєднує флотацію, гравітаційне або магнітне розділення для отримання концентратів, які далі вилуговуються неорганічними кислотами або лужними водними розчинами. Подальші стадії розділення шляхом послідовної екстракції розчинником з подальшим осадженням за допомогою (NH₄)HCO₃ або щавлевої кислоти (C₂H₂O₄) призводять до осадів, які нагріваються з утворенням окремих РЗЕ Складність процесу розділення відображається у високій ціні окремих лантаноїдів. Потенціал використання змішаних оксидів РЗЕ, отриманих безпосередньо з концентратів природного легуючої домішки розробці монациту складу, ЯК при покриттів високотемпературних оксидних та спечених матеріалів для твердооксидних паливних елементів з контрольованою іонною провідністю вперше показано в [84]. Монацит із загальною формулою (Ce, La, Nd, Th, Y, Dy, Sm)(PO₄) ϵ одним з найцінніших природних ресурсів P3E [84].

В [84] порошок ZrO₂, легований сумішшю оксидів P3E, отримано гідротермальним синтезом у лужному середовищі при 150–250°С протягом 2 годин. Осад фільтрували, промивали дистильованою водою для видалення залишків іонів хлору та етанолом для зменшення агломерації, та сушили протягом кількох годин на повітрі при 110°С. Хімічний склад порошку ZrO₂, легованого сумішшю оксидів P3E(мас. %): Zr=52.19, Y=0.46, La=3.49, Gd=0.278, Nd=2.33, Sm=0.409, Yb=0.0032 (REOs-doped ZrO₂). Розрахований склад твердого розчину ZrO₂ – 8 мол. % суміші оксидів P3E відповідає складу стандартного складу YSZ.

В результаті утворились порошки багатогранної призматичної форми розміром до 5 мкм, з рівномірним розподілом частинок за розміром [84].

В [84] осаджено покриття різної архітектури методом EV-PVD у високому вакуумі (10⁻⁷...10⁻⁸ МПа). На нержавіючій сталі, нікелевих суперсплавах NIMONIC 80 та графіті отримано різні покриття: REOs-doped ZrO₂; NiCrYAl/REOs-doped ZrO₂; NiCrYAl/REOs-doped ZrO₂/ ZrB₂ ta NiCrYAl/REOsdoped ZrO₂/ZrO₂/La₂Zr₂O₇. Покриття, осаджене на суперсплаві NIMONIC 80, складається з безперервного та рівномірного за товщиною шару ZrO₂, легованого сумішшю оксидів РЗЕ, з типовою стовпчастою структурою, товщиною близько ~ 5 мкм та зовнішнього захисного надвисокотемпературного шару ZrB₂ товщиною близько ~ 1 мкм з гладкою морфологією поверхні, утвореною щільно упакованими нанометричними кристалами. При використанні в якості підкладок щільних графітових пластин, отримано зовнішні шари з менш рівномірною товщиною, більшими розмірами кристалів та тріщинами і отворами. Вимірювання температуропровідності та іонної провідності спечених матеріалів на основі ZrO₂, легованого сумішшю оксидів РЗЕ, показали, що енергія активації іонної провідності знижується, що має високий потенційний вплив на майбутні можливі застосування в SOFC з помірною робочою температурою. Автори [84] роблять висновок, що оскільки при використанні суміші оксидів РЗЕ як легуючої домішки ZrO₂ збільшується теплопровідність матеріалів, то для застосування в ТБП необхідні дослідження по удосконаленню архітектури покриттів та їх адгезії з метою покращення функціональних властивостей.

Дослідження по використанню змішаних оксидів РЗЕ, що зустрічаються в природі в монацитових концентратів, для отримання стабілізованого ZrO_2 з метою їх потенційного використання в ТБП, продовжено в [85]. В цьому випадку використано спеціально виготовлені суміші оксидів РЗЕ (REO), склад яких відповідає складу природнього концентрату. Вихідні порошки одержано гідротермальним методом у лужному середовищі (pH 9) при макс. 250 °C та тиску макс. 4,05 МПа. Отримано порошки стабілізованого ZrO₂ п'яти складів. У зразку ZrO₂-RE1 8 мас.% Y₂O₃, який зазвичай використовується в шарах ТБП складу

YSZ, було замінено на 8% синтетичної суміші REO зі співвідношенням, що відповідає природному складу у вибраних концентратах монациту, багатих на La. Інші зразки - це ZrO₂, легований 8 мас.% оксиду кожного окремого елемента (La, Sm, Nd та Gd). Визначено, що в порошках ZrO₂, легованого 8 мас.% La₂O₃, Sm₂O₃ або Nd₂O₃ утворився виключно F – ZrO₂, в порошку ZrO₂, легованого 8 мас.% Gd₂O₃, ідентифіковано суміш F – ZrO₂ (основна фаза) та M-ZrO₂. В порошку ZrO₂-RE1 (склад якого відповідає багатим на La монацитовим концентратам) утворився T- ZrO₂. Порошки складаються з багатогранних гомогенних по складу агломерати розміром до десятків мікронів [85].

Покращення теплових властивостей новітніх покриттів при значно меншій товщині ніж YSZ показано [85]. При термоциклюванні багатошарового покриття NiCrAlY/YSZ/La₂Zr₂O₇/Gd₂Zr₂O₇ із загалною товщиною близько 11,5 мкм витримало щонайменше 150 циклів у діапазоні 1200-1300 °C. Аналогічні результати одержано для покриття YSZ завтовшки 100 мкм. Автори [85] показалиперспективність застосування покриттів в аерокосмічній промисловості.

Для мікроструктурного проєктування керамічного ТБП шару 3 високоентропійних або складно-композиційних матеріалів на основі ZrO₂ представляють інтерес концентрати оксидів РЗЕ природного походження, які утворюються в процесі переробки апатитових руд [86]. Суміш оксидів РЗЕ є видом концентратів лантаноїдів, що найчастіше зустрічається. Одночасне застосування набору оксидів РЗЕ, катіони яких мають різний розмір і валентність, призводить до утворення твердого розчину з високим ступенем дефектності структури. Створення високодефектної структури в процесі легування ZrO₂ концентратом оксидів РЗЕ може привести до отримання композитів з низькою теплопровідністю, що необхідно для керамічного шару ТБП. Крім цього, використання концентратів оксидів РЗЕ для стабілізації ZrO₂ може істотно здешевити технологічний процес виготовлення керамічних мішеней для ТБП.

При проведені досліджень для нанесення ТБП було заплановано застосувати метод електронно-променевого випаровування-конденсація (атомно-молекулярного осадження парів в вакуумі (EB-PVD)), який базується на фізико-

хімічних принципах випаровування-конденсації, надає практично необмежені можливості, управління структурою і властивостями покриттів, відрізняється прецизійністю і здійснюється за допомогою відносно складної і коштовної апаратури [87, 88]. Парова фаза не має обмежень у взаємній розчинності компонентів. Одночасне випаровування декількох металів, сплавів, тугоплавких сполук, змішування їх парових потоків і подальша конденсація дозволяють отримати різні поєднання металевих і неметалевих матеріалів, що практично неможливо досягти іншими методами [89].

Сутність процесу електронно-променевого впливу полягає в тому, що кінетична енергія сформованого у вакуумі електронного пучка (імпульсного або безперервного) перетворюється на теплову в зоні обробки. Оскільки діапазони потужності та концентрації енергії в промені великі, можливі всі види термічної дії на матеріали: нагрівання до заданих температур, плавлення та випаровування з дуже високими швидкостями. Характерні переваги даного методу – можливість концентрації енергії від 10^3 до $5 \cdot 10^8$ Bt / см², тобто у всьому діапазоні термічного впливу, ведення процесу у вакуумі, що забезпечує чистоту оброблюваного матеріалу та повну автоматизацію процесу [90].

Високошвидкісний метод EB-PVD, як новий прогресивний технологічний процес, широко застосовують для осадження захисних покриттів на лопатки газових турбін. Вказаний метод пропонує широкі можливості для управління зміною структури і складу покриттів по товщині, створюючи функціональні градієнтні, багатошарові (ламінарні) покриття і ін. Мікроструктура і склад покриття можуть бути легко змінені шляхом управління параметрами процесу і складом матеріалу мішені, яка використовується при випаровуванні. Метод дозволяє формувати різні покриття при відносно низьких температурах нагріву поверхні, яку захищають [89], [91–93].

На рис. 1.2 показано тиск пари більшості оксидів РЗЕ [94]. Видно, що тиски парів оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи досить близький до тиску ZrO₂, тоді як у оксидів РЗЕ церієвої підгрупи тиски пари значно більші ніж ZrO₂. Тому особливий

інтерес при застосуванні методу EB-PVD становить використання саме концентрату оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи.



Рисунок 1.2 – Залежність тиску парів оксидів від зворотної температури [94]

Науковою основою створення складно-композиційних матеріалів керамічного шару ТБП на основі ZrO_2 і концентрату оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи є подвійні та потрійні діаграми стану систем, утворених вказаними оксидами. Взаємодія оксиду ітрію з оксидами лантаноїдів викликає окремий інтерес, оскільки Y_2O_3 є одним з найпоширеніших стабілізаторів ZrO_2 .

1.5 Діаграми стану подвійних і потрійних систем, що вміщують оксиди
РЗЕ ітрієвої підгрупи та ZrO₂

1.5.1 Поліморфні модифікації оксидів РЗЕ

Характерною особливістю оксидів лантаноїдів є наявність п'яти поліморфних модифікацій: низькотемпературної кубічної С, моноклінної В,

низькотемпературної гексагональної А, високотемпературних гексагональної Н і кубічної Х.

Питання поліморфізму оксидів лантаноїдів привертало увагу дослідників [96, 97]. Найбільший вклад у розвиток цього питання внесли Лопато Л. М. зі співавторами [98]. З використанням похідного термічного аналізу (ПТА) і концентрованого сонячного випромінювання [99, 100] їм вдалося розділити ефекти поліморфних перетворень оксидів лантаноїдів, що відбувались у вузькому інтервалі температур в діапазоні 2000—2500 °C. Такого розділення не вдавалось досягти традиційним методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) з застосуванням радіаційного нагріву у печах опору і комбінованих термопар [101], [102]. Автори роботи [102] встановили закономірність реалізації поліморфних перетворень у всьому ряду оксидів лантаноїдів (рис. 1.3).



Рисунок 1.3 – Залежність температурних інтервалів стабільності поліморфних модифікацій оксидів лантаноїдів від атомного номера [98].

Використовуючи цю закономірність, нами уточнено температури поліморфних перетворень оксидів лантаноїдів всього ряду (табл. 1.2).

Оксид	Тип поліморфного перетворення							
	C≒A	C≒B	С≒Н	B≒A	В≒Н	А≒Н	Н≒Х	1 пл.
Y ₂ O ₃	_	2350	—	2350	—	2350	—	2440
La ₂ O ₃	_	_	—	_	_	2040	2110	2300
Ce ₂ O ₃	_	_	_	—	_	2060	2140	2305
Pr ₂ O ₃	_	_	—	_	_	2075	2165	2310
Nd ₂ O ₃	_	_	—	_	_	2100	2190	2315
Pm ₂ O ₃	_	_	_	1740	_	2115	2225	2320
Sm ₂ O ₃	_	_	_	1930	_	2130	2270	2340
Eu ₂ O ₃	_	_	—	2080	_	2150	2320	2350
Gd ₂ O ₃	_	_	—	2160	_	2190	2350	2365
Tb ₂ O ₃	_	1850	—	2165	_	2185	2325	2350
Dy ₂ O ₃	_	1940	_	2170	_	2180	2340	2345
Ho ₂ O ₃	_	2180	—	2190	-	2210	2340	2350
Er ₂ O ₃	_	2250	—	2270	_	2280	2350	2360
Tm ₂ O ₃	_	2310	—	2320	-	2335	2360	2370
Yb ₂ O ₃	_	2350	—	2355	_	2360	2365	2380
Lu ₂ O ₃	_	2355	_	2360	_	2365	2380	2390
Sc ₂ O ₃	_	_	_	_	_	_	_	2403

Таблиця 1.2 – Температури поліморфних перетворень оксидів РЗЕ, °С [97]

Фазові рівновіги в подвійних, потрійних і складніших системах з участю оксидів лантаноїдів вивчена недостатньо. Найбільше інформації надруковано про взаємодію у подвійних системах. Ряд систем ZrO_2 – Ln_2O_3 (Ln = лантаноїди) можна розділити на три групи: перша – ZrO_2 –оксид лантаноїда церієвої підгрупи; друга – ZrO_2 –оксид лантаноїда ітрієвої підгрупи; третя – система ZrO_2 –CeO₂. Особливе місце займає система ZrO_2 –CeO₂, що повязано з властивістю церію проявляти валентність +4, що впливає на характер взаємодії у системах з ZrO_2 . Однак підкреслимо, що вище 1500 °C CeO₂ змінює валентність на +3, втрачає кисень і надалі існує у формі Ce₂O₃.

1.5.2 Фазові рівноваги в подвійних системах ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln = лантаноїди ітрієвої підгрупи)

Взаємодія в системах ZrO₂–оксид лантаноїда ітрієвої підгрупи (Tb–Lu) вивчена і побудовано діаграми стану всіх систем. На рис. 1.4 наведено діаграми стану, побудовані експериментально.

Слід відмітити, що системи з участю оксидів Dy, Er, Yb та Y досліджували експериментально [103], [104–114], а також розраховували з використанням термодинамічних даних [115]. Системи з участю оксидів Tb, Ho, Tm та Lu – лише розраховували з використанням термодинамічних даних [115]. Тому аналіз взаємодії у всіх системах ZrO_2 –Ln₂O₃ (Ln=Tb–Lu,Y) проведено з використанням результатів, за допомогою термодинамічних розрахунків (рис. 1.5) [115]. Необхідно підкреслити, що на оптимізованих діаграмах стану не враховані поліморфні перетворення Ln₂O₃ кінця ряду лантаноїдів.

Особливістю цих систем є утворення областей твердих розчинів різної ширини на основі вихідних сполук, а також цирконатів-надструктур складу $Ln_4Zr_3O_{12}$ (т. зв. δ-фаз, Ln_2Z_3) із ромбоедричною структурою. Відомо, що у церієвій підгрупі утворюються цирконати зі структурою типу пірохлору $(Ln_2Zr_2O_7)$, а у ітрієвій підгрупі – цирконати з ромбоедричною структурою $(Ln_4Zr_3O_{12} (\delta-\phi asu))$. Якщо перші мають області гомогенності, до другі – фази лінійні. Експериментально встановити утворення тієї чи іншої надструктури в системах з оксидами Tb та Dy досі не вдалося. Розрахунки авторів [115] показали існування обох надструктур у системах з вищезгаданими оксидами (рис. 1.5, а, б), що потребує експериментальної перевірки. Всі цирконати (рис. 1.4) утворюються у твердому стані. Температура утворення $Ln_2Zr_2O_7$ з порядковим номером P3E зменшується, а $Ln_4Zr_3O_{12}$ збільшується (рис. 1.6) (крім системи з La_2O_3).



Рисунок 1.4 – Діаграми стану систем ZrO₂–Ln₂O₃, побудовані експериментально: a – ZrO₂–Tb₂O₃ [103]; б – ZrO₂–Dy₂O₃ [103]; в – ZrO₂–Ho₂O₃ [103]; г – ZrO₂–Er₂O₃ [104]; д – ZrO₂–Yb₂O₃ [104]; е – ZrO₂–Y₂O₃ [104]



Рисунок 1.5 – Діаграми стану систем ZrO₂–Ln₂O₃, розраховані з використанням термодинамічних даних: а – ZrO₂–Tb₂O₃ [115]; б – ZrO₂–Dy₂O₃ [115]; в – ZrO₂–Ho₂O₃ [115]; г – ZrO₂–Er₂O₃ [115]; д – ZrO₂–Tm₂O₃ [115]; е – ZrO₂–Yb₂O₃ [115]; є – ZrO₂–Lu₂O₃ [115]; ж – ZrO₂–Y₂O₃ [116]



Рисунок 1.6 – Температурні межі існування надструктур в системах ZrO₂–Ln₂O₃ (Ln=лантаноїди) [115]

1.5.3 Взаємодія в системах $Ln_{2}^{I}O_{3}-Ln_{2}^{II}O_{3}$ (Ln=Tb-Lu, Y)

3 діаграм стану семи подвійних систем Y_2O_3 — Ln_2O_3 (Ln = Tb—Lu) експериментально побудовано три: Y_2O_3 — Er_2O_3 [117], Y_2O_3 — Dy_2O_3 [118] та Y_2O_3 — Tb_2O_3 [118] (рис. 1.7). Видно, що у цих системах спостерігається повна взаємна розчинність компонентів у рідкому стані в М та С поліморфних модифікаціях (рис. 1.7). В системах з Dy та Tb розчинність Y_2O_3 в В-модифікації, а в А- та Х- модифікаціях (система з Tb) обмежена. Відмінності у діаграми стану вносять поліморфні перетворення Er_2O_3 та Dy_2O_3 , які відбуваються за різних температур (табл. 1.2). Слід відмітити, що автори публікацій не змогли розрізнити фазові перетворення Dy_2O_3 X \leftrightarrow L (2345 °C) та X \leftrightarrow H (2340 °C), H \leftrightarrow A (2180 °C) та A \leftrightarrow B (2170 °C).

Температури фазових нонваріантних рівноваг у твердому стані оцінювалися приблизно, їх значення лежать між температурами відповідних поліморфних перетворень компонентів.



Рисунок 1.7 – Діаграми стану систем Y₂O₃—Ln₂O₃, де Ln = Er (a) [117], Тb (б) [118], Dy (в) [119]

Особливістю взаємодії в цих системах є повна розчинність у рідкому і твердому станах, урізноманітнена поліморфними перетвореннями твердих розчинів на основі низькотемпературної кубічної С, моноклінної В, низькотемпературної гексагональної А, високотемпературних гексагональної Н і кубічної X модифікацій оксидів РЗЕ. Потрійних фаз в системах не виявлено [117–119].

1.5.4 Взаємодія в системах CeO₂-Ln₂O₃ (Ln=Tb-Lu, Y)

В друкованих джерелах знайдено дані про взаємодію в системах CeO₂– Ln₂O₃ (Ln=Dy, Lu, Y) (рис.1.8, а–е) [120–125].

Відмітимо, що експериментально взаємодія в цій системі вивчалась до 1500 °С, оскільки при вищих температурах CeO₂ втрачає кисень і переходить у Ce₂O₃, при цьому характер взаємодії змінюється. На рис. 1.8, г наведено діаграму стану системи CeO₂–Y₂O₃, отриману методом термодинамічних розрахунків, які не мають експериментального підтвердження.

Виходячи з наявних даних можна зробити висновок, що в системах CeO₂– Ln₂O₃ (Ln=Tb–Lu, Y) вище 1000 °C фазові рівноваги полягають в утворенні областей твердих розчинів F і C різної протяжності на основі компонентів, розділених відповідними двофазними областями.



О – двофазна область; О – однофазна область

Рисунок 1.8 – Діаграми стану систем: а – CeO₂–Dy₂O₃ [120], б – CeO₂ – Lu₂O₃ [121], в – CeO₂- Y₂O₃ [122], г – xCeO_{1-x}Y_xO_{(2-x/2)-δ} [123], д – CeO₂- Y₂O₃ [124], е – YO_{1,5}- CeO₂ [125]

1.5.5 Діаграми стану в потрійних системах ZrO_2 - $Ln^{I_2}O_3$ - $Ln^{II_2}O_3$ (Ln=Tb-Lu, Y)

Дані про діаграми стану систем ZrO_2 - $Ln^{I_2}O_3$ - $Ln^{II_2}O_3$ (Ln=Tb-Lu, Y) обмежені. На рис. 1.9 наведено діаграми плавкості систем ZrO₂-Y₂O₃-Tb₂O₃ та ZrO₂-Y₂O₃-Er₂O₃ [126]. На рис. 1.10 – ізотермічні перерізи діаграми стану системи ZrO₂-Y₂O₃-Yb₂O₃ при 1200 °С [127] та 1400 °С[114]. Особливістю взаємодії в цих системах є повна розчинність у рідкому стані, утворення областей гомогенності фаз на основі ZrO₂ та оксидів РЗЕ різних модифікацій. Як видно з рис. 1.9,6 поверхня солідусу системи ZrO₂-Y₂O₃-Er₂O₃ характеризується існуванням двох неперервних рядів твердих розчинів С та Н і протяжною областю гомогенності фази F. На відміну, на поверхні солідусу системи ZrO₂-Y₂O₃-Tb₂O₃ (рис. 1.9,а) неперервний ряд твердих розчинів Н не реалізується, адже Tb₂O₃ кристалізується в X модифікації, хоча область Н залишається протяжонною. Внаслідок цього утворюється двофазна область Х+Н. Це призводить до існування трифазної області X+H+C, яка утворюється внаслідок інваріантного чотирифазного перетворення евтектичного перебігу типу L≒X+H+C. В системі з Er₂O₃ інваріантні рівноваги відсутні.

Обидві проекції, однак, погано узгоджуються з діаграмами стану подвійних систем (рис. 1.5), адже впорядковані фази С утворюються в твердому стані. Всі потрійні не узгоджуються з потрійними (рис. 1.5), адже впорядковані фази С утворюються в твердому стані.

Крім цього, в системах цього типу утворюються лінійні області твердих розчинів цирконатів-надструктур Zr₃Ln₄O₁₂ різної протяжності з орторомбічною структурою. Нових фаз в системах не виявлено.



Рисунок 1.9 – Діаграми фазових рівноваг (плавкості) систем ZrO₂–Y₂O₃–Tb₂O₃ (а) та ZrO₂–Y₂O₃–Er₂O₃ (б) [126]



Рисунок 1.10 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи ZrO₂–Y₂O₃–Yb₂O₃ при 1200 (а) [127] та 1400 °С (б) [114]

1.6 Хімічна сумісність матеріалу керамічного шару покриття з ТВО (Al₂O₃)

1.6.1 Система Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃

Присутність в ТБП шару ТВО (Al₂O₃) обумовлює необхідність аналізу взаємодії компонентів керамічного шару покриття з Al₂O₃ в умовах експлуатації. Знання діаграм стану системи Al₂O₃–ZrO₂–Ln₂O₃ є важливим для успішного створення ефективного ТБП лопаток сучасних двигунів.

Діаграма стану вказаної системи характеризується відсутністю потрійних сполук, а також значних областей твердих розчинів на основі компонентів та подвійних сполук. Вузькі (до 3 %) області гомогенності потрійних твердих розчинів на основі Т та F твердих розчинів виявлено при високих температурах методом термодинамічних розрахунків.

Аналіз будови ізотермічних перерізів діаграми стану системи Al₂O₃–ZrO₂– Y₂O₃ при 1250 та 1650 °C (рис. 1.11) показує, що вони подібні та характеризуються співіснуванням фаз обмежуючих систем ZrO_2 –Y₂O₃ і Al₂O₃– Y₂O₃. Системи відрізняються шириною двофазних і трифазних областей, що пов'язано із різною шириною областей гомогенності твердих розчинів T, F та C у подвійній обмежуючій системі ZrO_2 –Y₂O₃. Відмінності полягають в тому, що до температур, які не перевищують температуру існування надструктури Z₃Y₂ (1320 °C), фази YA та Y₂A перебувають в рівновазі з фазою Z₃Y₂, а при більш високих температурах ці фази знаходяться в рівновазі з твердими розчинами F різного складу. В результаті дві трифазні області YA+F+Z₃Y₂ та YA+Zr₃Y₂+Y₂A, розділені вузькою двофазною областю YA+Z₃Y₂, при 1320 °C замінюються на трифазну YA+F+Y₂A та двофазну Y₂A+F область.

Встановлено, що діаграма стану системи триангулюється трьома умовно квазібінарними перерізами Y₃A₅–F₁, YA–F₂ та Y₂A–F₃. Характер фазових рівноваг в системі визначається термодинамічно найстійкішою фазою ZrO₂, яка перебуває в рівновазі з усіма іншими фазами системи, крім фази С. Найвища

температура плавлення в системі відповідає плавленню зразка складу 80% ZrO₂– 20% Y₂O₃ в подвійній обмежуючій системі ZrO₂–Y₂O₃ і складає 2750 °C, а найнижча – 1715 °C, що відповідає плавленню евтектики AL+F+Y₃A₅. Кристалізація в системі завершується чотирифазними нонваріантними евтектичними процесами. Виявлено чотири потрійні (AL+F+Y₃A₅, Y₃A₅+F+YA, YA+F+Y₂A, Y₂A+F+C) та три подвійні (Y₃A₅+F, YA+F, Y₂A+F) евтектики і встановлено їх координати (рис. 1.12). Наявність чотирьох потрійних та трьох подвійних евтектик (рис. 1.12), в яких поступово росте вміст Y₂O₃, і, відповідно, змінюються фазові складові, дозволяє розробляти композиційні матеріали з регульованим набором фаз [132].



● – двофазні, О – трифазні зразки 🔳 – трифазний зразок

Рисунок 1.11 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃ при 1250 °C (а) та 1650°C (б) [132]



○ – склади вивчених сплавів.

Рисунок 1.12 – Проекція поверхні ліквідусу діаграми стану системи Al₂O₃–ZrO₂– Y₂O₃ на площину концентраційного трикутника [132]

1.6.2 Система Al_2O_3 – ZrO_2 – Er_2O_3

В [133] побудувано ізотермічні перерізи діаграми стану системи Al_2O_3 – ZrO₂–Er₂O₃ при 1250 °C (рис. 1.13). На ізотермічному перерізі діаграми стану системи Al_2O_3 –ZrO₂–Er₂O₃ при 1250 °C і 1650 °C (рис. 1.13,а), які за своєю будовою подібні до системи Al_2O_3 –ZrO₂–Y₂O₃. Різниця полягає в протяжності однофазної області F і відповідно, положенні вершин F трифазних областей.

Найвища температура плавлення в системі відповідає плавленню складу 78% ZrO₂–22% Er₂O₃ в подвійній обмежуючій системі ZrO₂–Er₂O₃ і складає 2750 °C, а найнижча – 1720 °C, що відповідає плавленню евтектики AL+F+Er₃A₅(рис. 1.14). Кристалізація в системі завершується чотирифазними нонваріантними евтектичними процесами.



Рисунок 1.13 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Al₂O₃–ZrO₂–Er₂O₃ при 1250 °C (а) та 1650 °C (б) [132]



Рисунок 1.14 – Проекція поверхні ліквідусу діаграми стану системи Al₂O₃–ZrO₂– Еr₂O₃ на трикутник концентрацій: о – склади експериментальних точок [132]

Виявлено чотири потрійні (AL+F+Er₃A₅, Er₃A₅+F+ErA, ErA+F+Er₂A, Er₂A+F+C) та три подвійні (Er₃A₅+F, ErA+F, Er₂A+F) евтектики (рис. 1.14).

1.6.3 Системи Al₂O₃–ZrO₂–Yb₂O₃ [134]

Діаграма стану системи Al_2O_3 – ZrO_2 – Yb_2O_3 за характером подібні до двох попередніх, проте за будовою є значно простішою. Це відображається в меншій кількості двофазних та трифазних областей при 1250 °C. При 1250 °C існують 4 трифазні області (рис. 1.14,а), а при 1650 °C – три (рис. 1.14,б). Нових фаз і помітних областей розчинності на основі компонентів та подвійних сполук в потрійній системі не виявлено. Будова ізотермічного перерізу визначається особливостями фазових рівноваг в обмежуючих подвійних системах, а саме утворенням сполуки Yb₃A₅, надструктури Yb₂Z₃, твердих розчинів T, F та C.

На ізотермічному перерізі діаграми стану системи Al_2O_3 – ZrO_2 – Yb_2O_3 при 1650 °C (рис. 1.14,6) знайдено десять областей, з яких п'ять двофазні: AL+T(0–2), T(2)+F (4,5), AL+F(4,5–13), Yb₃A₅+F(13–41), Yb₃A₅+C(83,5–100), три трифазні: T(2)+AL+F(4,5), AL+F(13)+Yb₃A₅, Yb₃A₅+F(41)+C, а також дві вузькі однофазні області T- і F-твердих розчинів біля вершини ZrO₂. В дужках наведено % вмісту Yb₂O₃ у твердих розчинах T, F на основі ZrO₂ та C на основі Yb₂O₃. Нових фаз, а також помітних областей розчинності на основі компонентів та подвійних сполук в потрійній системі, як і на ізотермічному перерізі при 1250 °C, не виявлено.

Діаграма стану системи Al_2O_3 – ZrO_2 – Yb_2O_3 характеризується відсутністю потрійних сполук, а також значних областей твердих розчинів на основі компонентів та подвійних сполук. Вузькі (до 3%) області потрійних твердих розчинів на основі Т- та F-твердих розчинів з'являються при високих температурах із-за наявності розчинності в подвійній обмежуючій системі Al_2O_3 – ZrO_2 . Діаграма стану системи триангулюється умовно квазібінарним перерізом Yb_3A_5 –F та частково квазібінарними перерізами AL+F та Yb_2A-F . Взаємодія в системі визначається термодинамічно найстійкішою сполукою – ZrO_2 , яка перебуває в рівновазі з усіма іншими фазами системи, крім фази H. Найвища температура плавлення в системі відповідає плавленню складу 75% ZrO_2 –25% Yb_2O_3 в подвійній обмежуючій системі ZrO_2 – Yb_2O_3 і складає 2820 °C, а найнижча – 1765 °C, що відповідає плавленню евтектики $AL+F+Yb_3A_5$ (рис. 1.15).



Рисунок 1.14 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи Al₂O₃–ZrO₂–Yb₂O₃ при 1250 °C(а) та 1650°C(б) [132]



Рисунок 1.15 – Проекція поверхні ліквідусу діаграми стану системи Al₂O₃– ZrO₂–Yb₂O₃ на трикутник концентрацій: 0 – склади експериментальних точок

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. Для систем ZrO₂–Al₂O₃– Ln₂O₃ існує дві основні особливості:

• відсутність квазіпотрійних сполук;

 характер діаграм стану визначається наявністю двофазних рівноваг між фазами систем ZrO₂ – Ln₂O₃ та Al₂O₃ – Ln₂O₃.

Характерною рисою систем є вузькі двофазні області. На підставі цього зроблено висновок, що комплексні добавки можна розглядати як один компонент у квазіподвійній системі ZrO₂ – комплексна добавка, а при низькому вмісті Ln₂O₃ в потрійних системах ZrO₂-Al₂O₃-Ln₂O₃ взаємодія з Al₂O₃ відсутня.

1.7 Висновки до розділу та постановка завдань дослідження

Аналіз літературних джерел показав, що для функціонування при вищих робочих температурах, ніж в даний час, сучасні ТБП повинні мати нижчу теплопровідність, ніж YSZ, високу термохімічну стабільність, підвищену стійкість до ерозії та термоциклічну довговічність. Крім цього необхідними умовами є відсутність фазових перетворень в ТБП, хімічна інертність, хороша адгезія з металевою підкладкою і низька швидкість спікання пористої мікроструктури ТБП. Жоден матеріал ТБП, відомий досі, не задовольняє всім цим критеріям [19].

Комплекс вимог до керамічного шару обумовив те, що пошук матеріалів наступного покоління в основному сфокусовано на трьох-, чотирьох-компонентних і більш складних оксидних системах. Дослідження пов'язані з модифікацією складу твердих розчинів на основі ZrO₂ завдяки частковому або повному заміщенню Y₂O₃ оксидами рідкісноземельних елементів, створенням високоентропійної або складно – композиційної оксидної кераміки [7].

Перспективною для створення ТБП вважають систему Sc₂O₃–Y₂O₃–ZrO₂, матеріали якої характеризуються покращеною фазовою стабільністю, стійкістю до спікання та зниженою теплопровідністю порівняно з сучасним 8YSZ.

При створенні високоентропійної оксидної кераміки майже всі роботи зосереджено на чотирьох- і п'ятикомпонентних еквімолярних композиціях, що характеризується нижчою теплопровідністю, вищою твердістю і підвищеною стійкістю в процесі експлуатації, ніж YSZ. Зниження швидкості дифузії через викривлення кристалічної ґратки, що характерне для високоентропійних матеріалів, призводить до повільної швидкості росту зерна в умовах використання матеріалів з високою ентропією при високих температурах.

Новий напрямок для створення керамічного шару ТБП відкриває складно або композиційна «багатоосновна катіонна» кераміка на основі середньоентропійних нееквімолярних композицій. Теплопровідність R нееквімолярних композиціях незначно або практично не залежить від температури (проявляє «аморфний» характер). Розширення досліджень по створенню керамічного шару ТБП до нееквімолярних композицій дозволяє використати їх переваги: досягнення ще більш низької теплопровідності, ніж у високоентропійних аналогів, високої фазової стабільності, зниження температури фазових переходів, поліпшення механічних властивостей.

Визначено, що термоциклічна стійкість наноструктурних ТБП вище, ніж у YSZ [30]. Для створення наноструктурних покриттів перспективно використовувати нанокристалічні та тонко-дисперсні складно-композиційні порошки на основі ZrO₂[31–34].

Аналіз літературних даних показав перспективність використання суміші оксидів РЗЕ природного походження при створенні новітніх матеріалів ТБП методом електронно-променевого випаровування-конденсація (атомномолекулярного осадження парів в вакуумі (EB-PVD)). Використання спеціально виготовленої суміші оксидів РЗЕ, склад якої відповідає складу природного монациту, при створенні багатошарових покриттів методом EB-PVD дозволило покращити теплові властивості ТБП при значно меншій товщині, ніж YSZ [85]. Метод EB-PVD базується на фізико-хімічних принципах випаровуванняконденсації, а склад покриття визначають тиски парів і характеристики випаровування компонентів. Тиски парів оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи наближені до тиску пари ZrO₂ [90], що виключає розшарування керамічного шару покриття по хімічному складу. Це вказує на перспективність застосування при створенні складно-композиційних матеріалів для нанесення покриттів методом EB-PVD нерозділеної природньої суміші оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи.

Знання взаємодії між компонентами складно-композиційних матеріалів на основі ZrO_2 і суміші оксидів РЗЕ природного походження є необхідною умовою створення новітніх ТБП. Аналіз літературних джерел показав, що взаємодія в подвійних, потрійних і більше компонентних системах за участю оксидів лантаноїдів вивчена недостатньо. В системах ZrO_2 –оксид лантаноїда ітрієвої підгрупи (Tb–Lu) утворюються області твердих розчинів різної ширини на основі вихідних сполук, а також цирконатів-надструктур складу Ln₄Zr₃O₁₂ (т. зв. δ-фаз, Ln₂Z₃) із ромбоедричною структурою [111]. Тільки у системах з Y₂O₃, який не має вищенаведених поліморфних модифікацій, фазові перетворення завершуються безпосередньо під солідусом. Потрійних фаз в системах не виявлено [112–114].

Особливістю взаємодії у потрійних системах $ZrO_2-Ln^{I_2}O_3-Ln^{II_2}O_3$ (Ln=Tb-Lu, Y) є повна розчинність у рідкому і твердому станах, утворення областей розчинності на основі фаз ZrO_2 та оксидів РЗЕ різних модифікацій. Крім цього, в системах цього типу утворюються лінійні області твердих розчинів цирконатівнадструктур $Zr_3Ln_4O_{12}$ різної протяжності з орторомбічною структурою. Нових фаз в системах не виявлено.

Присутність в ТБП шару ТВО (Al₂O₃) обумовила необхідність аналізу літературних джерел по взаємодії компонентів керамічного шару покриття з Al₂O₃ в умовах експлуатації. Аналіз ізотермічного перерізу діаграми стану системи Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃ при 1250 °C (рис. 1.10, а), підтвердив відсутність взаємодії фази YSZ з прошарком Al₂O₃ (TBO), що утворюється в процесі експлуатації ТБП. У системах Al₂O₃–ZrO₂–Ln₂O₃ (Ln= Er, Yb) (рис. 1.11, рис. 1.12) утворюються

цирконати РЗЕ, які взаємодіють з Al₂O₃ при підвищених температурах. Це вже передбачає спеціальні підходи до створення архітектури ТБП.

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 Tb-Lu підгруп) та Ce₂O₃-Ln₂O₃ (Ln=лантаноїди ітрієвої підгрупи Tb-Lu, Y) і зробити прогноз діаграм стану недосліджених систем.

• 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.

РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Обґрунтування вибору складів матеріалів для дослідження

Розробки сучасних матеріалів ТБП на основі твердих розчинів ZrO₂ в даний час пов'язані з використанням оксидів рідкісноземельних елементів. Повна або часткова заміна Y₂O₃ оксидами скандію та лантаноїдів, використання підходів створення складно-композиційних матеріалів сприяє розробці керамічних шарів ТБП, які характеризуються підвищеною фазовою стабільністю та необхідним комплексом фізико - механічних властивостей для експлуатації при температурах вище 1200 °C [7].

Аналіз літературних джерел показав перспективність системи $Sc_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$ для створення ТБП, оскільки матеріали вказаної системи, порівняно з сучасним 8YSZ, характеризуються покращеною фазовою стабільністю, стійкістю до спікання та зниженою теплопровідністю [47], [55–57]. Крім того, Sc_2O_3 використовують при реалізації підходів теорії «дефектного кластера» [58–62]. Але при використанні Sc_2O_3 можливе відколювання ТБП після утворення шару ТВО Al_2O_3 в процесі експлуатації [57]. Тому необхідним компонентом для мікроструктурного проєктування новітніх матеріалів ТБП за участю $Sc_2O_3 \in$ знання діаграми стану системи Al_2O_3 –ZrO₂–Sc₂O₃.

Вихідними речовинами для приготування зразків хімічним методом слугували Al(NO₃)₃·9H₂O, Sc₂O₃ (99,9 (ТУ 95.148-77) та ZrO(NO₃)₂·2H₂O марки Ч (Донецький завод хімреактивів; для приготування зразків із оксидів слугували порошки Al₂O₃ марки ЧДА (ТУ 6-09-426–75), Sc₂O₃ (99,9 (ТУ 95.148-77), ZrO₂ марки Ч (ТУ 6-09-2486–77) Донецького заводу хімреактивів.

Для підвищення економічної ефективності розробки новітніх матеріалів ТБП становлять інтерес концентрат оксидів РЗЕ природнього походження, які утворюються в процесі переробки апатитових руд [135]. Одночасне застосування набору оксидів РЗЕ, катіони яких мають різний розмір і валентність, призводить до

утворення твердого розчину з високим ступенем дефектності структури. Створення високодефектної структури в процесі легування ZrO₂ концентратом РЗЕ може привести до отримання композитів з низькою теплопровідністю, що необхідно для керамічного шару ТБП. Крім цього, використання концентратів оксидів РЗЕ для стабілізації ZrO₂ може істотно здешевити технологічний процес виготовлення керамічних мішеней для ТБП.

Як обговорено в Розілі 1, одним з сучасних методів нанесення верхнього керамічного шару ТБП є метод EB-PVD, який заплановано використати в дослідженні при нанесенні покриттів. Цей метод дозволяє отримувати покриття з найбільшим часом експлуатації [19]. При нанесенні ТБП методом EB-PVD важливими факторами є особливості плавлення та випаровування мішеней, тиски пари складових компонентів, швидкість і ефективність осадження, потужність устаткування та додавання кисню. При випаровуванні механічна суміш компонентів мішені утворює газову фазу, тиск парів і характеристики випаровування компонентів якої визначають склад покриття. В Розділі 1 на рис. 1.2 показано, що тиск пари більшості рідкоземельних оксидів ітрієвої підгрупи досить близький до тиску ZrO₂ [94].

Тому при виконанні досліджень застосовано концентрат оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи Періодичної системи (ВК), нанокристалічні та тонкодисперсні порошки ZrO₂ моноклінної модифікації (M-ZrO₂), одержані гідротермальним методом у кислому середовищі та порошки M-ZrO₂, що випускаються промисловістю.

2.2 Методи дослідження властивостей складно - композиційних порошків та матеріалів ZrO₂ – BK

Дослідження властивостей порошків, спечених матеріалів та покриттів проведено метами рентгенофазавого аналізу, диференційно-термічного аналізу, СЕМ, ЛРСА, БЕТ, тплопровідність. Для дослідження морфології використовували рентгенофазового аналізу (ДРОН - 1,5, Си_{ка}-випромінення, швидкість сканування – 1– 4 град/хв, в інтервалі кутів 20 = 15–90°; модернізований ДРОН-3 М (Си_{ка} –

випромінювання, Ni-фільтр, швидкість сканування 1-4 град/хв в інтервалі кутів 20 =10–90°) та Rigaku SmartLab 3kW Diffractometer, оснащений високошвидкісним 1D кремнієвим стрічковим детектором D/teX Ultra 250 в випромінюванні Си Ка. Картини порошкової дифракції виміряні у відбивній геометрії Брегга-Брентано (режим сканування $\theta/2\theta$). Піки на одержаних дифрактограмах для уточнення їх параметрів апроксимовано фунціями Войта і Гауса та картки X-Ray Powder Diffraction File із "PDF-2" та Метод Рітвельда), диференційно-термічного аналізу (дериватограф Q-1500 D, швидкість нагріву в інтервалі температур 20–1000°C електронної мікроскопії (мікроскоп Mira3 Tescan,), становила 100С/хв), мікрорентгеноспектрального аналізу (Phylips Analytical X-ray.) Розмір первинних частинок розраховано за формулою Шеррера. Питому поверхню вихідних порошків та сумішей, що вміщують M-ZrO₂ і концентрат оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи, визначено за метода теплової адсорбції – десорбції (БЕТ) на сорбтометрі «EMS-61» (Естонія). Дослідження теплопровідності матеріалів для ТБП в інтервалі 313-673 К проведено за методом динамічної калориметрії.

2.2.1 Електронна мікроскопія

Для дослідження морфології вихідних порошків та мікроструктури одержаних композитів використано метод електронної мікроскопії. Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) – метод трьохвимірної візуалізації зображень з роздільною здатністю високою за лопомогою сканування зразка сфокусованим променем електронів. СЕМ головно використовують для вивчення поверхневої або приповерхневої структури об'ємних зразків. Просторове розділення СЕМ у режимі топографії досягає 10 нм і менше, а під час дослідження фазового складу – 100 нм. Порівняно з оптичним мікроскопом, СЕМ має більшу глибину поля і ліпше латеральне (у площині) розділення. СЕМ використовує пучок електронів, спрямований на зразок і має такі елементи, як електронна гармата, конденсорні лінзи та вакуумна система. Електрони прискорюються до енергії від 1 до 30 кеВ, що значно менше, аніж

характерні для ПЕМ значення (100-300 кеВ). Дві або три конденсорні лінзи фокусують отриманий пучок так, що в разі потрапляння на зразок діаметр його може становити 2-10 нм [136].

2.2.2 Диференційно – термічний аналіз

Диференційний термічний аналіз (ДТА) — це термоаналітичний метод, подібний до диференційної скануючої калориметрії, призначений для вимірювання ендотермічних та екзотермічних переходів в залежності від температури. ДТА базується на визначенні зміні різниці температур ΔT зразку, що досліджується Тзр і інертної системи (репер-еталон) Тет. При цьому вимірюється та фіксується величина $\Delta T = f(T\kappa)$ (де $T\kappa$ – температура калориметра), яка і є результатом ДТА. У ДТА досліджуваний матеріал та інертний еталон проходять ідентичні термічні цикли (тобто однакову програму охолодження або нагрівання) при записі будь-якої різниці температур між зразком і еталонним зразком. Ця різниця температур потім будується залежно від часу або температури (крива ДТА або термограма). Зміни в зразку, екзотермічні чи ендотермічні, можна виявити відносно інертного стандарту. Таким чином, крива ДТА надає дані про перетворення, які відбулися, такі як склування, кристалізація, плавлення та сублімація. Площа під піком ДТА є зміною ентальпії і на неї не впливає теплоємність зразка [137]

2.2.3. Рентгенівський фазовий аналіз

Метою рентгенофазового аналізу (РФА) є ідентифікація речовини в суміші по набору його міжплощинних відстаней (d) та відносним інтенсивностям (I) відповідних ліній на рентгенограмі. Теоретичним обґрунтуванням РФА є умова Брегга - Вульфа.

Дифракція рентгенівського випромінювання – розсіювання рентгенівського випромінювання речовиною без зміни її довжини хвилі. Здійснюється при

проходженні рентгенівського випромінювання через кристали, які відіграють роль тривимірною дифракційною решіткою, так як відстані між розсіюючими центрами – атомами у вузлах кристалічних ґраток – одного порядку з рентгенівським випромінюванням (1Å). Відображення спостерігається лише в тих напрямках, для яких різниця ходу хвиль, відбитих від двох сусідніх площин, дорівнює цілому числу довжин хвиль рентгенівського випромінювання. Це виражається рівнянням Вульфа-Брегга [136]:

$$2d \sin\theta = n\lambda \ (n = 1, 2, 3 ...),$$
 (2.1)

де θ – кут між падаючим променем та площиною відображення;

n-Ціле позитивне число (порядок відображення);

λ- Довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

d - міжплощинна відстань.

Розмір первинних частинок порошків розраховували за формулою Шерера, що дає середній розмір кристалітів з ширини рентгенівської лінії [136]:

$$D_{\omega} = \frac{K_{\omega}\lambda}{\omega\cos\theta}, \qquad (2.2)$$

де ω – ширина пику на його половині висоти, що вимірюють в радіанах;

Кω – константа Шерера, яка залежить від припущення про «середню форму» кристаліту і варіюється в залежності від геометричної форми кристалітів. Для розрахунків взято Кω= 0,89.

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

θ – кут відбиття рентгенівського випромінювання.

Для обробки даних РФА використано метод Рітвельда — методику обрахунків експериментальних даних розроблену та опубліковану у 1969 році Гуго Рітвельдом (Hugo M. Rietveld) для характеристики кристалічних матеріалів

методом порошкової дифракції [138]. Використовує метод найменших квадратів для уточнення і наближення теоретичної лінії всього профілю дифрактограми до її експериментально поміряного профілю. На відміну від інших методів, він дозволяє аналізувати кристалічні структури порошків, та отримувати надійні результати навіть з дифрактограм, у яких перекриваються відбиття від декількох окремих кристалічних фаз.

У методі використовують принцип мінімізації функції М, яка аналізує різницю між розрахованими та спостережуваними профілями дифрактограм:

$$M = \sum_{i} W_i \left\{ y_i^{obs} - \frac{1}{c} y_i^{calc} \right\}^2$$
(2.3)

де W_i – статистична вага, *с* – загальний скалярний фактор для [139–141].

полікристалічної Діаграму дифракції речовини розглядають ЯК математичну функцію залежності інтенсивності піків дифракції від кута дифракції, яка, в свою чергу, залежить від параметрів кристалічної структури та параметрів приладу. Виходячи з цього, за допомогою методу найменших квадратів проводиться уточнення інструментальних параметрів та кристалічної структури (чи структур у зразку, що містить більш як одну фазу) досягаючи при цьому найкращого припасування теоретично розрахованого профілю дифрактограми до експериментально отриманого профілю та найменшого значення факторів розбіжності.

2.2.4 Метод теплової адсорбції – десорбції азоту (БЕТ)

Метод БЕТ, розроблений Брунером, Емметом та Теллером, – метод визначення внутрішньої поверхні пористих тіл шляхом низькотемпературної адсорбції азоту з аргон-гелієвої суміші. Використовує адсорбцію та конденсацію
азоту в порах при температурі рідкого азоту. Застосовують також для визначення об'єму пор та їх розподілу за розмірами [142]. Питому поверхню вихідних порошків та після термічної обробки при 800 °C проводили на сорбтометрі «EMS-61» (Естонія).

2.2.5Метод визначення теплопровідності

Для виміру теплопровідності у вимірювачі використовується метод динамічного калориметра [143]. Дослідження теплопровідності зразків проведено на вимірювачі ИТ- λ -400, що призначений для дослідження температурної залежності теплопровідності твердих механічно оброблюваних матеріалів зі значенням λ від 0,1 до 5 Вт·м⁻¹·К⁻¹ в інтервалі -100 до +400 °C в режимі монотонного нагрівання.

Схему калориметра показано на рис. 2.1. Зразок, що досліджується (4), розміщується між контактною пластиною (3) і стрижнем (5) та монотонно розігрівається тепловим потоком, який поступає від основи (1). Бічні поверхні стрижня (5), зразка (4), пластин (2, 3) адіабатно ізольовані. Стрижень (5) і пластина контактна (3) виготовлені з міді, яка має високу теплопровідність, тому перепади температур на них незначні.



1-основа,

- 2 пластина;
- 3 пластина контактна;
- 4 зразок;
- 5 стрижень

Рисунок 2.1 – Схема калориметру для виміру теплопровідності за методом динамічного калориметра

Тепловий потік $Q(\tau)$, що проходить через середній перетин пластини (2), частково поглинається нею й далі йде на розігрів пластини (3), зразка (4) та стрижня (5). Розміри системи обрано таким чином, щоб потоки, що акумулюються зразком і пластиною, були в 5-10 разів менше за ті, що поглинаються стрижнем. У цьому випадку температурне поле зразка (4) і пластини (2) виявляється близьким до лінійного стаціонарного, всі деталі системи розігріваються з близьким швидкостями, а для теплових потоків $Q_o(\tau)$ і $Q_T(\tau)$ і для будь-якого рівня температури справедливі формули 2.4 і 2.5:

$$Q_0(\tau) = \frac{v_0 S}{P} = (0, 5C + C_c)b, \qquad (2.4)$$

де $Q_o(\tau)$ – тепловий потік, що проходить через зразок і поглинається стрижнем, Вт;

v_o – перепад температури на зразку, К;

S – площа поперечного перерізу зразка, м²;

P – тепловий опір між стрижнем і контактною пластиною, м²·K·Bт⁻¹;

С – повна теплоємність зразка, Дж К⁻¹;

 C_c – повна теплоємність стрижня, Дж К⁻¹;

b – швидкість розігріву вимірювального стільника, К \cdot с⁻¹.

$$Q_T(\tau) = K_T v_T = (0, 5C_T + C_H + C + C_C)b, \qquad (2.5)$$

де $Q_T(\tau)$ – тепловий потік, що проходить через середній переріз пластини 2, Вт;

 K_T – коефіцієнт пропорційності, що характеризує ефективну теплову провідність пластини (2), Вт К⁻¹;

*v*_{*T*} – перепад температури на пластині (2), К;

 C_T – повна теплоємність пластини (2), Дж К⁻¹;

 C_{Π} – повна теплоємність контактної пластини (3), Дж К⁻¹;

Тепловий опір між стрижнем і контактною пластиною визначається за формулою:

$$P = P_0 + P_K, \tag{2.6}$$

де P_0 – тепловий опір зразка, м²·К·Вт⁻¹;

 P_K – поправка, що враховує тепловий опір контакту, м²·K·Bт⁻¹.

Тепловий опір зразка визначається за формулою:

$$P_0 = \frac{h}{\lambda},\tag{2.7}$$

де *h* – висота зразка, м;

 λ - теплопровідність зразка, Вт·м⁻¹·К⁻¹.

На основі формул (1.1) – (1.4) отримано робочі розрахункові формули для теплового опору зразка (P₀) і його теплопровідності (λ):

$$P_{0} = \frac{v_{0} \cdot S(1 + \sigma_{c})}{v_{T} \cdot K_{T}} - P_{K}, \qquad (2.8)$$

де σ_c – поправка, що враховує теплоємність зразка;

$$\sigma_c = \frac{C}{2(C+C_c)},\tag{2.9}$$

де C – повна теплоємність досліджуваного зразка, Дж·К⁻¹; C_c – повна теплоємність стрижня, Дж·К⁻¹;

$$C = C_p(t)m, \qquad (2.10)$$

де $C_p(t)$ – значення питомої теплоємності зразка, Дж·кг⁻¹·К⁻¹; *m* – маса зразка, кг.

$$C_c = C_{C_u}(t)m_c,$$
 (2.11)

де $C_{Cu}(t)$ – питома теплоємність міді, Дж·кг⁻¹·К⁻¹;

 m_c – маса стрижня, кг.

Параметри K_T і P_K у формулі (2.8) не залежать від властивостей зразка, що випробується, є сталими вимірювача. Значення P_K зазвичай не перевищують 10– 20% теплового опору зразка. Визначення K_T і P_K проводиться в градуювальних експериментах із зразковою мірою із кварцевого скла й зразком міді, що входить у комплект приладу.

Для визначення теплопровідності в експериментальному дослідженні в процесі безперервного розігріву на різних фіксованих рівнях температури перепади температури на тепломірі v_T і на зразку v_0 вимірюють у мікровольтах (МкВ), n_T і n_0 .

Таким чином, знаючи висоту (h, м) досліджуваного зразка та розрахувавши значення його теплового опору (P_0 , м²·K·Bт⁻¹) за формулою (2.5) обчислюють теплопровідність (λ , Вт·м⁻¹·K⁻¹):

$$\lambda = \frac{h}{P_0}.\tag{2.12}$$

Отримані значення теплопровідності відповідають середній температурі зразка, що визначається за формулою:

$$\overline{t} = t_c + 0.5A_t \cdot n_0, \qquad (2.13)$$

де \overline{t} – середня температура зразка, °С; t_c – температура, при якій проводився вимір теплопровідності, °С; A_t – чутливість термопари хромель-алюмель, К/мВ; n_0 – перепад температури на зразку, мВ. Метод динамічного калориметра належить до стаціонарних порівняльних методів вимірювання теплопровідності. Точність вимірювання становить близько ± 10 % [144].

2.3 Властивості вихідних матеріалів

2.3.1 Концентрат оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи

Результати диференційно-термічного аналізу концентрату оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи (ВК) представлено на рис. 2.2. Несуттєві коливання на кривих ДТА та ДТГ в інтервалі до 150 °С, мабуть, пов'язані з видаленням адсорбованої вологи. Широкий екзотермічний ефект в інтервалі 180 – 280 °С можна віднести до процесів кристалізації у ВК. Але вказаний ефект супроводжується екзотермічним ефектом на кривій ДТА з мінімумом при 190 °С та підвищенням коливання на кривій ДТГ. Видно, що на кривій ДТА (рис. 2.2) присутні два ендотермічні ефекти: при 495 °С та при 540 °С, які супроводжується інтенсивними мінімумами на кривій ДТГ та зменшенням ваги зразку на 18 %. Ще один ендотермічний ефект, інтенсивність якого нижча, присутній на кривій ДТА при 760 °С. Але він не супроводжується відхиленням від нульової лінії ДТГ. Сумарна втрата ваги зразку становить ≈ 23 %.

Результати МРСА вихідного ВК представлено на рис. 2.3. Видно, що поряд з оксидами Y, Dy, Ho, Er, та Yb, в концентраті присутні хлор (28,6 мас. %) та Na₂O (23,5 мас. %).

Для дослідження зміни хімічного та фазового складу ВК проведено термічну обробку проб концентрату при 600 °С та 900 °С. Витримка при кожній температурі становила 2 години. Результати МРСА представлено на рис. 2.4 та рис. 2.5.



Рисунок 2.2 – Результати диференційно-термічного аналізу ВК

Calculated as : Cxices Spectral impurity data : CAL.910TetBar X-ray path = Vacuum Film type = 2 2x6mk, Case number = 0 Known Area, %Rest, Diluent/Sample and Mass/Area Eff.Diam. = 24.00 mm Eff.Area = 452.2 mm2 KnownConc = 0 % Rest = 0 % Dil/Sample = 0 Viewed Mass = 18000.00 mg Sample Height = 5 mm								
Z	<2e wt%	mean: stł StcErr	< 2 StčErr. Z	The + ir wt% S	1 Z+El me StcErr	eans involv Z	red in Su wt%	m=100% StdErr
SumBeF 11+Na20 12 MgO 13+A12O3 14+SiO2	0 23.5 0.53 0.36	0 0.2 0.05 0.04	29 CuO 30 ZnO 31 Ga2O3 32 GeO2 33 As2O3	< < < <		51 Sb2O3 52 TeO2 53 I 55 Cs2O 56+BaO	< < < < <	
15 P2O5 16 S 16+SO3 17+C1 18 Ar	0.1728.6	0.06 0.2	34 SeO2 35 Br 37 Rb20 38 S10 39+Y2O3	< < 5.8	0.1	SumLaLu 72+HfO2 73+Ta2O5 74+WO3 75 Re	40.3 0.063 < <	0.8 0.031
19 K2O 20 CaO 21 Sc2O3 22 TiO2 23 V2O5	< < < < <		40+2r02 41+Nb205 42 McO3 44 RuO2 45 Rh	0.71 < < <	0.04	76 OsO4 77 IrO2 78+PtO2 79 Au 80 Hg	< < < < < <	
24 Cr2O3 25 MnO 26 Fe2O3 27+Co3O4 28 NiO	< < < < < <		15 Pd0 47 Ag20 48 Cd0 49 In203 50 Sn02	v v v v v		31 T12O3 82 PbO 83 Bi2O3 90 ThO2 92 U3O8	< < < < <	
==== Light 4 BeO 5 B2O3 6 CO2 7 N 8 O 9 F	t Eleme	nts =====	==== Noble 44 RuO2 45 Rh 46 PdO 47 Ag2O 75 Re 76 OsO4 77 IrO2 78+PtO2 79 Au	Elements < < < < <	5	===== Lant 57+La203 58 CeO2 59 Pr6011 60+Nd203 62 Sm203 63 Eu203 64+Gd203 65+Tb407 66+Dv203	chanides <2e < 0.020 < 0.15 0.65 16.8	0.007 0.007 0.02 0.03 0.2
						67+Ho2O3 68+Er2O3 69+Tm2O3 70+Yb2O3 71+Lu2O3	4.5 10.7 0.92 6.2 0.29	0.1 0.2 0.05 0.1 0.10

Рисунок 2.3 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу вихідного ВК

Calculated as : Oxides Spectral impurity data : CAL.910TefBar X-ray path = Vacuum Film type = 2 2x6mk Case number = 0 Known Area, %Rest, Diluent/Sample and Mass/Area Eff.Diam. = 24.00 mm Eff.Area = 452.2 mm2 KnownConc = 0 % Rest = 0 % Dil/Sample = 0 Viewed Mass = 1800(.00 mg Sample Height = 5 mm								
Z	<2e n wt%	neans wt% StdErr	< 2 StdErr. Z	The + wt%	in Z+El m StdErr	eans involv Z	ved in Su wt%	m=100% StdErr
SumBeF 11+Na2O 12 MgO 13+A12O3 14+SiO2	0 7.0 < 1.92 0.81	0 0.2 0.08 0.06	29 CuO 30 ZnO 31 Ga2O3 32 GeO2 33 As2O3	< < < < <		51 Sb203 52 TeO2 53 I 55 Cs20 56 BaO	< < < < <	
15+P2O5 16 S 16+SO3 17+C1 18 Ar	< 0.58 14.6 <	0.09 0.2	34 SeO2 35 Br 37 Rb2O 38 SrO 39+Y2O3	< < < 10.3	0.1	SumLaLu 72+HfO2 73 Ta2O5 74+WO3 75 Re	63.4 0.16 < <	1.1 0.05
19 K2O 20 CaO 21 Sc2O3 22 TiO2 23 V2O5	V V V V V		40+ZrO2 41+Nb2O5 42 McO3 44 RuO2 45 Rh	1.29 < < <	0.05	76 OsO4 77 IrO2 78 PtO2 79 Au 80 Hg	< < < < < < < < < < < < < < < < < < < <	
24 Cr2O3 25 MnO 26 Fe2O3 27+Co3O4 28 NiO	< < < < <		46 Pd0 47 Ag20 48 Cd0 49 In203 50 Sn02	~ ~ ~ ~ ~	•	81 T12O3 82 PbO 83 Bi2O3 90 ThO2 92 U3O8	< < < < <	
==== Light 4 BeO 5 B2O3 6 CO2 7 N 8 O 9 F	t Elemen	nts =====	Noble -14 RuO2 45 Rh 46 PdO 47 Ag2O 75 Re 76 OsO4 77 IrO2 78 PtO2 79 Au	Elemen < < < < < < <	ts =====	===== Lant 57+La2O3 58 CeO2 59 Pr6O11 60 Nd2O3 62 Sm2O3 63 Eu2O3 63 Eu2O3 64+Gd2O3 64+Gd2O3 65+Tb4O7 66+Dy2O3 67+Ho2O3	chanides 0.032 <2e < < < 0.24 0.97 26.3 7.1	0.010 0.030 0.02 0.04 0.2 0.1
						68+Er203 69+Tm203 70+Yb203 71+Lu203	17.1 1.39 9.8 0.40	0.2 0.08 0.1 0.17

Рисунок 2.4 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу ВК після термічної обробки при 600 °C

Calculated X-ray path Case number Eff.Diam. KnownConc Rest Dil/Sample Viewed Mass Sample Heig	as : C = V = 24 = 0 = 0 s = 18 ght = 5	xices actua Fibra .00 mm % 000.00 mg	Spectra Tilat Ista, skež Eff.Are	il impuri Gi Sc Dirue a =	tý data 2 25Gr.k At/Sample 452.2 mm	: CAL.910TA e alki Mass, 2	efBar /Area	
Z	< me <2e me wt%	ans that ang wt% < Stolegn	<pre>che concer < 2 StdErr. Z</pre>	The + i	n 2+El m StoErr	ppm eans involv Z	ved in Su wt%	m=100% StdErr
SumBe F ² 11 Na2O 12 MgO 13+A12O3 14+SiO2	0 × 3.2 0.95	0.1 0.08	2) CuQ 30 ZhO 31 Ga2O3 32 GeO2 33 As2O3		i in the second	51 Sb203 52 TeO2 53 I 55 Cs20 56 BaO	V V V V	
15 P2O5 16 S 16 SO3 17 C1 18 Ar	<2e <	0 12	34 SeO2 35 Bi 37 Rb20 33 CitC 39+Y2O3	13.3	0.2	SunLa. Lu 72+ef02 73+1a205 74+703 75 Re	80.6 0.21 < <	1.3 0.07
19 K20 20 CaO 21 Sc2O3 22 TiO2 23 V2O5	<2e <2e < <	0.019 0.017	40+ZrO2 41+Nb2O5 42 MoO3 44 RuO2 45 Rh	1.71 < < <	0.06	76 OsO4 77 IrO2 78 PtO2 79 Au 80 Hg	< < < < <	
24 Cr2O3 25 MnO 26 Fe2O3 27+Co3O4 28 NiO	V V XVV		45 Pd0 47 Ac20 13 Cd0 49 In203 50 Sn02	V 7 V		81 T1203 32 Tb0 33 3:1203 90 Th02 92 U308	V V V V V	
==== Light 4 BeO 5 B2O3 6 CO2 7 N 8 O 9 F	Element	S =====		e Element < < < < < < <	S	E=== Lant 57+La203 58+CeO2 59 Pr6011 60+Nd203 62 Sm203 53 Tu203 64+Gd203 65+Tb407 66+Dy203 67+Ho203 68+Er203 68+Er203 69+Tm203 70+Yb203 71+Lu203	thanides 0.070 0.21 0.048 0.25 1.22 33.2 8.9 21.8 1.86 12.5 0.57	0.014 0.04 0.014 0.03 0.05 0.2 0.2 0.2 0.2 0.2 0.2 0.2 0.2 0.2

Рисунок 2.5 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу ВК після термічної обробки при 900 °С Аналіз одержаних результатів (рис. 2.6) показав, що після термічної обробки концентрату при 600 °С кількість хлору зменшується майже у 2 рази, а кількість Na₂O – майже у 3,5 рази. При цьому збільшується кількість оксидів диспрозію, ербію, ітербію.



Рисунок 2.6 – Зміна хімічного складу ВК в процесі термічної обробки

Після термічної обробки ВК при 900 °С у його складі хлору та Na₂O не виявлено (рис. 2.5), а кількість оксидів, відповідно, збільшується у порівнянні з результатами, отриманими після термічної обробки при 600 °C (рис. 2.4).

Таким чином можна вважати, що ендотермічні ефекти на кривій ДТА (рис. 2.2) пов'язані з розкладанням хімічних сполук, які утворились внаслідок переробки концентрату, видаленням Cl⁻ та Na₂O.

Морфологію порошку ВК показано на рис. 2.7. Видно, що порошок вміщує ланцюгоподібні утворення первинних частинок сферичної форми. Розмір первинних частинок ~ 20-30 нм (рис. 2.7). Питома поверхня вихідного порошку ВК – 15,0 м²/г.



Рисунок 2.7 – SEM – зображення вихідного порошку ВК при різних збільшеннях: а – 100 нм; б – 500 нм.

Результати РФА вихідного ВК та порошків ВК після термічної обробки при 600 ° С та 800 ° С представлено на рис. 2.8.

Видно (рис. 2.8, а), що вихідний порошок ВК практично рентгеноаморфний. Зафіксовано лише декілька рефлексів з дуже низькою інтенсивністю на тих кутах, де після термічної обробки ідентифіковано рефлекси Dy_2O_3 та Er_2O_3 . Після термічної обробки при 600 °C ідентифіковано рефлекси Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Ho_2O_3 та Y_2O_3 (рис. 2.8, б).

Вказані фази зберігаються і після термічної обробки порошку ВК при 800 °C, але їх інтенсивність збільшується (рис. 2.8, в).

Таким чином, для дослідження використано ВК складу (мас.%): Y₂O₃ – 13,3; Tb₄O₇ – 1.22; Dy₂O₃–33.2; Ho₂O₃–8.9; Er₂O₃–21.8; Tm₂O₃–1.86; Yb₂O₃–12.5; Lu₂O₃–0.57; сумарний вміст інших оксидів – 6.65 (у тому числі Al₂O₃ – 3,2).



- а вихідний ВК ;
- б ВК після термічної обробки при 600 °С;
- в ВК після термічної обробки при 800 °С

Рисунок 2.8 – Дифрактограми вихідного ВК і після термічної обробки при 600 °С та 900 °С, 2 год

2.3.2. Порошки М- ZrO₂

В роботі використано нанокристалічний порошок М- ZrO₂, одержаний у відділі 25 ІПМ НАН України гідротермальним методом у кислому середовищі за методикою, наведеною у [145]. Введемо для цього порошку позначення HZrO₂.

Морфологію порошку HZrO₂ показано на рис. 2.9. Порошок HZrO₂ вміщує пухкі агломерати сферичної форми розміром до 100 нм, які утворені первинними частинками також сферичної форми, розміром до 10 нм (рис. 2.9,а). У порошку також утворились пухкі агломерати витягнутої форми розміром до 150 – 200 нм (рис. 2.9,б). Питома поверхня вихідного порошку HZrO₂ – 34,7 м²/г.

За даними РФА в порошку HZrO2 ідентифіковано M-ZrO2 (рис. 2.10).



a



б

Рисунок 2.9. SEM – зображення вихідного порошку HZrO₂ при різних збільшеннях: а – 100 нм; б – 500 нм.



Рисунок 2.10 – Дифрактограма вихідного порошку HZrO₂

Крім того, для дослідження використано нанокристалічний порошок ZrO_2 , виробництва КНР (LZrO₂), морфологію якого показано на рис. 2.11. Порошок LZrO₂ вміщує первинні частинки округлої форми розміром до 60 нм (рис. 2.11, а), які утворюють досить щільні плоскі агломерати у формі табличок розміром до 2-3 мкм (рис. 2.11, б). Ці таблички, в свою чергу, зібрано у багатошарові утворення типу сендвічу (рис. 2.11, б). Крім цього, у порошку LZrO₂ присутні пласкі агломерати неправильної форми розміром до 500 нм, які також зібрані у багатошарові утворення (рис. 2.11,б).

Питома поверхня вихідного порошку LZrO₂ – 13,5 м²/г, що майже у 2,5 рази нижче, ніж у порошку HZrO₂, але ступінь кристалічності вищий. Фазовий склад порошку LZrO₂ – M-ZrO₂ (рис. 2.12).

При нанесенні покриттів методом електронно-променевого випаровування-конденсації (атомно-молекулярного осадження парів в вакуумі (EB-PVD)) застосовано порошок діоксиду цирконію моноклінної модифікації (M-ZrO₂), чистий, марки ЦРО-1 (Китай), що використовують у виробництві вогнетривів, керамічних пігментів, емалей, глазурів, п'єзокераміки та абразивів.



Рисунок 2.11. – SEM – зображення вихідного порошку LZrO₂ при різних збільшеннях: а – 200 нм; б – 500 нм.



Рисунок 2.12. – Дифрактограма вихідного порошку LZrO2

РОЗДІЛ З

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ ZrO₂ – ОКСИДИ РЗЕ, ПЕРСПЕКТИВНИХ ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВІТНІХ ТБП. ПРОГНОЗ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Основи мікроструктурного проєктування матеріалів керамічного шару ТБП становлять діаграми стану відповідних оксидів, що входять до складу 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 $Al_2O_3 - 3.2$).

3.1 Прогноз характеру фазових рівноваг в системах $Ln^{L}{}_{2}O_{3}{-}Ln^{II}{}_{2}O_{3}{-}Ln^{II}{}_{2}O_{3}{-}$

Оскільки концентрат, що використано для дослідження, містить суміш оксидів лантаноїдів, в якій переважають Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Ho_2O_3 , і в незначній кількості містяться оксиди Tb, Tm та Lu, доцільно проаналізувати будову діаграм стану $Ln_2^IO_3-Ln_2^{II}O_3-Ln_2^{III}O_3$ Взаємодія між оксидами лантаноїдів представляє інтерес у зв'язку з використанням їх сумішей для стабілізації діоксидів цирконію та гафнію для одержання сучасних теплобар'єрних покриттів [146]. Окремий інтерес викликає взаємодія діоксиду церію з оксидами лантаноїдів, оскільки CeO₂ є одним з основних стабілізаторів ZrO₂.

3.1.1 Взаємодія в системах CeO₂-Ln₂O₃ [147]

Взаємодія в системах CeO₂–Ln₂O₃ (Ln=лантаноїди ітрієвої підгрупи Tb–Lu, Y) не досліджувалась. Це пов'язано, в першу чергу, з тим, що церій в оксидах існує переважно у формі Ce⁴⁺ (CeO₂), і саме ця сполука перспективна для створення твердих електролітів паливних елементів, що працюють при середніх і помірних температурах (600–800 °C), високотемпературної конструкційної кераміки (теплоізоляційних матеріалів, складових частин ядерних реакторів), біоінертних керамічних матеріалів для медичної діагностики, імплантатів та ін. Тому далі розглянемо взаємодію саме в системах CeO_2 – Ln_2O_3 (Ln=лантаноїди ітрієвої підгрупи, Y_2O_3).

СеО₂ кристалізується у кубічній типу флюориту кристалічній гратці і не має поліморфних перетворень у всьому інтервалі температур аж до плавлення при 2400 °C.

Аналіз друкованих джерел зі взаємодії в системах за участі CeO₂ [124], [148–165] засвідчив, що експериментально вивчено системи CeO₂–Ln₂O₃, де Ln=Dy, Er, Yb, Lu, Y [124]. Рівноваги досліджено не вище 1500–1700 °С. Це пов'язано зі зміною валентності церію з 4+ до 3+ при вищих температурах, втратою кисню і переході до рівноваг у системі Ce₂O₃–Ln₂O₃. Отже, в інтервалі до 1500 °С встановлено єдиний характер взаємодії, а саме утворення обмежених областей розчинності різної протяжності на основі вихідних оксидів і двофазних областей, що їх розділяють (рис. 1.8, д [124]). Детальні дослідження фазових співвідношень у цих подвійних системах свідчать про те, що ширина двофазних областей F + C зменшується із збільшенням радіуса Ln³⁺ (рідкісноземельних іонів) [166].

На основі аналізу наявних даних щодо діаграм стану CeO₂–Ln₂O₃ (Ln=Tb–Lu) нами побудовано гіпотетичні діаграми стану вказаних систем у широкому інтервалі температур аж до плавлення (рис. 3.1). Основні риси діаграм стану закладено у прогноз:

- 1. Компоненти систем утворюють неперервні ряди твердих розчинів на основі кубічної структури типу флюориту CeO₂ [167].
- Зі зниженням температури в системах відбувається низка евтектоїдних перетворень через наявність поліморфних перетворень Ln=Tb-Lu: H → A → B → C. В ряду Tb—Lu температури переходів поступово підвищуються, що зумовлено зростанням температур поліморфних перетворень оксидів Tb—Lu [168].



Рисунок 3.1 – Гіпотетичні діаграми стану систем $CeO_2 - Ln_2O_3$: a – Tb_2O_3 ; б – Dy_2O_3 ; в – Ho_2O_3 ; г – Er_2O_3 ; д – Tm_2O_3 ; е – Yb_2O_3 ; є – Lu_2O_3 ; ж – $Y_2O_3[147]$

- 3. З переходом від Тb до Lu двофазна область F + C розширюється з відповідним звуженням областей гомогенності фаз F та C [165].
- 4. Області твердих розчинів на основі високотемпературної кубічної Х-фази Ln₂O₃ на гіпотетичних діаграмах стану відсутні, оскільки Х-фаза утворює безперервні тверді розчини з фазою F-CeO₂, яка має флюоритоподібну кубічну структуру. Подібність структур (кубічна сингонія) дозволяє утворювати неперервні ряди твердих розчинів.

Експериментальна перевірка будови діаграм стану розглянутих систем можлива після проведення експериментів з використанням підвищених тисків кисневмісних середовищ або на основі термодинамічних розрахунків [147].

3.1.2 Орієнтовні діаграми стану систем Y₂O₃ – оксиди лантаноїдів ітрієвої підгрупи ряду Tb – Lu [168].

Аналіз даних літератури з побудованих експериментально діаграм стану систем Y_2O_3 — Ln_2O_3 (Ln = Tb—Lu), а також температур поліморфних перетворень оксидів РЗЕ дали можливість побудувати орієнтовні діаграми стану вказаних систем у всьому інтервалі температур і концентрацій.

Використовуючи дані про поліморфні фази, кристалічну структуру та температури поліморфних перетворень оксидів лантаноїдів [98], нами спрогнозовано орієнтовні діаграми стану систем Ln^I₂O₃–Ln^{II}₂O₃ (Ln=Y, Tb–Lu).

В системах Y_2O_3 -Ln₂O₃ прогнозується перебіг низки інваріантних перетектичних перетворень: X+H→C; H+C→A; A+C→B (в системах Tb₂O₃ – Y₂O₃, Ho₂O₃-Y₂O₃, Er₂O₃-Y₂O₃, Tm₂O₃-Y₂O₃, Yb₂O₃-Y₂O₃, Lu₂O₃-Y₂O₃); X+H→A; X+AB; X+B→C (Dy₂O₃-Y₂O₃) (рис. 3.2).



Рисунок 3.2 – Прогнозовані діаграми стану систем Y₂O₃–Ln₂O₃

3.1.3 Прогноз діаграм стану систем Ln^I₂O₃-Ln^{II}₂O₃ (Ln=Tb-Lu)

Системи $Ln_2^1O_3-Ln_2^{II}O_3$ (Ln=Tb-Lu) характеризуються утворенням неперервних рядів твердих розчинів на основі поліморфних модифікацій Ln_2O_3 C, B, A, H, X. В кожному з рядів Tb₂O₃-Ln₂O₃, Dy₂O₃-Ln₂O₃, Ho₂O₃-Ln₂O₃, Er₂O₃-Ln₂O₃, Tm₂O₃-Ln₂O₃, Yb₂O₃-Ln₂O₃, Lu₂O₃-Ln₂O₃ температури перетворень збідьшується від Tb до Lu (рис. 3.3–3.6).



Рисунок 3.3 – Теоретичні діаграми стану систем Tb₂O₃ – Ln₂O₃ [147]



Рисунок 3.4 – Орієнтовні діаграми стану систем $Dy_2O_3-Ln_2O_3$



Рисунок 3.5 – Орієнтовні діаграми стану системи Ho_2O_3 – Ln_2O_3



Рисунок 3.6 – Орієнтовні діаграми стану систем $Er_2O_3 - Ln_2O_3$.

3.2 Експериментальне дослідження взаємодії в системі ZrO_2 - Dy_2O_3 - Er_2O_3 - Yb_2O_3

В Розділі 2 показано, що склад ВК, який використано для дослідження, наступний (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 $Al_2O_3 - 3,2$). Оскільки будувати діаграми стану систем з порядком вище 4-х дуже важко, ми вирішили звести 8 оксидів РЗЕ, що входять до складу ВК, до трьох, об'єднавши їх у такі групи: Dy_2O_3 ($Tb_2O_3 + Dy_2O_3$), Er_2O_3 ($Ho_2O_3 + Er_2O_3 + Y_2O_3$), Yb_2O_3 ($Tm_2O_3 + Yb_2O_3 + Lu_2O_3$), четвертим компонентом є ZrO₂.

Таким чином, ми розглянемо систему $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$. Концентраційний тетраедр цієї системи обмежений чотирма трикомпонентними системами: $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3$, $ZrO_2-Dy_2O_3-Yb_2O_3$, $ZrO_2-Er_2O_3-Yb_2O_3$, $Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$.

Взаємодію у цих трикомпонентних системах доцільно вивчати шляхом побудови ізотермічних перерізів діаграм стану при робочих температурах ТБП, які будуть створені з використанням ВК як стабілізатора ZrO₂. Оскільки ми створюємо ТБП для температур, які перевищують 1200 °C, то ізотермічні перерізи будуватимемо при 1400 °C. Для науково-обґрунтованого вибору складів зразків для дослідження будували робочі діаграми стану трьох систем з участю ZrO₂.

3.2.1 Ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy₂O₃-Er₂O₃-Yb₂O₃ при 1400 °C

Орієнтовну розгортку цієї системи показано на рис. 3.7. Беручи до уваги, що при 1400 °C всі компоненти існують у вигляді поліморфної модифікації C, розріз кожної системи при цій температурі також має характеризуватися неперервним рядом твердих розчинів C (рис 3.8).



Рисунок 3.7. – Орієнтовна розгортка системи Dy₂O₃–Er₂O₃–Yb₂O₃



Рисунок 3.8 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy₂O₃–Er₂O₃–Yb₂O₃ при 1400 °C

3.2.2 Ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO₂–Dy₂O₃–Yb₂O₃ при 1400 °C

Використовуючи дані про взаємодію в обмежуючих системах $ZrO_2-Dy_2O_3$ та $ZrO_2-Yb_2O_3$ (рис. 1.4, б, е) та орієнтовну діаграму стану системи $Dy_2O_3-Yb_2O_3$ (рис. 3.4, г) побудовано розгортку (рис. 3.8) та робочу модель ізотермічного перерізу діаграми стану системи $ZrO_2-Dy_2O_3-Yb_2O_3$ при 1400 °C.



Рисунок 3.9 – Розгортка системи ZrO₂–Dy₂O₃–Yb₂O₃

Виходячи з будови робочої моделі було обрано 7 складів зразків для уточнення будови ізотермічного перерізу. Склади та їх фазовий склад наведено в табл. 3.1. На основі одержаних результатів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO₂–Dy₂O₃–Yb₂O₃ при 1400 °C (рис. 3.10).



Рисунок 3.10 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO₂–Dy₂O₃–Yb₂O₃ при 1400 °C

№ зразка		Фазовий		
	ZrO ₂	Dy ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	склад
1	90	5	5	F, T
2	60	20	20	F
3	60	30	10	F
4	50	25	25	F
5	30	35	35	F, C
6	15	42,5	42,5	С
7	25	-	75	C, F

Таблиця 3.1 – Хімічний та фазовий склади зразків системи ZrO₂–Dy₂O₃–Yb₂O₃, відпалених при 1400 °С протягом 40 год.

Фаза С знаходиться у двофазних рівновагах з фазами б і, формуючи трифазну область з фазами C+δ+F. Фаза F перебуває у двофазній рівновазу з T.

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

Використовуючи дані про взаємодію в обмежуючих системах $ZrO_2-Dy_2O_3$ та $ZrO_2-Er_2O_3$ (рис. 1.5, б, г) та орієнтовну діаграму стану системи $Er_2O_3-Yb_2O_3$ (рис. 3.5, б) побудовано розгортку (рис. 3.11) та робочу модель ізотермічного перерізу діаграми стану системи $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3$ при 1400 °C.

Виходячи з будови робочої моделі було обрано 7 складів зразків для уточнення будови ізотермічного перерізу діаграми стану при 1400 °С. Склади зразків наведено в табл. 3.2. Одержані зразки аналізували методом XRD. Результати фазового аналізу наведено в Таблиці 3.2. На основі одержаних результатів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO₂– Dy₂O₃–Er₂O₃ при 1400 °С (рис. 3.12).



Рисунок 3.11 – Розгортка системи ZrO₂–Dy₂O₃–Er₂O₃

Ізотермічний переріз діаграми стану 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 цирконатинадструктури в системі ZrO₂-Dy₂O₃ при 1400 °C нестабільні і перетворюються у F-тверді розчини.

No snaska		Фазовий		
Jie spusku	ZrO ₂	Dy ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	склад
1	90	5	5	T, F
2	55	22,5	22,5	F, C _{сл.}
3	50	25	25	F, C
4	25	37,5	37,5	C, F
5	20	40	40	C, F
6	60	35	5	δ
7	15	85	-	C, δ

Таблиця 3.2 – Хімічний та фазовий склади зразків системи ZrO₂–Dy₂O₃–Er₂O₃, відпалених при 1400 °C протягом 40 год.



Рисунок 3.12 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO₂–Dy₂O₃–Er₂O₃ при 1400 °C

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

Використовуючи дані про взаємодію в обмежуючих системах ZrO_2 – Er_2O_3 та ZrO_2 – Yb_2O_3 (рис. 1.5, г, е) та орієнтовну діаграму стану системи Er_2O_3 – Yb_2O_3 (рис. 3.9, б) побудовано розгортку (рис. 3.13) та робочу модель ізотермічного перерізу діаграми стану системи ZrO_2 – Er_2O_3 – Yb_2O_3 при 1400 °C.



Рисунок 3.13 – Розгортка системи ZrO₂-Er₂O₃-Yb₂O₃

Виходячи з будови робочої моделі було обрано 8 складів зразків для уточнення будови ізотермічного перерізу діаграми стану при 1400 °С. Склади зразків наведено в Таблиці 3.3.

На основі одержаних результатів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO₂–Er₂O₃–Yb₂O₃ при 1400 °C (рис. 3.14).



Рисунок 3.14 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи ZrO₂–Er₂O₃–Yb₂O₃ при 1400 °C

№ зразка		Фазовий		
	ZrO ₂	Yb ₂ O ₃	Er_2O_3	склад
1	95	2,5	2,5	F, T
2	90	5	5	F, T
3	68	16	16	F
4	64	18	18	F , δ
5	60	20	20	δ
6	20	40	40	C, δ
7	10	45	45	С
8	30	70	-	C, δ

Таблиця 3.3 – Хімічний та фазовий склади зразків системи ZrO₂–Er₂O₃–Yb₂O₃, відпалених при 1400 °С протягом 40 год.

Переріз діаграми стану містить області твердих розчинів на основі фази ZrO₂ (F, T) та на основі низькотемпературної кубічної фази оксидів P3E (C). Ці дві області розділені двофазними областями C+δ та δ+F. Лінійні фази Yb₄Zr₃O₁₂ та Er₄Zr₃O₁₂ (δ-фази) утворюють безперервний ряд твердих розчинів. Розріз характеризується наявністю широких двофазних областей C+ δ, F+C та F+T та відсутністю трифазних. Ізотермічний переріз (рис. 3.14) майже повністю співпадає з робочою моделлю, створеною на основі даних обмежуючих подвійних систем.

3.2.5 Фазові рівноваги в системі ZrO₂-Dy₂O₃-Er₂O₃-Yb₂O₃ при 1400 °C

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3$ (рис. 3.12), $ZrO_2-Dy_2O_3-Yb_2O_3$ (рис. 3.10), $ZrO_2-Er_2O_3-Yb_2O_3$ (рис. 3.14) та $Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$ (рис. 3.8) при 1400 °C дозволяє встановити характер фазових рівноваг у квазічетверній системі при цій же температурі. На рис. 3.15 наведено області твердих розчинів F та C, а також фазові рівноваги у квазічетверній системі при 1400 °C, що дозволяє прогнозувати рівноважну кристалічну структуру матеріалів ТБП різного складу при створенні сучасних високотемпературних ТБП. На рис. 3.16 наведено просторове розташування областей твердих розчинів F та C у концентраційному тетраедрі системи $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$ при 1400 °C



Рисунок 3.15 – Розгортка системи ZrO_2 – Dy_2O_3 – Er_2O_3 – Yb_2O_3



Рисунок 3.16 – Просторове розташування областей твердих розчинів F та C у концентраційній піраміді системи ZrO₂–Dy₂O₃–Er₂O₃–Yb₂O₃ при 1400 °C
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 10–50 мол.% важкого концентрату. Отже пошук оптимального складу для одержання сучасних ТБП, які стабільно працюватимуть при температурах, що перевищують 1200 °C, слід шукати саме в цьому інтервалі концентрацій.

3.3 Система Al₂O₃-ZrO₂-Sc₂O₃

3.3.1 Подвійні обмежуючі системи

Систему Al_2O_3 -ZrO₂-Sc₂O₃ обмежують подвійні системи Al_2O_3 -ZrO₂, Al_2O_3 -Sc₂O₃, ZrO₂-Sc₂O₃.

<u>У системі Al₂O₃–ZrO₂ відсутня взаємодія між компонентами. Діаграма стану</u> відноситься до простого евтектичного типу. Розчинність Al₂O₃ в ZrO₂ не перевищує 5 мол. % при температурі метатектики 2260°C і суттєво зменшується при зниженні температури (до ~ 1 мол. % в M-ZrO₂ при евтектоїдній температурі). Розчинність ZrO₂ в Al₂O₃ при температурі евтектики (1860 °C) становить 0,1 мол.%. Нових сполук в системі не знайдено [169, 170].

<u>У системі Al₂O₃–Sc₂O₃</u> (рис. 3.20) утворюються дві проміжні фази. Сполука ScAlO₃ плавиться конгруентно при 1870 °C і існує в інтервалі температур 1870– 1790 °C. Сполука є лінійною фазою. Сполука S утворюється за перитектоїдною реакцією при 1850 °C. Склад рідини в перитектичній точці становить 22.5 мол. % Sc₂O₃. Фаза на основі цієї сполуки має широку область гомогенності, яка займає центральну частину діаграми стану. В системі реалізуються дві евтектики: L \Rightarrow S+ScAlO₃ L \Rightarrow ScAlO₃+Sc₂O₃ з координатами 1790 °C, 33.3 мол. % Sc₂O₃ та 1820 °C, 56 мол. % Sc₂O₃, відповідно [171].

Для уточнення будови діаграми стану системи Al₂O₃–Sc₂O₃ було синтезовано і проаналізовано методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) ряд зразків, склади яких наведено в табл. 3.4. Зразки готували через 5 мол.% спільним

осадженням гідроксидів з азотнокислих солей алюмінію, цирконію, та оксиду скандію. Зразки випалювали у повітрі в печі ШП-1 з силітовими нагрівачами при 1300 °С. Дослідження показали, що діаграма стану системи Al₂O₃–Sc₂O₃ відповідає наведеній в роботі [171], а саме, в системі існує фаза ScAlO₃, яка утворює з компонентом системи Sc₂O₃ та фазою S евтектики при 1820 та 1790 °С, відповідно. Фаза S утворюється за перитектичною реакцією L+AL ≒S при 1850 °С. Уточнену діаграму стану цієї системи наведено на рис. 3.17 [172].

Таблиня 3.	4 - 6	Фазовий (склал та	температу	ири соліл	vcv зразк	ів системи	AlaC	$)_3 - Sc$	$2^{\circ}O$	2
таолици э.		f usobiiii v	ополад на	remiepury	ph com	jej spusk		. 11 20	· 5 · 5 ·	·20.	2

N⁰	Склад зра	зка, мол.%	Температура солідусу за даними ЛТА
зразка	Al ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	температура солідусу за даними дтих
1	90	10	1855
2	85	15	1852
3	80	20	1852
5	80	20	1890
Λ	75	25	1844
+	15	23	1867
5	70	30	1799
	70	50	1852
6	65	35	1719
0	05	55	1836
7	60	40	1821
			1745
8	50	50	1785
			1855
0	37	63	1805
7	57	05	1905
10	25	75	1775
11	17	83	1875
12	5	95	1820



Рисунок 3.17 – Уточнена діаграма стану системи Al₂O₃–Sc₂O₃

Результати дослідження <u>системи ZrO₂–Sc₂O₃</u> і побудови її діаграми стану суперечливі [173–175]. Важливою є наявність у системі трьох проміжних фаз (β , γ , δ) в області з високим вмістом ZrO₂. Температурні та концентраційні інтервали існування цих фаз у різних авторів відрізняються один від одного, але найбільш надійною ми вважаємо фазову діаграму (рис. 3.18), наведену авторами [175].



Рисунок 3.18 – Діаграма стану системи $ZrO_2 - Sc_2O_3$ [175]

При проведенні досліджень було уточнено ширину областей гомогенності на основі Sc_2O_3 та ZrO_2 , а також температурний інтервал існування δ -фази $Sc_4Zr_3O_{12}$ [176]. Діаграму стану системи ZrO_2 – Sc_2O_3 з уточненими областями гомогенності на основі ZrO_2 та Sc_2O_3 , а також верхньою температурною межею стабільності δ -фази наведено на рис. 3.19.



Рисунок. 3.19 – Уточнена діаграма стану системи ZrO₃–Sc₂O₃ [176]

Для визначення границь областей δ - і F-твердих розчинів, а також температурного інтервалу стабільності δ -фази (Sc₄Zr₃O₁₂) використовували дані ренгенофазового аналізу (РФА). Хімічний та фазовий склади зразків наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Фазовий склад зразків системи ZrO₂–Sc₂O₃ за даними рентгенофазового аналізу

	Склад,	мол.%	Фазовий склад		
N⁰			температура	а відпалу, °С	
зразка	Sc_2O_3	ZrO_2	1300	1550	
1.	7.5	92.5	С	С	
2.	10	90	δ+C	F+C	
3.	12.5	87.55	δ+C	F+C	
4.	15	85	δ+C	F+C	
5.	17.5	82.5	δ+C	F+C	
6.	20	80	δ+C	F+C	
7.	50	50	δ+C	F+C	
8.	45	55	δ+C	F	
9.	40	60	δ	F	
10.	32.5	67.5	δ	F	
11.	30	70	F	F	
12.	27.5	72.5	F	F	
13.	25	75	F	F	
14.	22.5	77.5	F	F	
15.	20	80	F	F	
16.	17.5	82.5	F	F	
17.	15	85	F	F	
18.	10	90	F	F	

На рис. 3.20 наведено дифрактограму фази Sc₄Zr₃O₁₂. Визначено, що область гомогенності твердого розчину на основі Sc₂O₃ становить 7 і 8 мол.% за 1300 та 1550 °C, відповідно. Верхня температурна межа існування надструктури Sc₄Zr₃O₁₂ відповідає даним роботи [171] – 1480 °C. Область твердого розчину на основі ZrO₂ за 1550 °C сягає 52 мол.% ZrO₂. Температура евтектоїдного перетворення F \leftrightarrows δ +C становить 1400 °C, склад евтектоїдної точки – 55 мол.% ZrO₂ [176].

Сукупність уточнених подвійних обмежуючих систем потрійної системи Al₂O₃–ZrO₂–Sc₂O₃ наведено на рис.3.21.



Рисунок 3.20 – Дифрактограма надструктури б системи ZrO₂–Sc₂O₃[176]



Рисунок 3.21 – Діаграми стану подвійних обмежуючих системи Al₂O₃–ZrO₂– Sc₂O₃

3.3.2 Аналіз взаємодії у системі Al₂O₃-ZrO₂-Sc₂O₃

Аналіз будови обмежуючих подвійних систем дозволив зробити припущення, що в досліджуваній системі Al_2O_3 – ZrO_2 – Sc_2O_3 взаємодія визначатиметься будовою обмежуючих систем при відсутності потрійних сполук та значних областей гомогенних фаз. Тому слід очікувати рівноваг сполук ScAlO₃ та фази S системи Al_2O_3 – Sc_2O_3 фазами на основі з твердими розчинами F та надструктурою б системи ZrO_2 – Sc_2O_3 , а також вихідних оксидів Al_2O_3 , ZrO_2 , Sc_2O_3 .

В області, багатій на Al₂O₃, діаграми стану системи Al₂O₃–ZrO₂–Sc₂O₃ можливе отримання композиційних керамічних матеріалів методом спрямованої кристалізації евтектичних складів [177]. На рис. 3.22 представлена дифрактограма плавленого зразка складу 55 мол. % Al₂O₃ –25 мол. % ZrO₂ – 20 мол. % Sc₂O₃. Ідентифіковано три фази F-ZrO₂, α -Al₂O₃, ScAlO₃, що може відповідати евтектичній кристалізації L \leftrightarrow F-ZrO₂ + α -Al₂O₃ + ScAlO₃.



Рисунок 3.22 – Дифрактограма зразка складу 55 мол. % Al₂O₃ – 25 мол. % ZrO₂ – 20 мол. % Sc₂O₃ [177]

Максимальна температура у вивченій системі складає 2710 °С та відповідає точці плавлення сполуки ZrO₂. Мінімальна температура в системі за даними ДТА складає 1750 °С і відповідає трифазній евтектиці F-ZrO₂ + a - Al₂O₃ + ScAlO₃. Оскільки кристалізація в системі завершується евтектичними реакціями, це дозволяє реалізувати в матеріалах потрійної системи унікальні властивості T- и F- твердих розчинів на основі ZrO₂ у поєднанні з властивостями інших її фаз у вигляді композиційних матеріалів.

3.3.3 Ізотермічний перерізи діаграми стану системи Al₂O₃-ZrO₂-Sc₂O₃ при 1300 °C [178].

Температуру ізотермічного перерізу вибрано відповідно до будови обмежуючих бінарних систем Al_2O_3 – Sc_2O_3 та ZrO_2 – Sc_2O_3 , а саме верхньої межі існування фази $Sc_4Zr_3O_{12}$ (δ), що становить 1480 °C.

Аналіз відпалених при 1300 °С зразків показав, що за даними ХФА зразок 1 (табл. 3.6) трифазний (S+F+ δ). Ці дані свідчать про належність складу цього зразка до конодного трикутника S+F+ δ . У зразку 4 виявлено дві фази AL+F, зразки 5, 6, 15, 16 крім фаз AL та F містили лінії фази S, причому їх інтенсивність зростає від зразків 5, 6 до зразків 15, 16. Склади цих зразків належать до конодного трикутника AL-F-S. Група зразків 10, 13, 14 та 19 за даними РФА містила по дві фази S і δ , причому склад фаз S і F змінювався в широкому інтервалі концентрацій Sc₂O₃ (див. табл. 3.3). Наступні зразки 2, 3, 11, 20, 21 містили по три фази S+ δ +C. Ці дані свідчать про належність складів цих зразків до конодного трикутника S+ δ +C.

Одержані результати дозволили побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи Al_2O_3 – ZrO_2 – Sc_2O_3 при 1300 °C (рис. 3.23). На цьому перерізі знайдено дев'ятнадцять областей, з яких п'ять трифазних (AL+T+T^I, T^I+AL+F, AL+F+S, S+F+ δ , S+ δ +C), вісім двофазних (AL+T, AL+T^I, T+T^I, T^I+F, AL+F, S+F, S+ δ , S+C), а також шість вузьких однофазних областей, з яких три (T, T^I, F)

N⁰		Склад, %		Фарарий андад	Температура	
з/п	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Sc ₂ O ₃	Фазовии склад	солідусу, °С	
1	55	20	25	S+F+δ	Н.в	
2	37	16,5	46,5	S+δ+C	Н.в	
3	35	10	55	S+δ+C	1810	
4	47	47	6	AL+F	Н.в	
5	45	45	10	AL+F+S	Н.в	
6	42,5	42,5	15	AL+F+S	1820	
7	40	40	20	S+F	1820	
8	37,5	37,5	25	S+F	Н.в	
9	55	25	20	S+F	1820	
10	58	15	27	S+δ	Н.в	
11	35	20	45	S+δ+C	Н.в	
13	60	15	25	S+δ	Н.в	
14	55	15	30	S+δ	1750	
15	80	15	5	AL+F+S	Н.в	
16	75	15	10	AL+F+S	Н.в	
17	67	15	18	S+F	Н.в	
18	63	15	22	S+F	Н.в	
19	48	15	37	S+δ	Н.в	
20	24	24	52	$S+\delta+C$	Н.в	
21	15	15	70	$S+\delta+C$	Н.в	
			1			

Таблиця 3.6 – Фазовий склад зразків системи Al₂O₃–ZrO₂–Sc₂O₃ за даними рентгенофазового аналізу



Рисунок 3.23 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи Al₂O₃–ZrO₂–Sc₂O₃ при 1300 °C [155]

знаходяться біля вершини ZrO₂, а решта (δ, C, S) – біля відповідних областей твердих розчинів у подвійних обмежуючих системах ZrO₂–Sc₂O₃ та Al₂O₃–Sc₂O₃.

Нові фази і помітні області розчинності на основі компонентів в потрійній системі, як і прогнозувалось, не виявлено. Будова ізотермічного перерізу визначається особливостями фазових рівноваг в обмежуючих подвійних системах, а саме утворенням фази S з широкою областю гомогеннності, 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. Комплексний підхід до вибору складу керамічного шару на основі твердого розчину ZrO₂, технології його нанесення, удосконалення архітектури покриття необхідні для створення економічно ефективних ТБП зі збалансованими властивостями.

РОЗДІЛ 4

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СКЛАДНО-КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРОШКІВ І МАТЕРІАЛІВ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ВМІСТУ ВК ТА РЕЖИМІВ ТЕРМООБРОБКИ

Вважають, що ефективним методом покращення характеристик ТБП є використання при його створенні нанокристалічних порошків на основі ZrO₂ [31–34]. Підвищену термоциклічну стійкість наноструктурних ТБП пов'язують з присутністю мікропор та зменшеним розміром зерен в покритті [30].

Відповідно до концепції структурної інженерії, будь-який матеріал є складною багаторівневою системою, оскільки структура більшого масштабу включає в себе характерні особливості всіх попередніх рівнів [179]. Необхідний рівень характеристик матеріалів досягається при максимальному збереженні в технологічному переділі активності, закладеної у вихідних нанокристалічних порошках, а властивості порошків, у свою чергу, визначаються методом їх Тобто, факторів, одержання. одним 3 визначає властивості ЩО високотехнологічних оксидних матеріалів є фізико-хімічні властивості вихідних нанокристалічних порошків [180–182].

При проведенні досліджень вивчено вплив методу одержання вихідних порошків ZrO₂ на фізико-хімічні властивості складно-композиційних матеріалів ZrO₂–ВК в процесі термічної обробки при 800 °C та 1400 °C.

Використано два нанокристалічні порошки M-ZrO₂ – HZrO₂ та LZrO₂, властивості яких наведено у Розділі 2. Методи одержання вказаних порошків різні (підрозділ 2.3). Це впливає на їх питому поверхню (у порошку LZrO₂ вона майже у 2,5 рази нижче, ніж у порошку HZrO₂), ступінь кристалічності, який вище у порошку LZrO₂, та морфологію, яку показано на рис. 2.9 та рис. 2.11.

Для проведення експериментів з кожного порошку $M-ZrO_2$ виготовлено складно-композиційні суміші складів (мас.%) 90 $HZrO_2 - 10$ BK, 80 $HZrO_2 - 20$ BK, 70 $HZrO_2 - 30$ BK, 90 $LZrO_2 - 10$ BK, 80 $LZrO_2 - 20$ BK, 70 $LZrO_2 - 30$ BK.

Порошки M–ZrO₂ та суміші оксидів РЗЕ змішали в лабораторному шаровому млині у середовищі ізопропілового спирту протягом 8 годин. Застосували мелючі тіла з T- ZrO₂. Після змішування порошки висушили у повітрі у сушильній шафі SNOL 58/350 при 80 °C протягом 10 годин. Термічну обробку провели у корундових тиглях у печі SNOL 7.2/1100 при 800 °C протягом 2–14 год. Після кожного збільшення терміну витримки на 2 години і охолодження з піччю з тиглів відбирали проби.

Для дослідження при 1400 °C з вихідних складно-композиційних сумішей сформовано заготовки (d= $2 \cdot 10^{-3}$ м, h= (0,5–0,6) $\cdot 10^{-3}$ м) методом двостороннього холодного одновісного пресування у сталевій прес-формі. Термічну обробку проведено у корундових тиглях у печі Nabertherm LTH08/17 при 1400 °C протягом 12, 16 та 20 годин

4.1 Вплив терміну витримки при 800 °С на фізико – хімічні властивості нанокристалічних порошків HZrO₂ –ВК та LZrO₂ –ВК

Діфрактограми порошків сумішей показано на Рис. 4.1. Фазовий склад: М-ZrO₂ та BK.

В порошку 90 HZrO₂-10 BK рефлекси T-ZrO₂ слабкої інтенсивності зафіксовано лише після термічної обробки протягом 10 год (рис. 4.2, а). Утворилась суміш двох фаз ZrO₂ складу 95% M-ZrO₂ та 5 % T-ZrO₂. При збільшенні терміну витримки вміст T-ZrO₂ у цьому випадку практично не змінюється (рис. 4.2, в, д). Крім того, на рентгенограмах присутні відображення сильної інтенсивності вихідної суміші ВК (рис. 4.2, а, в, д).

В порошку 90 LZrO₂ – 10 ВК зафіксовано вже 23 % T-ZrO₂ після термічної обробки протягом 10 год при 800 °С (рис. 4.2 ,б). При збільшенні часу витримки до 12 та 14 год вказане співвідношення фаз практично не змінюється. (рис.4.2, г, е). Таким чином, швидкість утворення твердого розчину T-ZrO₂ при 800 °C в суміші 90LZrO₂-10BK вища, ніж в порошку 90 HZrO₂-10BK. В процесі термічної обробки



Рисунок 4.1 – Дифрактограми сумішей порошків HZrO₂ –BK та LZrO₂ –BK: а -90 HZrO₂ –10 BK; б – 80 HZrO₂ –20 BK; в – 70 HZrO₂ –30 BK; г – 90 LZrO₂ – 10 BK; д – 80 LZrO₂ – 20 BK; е – 70 LZrO₂ – 30 BK



Рисунок 4.2 – Дифрактограми порошків 90 HZrO₂ – 10 BK та 90 LZrO₂ –10 BK після термічної обробки при 800 °C:

а,б – витримка 10 год;

в, г – витримка 12 год;

д,е – витримка 14 год.

порошку 90 HZrO₂-10BK підвищується ступінь його кристалічності, що, мабуть, впливає на утворення T-ZrO₂.

Розмір первинних частинок M-ZrO₂, визначений за формулою Шерера, в порошку 90 HZrO₂ – 10 BK в процесі термічної обробки знаходиться в межах 15–20 нм, а в суміші 90 LZrO₂ –10 BK – 20 нм. Розмір первинних частинок T-ZrO₂ в обох випадках становить 10 нм. Тобто, відповідно до проведених розрахунків встановлено, що збільшення часу термічної обробки при 800 °C не призводить до росту первинних частинок M-ZrO₂ та T-ZrO₂ в обох порошках.

Результати РФА порошків 80 HZrO₂ – 20 BK та 80 LZrO₂ –20 BK показано на рис. 4.3.

В обох порошках ідентифіковано суміш трьох фаз: M-ZrO₂, T-ZrO₂ та BK. Після ізотермічної витримки 10 год в порошках утворюється майже однакова кількість M-ZrO₂: 55 % у 80 HZrO₂ – 20 BK та 57 % у 80 LZrO₂ –20 BK (рис. 4.3, а, 6). Відповідно, вміст T-ZrO₂ становить 45 % та 43 %. Збільшення терміну витримки до 12 (рис. 4.3, в, г) та 14 (рис. 4.3, д, е) годин не призводить до зміни співвідношення T-ZrO₂ та M-ZrO₂. В порошках 80 HZrO₂ – 20 BK та 80 LZrO₂ – 20 BK розмір первинних частинок M-ZrO₂ становить 20 нм, а T-ZrO₂ – 10 нм. Крім того, на всіх дифрактограмах присутні відбиття, характерні для BK, інтенсивність яких у порошках 80 HZrO₂ – 20 BK вища (рис. 4.3).

В порошках 70 HZrO₂ – 30 BK після ізотермічної витримки 10 год присутня суміш M – ZrO₂ (53 %) та T-ZrO₂ (47%) (рис. 4.4, а). Вказане співвідношення зберігається і після ізотермічної витримки протягом 12 год (рис. 4.4, в). Після 14 год в порошку зафіксовано вже 55 % T-ZrO₂ та 45 % M-ZrO₂ (рис. 4.4, д).

В порошках 70 LZrO₂ –30 ВК після ізотермічної витримки 10 (Рис. 4.4, б) та 12 (Рис. 4.4, г) годин присутні M-ZrO₂ (66 %) та T-ZrO₂ (34 %). Кількість T-ZrO₂ незначно збільшилась до 40 % після ізотермічної витримки 14 год (Рис. 4.4, е).

В цьому випадку на дифрактограмах також ідентифіковано ВК, інтенсивність відбитів якого для 70 LZrO₂ –30 ВК вища (Рис. 4.4). В порошках



Рис. 4.3 – Дифрактограми порошків 80 HZrO₂ – 20 BK та 80 LZrO₂ –20 BK після термічної обробки при 800 °C:

а,б – витримка 10 год;

в, г – витримка 12 год;

д,е – витримка 14 год.



Рис. 4.4 – Дифрактограми порошків 70 HZrO₂ – 30 ВК та 70 LZrO₂ –30 ВК після термічної обробки при 800 °C:

а,б – витримка 10 год;

в, г – витримка 12 год;

д,е – витримка 14 год.

70 $HZrO_2 - 30$ BK та 70 $LZrO_2 - 30$ BK Розмір первинних частинок M-ZrO2 становить 20 нм, а T-ZrO₂ - 10 нм, як і в порошках, що містять 10 BK і 20 BK.

Вплив часу термічної обробки при 800 °C на морфологію порошків 90 HZrO₂ – 10 BK та 90 LZrO₂ –10 BK показано на рис. 4.5 та 4.6.



Рисунок 4.5 – SEM – зображення порошків 90 HZrO₂ –10ВК після витримки при 800 °C: а, б –12 год; в, г – 14 год

Після 10 год термічної обробки в порошку 90 HZrO₂ –10BK формуються первинні частинки розміром до 40 нм (рис. 4.5 ,a), які зібрались у «пухкі» агломерати округлої форми (рис. 4.5, б). Збільшення терміну витримки до 14 год практично не призводить до збільшення розміру первинних частинок (рис. 4.5, в), але щільність їх агломератів збільшується (рис. 4.5, г).

В порошку 90 LZrO₂ –10 ВК після термічної обробки протягом 10 год сформувались достатньо щільні утворення частинок округлої форми розміром до 50 нм (рис. 4.6, а). Вказані утворення об'єднано у пластинки, які, в свою чергу, формують багатошарові агломерати витягнутої форми (рис. 4.6, б). При збільшенні терміну витримки до 12 год частинки сферичної форми розміром до 50 нм зібрані у ланцюги (рис. 4.6, в). На рис. 4.6, г видно, що особливості морфології порошку 90 LZrO₂ –10 ВК в цьому випадку зберігаються, але пористість багатошарових агломератів суттєво підвищується. Після 14 год витримки знову зафіксовано щільні утворення первинних частинок сферичної форми (рис. 4.6, д), які формують багатошарові агломератів агломерати 12 год.

Морфологію порошків 80 HZrO₂ –20BK та 80 LZrO₂ – 20BK після ізотерміческої витримки 10 год при 800 °C показано на Рис. 4.7, а порошків 70 HZrO₂ – 30BK та 70 LZrO₂ – 30BK на Рис. 4.8 .

При збільшенні вмісту ВК морфологія порошків HZrO₂ – ВК та змінюється LZrO₂ –ВК змінюється аналогічно порошкам 90 HZrO₂ –10BK (рис. 4.5) та 90 LZrO₂ – 10BK (рис. 4.6).

Залежність питомої поверхні порошків HZrO₂ –ВК та LZrO₂ –ВК від терміну витримки при 800 °С показано на рис. 4.9. Відмінність морфології порошків та особливості їх фазових перетворень обумовлюють різний характер поведінки величин питомої поверхні в залежності від температури термічної обробки.

При збільшенні терміну витримки питома поверхня порошків знижується, але з різною інтенсивністю. Ймовірне, це обумовлено тим, що термічна обробка порошків LZrO₂ –ВК супроводжується фазовим перетворенням M-ZrO₂ \rightarrow T-ZrO₂, а порошків HZrO₂ –ВК не тільки фазовим перетворенням ZrO₂, а й підвищенням його ступеня кристалічності. Крім того, в обох сумішах при збільшенні вмісту ВК швидкість зниження питомої поверхні зменшується.



Рисунок 4.6 – SEM-зображення порошків 90 LZrO₂ –10 ВК після витримки при 800 °C: а, б – 10 годин; в, г – 12 годин; д, е – 14 годин



Рисунок 4.7 – SEM – зображення порошків 80 HZrO₂ –20BK та 80 LZrO₂ – 20BK після витримки 10 год при 800 °C:

а, б, в – 80 НZrO₂ –20ВК;

 Γ , д, е – 80 LZrO₂ – 20ВК;



Рисунок 4.8 – SEM – зображення порошків 70 HZrO₂ – 30BK та 70 LZrO₂ – 30BK після витримки 10 год при 800 °C: а, б, в – 70 HZrO₂ – 30BK; г, д, е – 80LZrO₂ – 20BK



Рисунок 4.9 – Залежність питомої поверхні порошків HZrO₂ – BK та LZrO₂ – BK від терміну витримки в процесі термічної обробки при 800 °C

Питома поверхня порошків 80 HZrO₂ –20 BK, 70 HZrO₂ –30 BK (рис. 4.9,а) та 80 LZrO₂ –20 BK, 70 LZrO₂ –30 BK (Рис. 4.9,6) проходить через незначний максимум після витримки 10 годин. Після витримки 14 год питома поверхня порошку 90 HZrO₂ – 10 BK збільшується від 15,65 м²/г до 18,7 м²/г, порошку 80 HZrO₂ – 20 BK збільшується від 14,8 м²/г до 16,7 м²/г, а порошку 70 HZrO₂ –30 BK зменшується від 16,7 м²/г до 12,8 м²/г (рис. 4.9,а). За цих умов для порошку 90 LZrO₂ –10 BK відмічене незначне підвищення питомої поверхні від 10,78 м²/г до 12,05 м²/г, а для порошків 80 LZrO₂ –20 BK та 70 LZrO₂ –30 BK – несуттєве зниження від 9,0 м²/г до 8,7 м²/г та від 8,7 м²/г до 8,5 м²/г відповідно (рис. 4.9,6).

Результати РФА показали (Рис. 4.2 – Рис. 4.4), що в сумішах основне утворення T-ZrO₂ проходить після витримки 10 годин. Після цього співвідношення M-ZrO₂ та T-ZrO₂ у кожній окремій суміші майже не змінюється. Виняток становить лише порошок 70 HZrO₂ –30 BK, у якого після ізотермічної витримки 14 год при 800 °C кількість T-ZrO₂ збільшується від 47 % до 55 %. Це, ймовірно, обумовлює зниження питомої поверхні вказаного порошку (рис. 4.9, а)

Дослідження морфології порошків HZrO₂ –BK та LZrO₂ – BK показало їх суттєву різницю. Порошок HZrO₂ –BK містить м'які агломерати сферичної форми, що складаються з первинних частинок. Натомість, в порошку LZrO₂ – BK сформувалась багаторівнева структура: первинні частинки – шари первинних частинок – ламінарні структури з цих шарів. Морфологія сумішей змінюється топологічно безперервно. а їх термічна обробка супроводжується варіюванням пористості. Це, в свою чергу, пов'язано з активністю порошків до спікання, яка, вірогідно, вища у порошків HZrO₂ –BK.

Дослідження перспектив використання нанокристалічних порошків для створення складно-композиційного керамічного шару ТБП показало, що особливості утворення T-ZrO₂, варіювання питомої поверхні та еволюція структурних складових в процесі термічної обробки при 800 °C порошків ZrO₂, легованого сумішшю оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи, визначаються фізико – хімічними характеристик вихідних порошків M-ZrO₂.

4.2. Вплив терміну витримки при 1400 °С на фізико – хімічні властивості складно-композиційних матеріалів HZrO₂ –ВК та LZrO₂ –ВК

В Розділі З показано, що 8 оксидів РЗЕ, відповідно до складу ВК, об'єднано у групи: Dy_2O_3 ($Tb_2O_3+Dy_2O_3$), Er_2O_3 ($Ho_2O_3+Er_2O_3+Y_2O_3$), Yb_2O_3 ($Tm_2O_3+Yb_2O_3+Lu_2O_3$). Таким чином, для створення новітніх матеріалів ТБП за участю ВК ми використовуємо систему $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$, яка обмежена чотирма трикомпонентними системами: $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3$, $ZrO_2-Dy_2O_3-Yb_2O_3$, $ZrO_2-Er_2O_3-Yb_2O_3$, $Dy_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$. Дослідження фазових рівноваг при 1400 °C в системах $ZrO_2-Dy_2O_3-Yb_2O_3$ (рис. 3.8), $ZrO_2-Dy_2O_3-Er_2O_3$ (рис. 3.12), $ZrO_2-Er_2O_3-Yb_2O_3$ (рис. 3.10) показало, що при високому вмісті ZrO_2 у вказаних системах утворюються тверді розчини на основі ZrO_2 (T- ZrO_2 та F- ZrO_2). Тому слід прогнозувати фазову стабільність матеріалів $HZrO_2 - BK$ та $LZrO_2 - BK$ при 1400 °C. При проведенні досліджень зразки складу (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 термічно обробили при 1400 °C протягом 12, 16 та 20 годин. Результати наведені на рис. 4.10 – 4.15 та в табл. 4.1.

За даними РФА після відпалу зразків 90 HZrO₂ –10 BK; 80 HZrO₂ –20 BK; 70 HZrO₂ –30 BK при 1400 °C, 12 г спостерігали утворення суміші 3 фаз на основі ZrO₂: моноклінної фази ZrO₂ (M-ZrO₂), T- ZrO₂ та F- ZrO₂ (рис. 4.10 – рис. 4.12). Зі збільшенням кількості BK вміст M-ZrO₂ в зразках зменшився від 9.1 до 0.5 %, вміст T-ZrO₂ також зменшився від 76.7 до 16.7%, а вміст F- ZrO₂ збільшився від 14.2 до 82.8 % (табл. 4.1).



Рисунок 4.10 – Дифрактограма зразку 90 HZrO₂ –10 ВК після термічної обробки при 1400 °С: 1- 12 год., 2- 16 год., 3- 20 год.

Підвищення терміну ізотермічної витримки зразків HZrO₂ –10 BK до 16 годин призводить до утворення в них суміші вже двох фаз на основі ZrO₂: М-

ZrO₂ та F– ZrO₂. Вміст М-ZrO₂ у зразках зменшується від 76.7 до 5 %, а F– ZrO₂ підвищується від 23.3 до 95 % зі збільшенням кількості ВК (рис. 4.12, табл. 1).



Рисунок 4.11 – Дифрактограми зразків 80 HZrO₂ –20 ВК після термічної обробки при 1400 °C: 1- 12 год., 2- 16 год., 3- 20 год.

Підвищення терміну витримки до 20 годин не призводить до зміни фазового складу зразків $HZrO_2 - BK$. Також спостерігається утворення M-ZrO₂ та F- ZrO₂,вміст яких несуттєво змінюється порівняно зі зразками $HZrO_2 - BK$ після ізотермічної витримки при 16 год (табл. 4.1). Вміст M-ZrO₂ зменшується від 78,9 % до 2,3 %, а вміст F- ZrO₂ збільшується від 21,1 до 97,7 %.



Рисунок 4.12 – Дифрактограми зразків 70 HZrO₂ –30 ВК після термічної обробки при 1400 °C: 1- 12 год., 2- 16 год., 3- 20 год.

N⁰	Склад, мас.%	M-ZrO ₂ , %	F- ZrO ₂ , %	T-ZrO ₂ , %					
п/п									
	1400°С, 12 годин								
1.	90H – 10 BK	9.1	14.2	76.7					
2.	80H – 20 BK	5.3	53.4	41.3					
3.	70H – 30 BK	0.5	82.8	16.7					
4.	90M – 10 BK	72.98	27.02	-					
5.	80M – 20 BK	33.4	66.6	-					
6.	70M – 30 BK	1.4	98.6	-					
		1400°C,	16 годин						
7.	90H – 10 BK	76.7	23.3	-					
8.	80H – 20 BK	29.3	70.7	-					
9.	70H – 30 BK	5.0	95.0	-					
10.	90M – 10 BK	75.95	24.05	-					
11.	80M – 20 BK	29.94	70.06	-					
12.	70M – 30 BK	3.2	96.8	-					
		1400°C,	20 годин						
13.	90H – 10 BK	78.9	21.1	-					
14.	80H – 20 BK	26.2	73.8	-					
15.	70H – 30 BK	2.3	97.7	-					
16.	90M – 10 BK	75.9	24.1	-					
17.	80M – 20 BK	30	70	-					
18.	70М – 30 ВК	1.3	98.7	-					

Таблиця 4.1 – Кількісний аналіз кристалічних фаз складно –композиційних матеріалів після термічної обробки при 1400 °C

На відміну від цього, в зразках LZrO₂ – ВК незалежно від терміну витримки при 1400 °C утворилась суміш двох фаз: M-ZrO₂ та F- ZrO₂ (рис. 4.14 – рис. 4.16), співвідношення яких (Таблиця 4.1) несуттєво варіюється при збільшенні терміну ізотермічної витримки зразків від 12 до 20 год.



Рисунок 4.13 – Дифрактограми зразків 90 LZrO₂ – 10 ВК після термічної обробки при 1400 °C: 1- 12 год., 2- 16 год., 3- 20 год.



Рисунок 4.14 – Дифрактограми зразків 80 LZrO₂ – 20 ВК після термічної обробки при 1400 °C: 1- 12 год., 2- 16 год., 3- 20 год.



Рисунок 4.15 – Дифрактограми зразків 70 LZrO₂ – 30 ВК після термічної обробки при 1400 °C: 1- 12 год., 2- 16 год., 3- 20 год.

Кількість M-ZrO₂ в зразку 90LZrO₂ – 10 ВК змінюється в ряду 72,98 % → 75,98 % → 75,9 %, тобто відмічене незначне підвищення вмісту M-ZrO₂ при збільшенні терміну витримки при 1400 °C. В зразках 80 LZrO₂ – 20 BK, навпаки, зменшується у послідовності 33,4 % → 29,94 % → 30 %. А в зразках 70 LZrO₂ – 30 BK відмічене незначне коливання вмісту M-ZrO₂: 1,4 % → 3,2 % → 1,3 %. Кількість F- ZrO₂ в зразках 90LZrO₂ – 10 BK зменшується від 27,02 % до 24,1 %, В зразках 80 LZrO₂ – 20 BK та 70 LZrO₂ – 30 BK збільшується від 66,6% до 70 % та від 98,6 % до 98,7 % відповідно (табл. 4.1).

Можна дійти висновку, що в процесі термічної обробки при 1400 °С (12 год, 16 год, 20 год) фазова стабільність зразків LZrO₂ – BK краща, ніж зразків H ZrO₂ – 10 BK.

За результатами РФА розраховані параметри кристалічних граток досліджених зразків в процесі термічної обробки при 1400 оС. Об'єм кристалічної гратки M-ZrO₂ суттєво не змінюється, в той час коли об'єм кристалічної гратки F- ZrO₂ збільшується з ростом вмісту ВК (табл. 4.2).

Відомо, що параметри твердих розчинів заміщення на основі ZrO₂, якими є зразки, які вивчались в цьому дослідженні, відповідно до правила Вегарда, залежать від розміру катіонів заміщення. В нашому випадку, розміри катіонів, які входять до складу легуючого концентрату (ВК) більші ніж розмір катіону Zr⁴⁺. Відповідно до Таблиці 1.1, представленій у Розділі 1, іонний радіус Zr⁴⁺ дорівнює 0,0840 нм, а іонні радіуси компонентів ВК: Dy³⁺ 0.1027 нм; Er³⁺ - 0.1004 нм; Yb³⁺ - 0,0985 нм; Y³⁺ - 0,1019 нм [64]. Наші результати добре корелюють з цим правилом.

Середні значення кристалітів фаз, які входять до складу вивчених матеріалів наведені в Таблиці 4.3. Аналіз даних показує, що в процесі термічної обробки зразків HZrO₂ – ВК та LZrO₂ – ВК при 1400 °C суттєве збільшення розміру кристалітів відсутнє.

N⁰	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.	90H ZrO ₂ – 10 ВК	0.5152	0.5221	0.5326	99.03	0.1415	0.5138	0.1356	0.3604	0.5180	0.0673
2.	80H ZrO ₂ – 20 BK	0.5125	0.5244	0.5329	98.97	0.1415	0.5143	0.1360	0.3604	0.5183	0.6731
3.	70H ZrO 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 годи	H			·	
7.	90 HZrO ₂ – 10 ВК	0.5164	0.5218	0.5321	99.12	0.1416	0.5137	0.1356	-	-	-
8.	80HZrO ₂ – 20 BK	0.5152	0.5224	0.5322	99.05	0.1415	0.5144	0.1361	-	-	-
9.	70HZrO ₂ - 30 BK	0.5150	0.5204	0.5323	99.02	0.1409	0.5151	0.1367	-	-	-
10.	90 LZrO ₂ - 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 годи	H			·	
13.	90H ZrO ₂ - 10 BK	0.5152	0.5220	0.5324	99.0	0.1414	0.5141	0.1359	-	-	-
14.	80H ZrO ₂ – 20 BK	0.5152	0.5227	0.5322	99.05	0.1415	0.5146	0.1363	-	-	-
15.	70H 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 4.2 – Параметри кристалічних граток фаз зразків відпалених при 1400°С

N₂	Склад, мас.%	M-ZrO ₂ , нм	F- ZrO ₂ , нм	T-ZrO ₂ , нм						
п/п										
1400°С, 12 годин										
1.	90H ZrO ₂ – 10 BK	26	43	56						
2.	80H ZrO ₂ – 20 BK	29	51	36						
3.	70H ZrO ₂ - 30 BK	26	50	38						
4.	90 LZrO ₂ – 10 BK	48	37	-						
5.	80 LZrO ₂ – 20 BK	24	48	-						
6.	70 LZrO ₂ – 30 BK	27	46	-						
		1400°С, 16 годин	ł							
7.	90H ZrO ₂ – 10 BK	27	42	-						
8.	80H ZrO ₂ – 20 BK	36	41	-						
9.	70H ZrO ₂ - 30 BK	15	40	-						
10.	90 LZrO ₂ – 10 BK	25	43	-						
11.	80 LZrO ₂ – 20 BK	35	51	-						
12.	70 LZrO ₂ – 30 BK	12	53	-						
		1400°С, 20 годин	ł							
13.	90H ZrO ₂ – 10 BK	26	38	-						
14.	80H ZrO ₂ – 20 BK	34	38	-						
15.	70H ZrO ₂ -30 BK	38	43	-						
	•									
16.	90 LZrO ₂ – 10 BK	29	31	-						
17.	80 LZrO ₂ – 20 BK	26	46	-						
18.	70 LZrO ₂ – 30 BK	26	53	-						

Таблиця 4.3 – Середній розмір кристалітів фаз

Відносна густина матеріалів після термічної обробки при 1400 °С показана на рис. 4.16. Матеріали HZrO₂ – ВК досягають вищої густини, ніж матеріали LZrO₂ –ВК. Це пов'язано з властивостями вихідних порошків, обумовлених різними методами їх одержання.


Рисунок 4.16– Відносна густина матеріалів після термічної обробки при 1400 °C: a) HZrO₂ – BK, б) LZrO₂ –BK

В обох випадках при збільшенні вмісту ВК відносна густина матеріалів після термічної обробки знижується. Збільшення часу ізотермічної витримки від 12 до 20 год майже не викликає змін у значеннях відносної густини кожного конкретного матеріалу. Крім того, за даними табл.4.2, збільшення розміру кристалітів в матеріалах також несуттєве. Таким чином, термін витримки (12 – 20 год) при 1400 °C не впливає на спікливість складно – композиційних матеріалів HZrO₂ – BK та LZrO₂ –BK.

За результатами РФА можна зробити висновки, що на процеси фазоутворення в матеріалах HZrO₂ – ВК та LZrO₂ –ВК впливають вміст ВК, термін витримки в ізотермічних умовах при 1400 °C, а також метод виготовлення вихідних порошків ZrO₂. Так, в зразках HZrO₂ – 10 ВК термічно оброблених протягом 12 годин, спостерігали, крім M-ZrO₂ та F- ZrO₂, утворення метастабільного T-ZrO₂. Кількість фази T-ZrO₂ зменшувалася від 76.6 до 16.7 % при збільшенні кількості ВК від 10 до 30 мас.%. Метастабільний T-ZrO₂ при збільшенні витримки (до 16 годин) повністю перейшов в стабільну кубічну фазу (F- ZrO₂) типу флюориту. Для зразків LZrO₂ – ВК наявність метастабільного Т-ZrO₂ не спостерігали. Кубічна фаза F- ZrO₂ типу флюориту утворилась відразу. Це може бути пов'язано з різними методами отримання моноклінного ZrO₂, а отже з різною активністю вихідних порошків М- ZrO₂, що впливає на швидкість твердофазної реакції. Збільшення витримки до 20 годин для всіх зразків не змінювала фазовий склад матеріалу. Зразки були двофазні: моноклінна фаза ZrO₂ та кубічна фаза типу флюориту на основі ZrO₂. Це свідчить про те, що зразки досягли рівноважного та стабільного стану.

В процесі термічної обробки при 1400 °C збільшення терміну ізотермічної витримки практично не впливає на відносну густину матеріалів $HZrO_2 - BK$ і $LZrO_2$ – BK та розмір кристалітів окремих фаз. Це свідчить про відсутність інтенсивного спікання складно – композиційних матеріалів $HZrO_2 - BK$ та $LZrO_2$ – BK в умовах експерименту, незалежно від вмісту 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.

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ СКЛАДНО-КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ZrO₂ – ВК

Зниження температури металевих деталей турбіни, яке обернено пропорційне теплопровідності покриття, є однією з найбільш важливих функцій ТБП. Тому теплопровідність керамічного шару ТБП повинна бути якомога нижче. Теплопровідність класичного матеріалу верхнього шару ТБП - твердого розчину на основі ZrO_2 , стабілізованого 6-8% (мас.) Y_2O_3 (YSZ), становить 2,1 Вт/м К [19]. Збільшення напруги і дефектності кристалічної структури призводить до появи більш низькочастотних оптичних фононів, які, в свою чергу, збільшують перетин розсіювання фононів і, отже, зменшують теплопровідність кераміки [7].

Нееквімолярні композиції із середньою ентропією демонструють нижчу теплопровідність порівняно з їх еквімолярними аналогами з високою ентропією через вплив кластеризації кисневих вакансій [81]. Встановлено, що теплопровідність оксидів зі структурою типу флюориту (YSZ) залежить від номінальної концентрації вакансій кисню ½ Vo^{°°}. Перевищення приблизно 5% кисневих вакансій в аніонній підгратці може призвести до кластеризації та потенційного впорядкування кисневих вакансій, які пригнічують розсіювання точкових дефектів, подібно до того, що добре відомо для YSZ [83].

Ефективність оксидів РЗЕ при зниженні теплопровідності твердих розчинів на основі ZrO_2 великою мірою залежить від валентності катіонів. Оксиди тривалентних РЗЕ є найбільш перспективними легуючими речовинами для зменшення теплопровідності, оскільки вони призводять до утворення вакансій кисню, які генеруються для компенсації заряду, що бракує, що виникає при заміщенні Zr^{4+} катіонами з нижчою валентністю. Кисневі вакансії сильно розсіюють фонони і, отже, зменшують теплопровідність [35]. T-ZrO₂ чи F-ZrO₂ утворюються при зменшенні координаційного числа іонів Zr^{4+} від 8 до ~7,5. Іон Zr^{4+} у повністю стабілізованому та високотемпературному F-ZrO₂ має координаційне число 7 через сильний ковалентний характер зв'язку Zr–O та малий іонний радіус [8]. У разі чотиривалентних оксидів під час заміщення Zr⁴⁺ вакансій не утворюється. Зниження теплопровідності пов'язане лише з дефектами заміщення (substitutional defects) на катіонних ділянках, які вважають менш ефективними, ніж кисневі вакансії зменшення теплопровідності [35]. Спільну стабілізацію оксидами тривалентних рідкісноземельних елементів розглядають як один з ефективних способів створення матеріалів ТБП на основі твердих розчинів ZrO₂ з високою фазовою стабільністю та низькою теплопровідністю. При високому вмісті стабілізаторів вводиться більше вакансій кисню, ніж YSZ, що знижує теплопровідність матеріалів [68, 69].

Можна припустити, що використання ВК сприятиме утворенню високодефектних твердих розчинів на основі ZrO₂, що призведе до зниження теплопровідності матеріалу для керамічного шару ТБП.

Для дослідження теплопровідності використано суміші, до складу яких входять порошок M-ZrO₂, чистий, марки ЦРО-1 (Китай) та порошок BK 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 $Al_2O_3 - 3,2$). Порошки M – ZrO₂ та BK змішали в лабораторному шаровому млині у середовищі ізопропілового спирту протягом 8 годин. Застосували мелючі тіла з T- ZrO₂. Після змішування порошки висушили у повітрі у сушильній шафі SNOL 58/350 при 80 °C протягом 10 годин. Методом двостороннього холодного одновісного пресування у сталевій пресформі виготовлено зразки, склад, геометричні розміри та умови спікання яких представлено в табл. 5.1.

Результати РФА одержаних зразків показано на рис. 5.1. Видно (рис. 5.1), що у всіх зразках, крім 70M-ZrO₂ – 30BK, спеченого при 1600 С 4 год (рис. 5.1, ж), утворилось два тверді розчини на основі ZrO₂. Фазовий склад зразків наведено у табл. 5.2.

Basok			h·10 ⁻³ ,	$d \cdot 10^{-3}$,	$S \cdot 10^{-5}$,	$m \cdot 10^{-3}$,
эразок	Склад, мас. 70	у мови відпалу	М	М	M ²	КГ
1	$90M$ - $ZrO_2 - 10BK$	1600°С, 2 год	3,02	15,26	14,5	2,8831
2	$85M$ - ZrO_2 – $15BK$	1600 ⁰ С, 2 год	2,67	15,35	15	2,5326
3	$85M$ - ZrO_2 – $15BK$	1600 ⁰ С, 4 год	2,95	15,35	15	2,5326
4	$75M$ - ZrO_2 – $25BK$	1600°С, 2 год	2,5	15,32	14,92	2,2605
5	$75M$ - ZrO_2 – $25BK$	1600 ⁰ С, 4 год	2,92	15,35	15	2,5434
6	$70M$ - ZrO_2 – $30BK$	1600°С, 2 год	2,94	15,38	18,56	2,665
7	$70M$ - ZrO_2 – $30BK$	1600 ⁰ С, 4 год	3,08	16,1	17,35	2,8862

Таблиця 5.1 – Зразки для дослідження теплопровідності



Рисунок 5.1 – Дифрактограми зразків після спікання при 1600 °С, 2 год (а-г) та 1600 °С, 4 год (д-ж) складу (мас. %): а – 90M-ZrO₂ – 10BK;

б, д – 85M- ZrO_2 – 15BK;

 $\text{B, } \varepsilon - 75 M\text{-}ZrO_2 - 25 BK; \\$





Рисунок 5.1 – Продовження

Зразок	Склад, мас. %	Умови відпалу	Фазовий склад (%)
1	$90M$ - $ZrO_2 - 10BK$	1600°С, 2 год	M- ZrO_2 (70), T- ZrO_2 (30)
2	$85M$ - $ZrO_2 - 15BK$	1600°С, 2 год	$T-ZrO_2$ (65), $M-ZrO_2$ (35)
3	$85M$ - $ZrO_2 - 15BK$	1600°С, 4 год	$F - ZrO_2$ (65), M- ZrO_2 (35)
4	75M-ZrO ₂ – $25BK$	1600°С, 2 год	$T-ZrO_{2}$ (90), $M-ZrO_{2}$ (10)
5	75M-ZrO ₂ – $25BK$	1600°С, 4 год	F –ZrO ₂ (85), M- ZrO ₂ (15)
6	70M-ZrO ₂ – $30BK$	1600°С, 2 год	$T-ZrO_2$ (70), $M-ZrO_2$ (30)
7	$70M$ - ZrO_2 – $30BK$	1600°С, 4 год	F –ZrO ₂ (100)

Таблиця 5.2 – Фазовий склад зразків після спікання

В підрозділі 2.2.5 зазначено, що для розрахунку теплопровідності (λ , Вт·м⁻¹·К⁻¹) ($\lambda = h / P_0$) необхідні дані по висоті (h, м) досліджуваного зразка та його теплового опору (P_0 , м²·К·Вт⁻¹). Для розрахунку теплового опору необхідне значення поправки σ_c , що враховує теплоємність зразка і зазвичай не перевищує 5–10 %. Тому величина σ_c може бути розрахована за результатами оцінювання теплоємності матеріалу. Універсальним методом оцінки C_p та її температурної залежності для змішаних оксидів (як стехіометричних, так і твердих розчинів) є розрахунки за правилом Неймана-Коппа [183–185]. Цей метод широко застосовують при розрахунках фазових рівноваг та побудові фазових діаграм [186], для визначення теплопровідності [187] та інтерпретації експериментальних даних з теплоємності змішаних оксидів, зокрема твердих розчинів ZrO₂–Y₂O₃ [68].

За цим методом теплоємність C_p^0 композитів складу *x*M-ZrO₂ – *y*BK можна розрахувати як суму теплоємностей оксидів, що утворюють даний матеріал, з урахуванням вмісту кожного з них. На основі порівняння експериментальних та оцінених за допомогою ПНК значень C_p^0 (298,15 K) для більш ніж 300 змішаних оксидів, показано, що похибка визначення теплоємності за правилом адитивності не перевищує 5 % та близька до методів ДСК та змішування [183]. Таким чином, оцінку C_p та її температурні залежності для матеріалів складу 90M-ZrO₂ – 10BK, 85M-ZrO₂ – 15BK, 75M-ZrO₂ – 25BK, 70M-ZrO₂ – 30BK здійснено відповідно до розрахунків за правилом Неймана-Коппа.

Значення питомої теплоємності $C_p(t)$ (Дж·кг⁻¹·К⁻¹) в інтервалі 313–673 К розраховано за рівнянням

 $C_{p}(t)(xM - ZrO_{2} - yBK) = x \cdot C_{o}(t)(ZrO_{2}) + y \cdot [0,332 \cdot C_{o}(t)(Dy_{2}O_{3}) + 0,218 \cdot C_{o}(t)(Er_{2}O_{3}) + 0,133 \cdot C_{o}(t)(Y_{2}O_{3}) + 0,125 \cdot C_{o}(t)(Yb_{2}O_{3}) + 0,089 \times C_{o}(t)(Ho_{2}O_{3}) + 0,0186 \cdot C_{o}(t)(Tm_{2}O_{3}) + 0,0122 \cdot C_{o}(t)(Tb_{4}O_{7}) + 0,032 \times C_{o}(t)(Al_{2}O_{3}) + 0,0057 \cdot C_{o}(t)(Lu_{2}O_{3})],$ (5.1)

де x – масова частка M-ZrO₂ в зразку;

у – масова частка ВК;

 $C_o(t)$ – значення питомої теплоємності оксидів, Дж·кг⁻¹·К⁻¹.

Значення питомої теплоємності оксидів розраховано з рівнянь температурної залежності високотемпературної теплоємності оксидів цирконію, РЗМ [188] та алюмінію [189] і наведено в табл. 5.3.

Результати оцінки питомої теплоємності зразків складу (мас. %) 90М-ZrO₂ – 10BK, 85M-ZrO₂ – 15BK, 75M-ZrO₂ – 25BK, 70M-ZrO₂ – 30BK за формулою (2.11) з урахуванням експериментальних даних наведено в табл. 5.4.

Залежності теплоємності зразків 90М-ZrO₂ – 10ВК, 85М-ZrO₂ – 15ВК, 75М-ZrO₂ – 25ВК, 70М-ZrO₂ – 30ВК від температури у порівнянні з експериментальними результатами $C_p(t)$ для ZrO₂ – 16,4YO_{1,5} [183] показано на рис. 5.2. Видно, що зі зростанням температури в інтервалі 313–673 К теплоємності поступово збільшуються. При цьому питома теплоємність YSZ вища, ніж досліджених матеріалів, що можна пояснити їх різним хімічним складом. При частковому заміщенні Zr⁴⁺ тривалентними катіонами важких металів типу Dy³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, Ho³⁺ відбувається деформація гратки ZrO₂ та утворення кисневих вакансій для збереження її електронейтральності. Наявність будь яких дефектів гратки спричинює послаблення зв'язків в

Т, ⁰ С	Т, К	C _{ZrO2} (T)	C _{Dy2O3} (T)	C _{Er2O3} (T)	C _{Y2O3} (T)	С _{Үь2О3} (Т)	С _{Но2О3} (Т)	C _{Tm2O3} (T)	Сть407(Т)	C _{Lu2O3} (T)	C _{A12O3} (T)
40	313	468,14	315,56	286,96	464,33	295,08	309,90	299,16	80,20	246,67	807,95
60	333	482,79	319,28	291,95	475,11	300,30	311,95	304,07	81,67	255,51	848,79
80	353	495,24	322,39	296,21	464,33	304,66	313,79	308,19	82,99	262,93	883,72
100	373	505,94	325,01	299,89	492,00	308,33	315,45	311,70	84,17	269,24	913,96
120	393	515,24	327,25	303,11	498,72	311,46	316,98	314,71	85,26	274,64	940,43
140	413	523,40	329,16	305,95	504,58	314,15	318,39	317,32	86,26	279,32	963,81
160	433	530,60	330,82	308,48	509,73	316,47	319,71	319,59	87,19	283,41	984,66
180	453	537,09	332,26	310,76	514,29	318,49	320,96	321,60	88,07	286,99	1003,38
200	473	542,90	333,53	312,83	518,37	320,26	322,14	323,38	88,90	290,17	1020,32
220	493	548,17	334,64	314,71	522,04	321,82	323,27	324,96	89,69	293,00	1035,75
240	513	552,97	335,63	316,45	525,36	323,2	324,36	326,39	90,45	295,53	1049,88
260	533	557,39	336,50	318,05	528,38	324,43	325,40	327,67	91,18	297,82	1062,89
280	553	561,46	337,29	319,55	531,15	325,52	326,42	328,84	91,89	299,89	1074,94
300	573	565,25	337,99	320,95	533,71	326,51	327,40	329,91	92,58	301,78	1086,13
320	593	568,78	338,62	322,27	536,07	327,39	328,36	330,88	93,24	303,52	1096,57
340	613	572,09	339,19	323,51	538,26	328,19	329,30	331,78	93,89	305,09	1106,36
360	633	575,21	339,71	324,69	540,31	328,92	330,22	332,61	94,53	306,55	1115,55
380	653	578,15	340,18	325,81	542,23	329,58	331,12	333,38	95,15	307,90	1124,22
400	673	580,95	340,61	326,89	544,04	330,18	332,01	334,10	95,77	309,16	1132,41

Таблиця 5.3. – Температурна залежність питомої теплоємності (Дж кг⁻¹К⁻¹) оксидів – компонентів матеріалу xМ-ZrO₂ – yBK

t, ⁰ C	тк	$C_p(t),$ Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹										
l, C	1, 1	$90M$ - ZrO_2 –	$85M-ZrO_2 -$	$75M$ - ZrO_2 –	70M-ZrO ₂ –							
		10BK	15BK	25BK	30BK							
40	313	454,06	447,02	432,94	425,90							
60	333	467,86	460,39	445,45	437,98							
80	353	479,31	471,34	455,41	447,44							
100	373	489,64	481,49	465,19	457,04							
120	393	498,39	489,97	473,12	464,69							
140	413	506,07	497,41	480,07	471,41							
160	433	512,87	503,99	486,23	477,35							
180	453	518,94	509,87	491,72	482,65							
200	473	524,41	515,16	496,67	487,42							
220	493	529,36	519,95	501,15	491,74							
240	513	533,88	524,33	505,23	495,68							
260	533	538,02	528,34	508,98	499,30							
280	553	541,85	532,05	512,44	502,63							
300	573	545,41	535,49	515,65	505,73							
320	593	548,72	538,70	518,64	508,61							
340	613	551,83	541,70	521,45	511,32							
360	633	554,76	544,53	524,08	513,86							
380	653	557,52	547,21	526,58	516,26							
400	673	560,14	549,74	528,94	518,54							

Таблиця 5.4 – Температурна залежність питомої теплоємності зразків в інтервалі 313 – 673 К (40 – 400 °C), розрахована за формулою (5.1)

кристалі та розсіювання фононів. Відповідно, необхідно менше енергії (тепла) для збудження коливань атомів кристалічної гратки. Тому із збільшенням вмісту ВК теплоємність матеріалів 90M-ZrO₂ – 10BK, 85M-ZrO₂ – 15BK, 75M-ZrO₂ – 25BK, 70M-ZrO₂ – 30BK зменшується (рис. 5.2).



Рисунок 5.2 – Температурна залежність питомої теплоємності зразків Zr O₂ – 16,4YO_{1,5} [68] та складу (мас. %) 90M-ZrO₂ – 10BK, 85M-ZrO₂ – 15BK, 75M-ZrO₂ – 25BK, 70M-ZrO₂ – 30BK

Це узгоджується з результатами дослідження теплоємності кераміки на основі діоксиду цирконію, стабілізованого оксидами лантану, самарію та ербію, методом диференціальної скануючої калориметрії [183].

Теплопровідність керамічних матеріалів 90M-ZrO₂ – 10BK, 85M-ZrO₂ – 15BK, 75M-ZrO₂ – 25BK, 70M-ZrO₂ – 30BK в інтервалі 313–673 К визначено за допомогою вимірювача ИТ-λ-400 методом динамічного калориметра, як представлено у розділі 2.2.5.

Константи вимірювача теплопровідності ИТ-λ-400, отримані при його градуюванні, які використано при розрахунках теплопровідності складно – композиційних зразків за формулами (2.8) – (2.13) наведено в табл. 5.5.

 $P_{K} \cdot 10^{-4}$ K_T t, ⁰C Т, К Δ, % C_{c} Дж·К⁻¹ $M^2 \cdot K \cdot BT^{-1}$ Вт К⁻¹ +1440 313 13,58 0,1225 16,55 12,98 333 0,1358 16,76 60 +1312,59 0,1398 +1580 353 16,89 373 0,1388 17,02 100 12,56 +1812,65 0,1330 17,10 120 393 +1917,19 140 413 12,21 0,1315 +17,9160 433 0,1291 17,23 12,08 +18,211,87 17,27 180 453 0,1280 +16,911,63 +18,617,35 200 473 0,1288 11,31 0,1298 +18,617,40 220 493 240 513 11,28 +17,50,1288 17,48 260 533 11,50 0,1234 +19,117,57 553 11,21 0,1193 +20,8280 17,65 300 573 10,81 0,1234 +17,417,74 320 593 10,22 0,1333 +6,317,82 9,65 17,95 340 613 0,1399 -0,6 360 633 0,1485 9,09 -9,4 17,99 380 653 8.69 0.1561 -14.9 18,04 0,1672 400 673 8,13 -26,9 18.08

Таблиця 5.5 – Константи вимірювача теплопровідності ИТ-λ-400, отримані при градуюванні

Таблиця	5.6 –	Результати	вимірювання	теплопровідності	зразка	$90M-ZrO_2 -$
10BK (3p	азок 1	, табл. 5.2)				

Т, К	T, °C	\overline{t}^{0} ,C	n_0 / n_T	λ^{*} , Bt·m ⁻¹ K ⁻¹	λ, Вт·м ⁻¹ К ⁻¹
313	40	54	3,70	0,96	1,116
333	60	78	3,92	1,01	1,161
353	80	99,8	4,02	0,98	1,153
373	100	121	3,93	1,00	1,219
393	120	141,5	3,80	0,99	1,222
413	140	162	3,66	1,04	1,267
433	160	183	3,57	1,02	1,247
453	180	303,5	3,64	0,97	1,167
473	200	224	3,41	1,07	1,314
493	220	244	3,41	1,07	1,314
513	240	263	3,31	1,08	1,309
533	260	283	3,25	1,07	1,323
553	280	302	3,13	1,07	1,351
573	300	321,7	3,11	1,14	1,380
593	320	340	3,0	1,27	1,355
613	340	359	2,91	1,39	1,382
633	360	377	2,85	1,52	1,389
653	380	397	2,72	1,72	1,497
673	400	417	2,55	2,04	1,607

ти	Т, ⁰ С	85M-Z	$rO_2 - 15BI$	К (Зразок 2, т	абл 5.2)	85М-ZrO ₂ – 15ВК (Зразок 3, табл 5.2)				
1, K		τ¯ º,C	n_0 / n_T	λ^{x} , Bt·m ⁻¹ K ⁻¹	λ, Bt·m ⁻¹ K ⁻¹	\overline{t}^{0} , C	n_0 / n_T	λ^{x} , Bt·m ⁻¹ K ⁻¹	λ, Вт·м ⁻¹ К ⁻¹	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
313	40	52,8	3,70	0,806	0,937	54,4	4,21	0,564	0,656	
333	60	77,5	4,06	0,804	0,924	79,6	4,48	0,586	0,673	
353	80	98,9	4,06	0,827	0,972	100,8	4,37	0,592	0,970	
373	100	120,0	3,98	0,838	1,022	121,6	4,28	0,602	1,022	
393	120	140,7	3,82	0,838	1,034	142,3	4,15	0,826	1,02	
413	140	161,4	3,70	0,848	1,032	163,0	4,03	0,834	1,016	
433	160	182,0	3,58	0,862	1,054	183,0	3,89	0,850	1,039	
453	180	203,0	3,49	0,876	1,054	204,0	3,79	0,865	1,041	
473	200	223,0	3,44	0,896	1,100	224,0	3,72	0,889	1,092	
493	220	243,0	3,39	0,913	1,120	243,8	3,67	0,905	1,112	
513	240	263,0	3,31	0,933	1,130	263,0	3,61	0,916	1,110	
533	260	282,0	3,22	0,921	1,138	282,0	3,53	0,897	1,109	
553	280	301,0	3,14	0,903	1,140	302,0	3,40	0,895	1,130	
573	300	320,4	3,07	0,961	1,163	321,0	3,22	0,994	1,203	
593	320	340,0	3,03	1,060	1,131	340,4	3,24	1,072	1,144	
613	340	359,0	2,97	1,140	1,133	359,0	3,16	1,161	1,154	
633	360	378,3	2,88	1,270	1,262	378,0	3,09	1,271	1,162	
653	380	398,0	2,79	1,400	1,218	397,0	2,97	1,415	1,231	
673	400	418,0	2,60	1,668	1,314	417,0	2,89	1,577	1,243	

Таблиця 5.7 – Результати вимірювання теплопровідності досліджених зразків

аблиці	5.7
	аблиці

		75M-Z	$rO_2 - 25BK$	С (Зразок 4, т	габл. 5.2)	75М-ZrO ₂ – 25ВК (Зразок 5, табл. 5.2)					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
313	40	54,3	4,0	0,686	0,798	56,3	4,41	0,695	0,808		
333	60	78,7	4,23	0,719	0,826	80,0	4,59	0,745	0,856		
353	80	100,9	4,30	0,724	0,852	102,5	4,67	0,747	0,879		
373	100	122,0	4,25	0,726	0,855	123,7	4,56	0,762	0,929		
393	120	143,0	4,08	0,726	0,896	144,4	4,40	0,757	0,934		
413	140	164,0	3,96	0,734	0,894	165,0	4,21	0,781	0,951		
433	160	184,0	3,85	0,741	0,906	186,6	4,14	0,777	0,957		
453	180	211,0	3,74	0,757	0,910	207,4	4,00	0,799	0,961		
473	200	226,0	3,73	0,762	0,936	228,0	3,99	0,803	0,986		
493	220	245,0	3,64	0,787	0,967	248,0	3,91	0,825	1,016		
513	240	265,0	3,62	0,784	0,950	267,0	3,83	0,838	1,016		
533	260	285,0	3,48	0,785	0,970	286,7	3,75	0,820	1,013		
553	280	304,0	3,42	0,762	0,962	306,0	3,56	0,834	1,053		
573	300	323,0	3,33	0,815	0,987	325,0	3,59	0,851	1,030		
593	320	339,0	3,24	0,922	0,984	344,6	3,49	0,961	1,026		
613	340	362,0	3,17	0,994	0,988	364,0	3,36	1,060	1,054		
633	360	380,7	3,06	1,110	1,014	384,0	2,98	1,320	1,206		
653	380	400,0	2,97	1,220	1,062	406,0	3,00	1,380	1,200		
673	400	422,0	2,68	1,520	1,200	427,7	3,00	1,480	1,170		

Продовження таблиці	5.	7
---------------------	----	---

		70M-Z	$rO_2 - 30BK$	С (Зразок 6, т	габл. 5.2)	70М-ZrO ₂ – 30ВК (Зразок 7, табл. 5.2)				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
313	40	55,9	3,70	0,96	1,116	53,6	4,15	0,648	0,753	
333	60	79,6	3,92	1,01	1,161	77,7	4,50	0,659	0,757	
353	80	101,5	4,02	0,98	1,153	100,0	4,57	0,683	0,803	
373	100	121	3,93	1,00	1,219	121,4	4,53	0,667	0,813	
393	120	141,5	3,80	0,99	1,222	142,0	4,37	0,662	0,817	
413	140	162,0	3,66	1,04	1,267	162,8	4,20	0,694	0,845	
433	160	183,0	3,57	1,02	1,247	183,5	4,12	0,680	0,831	
453	180	303,5	3,64	0,97	1,167	204,0	4,05	0,683	0,822	
473	200	224,0	3,41	1,07	1,314	224,0	3,97	0,703	0,864	
493	220	244,0	3,41	1,07	1,314	244,0	3,94	0,711	0,873	
513	240	263,0	3,31	1,08	1,309	263,4	3,85	0,717	0,869	
533	260	283,0	3,25	1,07	1,323	283,0	3,74	0,714	0,882	
553	280	302,0	3,13	1,07	1,351	301,0	3,62	0,711	0,898	
573	300	321,7	3,11	1,14	1,380	321,0	3,57	0,763	0,924	
593	320	340,0	3,0	1,27	1,355	340,0	3,42	0,854	0,911	
613	340	359,0	2,91	1,39	1,382	359,0	3,36	0,918	0,912	
633	360	377,0	2,85	1,52	1,389	377,8	3,25	1,020	0,932	
653	380	397,0	2,72	1,72	1,497	397,0	3,14	1,120	0,975	
673	400	417,0	2,55	2,04	1,607	417,0	3,03	1,260	0,992	

Температурні залежності теплопровідності зразків 90М- $ZrO_2 - 10BK$, 85М-ZrO₂ – 15BK, 75М- $ZrO_2 - 25BK$, 70М- $ZrO_2 - 30BK$, спечених при 1600 °C та різній витримці, разом з даними літератури для «стандартного» матеріалу ZrO₂-8Y₂O₃ [190] показано на рис. 5.3.



Рисунок 5.3 – Температурна залежність теплопровідності зразків M-ZrO₂ - ВК в порівнянні з даними літератури для ZrO₂ - 8Y₂O₃ [190]

В інтервалі 313–673 К значення теплопровідності кераміки М-ZrO₂–BK складали 0,65–1,6 Вт м⁻¹ К⁻¹, що значно нижчі теплопровідності ZrO₂, частково стабілізованого оксидом Y_2O_3 (2,7–2,5 Вт м⁻¹ К⁻¹). При 673 К (400 °C) теплопровідність зоразка 70M-ZrO₂ – 30BK, відпаленого при T=1600°C протягом 2 год, в 1,3, 2,2 та 3 рази нижча порівняно з цією характеристикою для композитів складу 6 мол.% DyYSZ [191], 3 мол. %YbYSZ [192] і 4,55 мол.% YSZ [190], відповідно. Таким чином, комплексна стабілізація ZrO₂ важким концентратом, який на 80,8 % складається з Dy₂O₃, Er₂O₃, Y₂O₃, Yb₂O₃, ймовірно, має синергетичний ефект, в результаті якого зменшення теплопровідності суттєвіше

порівняно з легуванням окремо кожним з оксидів. Крім того, теплопровідність всіх композитів повільно зростає з підвищенням температури, що може бути наслідком спіканням матеріалів під час вимірювань. Тривалість термообробки зразків також впливає на величину λ : чим довше час відпалу, тим менше його пористість та, відповідно, вищі значення λ . Як видно з рис. 5.3, вказана залежність краще простежуються зі збільшенням вмісту ВК в композиті.

Відомо, що теплопровідність залежить від розсіювання фононів: сильне розсіювання призводить до зменшення довжини вільного пробігу і, отже, до зниження λ . В керамічних матеріалах довжину вільного пробігу фонона визначають фонон-фононним розсіюванням, розсіюванням на дефектах і розсіюванням на межі зерен [193]. У кераміці на основі ZrO₂ розсіюванням на межі зерен можна знехтувати, оскільки середнє значення вільного пробігу фонон-фононние за розмір зерна. Для досліджених композитів фонон-фононне розсіювання подібне, отже, в даному випадку буде домінувати розсіяння на дефектах.

При стабілізації ZrO₂ важким концентратом чотиривалентні іони Zr⁴⁺ заміщуються тривалентними RE³⁺, утворюючи кисневі вакансії для збереження електронейтральності кристалу, які можуть зменшувати середню довжину вільного пробігу фононів. До того ж, легування ZrO₂ важким концентратом (Dy₂O₃, Er₂O₃, Y₂O₃, Yb₂O₃) індукує поля пружних деформацій кристалу через різницю радіусів іонів RE³⁺ і Zr⁴⁺ та флуктуації маси через велику різницю мас взаємозамінюваних атомів, що також може посилити розсіювання фононів. Пружні деформації кристалу мають переважний внесок у зменшення довжини вільного пробігу фононів [194]. Взаємозалежність утворення дефектів заміщення та кисневих вакансій сприяє формуванню областей кластерів дефектів, які спостерігали автори [195], [196] за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності. Кластери дефектів ефективно розсіюють фонони, в наслідок чого знижується теплопровідність.

Таким чином, комплексна стабілізація ZrO₂ оксидами важких рідкісноземельних елементів має очевидний вплив на теплопровідність

дослідженої кераміки, перспективної для застосування як ТБП. Серед досліджених композитів склад 70M-ZrO₂ – 30BK демонструє найкращі теплоізоляційні властивості, зокрема найнижчу теплопровідність, що, імовірно, можна пояснити розсіюванням фононів на кластерах дефектів та кисневих вакансіях, які утворились при комплексному легуванні ZrO₂.

РОЗДІЛ 6

ВИКОРИСТАННЯ КОНЦЕНТРАТУ ОКСИДІВ РІДКІСНО-ЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ДЛЯ МІКРОСТРУКТУРНОГО ПРОЕКТУВАННЯ КЕРАМІЧНОГО ШАРУ НА ОСНОВІ ZRO2 ТЕРМОБАР'ЄРНИХ ПОКРИТТІВ

Для досягнення необхідного комплексу фізико-механічних властивостей складно-композиційного керамічного шару ТБП на основі ZrO₂, легованого ВК, становить інтерес використання методу електронно-променевого випаровування-конденсації (атомно-молекулярного осадження парів в вакуумі (EB-PVD) – ЕЛН), заснованого на фізико-хімічних процесах випаровування і конденсації. Змішування парів при одночасному випаровуванні кількох тугоплавких сполук і подальша конденсація дозволяє отримувати покриття із заданою мікроструктурою і властивостями [197].

Вакуумні методи осадження, що базуються на фізико-хімічних принципах випаровування-конденсації і здійснюються за допомогою відносно складної і дорогої апаратури, вигідно відрізняються від інших методів прецизійністю і практично необмеженими можливостями управління структурою і властивостями покриттів [89], [91], [198–204].

Сутність процесу електронно-променевого впливу полягає в тому, що кінетична енергія сформованого у вакуумі тим чи іншим способом електронного пучка (імпульсного або безперервного) перетворюється на теплову в зоні обробки. Оскільки діапазони потужності та концентрації енергії в промені великі, можливі всі види термічної дії на матеріали: нагрівання до заданих температур, плавлення та випаровування з дуже високими швидкостями. Характерні переваги даного методу – можливість концентрації енергії від 10^3 до $5 \cdot 10^8$ Вт / см², тобто у всьому діапазоні термічного впливу, ведення процесу у вакуумі, що забезпечує чистоту оброблюваного матеріалу та повну автоматизацію процесу [205].

Високошвидкісний метод електронно-променевого випаровування – конденсації (ЕВ-РVD), як новий прогресивний технологічний процес, знайшов широкого застосування для осадження різних типів захисних покриттів на вироби, перш за все, на лопатки газових турбін. Процес ЕВ-РVD пропонує широкі можливості для управління зміною структури і складу покриттів. Метод дозволяє варіювати склад покриття по товщині, створюючи градієнтні функціональні покриття (FGC), багатошарові (мікрошарові) і ін. Процес ЕВ-РVD забезпечує широкий спектр необхідних характеристик, таких, як відносно високі швидкості осадження (до 150 мкм / хв) зі швидкістю випаровування приблизно 10–15 кг / год, необхідну щільність, контрольоване управління складом і мікроструктурою, низький рівень забруднення, високу теплову ефективність. Мікроструктура і склад покриття можуть бути легко змінені шляхом управління параметрами процесу і складу матеріалу мішені, який випаровується. Метод дозволяє формувати різні покриття при відносно низьких температурах нагріву поверхні, яка захищається [88].

Виготовлення мішеней, необхідних для EB-PVD нанесення покриттів, здійснено з керамічних сумішей наступних складів (мас.%): M-ZrO₂–7 Y₂O₃ та 90 M-ZrO₂-10 BK. Для змішування компонентів шихт використано кульові млини. Грануляцію прес-порошків проведено за допомогою 5% водного розчину полівінілового спирту (ПВС). Формування заготовок мішеней виконано методом одновісного двостороннього пресування в сталевих прес-формах при питомому тиску 30–35 МПа на гідравлічному пресі марки П-125. Спікання заготовок проведено в муфельній печі з силітовими нагрівачами у повітрі при 1350 °C за спеціально розробленими режимами. Витримка при температурі спікання – 2 год. Мішені охолоджено разом з піччю. Щільність спечених мішеней становила 3,5 г/см³, лінійна усадка 2-3 %. Отримано мішені діаметром 69 мм і висотою 60 мм [206].

Двошарові термобар'єрні покриття метал / кераміка осаджено на промисловій електронно-променевій установці, що експлуатується в НВП «ЕЛТЕХМАШ», м Вінниця. Для формування внутрішнього жаростійкого шару

використано сплав МЗП-6 (нікель-хром-алюміній-ітрій [207]). Нанесення покриттів здійснено на лопатки першої ступені турбіни ЗМКБ «Прогрес», виготовлені методом спрямованої кристалізації зі сплаву ЖС-26 відповідно до [208].

Лопатки з нанесеними покриттями представлено на рис. 6.1. Для проведення порівняльного аналізу, нанесено також стандартне покриття складу ZrO₂ – Y₂O₃ (рис. 6.1). Введемо позначення: покриття стандартного складу – ICЦ, покриття з твердого розчину на основі ZrO₂, стабілізованого концентратом оксидів РЗЕ ітрієвої підгрупи – ВКСЦ. Загальний вигляд поверхні окремих ділянок нанесених покриттів представлено на рис. 6.2. [206, 209].

Видно (рис. 6.2), що на всіх ділянках лопаток сформувались гладкошорсткуваті щільні глянсові покриття, які відрізняються за кольором. Колір покриття ІСЦ – світло – сірий (рис. 6.2, а), а покриття ВКСЦ має темно – сірий колір (рис. 6.2, в). Тріщин, відколів, істотних викришувань окремих мікроділянок на всіх покриттях не зафіксовано. Товщина покриттів ІСЦ та ВКСЦ – на спинці 90–95 мкм, в кориті – 90 мкм.

Фазовий склад покриттів ІСЦ та ВКСЦ – F-ZrO₂. Між керамічним і зв'язуючим металевим шарами у покриттях утворився шар складної шпінелі на основі Al₂O₃, товщиною 2–2,5 мкм.



Рисунок 6.1 – Лопатки першої ступені турбіни ЗМКБ «Прогрес» з покриттями



а – ІСЦ; в – ВКСЦ

Рисунок 6.2 – Лопатки з нанесеними покриттями кожного складу (мас. %) і загальний вигляд поверхні окремих ділянок

6.1 Дослідження мікроструктури керамічних шарів ТБП

В ІСЦ покритті на спинці лопатки сформувалась мікроструктура, що вміщує перистоподібні утворення. Щільність покриття змінюється за його товщиною. На першому етапі осаджується досить однорідний шар, завтовшки до 5 мкм. Формування перистоподібних утворень починається вже з цьому шарі. На рис.6.3, а; 6.3, б видно, що товщина цих утворень збільшується від 3–4 мкм до 7–10 мкм за їх висотою. Відзначено два типи перистоподібних утворень. Перший, у мінімальній кількості, – у формі стовпчиків, ширина яких несуттєво змінюється за їх висотою. Другий – розгалужений, що складається з декількох

перистоподібних утворень, ріст яких проходить на різних етапах нанесення покриття.

На рис. 6.3, а видно, що поодиноке розгалужене утворення, яке містить два "пера", сформувалось вже на поверхні шару ТВО. При подальшому нанесенні покриття кількість «пір'їн» у вказаному утворенні збільшується. Перистоподібні утворення досить щільні. Між ними утворюються вертикальні пори, які розташовані під різними кутами до поверхні керамічного шару ТБП.

Мікроструктура ІСЦ покриття у кориті лопатки відрізняється від представленої на рис. 6.3, а; 6.3, б. Видно (рис. 6.3, в; 6.3, г), що у цьому випадку сформувались «стовпчики» товщиною до 5 мкм, які розташовані під однаковим кутом до поверхні ІСЦ покриття. На рис. 6.3, в видно, що ІСЦ покриття фрагментовано вертикальними порами, які розпочинаються від первинного гомогенного шару покриття та виходять на його поверхню. Ширина вказаних фрагментів досягає 165 мкм. Безпосередньо у ІСЦ покритті поміж «стовпчиками» утворились вертикальні пори різноманітної висоти [206].

Мікроструктура шару ВКСЦ (рис. 6.4) суттєво відрізняється від ІСЦ (рис.6.3). У ВКСЦ покритті на поверхні зв'язуючого металевого покриття практично відсутній первинний гомогенний шар, з якого формуються перистоподібні утворення. Мікроструктура ВКСЦ шару нерегулярна, вміщує широкі перистоподібні, досить щільні утворення неправильної форми, що зростаються поміж собою. По висоті покриття утворились здвоєні зростки перистоподібних утворень, а також вертикальні пори, що відрізняються за довжиною, шириною та напрямком розташування (рис. 6.4, а; рис. 6.4, б). Видно, що в покритті утворився внутрішній шар, в якому навколо перистоподібних утворень спостерігаються поруваті облямівки.

Мікроструктура ВКСЦ покриття у кориті лопатки, як і у покриття ІСЦ, відрізняється від ВКСЦ покриття спинки. На рис. 6.4, в; рис. 6.4, г видно, що в ВКСЦ покритті утворились перистоподібні утворення, які розширюються до поверхні покриття. Ці «пір'їни» розташовані під певним кутом до поверхні покриття. Шар ВКСЦ покриття поруватий – вертикальні пори розташовані як у



а, б – спинка;

в, г – корито





а, б – спинка;

в,г – корито



середині, так і поміж перистоподібних утворень. Слід зазначити, що поруватість шару негомогенна. На рис.6.4, б видно, що на початку напилення ВКСЦ шару, поблизу ТВО, поміж перисто–подібними утвореннями є проміжки трикутної форми, які характеризуються підвищеною поруватістю.

6.2 Особливості хімічного складу керамічних шарів ТБП

Керамічні шари, отримані методом EV-PVD, характеризуються структурною і кристалографічною анізотропією. Зовнішній керамічний шар покриття характеризується аксіальною (волокнистою) текстурою зростання стовпчастих кристалітів. В результаті спостерігається значна неоднорідність щільності з мінімумом у зовнішньої межі керамічного шару і максимумом біля границі поділу метал-кераміка [210], а сама структура керамічного шару характеризується неявно вираженою шаруватістю (наявністю квазішарів) [211].

В ІСЦ (рис. 6.3) та ВКСЦ (рис. 6.4) шарах ТБП покриттів утворились ламінарні мікроструктури. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу (МРСА) керамічних шарів складу ІСЦ представлено на рис.6.5 – рис. 6.6.

Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що вздовж товщини ІСЦ покриття вміст цирконію змінюється від 63,99 мас. % до 64,45 мас. %, а ітрію – від 4,22 мас. % до 4,41 мас. % (рис. 6.5; рис. 6.6). Таким чином, вказані елементи досить гомогенно розподілені по покриттю, а ламінарна структура ІСЦ покриття у даному випадку обумовлена технологічними особливостями методу EV-PVD.

В процесі нанесення покриття компоненти перехідного металевого шару дифундують у шар ІСЦ. За результатами МРСА (рис. 6.6) у первинному гомогенному шарі ІСЦ, з якого вже починається зростання перистоподібних утворень, знайдено (мас. %) 1,61 – 1,66 Al; 1,21 – 1,33 Cr; 2,02 – 2,03 Co; 5,09 – 6,12 Ni. При цьому, до 0,97 мас. % Ni виявлено на висоті 10 мкм ІСЦ покриття.

В керамічному шарі ВКСЦ знайдено, що вміст ітербію підвищується зі збільшенням товщини покриття (рис. 6.7, рис. 6.8).



Processing o	ption : All	elements ar	alysed (No	rmalised)										
All results in v	veight%													
Spectrum	0	Al	Cr	Со	Ni	Y	Zr	Nb	Мо	Hf	Та	W	Re	Total
Spectrum 1		6,07	5,03	10,01	58,6			1,34	1,35		2,71	9,88	5,01	100
Spectrum 2		8,91	19,46	21,39	50,24									100
Spectrum 3		17,04	10,18	13,31	59,16	0,32								100
Spectrum 4	30,54					4,41	63,99			1,06				100
Spectrum 5	31					4,22	63,73			1,05				100
Max.	31	17.04	19,46	21,39	59,16	4,41	63,99	1,34	1,35	1.06	2.71	9.88	5.01	
Min.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

Рисунок 6.5 – Результати МРСА суперсплаву та ТБП з керамічним шаром ІСЦ



Processing o	ption : All e	elements an	alysed (Noi	malised)					
All results in v	weight%								
Spectrum	0	AI	Cr	Со	Ni	Y	Zr	Hf	Total
Spectrum 1		4,41	25,02	26,12	44,45				100
Spectrum 2		15,51	16,41	12,96	55,12				100
Spectrum 3		16,29	16,59	11,73	55,39				100
Spectrum 4	25,69	26,63	4,67	6,72	27,24	0,74	8,3		100
Spectrum 5	27,63	10,99	3,15	3,82	11,08	4,13	39,19		100
Spectrum 6	23,1	12,8	3,84	4,68	15,31	3,29	36,98		100
Spectrum 7	29,4				0,97	4,17	64,45	1,01	100
Spectrum 8	26,88	1,61	1,21	2,03	5,09	4,2	58,05	0,92	100
Spectrum 9	27,5	1,66	1,33	2,02	6,12	3,77	56,77	0,83	100
Max	20.4	26.63	25.02	26.12	55 30	12	64.45	1.01	
Min	0	20,03	0	0	0.97	4,2	04,45	0	

Рисунок 6.6 – Результати МРСА шарів ТБП з керамічним шаром ІСЦ



Processing of	ption : All el	ements ana	lysed (Norr	nalised)								
All results in v	veight%											
Spectrum	0	AI	Cr	Со	Ni	Zr	Dy	Yb	Hf	Ta	W	Total
Spectrum 1		17,64	6,27	11,66	63,12					1,03	0,27	100
Spectrum 2		9,18	19,44	19,43	51,95							100
Spectrum 3	36,78					61,24	1,47	0,06	0,45			100
Spectrum 4	34,95					61,91	1,31	1,2	0,64			100
				1000000000				8782.0				
Max.	36,78	17,64	19,44	19,43	63,12	61,91	1,47	1,2	0,64	1,03	0,27	
Min.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

Рисунок 6.7 – Результати МРСА керамічного шару ВКСЦ



Processing o	ption : All e	elements an	alysed (Nor	malised)						
All results in	weight%									
Spectrum	0	Al	Cr	Co	Ni	Zr	Dy	Yb	Hf	Total
Spectrum 1	27,73			0,99	1,11	66,09	1,85	1,5	0,73	100
Spectrum 2	30,76			0,65	0,54	64,91	1,77	1,36		100
Spectrum 3	35,08					63,05	1,1	0,77		100
Spectrum 4		8,36	20,14	20,8	50,69					100
								12		
Max.	35,08	8,36	20,14	20,8	50,69	66,09	1,85	1,5	0,73	
Min.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

Рисунок 6.8 – Результати МРСА ТБП з керамічним шаром ВКСЦ

Характер розподілення диспрозію та ітербію за даними МРСА у шарі ВКСЦ подібний до розподілення цирконію – інтервали зниження та підвищення вмісту елементів по висоті покриття співпадають (рис.6.9, а, рис. 6.9, б). Це обумовлено, мабуть, тим, що тиск парів Dy_2O_3 та Yb_2O_3 наближений до тиску парів ZrO_2 (рис. 5.6). Відмінність полягає в тому, що ітербію не знайдено на ділянці 92 - 96 мкм, а вміст диспрозію та цирконію на вказаній ділянці несуттєво знижується. Ламінарна мікроструктура шару ВКСЦ ТБП покриття (рис. 1.2) обумовлена, як і для шару ІСЦ (рис. 6.3), технологічними особливостями методу EV-PVD. За результатами МРСА у ВКСЦ покритті на висоті 2 - 10 мкм знайдено Со та Ni, кількість яких знижується від 0,99 до 0,65 мас. % та 1,11 до 0,54 мас. %, відповідно. Таким чином, і в цьому випадку компоненти перехідного металевого шару дифундують у ВКСЦ шар в процесі нанесення покриття.

Визначення мікротвердості керамічних шарів ТБП ІСЦ та ВКСЦ проведено на Мікротвердомірі ПМТ-3 при навантаженні 20 г. Результати отримані після обробки 5 - 7 вимірів на кожне значення.

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



a - Dy, Yb; $\delta - Zr.$

Рисунок 6.9 – Розподіл елементів вздовж товщини ВКСЦ керамічного шару ТБП

6.3 Випробування покриттів на термоциклічну довговічність

Для випробування використано зразки, які вирізано з різних частин лопаток з нанесеними покриттями. Експеримент на термоциклічну довговічність проведено шляхом нагрівання зразків до 1100 °C 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 [51], [212], [209].

Стандартне покриття ICЦ витримало 138 т / змін. Покриття ВКСЦ – 161 т / зміну. Загальний вигляд зразків після проведення експерименту представлено на рис. 6.10.

Мікроструктуру покриття ІСЦ та результати МРСА представлено на рис. 6.11. Видно, що в ІСЦ покритті сформувались вертикальні та розгалужені тріщини завширшки 0,2 мкм, що виходять на поверхню покриття. Крім того, безпосередньо у керамічному шарі ІСЦ по межах пероподібних утворень розташовані тріщини, більше, ніж удвічі тонші за вказані вертикальні. Ці тонші тріщини розташовуються, в основному, в глибині шару покриття, а на його поверхню виходять лише одиничні. Крім цього, у шарі ІСЦ сформувались дрібні пори округлої форми (рис. 6.11), які достатньо гомогенно розподілені за його товщиною.

У [206] визначено, що ламінарна структура шару ZrO₂–Y₂O₃ обумовлена технологічними особливостями методу ЕПН. За результатами MPCA визначено, що в процесі термоциклювання зберігається гомогенне розподілення цирконію та ітрію вздовж ширини шару покриття вказаного складу (рис. 6.11).

Мікроструктура ТБП з керамічним шаром ВКСЦ після термоциклювання представлена на рис. 6.12.



а — ІСЦ; б — ВКСЦ

Рисунок 6.10 – Загальний вигляд зразків з керамічними шарами ІСЦ та ВКСЦ після термоциклювання

1	1		1		1		1	1			SCOURSES 'S	1
						A COLORED OF	See.			Sector Sector	31276	
1864 Al results in	7						10,-	-				
Spectrum	0	N	Cr	CO	14	Ŷ	0	16	Ta	W	Pio	Tobal
Spectrum 1		4.63	4.37	9.56	57.34			4.7	4.09	8.62	6.68	100
Spectrum 2		5.59	4.78	9.33	58.25			5.18	4.28	9.01	3.58	100
Spectrum 3		5.82	13,46	15,94	52.53			4.41	2,16	3.35	2.33	100
Spectrum 4		7.01	12.96	16.71	53.02			4.56	2:01	3.94		100
Spectrum 5	27.88					4.04	68.08					100
Spectrum 6	25.92					4.31	69.77					100
Spectrum 7	38,3	61,7										100
A dama	24.2		13.47	10.71	60.75		69.77	6.10	4.74	0.04		
The second se	and the second sec											

Рисунок 6.11 – Мікроструктура та результати МРСА покриття з керамічним шаром ІСЦ після термоциклювання


- а загальний вигляд;
- б порувата мікроструктура

Рисунок 6.12 – Мікроструктура ТБП с керамічним шаром ВКСЦ після термоциклювання

У шарі покриття сформувались вертикальні тріщини, що виходять на його поверхню, або розташовуються безпосередньо у шарі. Кількість вказаних тріщин у шарі ВКСЦ суттєво перевищує їх кількість у шарі ІСЦ (рис. 5.16). За границями пероподібних утворень також утворились тріщини, ширина їх у 3–4 рази менше, ніж у тих, що проходять крізь шар, а кількість також суттєво перевищує у шарі ІСЦ (рис. 6.11). Крім цього, сформувались пори округлої форми з достатньо гомогенним розподілом за товщиною шару (рис. 6.12) [209].

Результати МРСА шару ВКСЦ представлено на рис. 6.13. Суттєвого коливання вмісту складових компонентів ВК за шаром покриття не відмічено. Шаруватість мікроструктури керамічного шару покриття у цьому випадку обумовлена технологічними особливостями методу EB-PVD. Відсутність градієнту хімічного складу шару ВКСЦ обумовлює достатньо гомогенне розташування округлих пор за товщиною шару.



Processing o	ption : All e	elements an	alysed (No	rmalised)			
All results in v	weight%						
Spectrum	0	Со	Ni	Zr	Dy	Yb	Total
Spectrum 1	26,45			69,35	2,46	1,74	100
Spectrum 2	27,81		1,09	68,36	2,74		100
Spectrum 3	26,73	0,93		68,16	2,29	1,89	100
Spectrum 4	27,74			69,69	2,44	0,13	100
Spectrum 5	26,59			70,37	2	1,04	100
Spectrum 6	27,44			69,13	2,07	1,36	100
Max.	27.81	0.93	1.09	70.37	2.74	1.89	
Min.	26,45	0	0	68,16	2	0	

Рисунок 6.13 – Результати МРСА керамічного шару ВКСЦ після термоциклювання

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

Проведені дослідження виявили перспективність використання концентратів оксидів рідкісно-земельних елементів природнього походження для мікроструктурного проектування керамічного шару термобар'єрних покриттів з необхідним комплексом властивостей.

Удосконалення складу та процесів підготовки вихідних мішеней і особливостей нанесення покриттів призведе до створення складнокомпозиційних керамічних шарів ТБП з необхідним комплексом фізикотехнічних характеристик.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена актуальна науково-технічна 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 Се₂О₃-Ln₂О₃ (Ln=лантаноїди ітрієвої підгрупи Тb-Lu, Y) та орієнтовних діаграм стану систем Y₂O₃ – Ln₂O₃ (Ln=лантаноїди ітрієвої підгрупи Tb–Lu) у широкому інтервалі температур аж до плавлення з корективами. Згідно з закономірностями зміни взаємодії при переході від Тb 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 Н, А, В та С різної протяжності, що приводить солідуса виникнення нижче каскадів перитектоїдних до перетворень, температури яких поступово підвищуються відповідно до зростанням температур поліморфних перетворень оксидів Тb—Lu. Відсутність областей твердих розчинів на основі високотемпературної кубічної X-фази Ln₂O₃ в системах Ce₂O₃-Ln₂O₃ пояснюється утворенням Х-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** побудованих ізотермічних перерізів 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 10–50 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 гомогеннності, 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 влерше фізико-хімічних властивостей складно-композиційних 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, 20, 30 мас %), встановлено, що в процесі їх термічної обробки при 800 °С фазовий перехід M-ZrO₂ → 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 поруватої структури порошків обумовлює особливості варіювання їх питомої поверхні в процесі термічної обробки.

5. Встановлено, що 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. 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 ZrO₂. 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. %) M-ZrO₂ – (30-10 мас.%) BK в інтервалі 313–673 K встановлено, що їх теплопровідність значно нижча стандартного покриття YSZ, змінюється від 0,65 Bт м⁻¹ K до 1,6 Bт м⁻¹ K в залежності від терміну спікання при 1600 °C і вмісту BK. Визначено, що теплопровідність матеріалу 70 M-ZrO₂ – 30 BK на ~50 % нижчі, 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 гладко-шорсткуваті 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Hille Th. S. Damage growth triggered by interface irregularities in thermal barrier coatings / Th. S. Hille, Th. J. Nijdam, A. S. J. Suiker, S. Turteltaub, W. G. Sloof // Acta Mater. – 2009.– Vol. 57.– P. 2624–2630.
- Kumar V. Processing and design methodologies for advanced and novel thermal barrier coatings for engineering applications / V. Kumar, B. Kandasubramanian // Particuology – 2016.– Vol. 27.– P. 1–28.
- Ranjbar-Far M. Impact of the non-homogenous temperature distribution and the coatings process modeling on the thermal barrier coatings system / M. Ranjbar-Far, J. Absi , S. Shahidi , G. Mariaux // Materials and Design 2011.– Vol. 32.– P. 728–735.
- Masera K. Biofuels and thermal barrier: A review on compression ignition engine performance, combustion and exhaust gas emission / K. Masera, A. K. Hossain // J. of the Energy Inst. – 2019.– Vol. 92.– P. 783–80.
- Vaßen R. Overview on advanced thermal barrier coatings / R. Vaßen, M. Ophelia Jarligo, T. Steinke, D. Em. Mack, D. Stöver // Surf. Coat. Technol. – 2010.– Vol. 205.– P. 938–942.
- Johari Az. D. A review of advance thermal barrier coating architecture / Az. D. Johari, Md. M. Rahman // The 3rd national graduate conference, universiti tenaga nasional, putrajaya campus.- 2015. - P. 8-9.
- Dudnik E.V. Thermal barrier coatings based on ZrO₂ solid solutions. / E. V. Dudnik, S. N. Lakiza, I. N. Hrechanyuk, A. K. Ruban, V. P. Redko, I. O. Marek, V. B. Shmibelsky, A. A. Makudera, N. I. Hrechanyuk. // Powder Metall. Met. Ceram.- 2020. Vol. 59, No. 3–4. P. 179–200. DOI: <u>10.1007/s11106-020-00151-8</u>
- Tsipas S. A. Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings / S. A. Tsipas // J. Europ. Ceram. Soc. – 2010.– Vol. 30.– P. 61–72.

- Guo L. Improvement on the phase stability, mechanical properties and thermal insulation of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ by Gd₂O₃ and Yb₂O₃ co-doping / L. Guo, H. Guon, Sh. Gong, H. Xu // Ceram. Int.- 2013.-Vol. 39.- P. 9009–9015.
- Fong J. Microstructural characterization and mechanical properties of polycrystaline t'-zirconia / J. Fong, A. V. Virkar // J. Am. Ceram. Soc.- 1990.- Vol. 73, N 12.- P. 3650-3657, L'antezi V. Tetragonal phase in the system ZrO₂- Y₂O₃ / V. L'antezi, A. H. Heuer, T. E. Mitchell // J. Am. Ceram. Soc. 1977. Vol. 60, N 3-4. P. 118-130.
- Yoshimaka M. Formation of diffusionlessly transformed tetragonal phases by rapid quenching of melts in ZrO₂ –RO_{1.5} systems (R=rare earths) / M. Yoshimaka, M. Yashima, T. Noma // J. Mat. Sci.– 1990.– № 25.– P. 2011–2016.
- Sakuma T. The microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia prepared by arc-melting / T. Sakuma // J. Mater. Sci. 1985. Vol.20. P. 2399–2407.
- Tzer-Shin Sh. Cubic-to-Tetragonal (t') Transformation in Zirconia-Containing Systems / Sh. Tzer-Shin, T. Tseng-Ying, Ch. I-Wei // J. Am. Ceram. Soc. – 1992.
 Vol. 75, N 5. – P. 1108–1116.
- Jue J. F. Fabrication Microstructural Characterization, and Mechanical Properties of Polycrystalline t[/] –Zirconia / J. F. Jue, A. V. Virkar // J. Am. Ceram. Soc. – 1990. – Vol. 73, N 12. – P. 3650–3657.
- Michel D. Polydomain crystals of single-phase tetragonal ZrO₂: structure, microstructure and fracture toughness / D. Michel, L. Mazerolles, M. Perez, Y. Jorba // Advances in Ceramics. Science and technology of zirconia II.– 1985. – Vol. 12. – P. 139–147.
- Srinivasan G.V. Ferroelastic domain switching in polydomain tetragonal zirconia single crystals / G. V. Srinivasan, A. V. Virkar // J. Am. Ceram. Soc. – 1989. – Vol. 72, N 11. – P. 2098–2103.
- 17. Yoshikawa H. Phase diagram and microstructure of partially stabilized zirconia / H. Yoshikawa, H. Sato // J Prosthet Dent. 1986. Vol. 50, N12.– P. 1101–1108.

- Heuer A. H. High-temperature precipitation hardening of Y₂O₃ partially stabilized ZrO₂ (Y-PSZ) single crystals / A. H. Heuer, V. Lanteri, A. Dominquez-Rodriquez // Acta Metall. 1989. Vol. 37, № 2. P. 559 567.
- Lakiza S. M. Thermal barrier coatings: current status, search, and analysis / S. M. Lakiza, M. I. Grechanyuk, O. K. Ruban, V. P. Redko, M. S. Glabay, O. B. Myloserdov, O. V. Dudnik, S. V. Prokhorenko // Powder Metall. Met. Ceram.-2018.-Vol. 57, No.1-2.-P. 82-113. DOI: 10.1007/s11106-018-9958-0
- Archana L. Effect of high-temperature aging on the fracture toughness of ytterbiastabilized t[/]-zirconia / L. Archana, S. Ashutosh // Scripta Mater. – 2012. – Vol.67. – P. 285–288.
- Qu Zh. High temperature fracture toughness and residual stress in thermal barrier coatings evaluated by an in-situ indentation method / Zh. Qu, K. Wei, Q. He, R. He, Y. Pei, Sh. Wang, D. Fang // Ceram. Int. 2018.– Режим доступа к документу: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.230</u>
- Hannink H. J. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics / H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle // J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol.83. P. 461–487.
- 23. Chien F. R. Stress-induced martensitic transformation and ferroelastic deformation adjacent hardness indents in tetragonal zirconia single crystals / F. R. Chien, F. J. Ubic, V. Prakash, A. H. Heuer// Acta Mater. 1998. Vol. 46, N6. P. 2151 2171.
- Anil V. The tetragonal Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons learned and future trends / V. Anil, R. David // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – Vol.92, No.9. – P. 1901–1920.
- Vircar A. V. Ferrolastic domain in switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconia / A. V. Vircar, R. L. Matsumoto // J. Am. Ceram. Soc.– 1986.– Vol. 69, N 10. – P.224 –226.
- 26. Jue J. F. Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties of polycrystalline t[/]-zirconia / J. F. Jue, A. V. Vircar // J. Am. Ceram. Soc. 1990. Vol. 73, N 12. P. 3650–3657.

- Virkar A. V. Toughening Mechanism in Tetragonal Zirconia Polycrystalline (TZP) Ceramics / A. V. Virkar R, L. K Matsumoto // Science and Technology of Zirconia III. – 1988.– Vol. 24.– P.653–663.
- Mercer J. R. On a Ferroelastic Mechanism Governing The Toughness of Metastable Tetragonal-Prime Yttria-Stabilized Zirconia / J. R. Mercer, D. R. Williams A. G. Evans // Proc. R. Soc. Lond. Ser. – Mathematic. Phys. Eng. Sci. – 2007. – Vol. 463 – P. 1393–408.
- Krogstad J. A. In situ Diffraction Study of the High-Temperature Decomposition of t'-Zirconia / J. A. Krogstad, Y. Gao, J. Bai, J. Wang, D. M. Lipkin, C. G. Levi // J. Am. Ceram. Soc. – 2015. – Vol. 98.– P. 247–254.
- 30. Lu Liu. Present status and prospects of nanostructured thermal barrier coatings and their performance improvement strategies: A review / Lu Liu, Shuzhong Wang, Baoquan Zhang, Guanyu Jiang, Hui Liu, Jianqiao Yang, Jinglong Wang, Wei Liu // Journal of Manufacturing Processes – 97 – 2023 – P 12–34 https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.04.052
- Jamalin H. Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. / H. Jamalin, R. Mozafarinia, R. S. Razavi, R. Ahmadi-Pidani // Ceram. Int. 2012. – Vol. 38. – P. 6705–6712.
- 32. Keshavarz M. Mechanical properties of stabilized zirconia nanocrystalline EB-PVD coating evaluated by micro and nano indentation. / M. Keshavarz, M. H. Idris, N. Ahmad // Ceram. 2013. – Vol. 2(4). – Р. 333–340. Режим доступа к документу: ISSN 2226-4108 DOI: 10.1007/s40145-013-0080-у
- 33. Rauf A. Microstructure and thermal properties of nanostructured lanthana-doped yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings by air plasma spraying. / A. Rauf, Q. Yu, L. Jin, C. Zhou // Scr. Mater. 2012. Vol. 66. P.109–11.
- 34. Loghman-Estarki M. R. Comparison of hot corrosion behavior of nanostructured ScYSZ and YSZ thermal barrier coatings. / M. R. Loghman-Estarki, R. S. Razavi, H. Edris, S. R. Bakhshi, M. Nejati, H. Jamali. // Ceram. Int. – 2016. – Vol. 42. – P. 7432–7439.

- 35. Yang F. The effects of temperature and composition on the thermal conductivities of [(ZrO₂)_{1-x}(CeO₂)x]_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08} (0-x-1) solid solutions / F. Yang, X. Zhao, P. Xiao // Acta Mater. 2012. Vol. 60. P. 914–922.
- Sokołowski P. The key process parameters influencing formation of columnar microstructure in suspension plasma sprayed zirconia coatings / P. Sokołowski, S. Kozerski, L. Pawłowski, A. Ambroziak // Surf. Coat. Technol. 2014. Vol. 260. P. 97–106.
- Schulz U. EB-PVD Y₂O₃ and CeO₂ / Y₂O₃-stabilized zirconia thermal barrier coatings- crystal habit and phase composition / U. Schulz, K. Fritscher, M. Peters // Surf. Coat. Technol. –1996.– Vol. 82. P. 259–269.
- Girolamo G. D. Structure and thermal properties of heat treated plasma sprayed ceria–yttria co-stabilized zirconia coatings / G. D. Girolamo, C. Blasi, M. Schioppa, L. Tapfer // Ceram. Int. – 2010. – Vol. 36.– P. 961–968.
- 39. Cortese B. Micro-chemical and-morphological features of heat treated plasma sprayed zirconiabased thermal barrier coatings / B. Cortese, D. Caschera, T. Caro, G. M. Ingo // Thin solid films. 2013. Режим доступа к документу: http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.155
- Loghman-Estarki M. R. Plasma-sprayed nanostructured scandia-yttria and ceriayttria codoped zirconia coatings: microstructure, bonding strength and thermal insulation properties / M. R. Loghman-Estarki, M. Hajizadeh-Oghaz, H. Edris, R. S. Razavi, A. Ghasemi, Z. Valefi, H. Jamali // Ceram. Int. – 2018. – Режим доступа к документу: <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.204</u>
- 41. Chen T. Phase stability, microstructural evolution and room temperature mechanical properties of TiO₂ doped 8 mol% Y₂O₃ stabilized ZrO₂ (8Y-CSZ) / T. Chen, S. Tekeli, R. P. Dillon, M. L. Mecartney // Ceram. Int. 2006. Режим доступа к документу: doi:10.1016/j.ceramint.2006.10.015
- Zhao M. Effect of lattice defects on thermal conductivity of Ti-doped, Y₂O₃stabilized ZrO₂ / M. Zhao, W. Pan // Acta Mater. – 2013. – Vol. 61. – P. 5496– 5503.

- 43. Jin L. Adhesion strength and thermal shock properties of nanostructured 5La₃TiYSZ, 8LaYSZ and 8CeYSZ coatings prepared by atmospheric plasma spraying / L. Jin, G. Liu, P. Li, H. Zhou, C. Wang, G. Zhou // Ceram. Int. 2015. Режим доступа к документу: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.</u> 2015.06.027
- Liu Y. La₂O₃-modified YSZ coatings: High-temperature stability and improved thermal barrier properties / Y. Liu, Y. F. Gao, S. Y. Tao, X. M. Zhou, H. J. Luo // Surf. Coat. Technol. – 2009. – Vol. 203. – P. 1014–1019.
- 45. Matsumoto M. Thermal conductivity and thermal cycle life of La₂O₃ and HfO₂ doped ZrO₂-Y₂O₃ coatings produced by EB-PVD / M. Matsumoto, T. Kato, N. Yamaguchi, D. Yokoe, H. Matsubara // Surf. Coat. Technol. 2009. –Vol. 203. P. 2835–2840.
- 46. Rauf A. Microstructure and thermal properties of nanostructured lanthana-doped yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings by air plasma spraying / A. Rauf, Q. Yu, L. Jin, C. Zhou // Scripta Mater. 2012. Vol. 66. P. 109–11.
- 47. Liu H. Investigation on the phase stability, sintering and thermal conductivity of Sc₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ for thermal barrier coating application / H. Liu, S. Li, Q. Li, Y. Li // Mater. Des. 2010. Vol. 31. P. 2972-2977.
- 48. Fan W. Improved properties of scandia and yttria co-doped zirconia as a potential thermal barrier material for high temperature applications / W. Fan, Z. Z. Wang, Y. Bai, J. W. Che, R. J. Wang, F. Ma, W. Z. Tao, G. Y. Liang // Journal of the European Ceramic Society. 2018. Режим доступа к документу: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.002
- 49. Loghman-Estarki M. R. Comparison of hot corrosion behavior of nanostructured ScYSZ and YSZ thermal barrier coatings / M. R. Loghman-Estarki, R. S. Razavi, H. Edris, S. R. Bakhshi, M. Nejati, H. Jamali // Ceram. Int. – 2016. – Vol. 42. – P. 7432–7439.
- 50. Тамарин Ю. А. Свойства теплозащитных покрытий наносимых электроннолучевой технологией / Ю. А. Тамарин, Е. Б. Качанов // Новые

технологические процессы и надёжность ГТД, ЦИАМ. – 2008. – В. 7, 8. – С. 125–144.

- 51. Яковчук К. Ю. Теплопроводность и термоциклическая долговечность конденсационных термобарьерных покрытий / К. Ю. Яковчук // Современная электрометаллургия. 2014. № 4 (117). С. 25–31.
- 52. Ghosh S. Thermal Barrier Ceramic Coatings A Review / S. Ghosh // Advanced Ceramic Processing. – 2015. – Р. 112 – 132. – Режим доступа к документу: http://dx.doi.org/10.5772/61346
- Lakiza S.M. The Al₂O₃–Zr(Hf)O₂–La₂O₃ phase diagrams as a scientific basis for developing new thermal barrier coatings/ S. M. Lakiza, Ya. S. Tishchenko, L. M. Lopato // Powder Metall. Met. Ceram.– 2014.– Vol. 53, No. 5-6. P. 323 329.
- 54. Clarke D. R. Materials design for the next generation thermal barrier coatings / D. R. Clarke, C. G. Levi // Annu. Rev. Mater. 2003. Р. 383–417. Режим доступа к документу: doi: 10.1146/annurev.matsci.33.011403. 113718
- 55. Loghman-Estarki M. R. Life time of new SYSZ thermal barrier coatings produced by plasma spraying method under thermal shock test and high temperature treatment / M. R. Loghman-Estarkia, R. G. Razavib, H. E. Mousa, H. Jamalib, R. Ghasemib // Ceramics International – 2014. – Vol. 40. – P. 1405–1414. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.023
- 56. Loghman-Estarki M. R. Comparison of hot corrosion behavior of nanostructured ScYSZ and YSZ thermal barrier coatings / M. R. Loghman-Estarki, R. Shoja Razavi, H. Edris, S.R. Bakhshi, M. Nejati, H. Jamali // Ceramics International 2016. Vol. 42. P. 7432–7439 http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.147
- 57. Reza M. The study of phase stability and thermal shock resistance of a Scandia– Ceria stabilized zirconia as a new TBC material / M. Reza Tabatabaeian, R. Rahmanifard, Y. S Jalili // Surface & Coatings Technology – 2019 – Vol. 374. – P 752–762. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.069

- 58. Zhu D. Thermal conductivity and sintering behavior of advanced thermal barrier coatings / D. Zhu, O. Robert, A. Miller // – 2002. – Режим доступа к документу: <u>https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20020061255.pdf</u>
- 59. Zhu D. Low conductivity thermal barrier coatings / D. Zhu // Режим доступа к документу: <u>https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20050216393.pdf</u>
- Kelly M. J. Thermal barrier coatings design with increased reflectivity and lower thermal conductivity for high-temperature turbine applications. / М. J. Kelly, D. E. Wolfe, J. Singh, J. Eldridge, D. Zhu, R. Miller // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2006. Vol. 3(2). Р. 81–93. Режим доступа к документу: https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2006.02073.x.
- Zhu D. Development of advanced low conductivity thermal barrier coatings /
 D. Zhu, R. A. Miller // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2004. Vol. 1. P. 86–94.
- 62. Yang F. The effects of temperature and composition on the thermal conductivities of [(ZrO₂)_{1-x}(CeO₂)x]_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08} (0-x-1) solid solutions / F. Yang, X. Zhao, P. Xiao // Acta Mater. 2012. Vol. 60. P. 914–922.
- Raghavan S. Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides / S. Raghavan, H. Wang, W. D. Porter, R. B. Dinwiddie, M. J. Mayo // Acta mater. - 2001.- Vol. 49.- P.169-179.
- Shannon R. D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallogr. 1976.– A32. P. 751–767.
- Munawar A. U. Microstructure and cyclic lifetime of Gd and Dy-containing EB-PVD TBCs deposited as single and double-layer on various bond coats / A. U. Munawar, U. Schulz, G. Cerri, H. Lau // Surf. Coat. Technol. – 2014. – Vol. 245. – P. 92–101.
- 66. Feng J. Thermal conductivity of ytterbia-stabilized zirconia / J. Feng, X. Ren,
 X. Wang, R. Zhoub, W. Pana // Scripta Mater. 2012. Vol. 66. P. 41-44.
- 67. Оковитый В. В. Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении теплозащитных покрытий / В. В. Оковитый // Наука и техника. 2015. № 5. С. 26–32.

- Fenech J. Sol-gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings / J. Fenech, M. Dalbin, A. Barnabe, J. P. Bonino, F. Ansart // Powder Technology. - 2011. - Vol. 208. - P. 480-487.
- Pawłowski L. Strategic oxides for thermal spraying: problems of availability and evolution of prices / L. Pawłowski // Surf. Coat. Technol. – 2013. – Vol. 220. – P. 14–19.
- Jason S. Microstructure evolution of ZrO₂–YbTaO₄ thermal barrier coatings / S. Jason, V. Sluytman, S. Kramer, V. K. Tolpygo, C. G. Levi // Acta Mater. – 2015. – Vol. 96. – P.133–142.
- 71. Liu B. Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials / B. Liu, Y. Liu, Ch. Zhu, H. Xiang, H. Chen, L. Sun, Y. Gao, Y. Zhou // Journal of Materials Science & Technology.- 2019. Vol. 35, № 5.- P. 833-851.
- Rost Ch. Entropy-stabilized oxides / Ch. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballegh,
 El. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo, M. Jon-Paul // Nature
 Communications. 2015. Vol. 6. P. 8485. DOI: <u>10.1038/ncomms 9485</u>
- 73. Brianna L. M. The emergent field of high entropy oxides: Design, prospects, challenges, and opportunities for tailoring material properties. / L. M. Brianna, D. Gilbert, Th. Z. Ward, K. Page, E. George, J. Yan, D. Mandrus, V. Keppens // APL Materials. 2020. Vol. P. 4. <u>https://doi.org/10.1063/5.0003149</u>
- 74. Zhao Z. (La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})₂Zr₂O₇: A novel high-entropy ceramic with low thermal conductivity and sluggish grain growth rate / Z. Zhao, H. X. Fu, Z. Dai, Zh. Peng, Y. Zhou // Journal of Materials Science & Technology.- 2019. Vol. 35, № 11.- P. 2647-2651.
- 75. Ren K. Multicomponent high-entropy zirconates with comprehensive properties for advanced thermal barrier coating / K. Ren, Q. Wang, G. Shao, X. Zhao, Y. Wang // Scripta Materialia.- 2020.- Vol. 178, №15.- P. 382-386.
- Chenab H. High entropy (Yb_{0.25}Y_{0.25}Lu_{0.25}Er_{0.25})₂SiO₅ with strong anisotropy in thermal expansion. / H. Chenab, H. Xiang, F. -Zh, D. Jiachen, L. Y. Zhou. //

Journal of Materials Science & Technology.- 2020. - Vol. 36. - P. 134-139. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.022.

- 77. Zhao Z. High-entropy (Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})AlO₃: A promising thermal / environmental barrier material for oxide composites. / Z. Zhao, H. Chen, H. Xiang, F.-Zh. D. Wang, W. Xu, K. Sun, Z. Peng, Y. Zhou // Journal of Materials Science and Technology. 2020. Vol. 47. P.45-51.<u>https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.011</u>
- Zhao Z. (Y_{0.25}Yb_{0.25}Er_{0.25}Lu_{0.25})₂(Zr_{0.5}Hf_{0.5})₂O₇: A defective fluorite structured high entropy ceramic with low thermal conductivity and close thermal expansion coefficient to Al₂O₃. / Z. Zhao, H. Chen, H. Xiang, F.-Zh, D. Wang, W. Xu, K. Sun, Z. Peng, Y. Zhou // Journal of Materials Science and Technology. 2019. Vol. 39. P. 167–171. DOI: <u>10.1016/j.jmst. 2019.08.018</u>
- 79. Sun L. High temperature corrosion of (Er_{0.25}Tm_{0.25}Yb_{0.25}Lu_{0.25})₂Si₂O₇ environmental barrier coating material subjected to water vapor and molten calcium–magnesium–aluminosilicate (CMAS). / L. Sun, Y. Luo, Z. Tian, T. Du, X. Ren, J. Li, W. Hu, J. Zhang, J. Wang, // Corrosion Science. 2020. –Vol. 175. DOI: <u>10.1016/j.corsci.2020.108881</u>
- Qiankun K. R. Multicomponent high-entropy zirconates with comprehensive properties for advanced thermal barrier coating. / K. R. Qiankun, G. Shao, X. Zhao, Y. Wang// <u>Scripta Materialia. –</u> 2020. <u>Vol. 178</u>, No.15. P. 382–386. DOI:<u>10.1016/j.scriptamat.2019.12.006</u>
- Wright A. J. From high-entropy ceramics to Compositionally Complex ceramics: A case study of fluorite oxides. /A. J. Wright, Q. Wang, Ch. Huang, A. Nieto, R. Chen, J. Luo // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40, Iss. 5.–P. 2120–2129.<u>https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc. 2020.01.015</u>
- Wright A. J. Size disorder as a descriptor for predicting reduced thermal conductivity in medium- and high-entropy pyrochlore oxides. / A. J. Wright, Q. Wang, Ch. Huang, A. Nieto, R. Chen, J. Luo // <u>Scripta Materialia. 2020.</u> <u>Vol. 181</u>. P. 76-81. <u>https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.02.011</u>.

- Wrighta A. J. A Step Forward from High-Entropy Ceramics to Compositionally Complex Ceramics: A New Perspective. Science / A. J. Wrighta, J. Luoa // Journal of Materials. – 2020. – Vol. 55, No. 23. – P. 9812–9827. DOI: <u>10.1007/s10853-</u> <u>020-04583-w</u>.
- 84. Radu Robert P. Design of new coatings and sintered materials based on mixed rare earth oxides / P. Radu Robert, M. Corban, M. Luisa Grilli, F. Balima, Mythili Prakasam // Journal of Nuclear Research and Development, DECEMBER, – 2019. No. 18. – P. 18-23.
- Motoc A. M. Design, fabrication, and characterization of new materials based on zirconia doped with mixed rare earth oxides: review and first experimental results / A. M. Motoc, S. Valsan, A. Slobozeanu, M. Corban, D. Valerini. // Metals, MDPI. –2020. Vol. 10. No. 6. P.746 (23). DOI: <u>10.3390/met10060746</u>
- 86. Михайлов В. А. Редкоземельные руды мира Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины / В. А. Михайлов, В. М. Ажажа, Б. В. Борц, А. Ф. Ванжа, Н. Д. Рыбальченко, Э. П. Шевякова // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. No. 1. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17). С.195-201.
- 87. Патон Б. Е. Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высоко реакционных металлов / Б. Е. Патон, Н. П Тригуб, С. В. Ахонин // Киев: Наукова Думка. – 2008. – С. 312.
- 88. Мовчан Б. А. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме / Б. А. Мовчан,
 И. С. Малашенко // К.: Наукова думка. 1983. С. 230.
- Яковчук К. Ю. Исследование функциональных возможностей конденсированных градиентных термобарьерных покрытий / К. Ю. Яковчук, Ю. Э. Рудой, Л. М. Нероденко, А. В. Микитчик, В. А. Крымов // Современная электрометаллургия. 2014. № 1. С. 28–36.
- Гречанюк Н. И. Возможности электронно-лучевой технологии получения композиционных материалов / Н. И. Гречанюк // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. – 2010. – вип.3. – С. 7–15.

- 91. Movchan B. Advanced Graded Protectsv Coatings, Dtposited by EB-PVD /
 B. Movchan, D. Yakovchuk // Materials Science Forum. 2007. Vol. 546–549.
 P.1681–1688.
- Grechanyuk N. I. New electron beam Equipment and technologies of producing advanced materials and coatings / N. I Grechanyuk, P. P. Kucherenko, I. N. Grechanyuk // The Paton Welding J. – 2007. – №5. – P. 25–29.
- 93. Яковчук К. Ю. Структура и свойства конденсационных градиентных термобарьерных металлокерамических покрытий со связующим слоем NiAl, легированным Y, HF, Dy / K. Ю. Яковчук, Ю. Э. Рудой, А. В. Микитчик, Е. В. Оноприенко // The Paton Welding J. 2017. №4. С. 8–16.
- 94. Schulz U. Review on advanced EB-PVD ceramic topcoats for TBC applications
 / U. Schulz, B. Saruhan, K. Fritscher, Ch. Leyens // Int. J. Appl. Ceram. Technol.
 2004. Vol. 1 (4). P. 302-315.
- Shannon R. D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. D. Shannon,
 C. T. Prewitt // Acta Cryst. 1969. Vol. B25. P. 925–946.
- 96. Foex M. Remarques sur les transformations cristallines presentees a haute temperature par les sesquioxydes de terres rares/ M. Foex, J. P. Traverse // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. – 1966. – Vol. 3. – P. 429–453.
- 97. Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides / Zinkevich M. // Progr. Mater. Sci. – 2007.– Vol. 52.– P. 597–647.
- 98. Лопато Л. М. Полиморфные превращения окислов редкоземельных элементов при высоких температурах / Л. М. Лопато, А. В. Шевченко, А. Е. Кущевский // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1974. – Т. 10, № 8. – С. 1481–1487.
- 99. Stehniy A. I. Thermal analysis of oxides using solar radiation (in rus.) /
 A. I. Stehniy, A. V. Shevchenko, L. M. Lopato. // Dokl. Akad. Nauk USSR, –
 1979. Ser. A. №. 6. P. 484–489.

- 100. Shevchenko A. V. Techniques for determining phase transition temperatures using solar radiation (in rus.)./ A. V. Shevchenko, V. D. Tkachenko, L. M. Lopato //Poroshkovaya Metallurgiya, – 1986, – № 1. – P. 91–94.
- 101. Kocherzinsky Y. A Apparatus for differential thermal analysis with a thermocouple sensor up to 2200 °C (in rus,), Phase diagrams of the metal systems.
 / Y. A. Kocherzinsky, E. A. Shishkin, V. I. Vasilenko // Nauka, 1971, P. 245–249.
- 102. Lopato L. V. Investigation of high refractory oxides systems (in rus.)/
 L. V. Lopato, A. V. Shevchenko, A. E. Kuschevsky // Poroshkovaya Metallurgiya, -1972. № 1. P. 88-92.
- 103. Rouanet A. Contribution a l'etude des systems zirconia-oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these / A. Rouanet // Rev. Intern. Hautes Temp. Refract. – 1971. – Vol. 8. – № 2. – P. 161–180.
- 104. Лакиза С. М. Діаграми стану систем Al₂O₃ ZrO₂ Ln(Y)₂O₃ (Ln=лантаноїди): дис. докт. хім. наук: 02.00.04 / С. М. Лакиза // К. 2008. С.447.
- 105. Perez-Y-Jorba M. Zirconia rare earth oxides systems / M. Y. Perez // Ann. Chim.
 (Paris). 1962. Vol. 7. № 7. P. 479-511.
- 106. Pascual C. Phase relations and ordering in the dysprosia- zirconia system. /
 C. Pascual, P. Duran // J. Mater. Sci., 1980. Vol. 15. P. 1701-1708.
- 107. Wang C. Phase diagrams and thermodynamics of rare-earth-doped zirconia ceramics. / C. Wang, M. Zinkevich, F. Aldinger // Pure Appl. Chem., – 2007 – P 1731-1753.
- 108. Rouanet A. High-temperature solidification and phase diagrams of the ZrO₂-Er₂O₃, ZrO₂-Y₂O₃ and ZrO₂-Yb₂O₃ systems. / A. Rouanet, C. R. Hebd // Seances Acad. Sci., Sec C. – 1968. – Vol. 264, – № 23. – P. 1581–1584.
- 109. Duran P. The system Erbia-Zirconia. / P. Duran // J. Am. Ceram. Soc 1977. Vol.60. – P. 510–513.

- 110. Андриевская Е. Р Поверхность ликвидуса системы ZrO₂-Y₂O₃-Er₂O₃ / Е. Р. Андриевская, Л. М. Лопато, А. В. Шевченко // Неорган. матер. 1996. Т. 32, № 6. С. 721–726.
- 111. Stubican V. S. Phase equilibria and ordering in the system ZrO₂-Y₂O₃ / V. S. Stubican, R. C. Hink, S. P. Ray // J. Am. Ceram. Soc. 1978. Vol. 61. №1-2. P. 17–21.
- 112. Lopato L. M. Phase relations in the system ZrO₂-Eu₂O₃, Zh. Neorg. Khim./
 L. M. Lopato, E. R. Andrievskaya, A. V. Shevchenko, V. P. Red'ko 42 // Russ. J.
 Inorg. Chem. (Engl. Transl.). 1997. Vol 42. №10. P 1588-1591.
- 113. Gonzalez M. Solid-state reaction, microstructure and phase relations in the ZrO₂-rich region of the ZrO₂-Yb₂O₃ system / M. Gonzalez, C. Moure, J. R. Jurado, P. Duran // J. Mater. Sci., -1993. Vol. 28. №13. P. 3451-3456.
- 114. Jacobson N. S. Calculation of Phase Equilibria in the Y₂O₃-Yb₂O₃-ZrO₂ System / N. S. Jacobson, Z. K. Liu, L. Kaufman, F. Zhang // in Proc. Electrochem. Soc., High Temperature Materials, Philadelphia, Pennsylvania, 2002, Vol. 2002-5. Edited by S. C. Singhal, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, New Jersey, P. 1-8.
- 115. Yokokawa H. Phase diagram calculations for ZrO₂ based ceramics: thermodynamic regularities in zirconate formation and solubilities of transition metal oxides / H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya // Sci. Technol. Zirconia V, [Int. Conf.], 5th, Melbourne, Australia, August 16-21, 1992. Edited by S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, and R. H. J. Hannink, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Pennsylvania, – 1993. – P. 59-68.
- 116. Stubican V.S Phase equilibria and ordering in the system ZrO₂-Y₂O₃ / V. S. Stubican, R. C Hink., S. P. Ray // J. Am. Ceram. Soc. 1978. Vol. 61. №1-2. P. 17–21.
- 117. Majster I. M. The system Y₂O₃-Er₂O₃ / I. M. Majster, L. M. Lopato,
 A. V. Shevchenko, B. S. Nigmanov // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. –
 1984. Vol. 20, No. 3. P. 446–448.

- 118. Nigmanov B. S. Interactionof Disprozia with Yttria.Neorg. / B. S. Nigmanov,
 A. V. Shevchenko, Z. O. Zajceva, L. M. Lopato // Mater. 1986. Vol. 22, No.
 5. P. 780–783.
- 119. Glushkova V. B. Phase relationships in YO_{1,5}–TbO_{1,5} and Tb_{1,5}–TbOx systems.Izv. / V. B. Glushkova, G. T. Adylov, S. G. Yusupova, L. M. Sigalov, M. V. Kravchinskaya, R. Kh. Rakhimov // Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1988. Vol. 24. No. 5. P. 795–799.
- 120. Korniienko O. A. Phase equilibrium in binary La₂O₃-Dy₂O₃ and ternary CeO₂-La₂O₃-Dy₂O₃ systems. / O. A. Korniienko, S. V. Yushkevich, O. I. Bykov, A. V. Samelyuk, Yu. M. Bataiev, M. V. Zamula // Journal of the European Ceramic Society 2022. Vol. 42. P. 5820–5830.
- 121. Корнієнко О. А. Фазові рівноваги в системах оксидів d-елементів IV групи та оксидів лантаноїдів. дис. докт. хім. наук: 02.00.04 / О. А. Корнієнко // К. – 2021. – С. 323.
- 122. Andrievskaya E. R. Reaction of Cerium Oxide with Zirconium and Yttrium Oxides at 1250°C. / E. R. Andrievskaya, A. V. Samelyuk, L. M. Lopato // Powder Metall. Met. Ceram. – 2002. – Vol. 41, – P. 63-71.
- 123. Djurovich D. Thermodynamic modelling of the cerium-yttrium-oxygen system /
 D. Djurovich, M. Zinkevich, F. Aldinger // Solid State Ionics, 2008. Vol. 179,
 [33-34] P. 1902-1911.
- 124. Longo V. Phase equilibrium diagram of the system ceria-yttria for temperatures between 900 and 1700° C / V. Longo, L. Podda // J. Mater. Sci. - 1981. – Vol. 16. – P. 839-841.
- 125. Li L. Estimation of the phase diagram for the ZrO₂–Y₂O₃–CeO₂ system. / L. Li,
 O. Van Der Biest, P. L. Wang, J. Vleugels, W. W. Chen, S. G. Huang // J. Eur.
 Ceram. Soc., . 2001. Vol. 21. P. 2903-2910.
- 126. Andrievskaya E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides. / E. R. Andrievskaya // Journal of the European Ceramic Society, – 2008. – Vol. 28. – P. 2363-2388.

- 127. Corman G. S. Phase equilibria and ionic conductivity in the system ZrO₂-Yb₂O₃-Y₂O₃. / G. S. Corman, V. S. Stubican // Am. Ceram. Soc., 1985. Vol. 68. P. 174-181.
- 128. Naveas S. Zirconium modified a luminide by vapor pack comentation process for thermal barrier applicatons: Formaton, mechanisms anr properties / S. Naveas, A. Oberlaender, V. Cadoret, M. Bacos // Mat. Sci Forum. 2004. Vol. 461–464. P. 375–381.
- 129. Nesbitt J. A. Pt and Hf additions to NiAl bond coats and their effect on the lifetime of thermal barrier coatings. / J. A. Nesbitt, B. Gltscon, D. Sordle, C. A. Barret // I bid. – 2003. – Vol. 426.– P. 209–214.
- 130. Li D. Pend Tmproved alumina scale adhesionjf electron beam physical vapor deposited DY/Hf – doped B-NiAl coatings. / D. Li, H. Go // Appl. Surface Sci. – 2013. – Vol. 283. – P. 513–520.
- 131. Яковчук К. Ю. Структура и свойства конденсационных градиентных термобарьерных металлокерамических покрытий со связующим слоем NiAl, легированным Y, Hf, Dy / К. Ю. Яковчук, Ю. Є. Рудой, А. В. Микитчик, Е. В. Оноприенко//Современная электрометаллургия. 2017. № 4. С. 8–16.
- 132. Лакиза С. М. Діаграми стану систем Al₂O₃ ZrO₂ Ln(Y)₂O₃ (Ln=лантаноїди): дис. докт. хім. наук: 02.00.04 / С. М. Лакиза // К. 2008. С.447.
- 133. Lakiza S. M. Phase diagram of the Al₂O₃-ZrO₂-Er₂O₃ system / S. M. Lakiza,
 L. M. Lopato // J. Eur. Ceram. Soc.- 2008.- 28.- № 12.- P. 2389-2397.
- 134. Lakiza S. M. The Al₂O₃–ZrO₂–Yb₂O₃ phase diagram. I. Isothermal sections at 1250 and 1650 °C / S. M. Lakiza, V. P. Red'ko, L. M. Lopato // Powder Metall. Met. Ceram. – 2008. – Vol. 47.– P.202–210.
- 135. Михайлов В. А. Редкоземельные руды мира: Геология, ресурсы, экономика: монография / В. А. Михайлов // –К.: Издательско-полиграфический центр "Киевский университет".– 2010.– С.223.

- 136. Уманский Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. // – М.: Металлургия.– 1982. – С. 632
- 137. Уэндландт У. Термические методы анализа / Thermal Methods of Analysis // Пер. с англ. под ред. В. А. Степанова и В. А. Берштейна. / У. Уэндландт // –М.: Мир. 1978. С.526
- 138. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.
 / H. M. Rietveld // Journal of Applied Crystallography. 1969. P 65—71. doi:10.1107/S0021889869006558
- 139. Young R. A The Rietveld Method / R. A. Young // Oxford University Press, <u>ISBN</u> <u>0-19-855577-6</u> (англ.)
- 140. Rudolf Allmann: Röntgen-Pulver-Diffraktometrie, Verlag Sven von Loga, <u>ISBN</u> <u>3-87361-029-9</u> (нім.)
- 141. C. Giacovazzo: Fundamentals of Crystallography, Oxford University Press, <u>ISBN</u> 0-19-855578-4
- 142. Паничкина В. В. Методы контроля дисперсности и удельной поверхности металлических порошков / В. В. Паничкина, И. В. Уварова // К.: Наукова думка.– 1973. – С.168.
- 143. Платунов Е. С. Теплофизические измерения в монотонном режиме /Е. С. Платунов // Л.: Энергия, – 1973. – С. 144.
- 144. Галущак М. О. Методи вимірювання теплопровідності масивних твердих тіл і тонких плівок: (огляд) / М. О. Галущак, В. Г. Ральченко, А. І. Ткачук та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. 2013. –Т. 14, № 2. С. 317–344.
- 145. Шевченко А. В. Гидротермальный синтез ультрадисперсных порошков диоксида циркония / А. В. Шевченко, А. К. Рубан, Е. В. Дудник, В. А. Мельникова // Порошковая металлургия. 1997. № 7/8. С. 74 80.
- 146. Lakiza S. M. Thermal barrier coatings: current status, search, and analysis. / S. M. Lakiza, M. I. Grechanyuk, O. K. Ruban, V. P. Redko, M. S. Glabay, O. B. Myloserdov, O. V. Dudnik, S. V. Prokhorenko // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2018. № 57. –P. 82–113

- 147. Дуднік О. В. Системи CeO₂ Ln₂O₃ (Ln = лантаноїди ітрієвої підгрупи, Y₂O₃). / О. В. Дуднік, А. О. Макудера, С. М. Лакиза. // УСПІХИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА. 2023. № 7. С. 61–68
- 148. Longo V. Relazioi tra le fasi allo stato solido nel sistema CeO₂–ZrO₂ Y₂O₃ tra 1700 e 1400 °C. / V. Longo, L. Podda // Ceramica (Florence). – 1984. – Vol. 37. – No. 5. P. 18-20.
- 149. Pepin J.G. Subsolidus phase relations in the systems CeO₂ RE₂O₃ (RE₂O₃ = C-type rare earth sesquioxide. / J. G. Pepin, E. R. Vance, G. J. Mccarthy // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 38. P. 360-367. <u>https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90066-9</u>
- 150. Hinatsu Y. Phase relations in the systems ZrO₂ Y₂O₃ Nd₂O₃ and ZrO₂ Y₂O₃
 CeO₂. / Y. Hinatsu, T. Muromura // Mater. Res. Bull. 1986. Vol. 21. P.
 1343-1349. <u>https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90069-3</u>
- 151. Parvulescu V. I. Termal behavior of CO₂ laser-irradiated CeO₂ doped with Yb₂O₃.
 J. / V. I. Parvulescu, F. Vasiliu, E. Segal // Thermal Analysis. 1995. Vol. 45.
 P. 1313-1322.
- 152. Andrievskaya O. R. Interaction of cerium oxide with hafnium, zirconium and yttrium oxides at 1500 °C. / O. R. Andrievskaya, V. P. Red'ko, L. M. Lopato // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2001. – Vol. 40, – No. 7-8. – P. 405-413.
- 153. Chavan S. V. Phase relations and thermal expansion studies in the ceria yttria system. / S. V. Chavan, M. D. Mathews, A. K. Tyagi // J. Amer. Ceram. Soc. 2004. Vol. 87. No. 10. P. 1977-1980. <u>https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06349.x</u>
- 154. Mandal B. P. X-Ray diffraction and Raman spectroscopic investigation on the phase relation in Yb₂O₃- and Tm₂O₃-substituted CeO₂. / B. P. Mandal, V. Grover, M. Roy, A. K. Tyagi // J. Amer. Soc. 2007. Vol. 90. is. 9. P. 2961-2965. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01826
- 155. Андриевская Е. Р. Взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1500 °С. / Е. Р. Андриевская, В. В. Гусаров, О. А. Корниенко, А. В. Самелюк

// Зб. наук. праць ПаТ "УКРНДІ ВогнеТРиВІВ ім. А. С. Бережного". Харків: ПаТ "УКРНДІВ ім. А. С. Бережного". – 2012. – № 112. – С. 133-140.

- 156. Андриевская Е. Р. Взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1100 °С. / Е. Р. Андриевская, О. А. Корниенко, А. А. Макудера, А. В. Самелюк., Л. Н. Спасенова // Зб. наук. праць ПАТ "УКРНДІ Вогнетривів ім. А. С. Бережного". 2013. № 113. С. 156-163.
- 157. Корниенко О. А. Фазовые соотношения в системе CeO₂—Yb₂O₃ при температуре 1500 °C. / О. А. Корниенко, Е. Р. Андриевская, А. А. Макудера, И. С. Суббота // Современные проблемы физического материаловедения. К.: ИПМ НАН Украины. 2013. Вып. 22. С. 3-9.
- 158. Лавриненко О. М. Вплив температури на структуроутворення в системі CeO₂ Yb₂O₃. / О. М. Лавриненко, О. І. Биков, Ю. М. Батаєв, Батаєв, М. М. О. А Корнієнко. // Вісник Одеського Національного університету. Серія Хімія. 2020. Т. 25. № 3 (75). С. 76-85. <u>https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).208388</u>
- 159. Andrievskaya O. R. Interaction of ceria and erbia in air within temperature range 600 1500 °C. / O. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko, O. I. Bykov, A. V. Sameliuk, Z. D. Bohatyriova // J. European Ceram. Soc. 2020. Vol. 40. No. 8. P. 3098–3103. <u>https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.002</u>
- 160. Andrievskaya O. R. Phase relation rtudies in the CeO₂ Eu₂O₃ system at 600 to 1500 °C. / O. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko, A. V. Sameljuk, A. Sayir // J. European Ceram. Soc. 2020. Vol. 40. No. 3. P. 751-758. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10 66 ISSN 2709-510X.
- 161. Andrievskaya O. R. . Interaction of ceria and ytterbia in air in temperature range 600 1500 °C. / O. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko, A. V. Sameljuk, A. I. Bykov // J. European Ceramic Soc. –2019. –Vol. 39, –No. 9. –P. 2930-2935. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.021
- 162. Корнієнко О. А. Взаємодія оксидів церію та ітербію при 1100 °С. / О. А. Корнієнко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. 2016. –Вип. 24 (2). –С. 94-101.

- 163. Андриевская Е. Р. Взаимодействие оксидов церия и европия при температуре 1500 °С. Современные проблемы физического материаловедения. / Е. Р. Андриевская, Ж. Д. Богатырева, О. А. Корниенко, А. В. Самелюк, И. С. Суббота // К.: ИПМ НАН Украины. –2014. –Вып. 23. – С. 19-27.
- 164. Корниенко О. А. Фазовые соотношения в системе CeO₂ Dy₂O₃ при температуре 1500 °C. Современные проблемы физического материаловедения. / О. А. Корниенко // К.: ИПМ НАН Украины. –2014. – Вып. 23. –С. 3-9.
- 165. Grover V. CeO₂ YO_{1.5} NdO_{1.5} system: An extensive phase relation study. / V. Grover, S. V. Chavan, P. Sengupta, A. K. Tyagi // J. European Ceram. Soc. 2010. No. 30. P. 3137-3143. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.06.005
- 166. Du Y. CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. / Y. Du, M. Yashima, T. Koura, M. Kakihana, M. Yoshimura // –1996. – Vol. 20, – No. 1. – P. 95-108.
- 167. Zhang H. Preparation and thermal conductivity of Dy₂Ce₂O₇ ceramic material. / H. Zhang, S. Liao, Sh. Guan // J. Mater. Engineering and Performance. – 2012. – Vol. 21. – No. 6. – P. 1046-1050. <u>https://doi.org/10.1007/s11665-011-9950-z</u>
- 168. Макудера А. О. Взаємодія в системах Y₂O₃ Ln₂O₃ (Ln = Tb—Lu). / А. О. Макудера, С. М. Лакиза // Успіхи матеріалознавства. 2021. № 2. С. 72-78. <u>https://doi.org/10.15407/materials2021.02.072</u>
- 169. Лакиза С. Н. Взаимодействие в системе Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃ / С. Н. Лакиза, Л. М. Лопато, А. В. Шевченко. // Порошковая металлургия. 1994. № 9– 10. – С. 46–51.
- 170. Lakiza S. N. Stable and metastable phase relations in the system alumina-zirconia–yttria / S. N. Lakiza, L. M. Lopato. // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. № 4. P. 893–902.

- 171. Торопов Н. А. Фазовые соотношения в системе окись скандия окись алюминия / Н. А. Торопов, В. А. Васильева В. А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152, № 6. С. 1379 1382.
- 172. Макудера А. О. Взаємодія в системі Al₂O₃–Sc₂O₃ / А. О. Макудера, С. М. Лакиза // Тези VIII міжнародної конференції молодих вчених та спеціалістів ЗВАРЮВАННЯ ТА СПОРІДНЕНИХ ТЕХНОЛОГІЙ, 20–22 травня 2015 р. у смт. Ворзель, Київська обл., Україна. – С. 276.
- 173. Шевченко А. В. Взаимодействие в системах HfO₂ Sc₂O₃ и ZrO₂ Sc₂O₃ при высоких температурах / А. В. Шевченко, И. М. Майстер, Л. М. Лопато // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23, № 8. С. 1320 1324.
- 174. Lefevre J. Fluorite-type structural phase modifications in the systems having a zirconia or hafnia oxide base / J. Lefevre //Ann.Chem. 1963. Vol. 8. №1 2. P. 117-120.
- 175. Tzer-Shin Sheu. Phase Relationships in the ZrO₂ Sc₂O₃ and ZrO₂ In₂O₃ systems /Tzer-Shin Sheu, Jae Xu, Tseng-Ying Tien // J.Amer.Ceram. Soc. 1993.
 Vol. 76. № 8. P. 2027 2032.
- 176. Макудера А. О. Надструктура Sc₄Zr₃O₁₂ в системі ZrO₂ –Sc₂O₃. /
 А. О. Макудера // Збірник наукових праць ПАТ УкрНДІвогнетривів ім.
 А. С. Бережного. –2015. №115. С. 111-114
- 177. Макудера А. О. Закономірності взаємодії в системі AI₂O₃ ZrO₂ Sc₂O₃ в області, багатій на AI₂O₃ // А. О. Макудера, М. С. Глабай, С. М. Лакиза // ПАТ «Науково-дослідний інститут вогнетривів ІМ. А.С. Бережного», Харків, 2014. С. 44-45.
- 178. Макудера А. О. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Al₂O₃–ZrO₂– Sc₂O₃ при 1300 °C. / А. О. Макудера, С. М. Лакиза, О. В. Дуднік // Міжнародної науково-технічної конференції "Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості ", 11-12 травня 2016 р. м. Харків, Україна. С. 35-36.

- 179. Скороход В. В. Иерархия структурных уровней и структурная инженерия неорганических материалов. / В. В. Скороход // Неорганическое материаловедение. К.: Наукова думка, – 2008. Т. 1. – С. 339-357.
- 180. Dudnik O. V. Advanced Approaches for Producing Nanocrystalline and Fine-Grained ZrO₂-Based Powders(Review) I. Mechanical, Physical, and Chemical Methods (Excluding 'Wet' Chemistry). / O. V. Dudnik, S. M. Lakiza, I. O. Marek, V. P. Red'ko, A. O. Makudera, O. K. Ruban. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Volume 63, pages 318–342
- 181. Dudnik O. V Advanced Approaches for Producing Nanocrystalline and Fine-Grained ZrO₂-Based Powders(Review) II. Wet Chemistry Methods: Coprecipitation, Sol–Gel Process, and Pechini Method. / O. V Dudnik, S. M. Lakiza, I. O. Marek, V. P. Red'ko, A. O. Makudera, O. K. Ruban. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics 63(7-8):1-18
- 182. Дуднік О. В. Сучасні методи одержання нанокристалічних та тонкодисперсних порошків на основі ZrO₂ (Огляд). III. Методи "мокрої" хімії: гідротермальний, сольвотермальний, синтез у суперкритичній воді. / О. В. Дуднік, С. М. Лакиза, І. О. Марек, В. П. Редько, А. О. Макудера, О. К. Рубан. // Порошкова металургія. 2024. –№ 09/10. С. 94–115.
- 183. Leitner J. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides / J. Leitner,
 P. Chuchvalec, D. Sedmidubsky et al. // Thermochimica Acta. 2003. –V. 395. P. 27–46.
- 184. Leitner J. Application of Neumann-Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxide of heat capacities of solid mixed oxides / J. Leitner, P. Vonka, D. Sedmidubsky et al. // Thermochimica Acta. 2010. Vol. 497. P. 7-13.
- 185. Helgeson H. C. Summary and critique of the thermodynamic properties of rockforming minerals / H. C. Helgeson, J. M. Delany, H. W. Nesbitt, D. K. Bird // Am. J. Sci. – 1978. – Vol. 228-A. – P. 1-229.
- 186. Fabrichnaya O. Thermodynamic assessment of the systems La₂O₃-Al₂O₃ and La₂O₃-Y₂O₃ / O. Fabrichnaya, M. Zinkevich, F. Aldinger // Thermochimica Acta. 2010. Vol. 497. P. 7-13.

- 187. Liu Z.-G. Influence of ytterbium- and samarium-oxides codoping on structure and thermal conductivity of zirconate ceramics / Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, Y. Zhou // J. Eur. Ceram. Soc. – 2009. – Vol.. 29, № 4. – P. 647-652.
- 188. Гордиенко С.П. Термодинамика соединений лантаноидов: [Справочник] / С.П. Гордиенко, Б.В. Феночка, Г.Ш. Виксман. – Киев: Наукова думка, 1979. – С. 376
- 189. Chase M.W., Jr. NIST-JANAF Themochemical Tables, Fourth Edition / M.W. Chase // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1998. – Monograph 9. – P. 1–1951.
- 190. Sun L. Phase stability and thermal conductivity of ytterbia and yttria co-doped zirconia / L. Sun, H. Guo, H. Peng, S. Gong, H. Xu // Progress in Natural Science: Materials International. – 2013. – Vol.. 23, Iss. 4. – P. 440–445.
- 191. Qu L. Thermophysical and thermochemical properties of new thermal barrier materials based on Dy₂O₃-Y₂O₃ co-doped zirconia / L. Qu, K-L Choy // Ceramics International. – 2014. – Vol.. 40. № 8 – P. 11593–11599.
- 192. Guo L. Phase stability and thermal conductivity of RE₂O₃ (RE = La, Nd, Gd, Yb) and Yb₂O₃ co-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ ceramics / L. Guo, M. Li, F. Ye // Ceram. Int.. 2016. Vol.. 42. P. 7360–7365.
- 193. Berman Thermal Conduction in Solids Oxford: Clarendon Press, 1976. P. 45 101.
- 194. Song X. W. Influence of the partial substitution of Y₂O₃ with Ln₂O₃ (Ln = Nd, Sm, Gd) on the phase structure and thermophysical properties of ZrO₂–Nb₂O₅–Y₂O₃ ceramics / X. W. Song, M. Xie, R. D. Mu, F. Zhou, G. X. Jia, S.L. An // Acta Mater. 2011. Vol. 59. P. 3895–3902.
- 195. Zhu D. Defect clustering and nano-phase structure characterization of multicomponent rare earth oxide doped zirconia-yttria thermal barrier coatings / D. Zhu, Y. L. Chen, R. A. Miller // Ceram. Eng. Sci. Proc. – 2003.– Vol. 24.– P. 525–34.
- 196. Zhu D.M. Ceramic product development and commercialization / D.M. Zhu, R.A. Miller // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2004. – Vol. 1, №1. – P. 86-94.

- 197. Мовчан Б. А. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. / Б. А. Мовчан,
 И. С. Малашенко. // К.: Наук. Думка. 1983. С. 230.
- 198. Singh J. Nano and macro-structured component fabrication by electron beamphisical vapor deposition (EB-PVD) / J. Singh, W. Review // Jornal of Materials Scienc. – 2005. – P. 1–26.
- 199. Ozge Al. Efetct of the microstructure of EB-PVD thermal barrier coatings on the thermal conductivity and the methods to reduce the thermal conductivity / Al. Ozge // Archives of Material Science. 2008. Vol 29. № 1–2. P. 7–15.
- 200. Jung V.-Ch. Distribution and structures of nanopores in YSZ-TBC deposited by EB-PVD / V.-Ch. Jung, S. Takeo, T. Toru, M. Katsuyuki, Y. Takahisa, K. Yutaka, T.Yuichi // Science and Technology of Advanced Materials. – 2003. – Vol. 4 – P. 571–574.
- 201. Le laie L. Microcnhuctural inistigations of EB PVD thermal barrier coatings /
 L. Le laie, S. Aperine, Diots // Jornal De Phisigue V. 1995. P. 646–654.
- 202. Altun O. Effect of the microstructure of EB-PVD thermal barrier coatings on the thermal conductivity and methods to reduce the thermal conductivity // O.Altun, Y.E. Boke // International Scientific Journal. 2009. Vol. 40. Issue 1. P. 47–52.
- 203. Limarga A. M. Characterization of electron Beam Physical Vapor Deposited Thermal Barrier Coatings Using Diffuse Optical Reflectance / A. M. Limarga, D. R. Clarke // International Journal of Applied Ceramic technology. – 2009. – Vol. 6. – №.3. – P. 400–409.
- 204. Kokuda T. R. Evolution of Thermal proparties of EB-PVD 7YSZ thermal barrier coatings with thermal cycling / T. R. Kokuda, A. M. Limorgo, T. D. Bennet, D. R. Clarke // Acta Materiala. – 2009. – Vol. 57 – P. 2583–2591.
- 205. Гречанюк Н. И. Современные электронно-лучевые технологии получения новых материалов и покрытий (обзор). / Н. И. Гречанюк // «Вісник УМТ». 2010. № 1. (3). С. 7–15.
- 206. Dudnik O. V. Composite Ceramics for Thermal Barrier Coatings Produced From ZrO₂ Doped with Yttrium-Subgroup Rare-Earth Metal Oxides / O. V. Dudnik,

S. M. Lakiza, I. M. Grechanyuk, V. P. Red'ko, A. A. Makudera, M. S. Glabay, I. O. Marek, A. K. Ruban, M. I. Grechanyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2021. – Volume 59, – P 672–680.

- 207. Изменение № 3 к КТУ; У 27.4-201134.10.002–2001 от 03.09.2015 г. Материалы в слитках и порошках для защитных покрытий.
- 208. ТУ 7541318.77.0061. Контроль качества покрытий, наносимых методом электронно-лучевого испарения. «ЗМКБ «Прогрес» ім. академика О.Г. Івченка», Запоріжжя. – 2011. – С.12.
- 209. Dudnik O. V. Composite Ceramics for Thermal-Barrier Coatings Produced from Zirconia Doped with Rare Earth Oxides./ O. V. Dudnik, S. M. Lakiza, M. I. Grechanyuk, V. P. Red'ko, I. O. Marek, A. O. Makudera, V. B. Shmibelsky, O. K. Ruban // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2022.– Vol. 61. P. 441–450.
- 210. Гречанюк Н. И. Влияние технологических параметров на структуру внешнего керамического слоя в двухслойных покрытиях металл-керамика, полученных электронно-лучевым осаждением за один технологический цикл / Н. И. Гречанюк, В. А. Осокин, П. А. Шпак // Порошковая металлургия. 2005. № 3/4. С. 41–48.
- 211. Shpak P. A. Two-layer metal–ceramic thermal coatings applied by electron-beam vapor deposition in one process cycle / P. A. Shpak, N. I. Grechanyuk, V. A. Osokin, E. L. Piyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2007.– Vol. 46, Nos. 7–8.– P. 392-397.
- 212. Яковчук К. Ю. Влияние кривизны поверхности подложки на структуру и свойства термобарьерных, конденсационных покрытий / К. Ю. Яковчук, Ю. Э. Рудой, Л. М. Нероденко, Е. В. Оноприенко, А. О. Ахтырский // Современ. электрометаллургия. 2011. № 1. С. 22–29.

212

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

- 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: підготовка статті до друку). Q3
- 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 rareearth metal oxides. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2020. – Volume 59, P 672–680. (*Особистий внесок здобувача*: підготовка статті до друку). Q3
- 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. P. 441–450. (Особистий внесок здобувача: підготовка статті до друку). Q3
- 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: 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: підготовка статті до друку). Q3

- 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). – P. 1-18. (Особистий внесок здобувача: підготовка статті до друку). Q3
- Макудера А.О., С.М. Лакиза, А.Р. Копань, В.Б. Шмибельський Теплопровідність складно-композиційних матеріалів на основі ZrO₂ для створення новітніх теплозахисних покриттів. Композиційні матеріали. Збірник матеріалів XIV міжнародної науково-практичної WEB– конференції. секція 3. Керамічні та склоподібні 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).
- 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*: підготовка статті до друку).
- Макудера А.О. Надструктура Sc₄Zr₃O₁₂ в системі ZrO₂—Sc₂O₃ / Макудера А.О. Збірник наукових праць ПАТ УкрНДІвогнетривів ім. АС Бережного. – 2015. – № 115. – С. 111-114. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів дослідження, термічна обробка зразків, підготовка статті до друку).
- 10.O.V. Dudnik, S.M. Lakiza, I.O. Marek, 1 V.P. Red'ko, A.O. Makudera, and O.K. Ruban. Advanced approaches for producing nanocrystalline and fine-grained zro2-based powders(review) II. Wet chemistry methods: hydrothermal, solvothermal, and supercritical water synthesis. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2025. – Vol. 63(9-10).P.532–548. (Особистий внесок здобувача: аналіз літератури, підготовка статті).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

- Makudera Alina, Lakiza S.M., Dudnik O.V. Composite ceramics for ZrO₂based thermal barrier coatings. Тези 7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021. October 5-7, 2021 Kyiv, Ukraine. P. 23. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 2. 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-2021. October 2-6, 2023 Kyiv, Ukraine. P. 74. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 3. 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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, (заочна форма).
- 4. 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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- Макудера А. О., Шмибельский В. Б. «фазові рівноваги в двокомпонентних системах LnI₂O₃—LnII₂O₃». Тези доповідей XXI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії», 20-22

травня 2020, Київ, с. 212. *Особистий внесок здобувача*: обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).

- 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), яка відбудеться 23– 25 березня 2021 року. С. 106. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- Макудера А. О., Лакиза С. М., Дуднік О. В. «Взаємодія між оксидами лантаноїдів Y 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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків,

приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).

- 10. Макудера А.О., С.М. Лакиза, О.В. Дуднік «Термобар'єрне покриття на основі складно-композиційних керамічних матеріалів». Матеріали VI Конференції «Реальність нетворкінгу перспективи та матеріалознавства»./ 25-27.06. 2021 в Центр з проведення літніх наукових проблем шкіл відпочинку Інституту матеріалознавства та ім. І.М. Францевича НАН України. С. 25. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 11. Makudera Alina, Lakiza S.M., Dudnik O.V. «Composite ceramics for ZrO₂based thermal barrier coatings». Тези 7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021. October 5-7, 2021 Kyiv, Ukraine. P. 23. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 12. Alina Makudera, Sergij Lakiza, Olena Dudnik. Interaction In Cerium Oxide (+3) And Oxides REE Of Yttrium Subgroup Systems. 8th International Samsonov conference "Materials Science of refractory compounds" (MSRC-2022), 24-27 May 2022, Kyiv, Ukraine, p. 26. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 13.Alina. Makudera, Sergij Lakiza, Olena Dudnik. Interaction in cerium oxide (+3) and oxides of yttrium subgroup systems. Ceramics in Europe, Krakow, 2022, P. 233. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 14.Sergij Lakiza, Alina Makudera, Olena Dudnik. Hypothical CeO₂-Ln₂O₃ phase diagrams. DSEC VII Directionally Solidified Eutectics Conference -VII. 25-27
Мау 2023. Р. 41. *Особистий внесок здобувача*: обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).

- 15. Alina Makudera, Sergej Lakiza, Ollena 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. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 16. 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 Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 17.А.О. Макудера, О.В. Дуднік, С.М. Лакиза, В.П. Редько, М.І. Гречанюк. Складно-композиційний матеріал на основі нанокристалічного порошку ZrO₂. III Міжнародна науково-технічна конференція "ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ МАШИНОБУДУВАННЯТА ТРАНСПОРТУ" 1-3 червня 2023 року. Вінниця, Україна. С. 441-443. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 18. Макудера А. А., Глабай М.С, Лакиза С.М. «Закономірності взаємодії в системі Al₂O₃–ZrO₂–Sc₂O₃ в області, багатій на Al₂O₃». ПАТ «Науководослідний інститут вогнетривів ІМ. А.С. Бережного», Харків, 2014. С. 44-45. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).

- 19.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. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 20. 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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (очна форма).
- 21.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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 22. 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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 23. 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. Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних

порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).

- 24. **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. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокристалічних порошків, приготування зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку (заочна форма).
- 25. 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 (очна форма).
- 26.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 (заочна форма).
- 27.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 (очна форма).