

УДК 546.834-31'65

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-42-51

Влияние концентрата редкоземельных элементов на стабилизацию высокотемпературных фаз и свойства керамики на основе $ZrO_2-7Y_2O_3$

© 2019 г. В.Б. Кульметьева, Д.С. Вохмянин

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 04.10.18 г., доработана 02.11.18 г., подписана в печать 07.11.18 г.

Методом химического соосаждения из неорганических прекурсоров получены порошки на основе $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$, в которые вводили оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) – La, Nd, Pr – в виде концентрата в количестве от 5 до 15 мас.%. С помощью дифференциально-термического анализа установлено, что увеличение содержания концентрата приводит к смещению температурных максимумов тепловых эффектов в область высоких температур с 450 до 505 °С. С использованием метода спектроскопии комбинационного рассеяния света проведены исследования влияния температуры отжига в интервале 600–1200 °С на фазовые превращения синтезированных порошков системы $ZrO_2-7\%Y_2O_3-РЗЭ$, которые показали, что их фазовый состав, вне зависимости от содержания концентрата, состоит из тетрагонального диоксида циркония ZrO_2 . Изучено влияние температуры спекания на процессы уплотнения синтезированных порошков, фазовый состав и микроструктуру керамики. Выявлено, что наибольшей скоростью уплотнения при спекании обладает керамика с 10 % концентрата РЗЭ, а повышение содержания концентрата до 15 % приводит к торможению процессов уплотнения при спекании. Наибольшие значения открытой пористости при всех температурах спекания имела керамика с 15 % РЗЭ. Отмечено, что для образцов с 10 и 15 % концентрата РЗЭ с ростом температуры спекания наблюдаются снижение интенсивности пиков КР-спектров и их уширение, что связано с формированием тетрагональной модификации другого типа. Результаты атомно-силовой микроскопии показали, что после спекания при температуре 1350 °С в структуре керамики, содержащей 15 % концентрата РЗЭ, в отличие от других составов, обнаружено выделение новой фазы, имеющей огранку и слоистое строение.

Ключевые слова: диоксид циркония, стабилизация, концентрат РЗЭ, оксид иттрия, фазовые превращения, синтез, спекание, микроструктура.

Кульметьева В.Б. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Вохмянин Д.С. – науч. сотр. Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6). E-mail: dima5907@bk.ru.

Для цитирования: Кульметьева В.Б., Вохмянин Д.С. Влияние концентрата редкоземельных элементов на стабилизацию высокотемпературных фаз и свойства керамики на основе $ZrO_2-7Y_2O_3$. *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 1. С. 42–51. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-42-51.

Kulmetyeva V.B., Vokhmyanin D.S.

Influence of the concentrate of rare-earth elements on the stabilization of high-temperature phases and properties of ceramics based on $ZrO_2-7Y_2O_3$

Using chemical co-precipitation from inorganic precursors, powders based on $ZrO_2-7\text{wt.}\%Y_2O_3$ were obtained. Oxides of rare-earth elements (REE) – La, Nd, Pr – were introduced into them in concentrated form from 5 to 15 wt.%. Using differential thermal analysis, it was found that an increase in the proportion of concentrate leads to a shift of the temperature maxima of thermal effects to high temperatures from 450 to 505 °C. The influence of the annealing temperature in the range of 600–1200 °C on the phase transformations of the synthesized powders of the $ZrO_2-7\%Y_2O_3-REE$ system was studied through Raman spectroscopy. The results showed that their phase composition consists of tetragonal zirconium dioxide ZrO_2 regardless of the concentrate content. The effect of sintering temperature on compaction of synthesized powders, phase composition and microstructure of ceramics was examined. It was found that ceramics with 10 % REE concentrate has the highest compaction speed during sintering, and an increase in the concentrate content to 15 % leads to inhibition of compaction during sintering. Ceramics with 15 % REE had the highest open porosity at all sintering temperatures. It was noted that for samples with 10 and 15 % REE concentrate, with increasing sintering temperature, a decrease in the intensity of the Raman spectra peaks and their broadening is observed. It is associated with the formation of a different type of tetragonal modification. The results of atomic force microscopy showed that after sintering

at a temperature of 1350 °C in the structure of ceramics containing 15 % REE concentrate, in contrast to other compositions, a new phase with a faceting and a layered structure was detected.

Keywords: zirconium dioxide, stabilization, REE concentrate, yttrium oxide, phase transformations, synthesis, sintering, microstructure.

Kulmetyeva V.B. – Cand. Sci. (Tech.), assistant prof. of the Department of materials, technologies and machine design of the Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29). E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Vokhmyanin D.S. – research scientist of the Scientific Centre of powder materials science of the PNRPU (614013, Russia, Perm, Professor Pozdeev str., 6). E-mail: dima5907@bk.ru.

Citation: Kulmetyeva V.B., Vokhmyanin D.S. Influence of the concentrate of rare-earth elements on the stabilization of high-temperature phases and properties of ceramics based on $ZrO_2-7Y_2O_3$. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 42–51 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-42-51.

Введение

Одним из методов тепловой защиты металла лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) и других деталей горячего тракта от воздействия высоких температур, эрозионного износа и коррозии является применение многослойных теплозащитных покрытий (ТЗП) с верхним керамическим слоем. Такое покрытие толщиной ~150 мкм позволяет снизить температуру на теле лопатки на 100 °C. К теплозащитным покрытиям предъявляются такие требования, как низкая теплопроводность, стабильность при высоких температурах, высокая долговечность, сопротивление эрозии, невосприимчивость к внешним повреждениям, сопротивление химическому взаимодействию с частицами, присутствующими в газе. В настоящее время в качестве ТЗП наиболее широко используются материалы на основе ZrO_2 , стабилизированного 6–8 мас.% Y_2O_3 . Диоксид циркония имеет минимальную теплопроводность (~1,0÷1,8 Вт/(м·К)) и относительно высокий, близкий к никелевым сплавам, температурный коэффициент линейного расширения. Однако его применение ограничено рабочей температурой не более 1200 °C, что связано с изменением фазового состава, высокой скоростью спекания, низкой стойкостью к коррозии и небольшим сопротивлением диффузии кислорода [1–4].

Поэтому во всем мире осуществляется поиск материалов с превосходными высокотемпературными свойствами, которые могут заменить ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3 . Большая часть этих исследований направлена на выявление оксидных систем с более низкой теплопроводностью [5]. Снижение теплопроводности даст возможность увеличить срок службы ТЗП за счет уменьшения температуры основного металла и замедления термических процессов, ответственных за разру-

шение покрытия, позволяя ему функционировать при более высоких температурах.

Для применения при рабочих температурах выше 1300 °C очень привлекательными свойствами (сопоставимыми со свойствами ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3) обладают соединения $A_2B_2O_7$ со структурой пироклора. Они являются перспективными материалами в связи с их высокой температурой плавления, низкой теплопроводностью, высокой фазовой стабильностью и хорошим сопротивлением спеканию. Высокая термическая стабильность данных соединений обусловлена фиксированной позицией катионов в кристалле. Среди исследованных пироклоров следует отметить редкоземельные цирконаты ($Ln_2Zr_2O_7$), где Ln — любой или комбинация La, Gd, Sm, Nd, Eu и Yb. Материалы на основе гафния ($La_2Hf_2O_7$ и $Gd_2Hf_2O_7$) и церия ($La_2Ce_2O_7$ и $La_2(Zr_{0,7}Ce_{0,3})_2O_7$) также являются интересными материалами для ТЗП. Некоторые пироклорные соединения имеют повышенную стойкость к воздействию стеклообразного расплава, содержащего различные количества оксидов кальция, алюминия, магния и диоксида кремния (CMAS) [6–10].

Среди соединений со структурой пироклора одним из самых перспективных для ТЗП считают $La_2Zr_2O_7$ из-за его высокой термоустойчивости до 2000 °C, низкой удельной теплопроводности 1,56 Вт/(м·К) и высокой температуры спекания. Однако по сравнению со стандартным $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ ($(10\pm 11)\cdot 10^{-6} K^{-1}$) он имеет относительно низкий коэффициент теплового расширения ($\sim 9\cdot 10^{-6} K^{-1}$), который приводит к более высоким тепловым напряжениям [11, 12]. Данную проблему решают применением градиентного покрытия, состоящего из слоев $La_2Zr_2O_7$ и $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ [13].

Частичной заменой катиона La^{3+} на катионы Dy и Nd, катионов Zr^{4+} на Ce также удалось добиться снижения теплопроводности [14].

Во многих исследованиях предлагается проводить частичную замену оксида иттрия другими оксидами. В качестве модификатора используют оксиды Ce (например, покрытие, содержащее $\text{ZrO}_2\text{—}25\text{мас.}\% \text{CeO}_2\text{—}2,5\text{мас.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$), NiO, Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , а также тройные и четверные системы. Добавление оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) — La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 и Sc_2O_3 — приводит к снижению теплопроводности и улучшению фазовой стабильности при температурах более 1200 °С. Введение этих добавок в $\text{ZrO}_2\text{—}8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ приводит к уменьшению прозрачности керамического слоя и появлению точечных дефектов в кристаллической решетке ZrO_2 . Эффективность понижения теплопроводности за счет этих добавок может достигать до 52 % [6, 15—18]. Теплопроводность керамических слоев толщиной 250 мкм с добавками 4 мол.% оксидов неодима и иттербия составляет при комнатной температуре соответственно 0,86 и 0,89 Вт/(м·К) [19].

В ВИАМ (г. Москва) разработано теплозащитное покрытие для охлаждаемых рабочих и сопловых лопаток турбины высокого давления (ТВД) с керамическим слоем системы ($\text{Zr—}7,75\text{Gd—}7,75\text{Y}$)O толщиной 60—70 мкм, коэффициент теплопроводности которого в диапазоне температур от 20 до 1250 °С составляет 1,1 Вт/(м·К) [20, 21].

Авторами [22] показано, что легирование $\text{ZrO}_2\text{—}7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ смесью оксидов неодима и самария в количестве 5 мас.% приводит к снижению теплопроводности покрытия на 15—30 % из-за замещения атомов иттрия на большие по массе и размеру атомы неодима и самария.

Представляют интерес покрытия на основе ZrO_2 , легированного различными катионами РЗЭ. Данные добавки приводят к формированию так называемых кластеров типа $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3)\text{—Yb}_2\text{O}_3(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ размером 5—100 нм, снижающих теплопроводность на 20—40 %. Для ZrO_2 , стабилизированного 5,5 мол.% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}2,25\text{мол.}\% \text{Gd}_2\text{O}_3\text{—}2,25\text{мол.}\% \text{Yb}_2\text{O}_3$, теплопроводность составляет до 1,6—1,9 Вт/(м·К), что ниже ее значений для $\text{ZrO}_2\text{—}4,5\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$, равных 2,3—2,6 Вт/(м·К). Также повышаются термическая стабильность и сопротивление спеканию покрытия при высоких температурах [6].

В качестве керамических слоев ТЗП рассматриваются также такие соединения, как гексаалюми-

наты лантана со структурой магнетоплюмбита, обладающие хорошим сопротивлением спеканию и стабильностью структуры до температур 1800 °С; перовскиты — класс соединений с ABO_3 -кристаллической структурой, большинство которых стабильно при высоких температурах, и др. [2, 3, 7, 9, 10].

Таким образом, наиболее эффективным способом снижения коэффициента теплопроводности и повышения рабочей температуры более 1200 °С, а соответственно, увеличения продолжительности работы лопаток турбин ГТД и температуры рабочего газа на входе является совершенствование композиционного состава керамического слоя ТЗП на основе $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ за счет введения одного и более РЗЭ в состав материала покрытия.

Цель представленной работы — исследование влияния на свойства порошка на основе $\text{ZrO}_2\text{—}7\text{мас.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ оксидов La и Nd, вводимых в виде концентрата карбонатов РЗЭ, содержание которого варьировали от 5 до 15 мас.%.

Методики экспериментов

Порошок стабилизированного диоксида циркония синтезировали методом обратного осаждения из свежеприготовленного 0,5 М водного раствора соли $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ квалификации Ч. Стабилизирующие добавки вводили в виде 0,5 М водного раствора нитрата иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и концентрата карбонатов РЗЭ производства ОАО «Соликамский магниевый завод» (Пермский край). Содержание оксидов в концентрате составляло (мас.%): La_2O_3 — 53,8; Nd_2O_3 — 26,2; Pr_6O_{11} — 9,8; CeO_2 — 4,1; Sm_2O_3 — 1,6; CaO — 0,19; SrO — 0,05; Fe_2O_3 — 0,029; SiO_2 — 0,03. Суммарное количество РЗЭ — 33,0 %.

Концентрат РЗЭ растворяли в концентрированной азотной кислоте HNO_3 при нагреве. Соосаждение проводили при поддержании у реакционной среды $\text{pH} = 9$. В качестве осадителя применяли 25 %-ный водный раствор аммиака. Полученный гелеобразный осадок отмывали от ионов Cl^- и NH_4^+ дистиллированной водой, используя вакуумную фильтрацию. Высушенный на воздухе при $t = 50$ °С осадок растирали и термически обрабатывали в интервале $t = 600\text{—}1200$ °С в муфельной печи с изотермической выдержкой в течение 60 мин в атмосфере воздуха.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) для исследования термических процессов, проте-

кающих в соосаженных порошках при нагревании, проводили на дериватографе Q-1500D (МОМ, Венгрия) системы Paulic-Paulic-Erdey до температуры 1000 °С со скоростью нагревания 5 °С/мин. Фазовый состав образцов изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света — КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «Senterra» (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ выполняли на спектрометре EDX-800HS (Shimadzu, Япония) с использованием Rh-излучения.

Формование образцов осуществляли на гидравлическом прессе методом холодного одноосного прессования при удельном давлении прессования 150 и 200 МПа. В качестве временной технологической связки применяли 4 %-ный водный раствор поливинилового спирта марки ПВС 7/2 ГОСТ 10779-69 в количестве 10 % от массы порошка. Спекание образцов проводили в интервале температур 1350—1500 °С с изотермической выдержкой в течение 2 ч на воздухе. Перед прессованием порошки

после сушки и отжига подвергали измельчению в мельнице планетарного типа «Санд» (СССР) в течение 1 ч при скорости вращения 160 об/мин в среде этилового спирта. Соотношение масс порошка, мелющих тел и этилового спирта составляло 1 : 2 : 1. Кажущуюся плотность спеченных образцов определяли по ГОСТ 473.4-81. Микроструктурный анализ проводили методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме на микроскопе «Solver Next» (NT-MDT, г. Зеленоград) на шлифах после высокотемпературного травления при температуре на 100—150 °С ниже температуры спекания в атмосфере воздуха.

Результаты и их обсуждение

Методом дифференциального термического анализа проведено изучение поведения синтезированных порошков при нагреве (рис. 1). Для всех порошков, независимо от содержания концентрата РЗЭ, на кривой ДТА в низкотемпературной области присутствует один эндотермический эффект, связанный с удалением адсорбированной и струк-

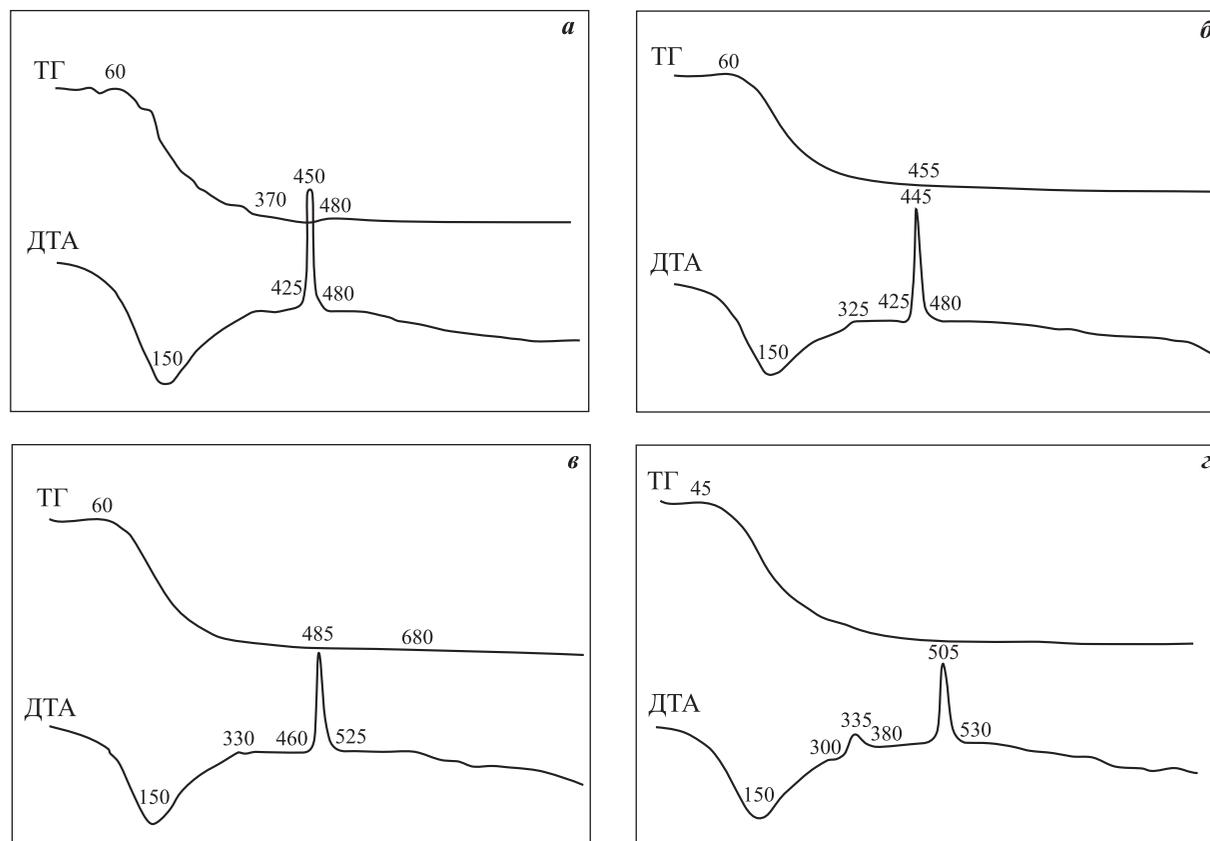


Рис. 1. Дериватограммы порошка $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ с различным содержанием концентрата РЗЭ РЗЭ, мас. %: а — 0; б — 5; в — 10; г — 15

турно-связанной воды, температура максимума которого составляет 150 °С — при этом происходит значительное сокращение массы.

При дальнейшем нагреве наблюдаются два экзотермических эффекта. Первый — небольшой интенсивности, происходящий в температурном интервале 325—335 °С, без введения концентрата очень слабо выражен. Увеличение содержания концентрата РЗЭ приводит к тому, что он фиксируется более отчетливо. Второй экзотермический эффект, соответствующий кристаллизации ZrO_2 из гидроксида $ZrO(OH)_2$, носит «взрывной» характер и протекает в узком температурном интервале. Температура максимума второго экзотермического эффекта с увеличением содержания концентрата РЗЭ смещается в область высоких температур с 450 до 505 °С. Общие потери массы составляют в среднем 23—26 %.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света изучено влияние температуры отжига от 600 до 1200 °С на фазовые превращения порошка $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ в зависимости от содержания концентрата РЗЭ. Спектры комбинационного рассеяния полиморфных модификаций ZrO_2 имеют определенный набор линий. Так, для тетрагонального ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , характерно наличие шести линий: 149 cm^{-1} (E_g), 269 cm^{-1} (E_g), 319 cm^{-1} (B_{1g}), 461 cm^{-1} (E_g), 602 cm^{-1} (A_{1g}), 648 cm^{-1} (B_{1g}). Моноклинной фазе соответствуют пики: 179 cm^{-1} (A_g), 190 cm^{-1} (A_g), 222 cm^{-1} (B_g), 305 cm^{-1} (A_g), 334 cm^{-1} (B_g), 348 cm^{-1} (A_g), 381 cm^{-1} (B_g), 476 cm^{-1} (A_g), 500 cm^{-1} (B_g), 534 cm^{-1} (B_g), 556 cm^{-1} (A_g), 615 cm^{-1} (B_g), 637 cm^{-1} (A_g) [23, 24].

После отжига при $t = 600$ °С набор спектров соответствует тетрагональному ZrO_2 (рис. 2, а). Однако линия на 605 cm^{-1} выражена нечетко и

прибором не учитывалась, а положение линии на 642 cm^{-1} смещено ближе к положению линии кубического ZrO_2 на 625 cm^{-1} , особенно у образцов с 10 и 15 % концентрата РЗЭ. Также у этих образцов вид спектра наиболее близок к спектру кубического ZrO_2 , для которого характерно наличие аморфноподобного спектра комбинационного рассеяния с одной широкой полосой при 530—670 cm^{-1} [25]. Согласно работе [26], пик на 460—470 cm^{-1} характерен для тетрагональной фазы и при переходе в кубическую фазу с увеличением стабилизирующей добавки постепенно исчезает из КР-спектра.

Дальнейшее повышение температуры отжига до 1200 °С не приводит к существенному изменению характера спектров вне зависимости от содержания концентрата РЗЭ (рис. 2, б). Отмечено только, что пики становятся более узкими, на правом плече пика с максимумом на ~638 cm^{-1} можно отчетливо видеть пик на 605 cm^{-1} . Также наблюдается смещение остальных пиков в положение, соответствующее хорошо окристаллизованному тетрагональному ZrO_2 , хотя положение пика на 642 cm^{-1} остается несколько смещенным.

Изучено влияние температуры спекания на уплотнение керамики на основе синтезированных порошков и фазовый состав. Для образцов керамики без концентрата и с содержанием 5 и 10 % концентрата РЗЭ с увеличением температуры спекания плотность образцов растет, достигая максимума при $t = 1450$ °С, но дальнейшее повышение температуры спекания до 1500 °С приводит к снижению кажущейся плотности. Для образцов с 15 % концентрата РЗЭ характерно равномерное увеличение плотности во всем интервале спекания (рис. 3, а). При этом открытая пористость с ростом

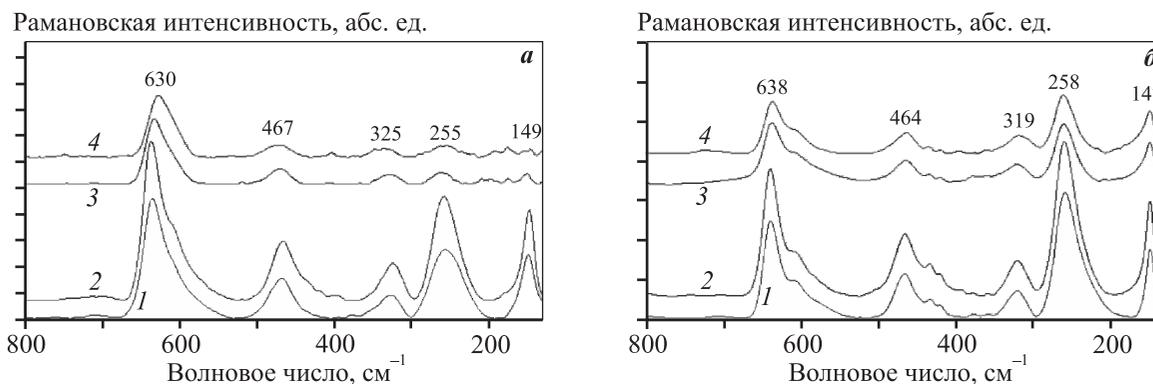


Рис. 2. КР-спектры порошка $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ после отжига при $t = 600$ °С (а) и 1200 °С (б) с различным содержанием концентрата РЗЭ
РЗЭ, мас. %: 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15

температуры спекания уменьшается у всех образцов вне зависимости от содержания концентрата. Наибольшие значения открытой пористости при всех температурах спекания имела керамика с 15 % РЗЭ. Для остальных составов характерно значительное сокращение пористости почти в 2 раза в интервале спекания 1350–1400 °С, затем следует снижение темпов ее уменьшения, и к $t = 1500$ °С она достигает менее 3 % (рис. 3, б).

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, на всех спектрах отмечено наличие шести пиков, положение которых характерно для тетрагонального диоксида циркония (рис. 4).

Для образцов с 10 и 15 % концентрата РЗЭ с увеличением температуры спекания наблюдаются снижение интенсивности пиков и их уширение. Для керамики состава $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ характерно образование тетрагональной модификации типа t' , которую называют «непревращаемой», в отличие от t -фазы, формируемой при меньшем содержании стабилизирующей добавки. Аналогичное изменение КР-спектра наблюдали в [27] при повышении содержания оксида иттрия, что, по мнению авторов, связано с формированием тетрагональной фазы типа t'' , которая по своим параметрам практически не отличается от кубической, так как

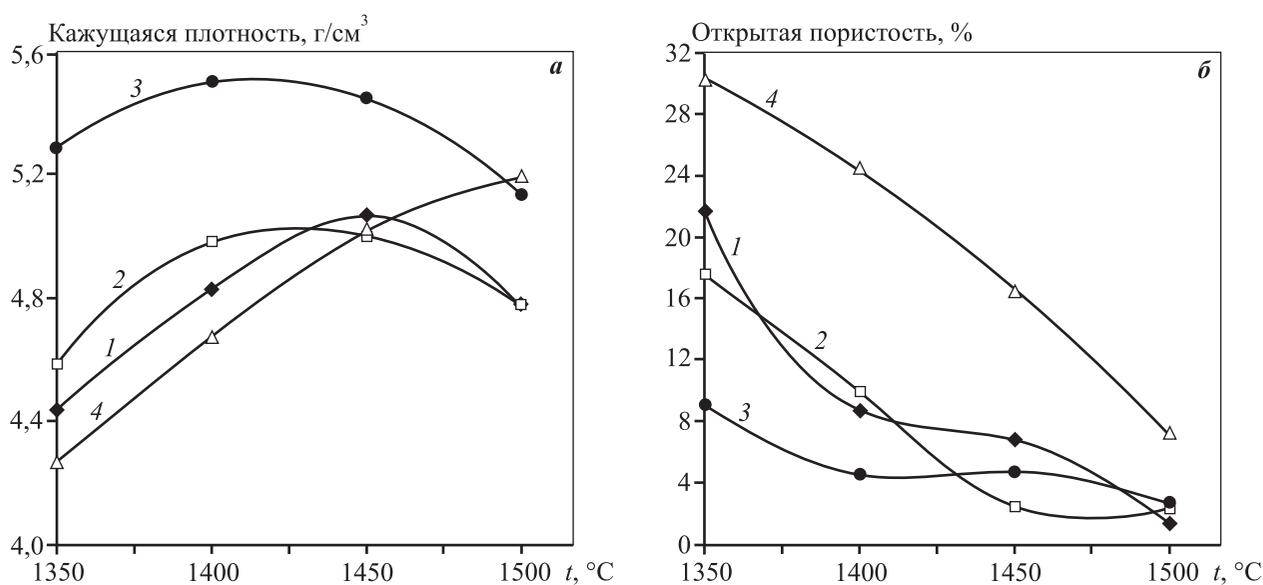


Рис. 3. Зависимость открытой пористости образцов $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ от температуры спекания с различным содержанием концентрата РЗЭ
РЗЭ, мас. %: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15

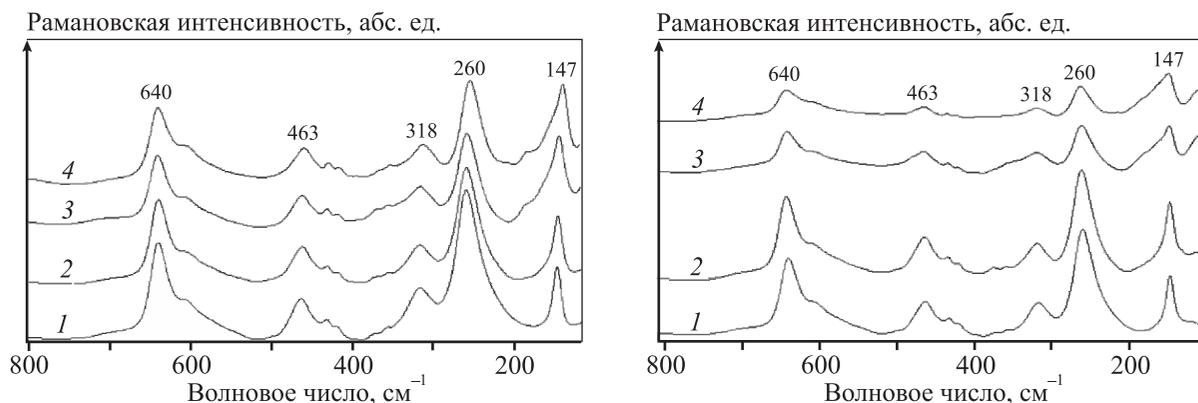


Рис. 4. КР-спектры образцов $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ после спекания при $t = 1350$ °С (а) и 1500 °С (б) с различным содержанием концентрата РЗЭ
РЗЭ, мас. %: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15

степень тетрагональности t'' -фазы равна 1, но из-за небольшого смещения атомов кислорода в анионной подрешетке данная фаза рассматривается как тетрагональная.

В таблице приведены данные рентгенофлуоресцентного анализа образцов керамики после спекания. Небольшие потери оксида иттрия в образце

без концентрата объясняются тем, что при синтезе порошка происходит его вымывание.

Методом атомно-силовой микроскопии проведено исследование влияния температуры спекания на микроструктуру керамики на основе $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ с различным содержанием концентрата РЗЭ (рис. 5).

Оксидный состав керамики на основе $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ после спекания при $t = 1400\text{ }^\circ\text{C}$

Содержание концентрата РЗЭ, мас.%	Содержание оксидов, мас.%			
	$ZrO_2 + HfO_2$	Y_2O_3	La_2O_3	Nd_2O_3, Pr
0	93,10	6,90	–	–
5	91,84	6,72	0,96	0,48
10	90,37	6,60	1,36	1,67
15	88,78	6,29	2,56	2,37

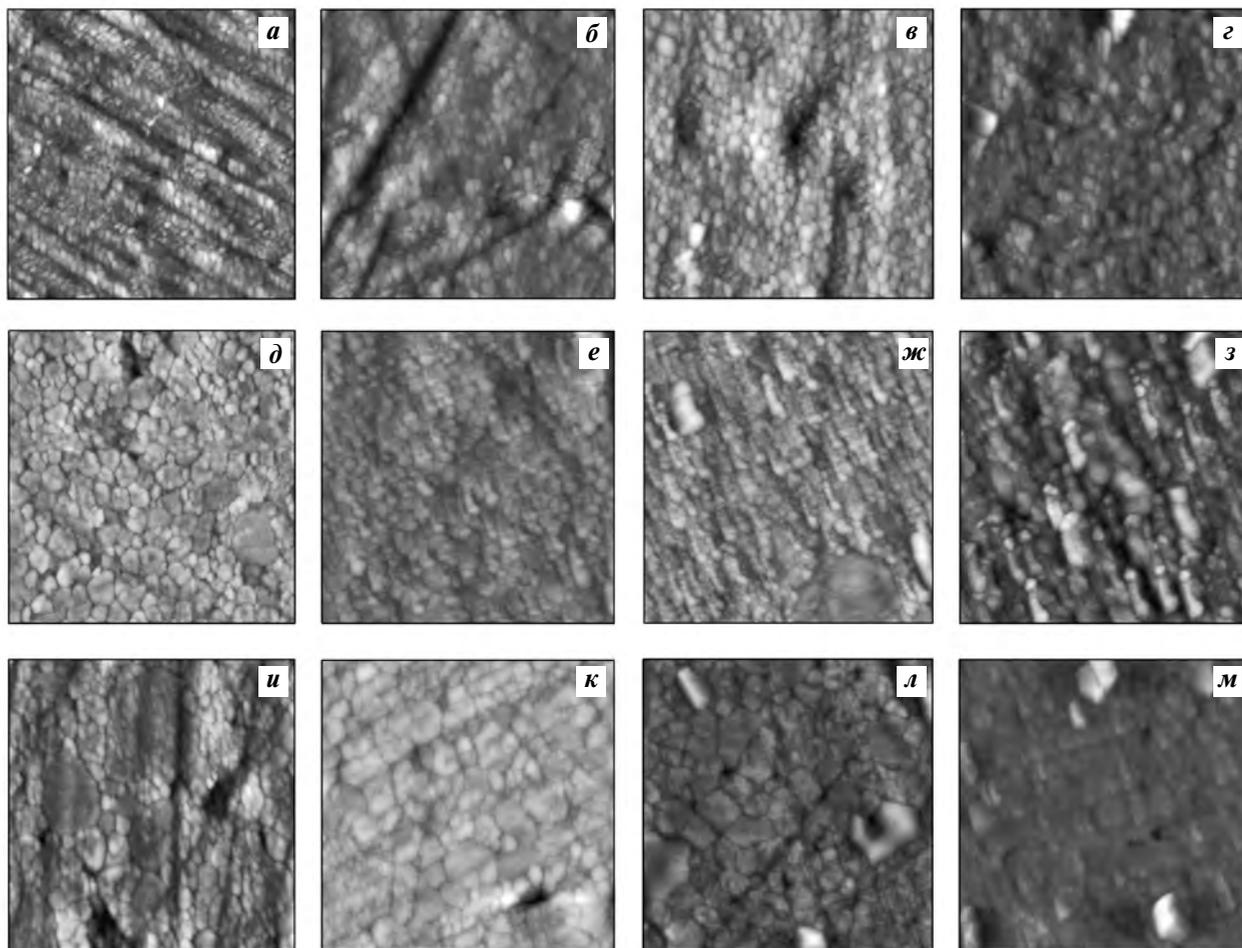


Рис. 5. АСМ-изображение микроструктуры керамики $ZrO_2-7\text{мас.}\%Y_2O_3$ после спекания с различным содержанием концентрата РЗЭ

РЗЭ, мас.%. *а, д, и* – 0; *б, е, к* – 5; *в, ж, л* – 10; *з, з, м* – 15
 Температура спекания, $^\circ\text{C}$: *а–г* – 1350; *д–з* – 1450; *и–м* – 1500
 Поле сканирования 5x5 мкм

После спекания при $t = 1350$ °С структура керамики без концентрата и с содержанием концентрата 5 и 10 % состоит из округлых зерен, средний размер которых составляет 128—137 нм (рис. 5, а—в). В структуре керамики, содержащей 15 % концентрата РЗЭ, среди основной массы округлых зерен отмечено выделение новой фазы, которая имеет слоистое строение и ограниченную форму (рис. 5, г). По-видимому, избыток оксидов РЗЭ приводит к образованию соединений в виде цирконатов лантана и неодима. Однако в КР-спектре образца данного состава линий, соответствующих соединениям типа $A_2B_2O_7$ со структурой пироклора, для которых характерно наличие основных линий 300 см^{-1} (E_g), 395 см^{-1} (F_{2g}), 492 см^{-1} (A_{1g}), 516 см^{-1} (F_{2g}) [28, 29], не обнаружено.

Дальнейшее повышение температуры спекания до 1400 °С приводит к незначительному росту зерен, более четко становятся видны границы, формирующиеся между небольшими зернами агломератами. После спекания при $t = 1450$ °С в керамике формируется структура, состоящая из агломератов разного размера, а в образцах с 10 % концентрата отмечено появление аналогичных ограниченных выделений (рис. 5, д—з). Средний размер зерна керамики всех составов после спекания при $t = 1500$ °С составляет около 150 нм.

Заключение

Путем химического соосаждения из неорганических прекурсоров получены порошки на основе диоксида циркония ZrO_2 , стабилизированного оксидом иттрия и концентратом редкоземельных элементов. Установлено, что повышение содержания концентрата обуславливает смещение температурных максимумов тепловых эффектов в область высоких температур. После отжига в интервале $t = 600\text{--}1200$ °С фазовый состав порошков системы $ZrO_2\text{--}7\%Y_2O_3\text{--}PZ$, вне зависимости от содержания концентрата, состоит из тетрагонального ZrO_2 .

Проведенные исследования влияния температуры спекания на процессы уплотнения синтезированных порошков, фазовый состав и микроструктуру показали, что наибольшую скорость уплотнения при спекании имеет керамика с 10 % концентрата РЗЭ, а увеличение содержания концентрата до 15 % приводит к торможению процессов уплотнения при спекании. Отмечено, что с ростом температуры спекания у

образцов с 10 и 15 % концентрата РЗЭ происходит снижение интенсивности пиков КР-спектров и их уширение, что связано с формированием тетрагональной модификации другого типа. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что после спекания при $t = 1350$ °С в структуре керамики, содержащей 15 % концентрата РЗЭ, в отличие от других составов, наблюдается выделение новой фазы, имеющей огранку и слоистое строение.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках реализации базовой части государственного задания 11.8353.2017/8.9.

Литература/References

1. David R. Clarke, Matthias Oechsner, Nitin P. Padture. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bull.* 2012. Vol. 37. No. 10. P. 891—898. DOI: 10.1557/mrs.2012.232.
2. Moskal G. Thermal barrier coatings: characteristics of microstructure and properties, generation and directions of development of bond. *J. Ach. Mater. Manuf. Eng.* 2009. Vol. 37. No. 2. P. 323—331.
3. Kumar V., Kandasubramanian B. Processing and design methodologies for advanced and novel thermalbarrier coatings for engineering applications. *Particuology.* 2016. Vol. 27. P. 1—28. DOI: 10.1016/j.partic.2016.01.007.
4. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД. *Металлы.* 2012. No. 1. С. 5—13. Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A. Heat-resistant coatings for the high-pressure turbine blades of promising GTES. *Russ. Metall. (Metally).* 2012. Vol. 2012. No. 1. P. 1—7. DOI: 10.1134/S0036029512010089.
5. Чубаров Д.А., Будиновский С.А. Выбор керамического материала для теплозащитных покрытий лопаток авиационных турбин на рабочие температуры до 1400 °С. *Тр. ВИАМ.* 2015. No. 4. URL: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/802.pdf> (дата обращения: 28.01.2018). Chubarov D.A., Budinovskii S.A. Selection of ceramic material for heat-shielding coatings of aircraft turbine blades for operating temperatures up to 1400 °С. *Trudy VIAM.* 2015. URL: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/802.pdf> (accessed: 28.01.2018) (In Russ.).
6. Pan We., Phillpot Simon R., Wan Chunle, Chernatynskiy A., Qu Zhixue. Low thermal conductivity oxides. *MRS*

- Bull.* 2012. Vol. 37. No. 10. P. 917–922. DOI: 10.1557/mrs.2012.234.
7. Clarke David R., Phillpot Simon R. Thermal barrier coating materials. *Mater. Today*. 2005. Vol. 8. No. 6. P. 22–29.
 8. Cao X. Application of rare earths in thermal barrier coating materials. *J. Mater. Sci. Technol.* 2007. Vol. 23. No. 1. P. 15–35.
 9. Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T., Mack D.E., Stöver D. Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205. Iss. 4. P. 938–942. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.151.
 10. Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. P. 1–10. DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00129-8.
 11. Jing Zhang, Xingye Guo, Yeon-Gil Jung, Li Li, James Knapp. Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 323. P. 18–29. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.10.019.
 12. Yang Wang, Rishi Kumar, Justin Rollerand, Radenka Maric. Synthesis and characterization of nano-crystalline $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ film by reactive spray deposition technology for application in thermal barrier coatings. *MRS Adv.* 2017. Vol. 2. Iss. 28. P. 1519–1525. DOI: 10.1557/adv.2017.154.
 13. Dowon Song, Ungyu Paik, Xingye Guo, Jing Zhang, Ta-KwanWoo, Zhe Lu, Sung-Hoon Jung, Je-Hyun Lee, Yeon-Gil Jung. Microstructure design for blended feedstock and its thermal durability in lanthanum zirconate based thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 308. P. 40–49. DOI: org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.112.
 14. Zhou Hongming, Yi Danqing. Effect of rare earth doping on thermo-physical properties of lanthanum zirconate ceramic for thermal barrier coatings. *J. Rare Earths*. 2008. Vol. 26. Iss. 6. P. 770–774. DOI: org/10.1016/S1002-0721(09)60002-8.
 15. Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД. *Авиац. материалы и технологии*. 2013. No. 4 (29). С. 43–46.
Chubarov D.A., Matveev P.V. New ceramic materials for heat-shielding coatings of GTE blades. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2013. No. 4 (29). P. 43–46 (In Russ.).
 16. Tsipas S.A. Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 61–72. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.008.
 17. Byung-Koog Jang, Seongwon Kim, Yoon-Suk Oh, Hyung-Tae Kim, Yoshio Sakka, Hideyuki Murakami. Effect of Gd_2O_3 on the thermal conductivity of ZrO_2 –4mol.% Y_2O_3 ceramics fabricated by spark plasma sintering. *Scr. Mater.* 2013. Vol. 69(2). P. 165–170. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2013.01.037.
 18. Jamali H., Loghman-Estarki M.R., Shoja Razavi R., Mozafarinia R., Edris H., Bakhshi S.R. Comparison of thermal shock behavior of nano-7YSZ, 15YSZ and 5.5SYSZ thermal barrier coatings produced by APS method. *Ceram.-Silik.* 2016. Vol. 60 (3). P. 210–219. DOI: 10.13168/cs.2016.0032.
 19. Daniel Soares de Almeida, Carlos Alberto Alves Cairo, Cosme Roberto M. Silva, Maria do Carmo A. Nono. Thermal barrier coating by electron beam-physical vapor deposition of zirconia co-doped with yttria and niobia. *J. Aerosp. Technol. Manag.* 2010. Vol. 2. No. 2. P. 195–202. DOI: 10.5028/jatm.2010.02026910.
 20. Смирнов А.А., Будиновский С.А., Матвеев П.В., Чубаров Д.А. Разработка теплозащитных покрытий для лопаток ТВД из никелевых монокристаллических сплавов ВЖМ4, ВЖМ5У. *Тр. ВИАМ*. 2016. No. 1. URL: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/907.pdf> (дата обращения: 28.01.2018).
Smirnov A.A., Budinovskii S.A., Matveev P.V., Chubarov D.A. Development of heat-shielding coatings for TVD blades from nickel single-crystal alloys VZhM4, VZhM5U. *Trudy VIAM*. 2016. No. 1. URL: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/907.pdf> (accessed: 28.01.2018) (In Russ.).
 21. Будиновский С.А., Смирнов А.А., Матвеев П.В., Чубаров Д.А. Разработка теплозащитных покрытий для рабочих и сопловых лопаток турбины из жаропрочных и интерметаллидных сплавов. *Тр. ВИАМ*. 2015. No. 4. URL: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/800.pdf> (дата обращения: 28.01.2018).
Budinovskii S.A., Smirnov A.A., Matveev P.V., Chubarov D.A. Development of heat-shielding coatings for working and nozzle blades of the turbine from heat-resistant and intermetallic alloys. *Trudy VIAM*. 2015. No. 4. URL: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/800.pdf> (accessed: 28.01.2018) (In Russ.).
 22. Мазилин И.В., Балдаев Л.Х., Дробот Д.В., Марчуков Е.Ю., Зайцев Н.Г. Фазовый состав и теплопроводность теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония. *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. No. 8. С. 865–873. DOI: 10.7868/S0002337X16080121.
Mazilin I.V., Baldaev L.Kh., Zaitsev N.G., Drobot D.V., Marchukov E.Yu. Phase composition and thermal conductivity of zirconia-based thermal barrier coating. *Inorg.*

- Mater.* 2016. Vol. 52. No. 8. P. 802–810. DOI: 10.1134/S0020168516080124.
23. Tang X., Zheng X. Raman scattering and t-phase lattice vibration of 3 % (mole fraction) $Y_2O_3-ZrO_2$. *J. Mater. Sci. Technol.* 2004. Vol. 20. No. 5. P. 485–489.
24. Torres D.I., Llopis J. Infrared photoluminescence and Raman spectra in the $Y_2O_3-ZrO_2$ system. *Superlatt. Microstruct.* 2009. Vol. 45. P. 482–488. DOI: 10.1016/j.spmi.2008.11.020.
25. Basahel S.N., Ali T.T., Mokhtar M., Narasimharao K. Influence of crystal structure of nanosized ZrO_2 on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale Res. Lett.* 2015. Vol. 10. P. 73. DOI: 10.1186/s11671-015-0780-z.
26. Yashima M., Ohtake K., Arashi H., Kakihana M., Yoshimura M. Determination of cubic-tetragonal phase boundary in $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ solid solutions by Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 74. Iss. 12. P. 7603–7605. DOI: 10.1063/1.354989.
27. Céline Viazzi, Jean-Pierre Bonino, Florence Ansart, Antoine Barnabé. Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 452. No. 2. P. 377–383. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.10.155.
28. Guo L., Zhang Y., Ye F. Phase structure evolution and thermo-physical properties of nonstoichiometry $Nd_{2-x}Zr_{2+x}O_{7+x/2}$ pyrochlore ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 98 [3]. P. 1013–1018. DOI: 10.1111/jace.13374.
29. Xu Z., He L., Zhong X., Zhang J., Chen X., Ma H., Cao X. Effects of Y_2O_3 addition on the phase evolution and thermophysical properties of lanthanum zirconate. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 480. No. 2. P. 220–224. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.02.048.