

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2020 г. Е. Н. Каблов<sup>а</sup>, О. Н. Доронин<sup>а, \*</sup>, Н. И. Артеменко<sup>а</sup>,  
П. А. Стехов<sup>а</sup>, П. С. Мараховский<sup>а</sup>, В. Л. Столярова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,  
ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия

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

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

Поступила в редакцию 21.11.2019 г.

После доработки 28.11.2019 г.

Принята к публикации 02.12.2019 г.

Изучено влияние компонентов на изменение теплофизических свойств керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ . Показано, что наиболее стабильными при 1400°C являются трехкомпонентные составы исследуемой системы, содержащие  $\leq 12.5$  мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , при этом их теплопроводность не превышает 1.3 Вт/(м К). Установлено, что увеличение содержания оксида самария в образцах системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  приводит к существенным изменениям фазовых равновесий при температуре  $\geq 1000^\circ\text{C}$ . Рассмотрено влияние содержания отдельных компонентов изученной керамики на величины коэффициента теплопроводности и термического коэффициента линейного расширения, которые в значительной степени определяют пригодность керамического материала для применения в составе теплозащитного покрытия. Показано, что введение до 12.5 мол. % оксида самария позволяет обеспечить стабильность термического коэффициента линейного расширения при приемлемых значениях коэффициента теплопроводности на уровне 0.8–1.6 Вт/(м К).

**Ключевые слова:** коэффициент теплопроводности, термический коэффициент линейного расширения, электронно-лучевое испарение

DOI: 10.31857/S0044457X20060070

### ВВЕДЕНИЕ

Теплозащитные покрытия (ТЗП) являются наиболее распространенным способом повышения ресурса деталей горячей части современных газотурбинных двигателей [1–4]. Защитный эффект таких покрытий обеспечивается тем, что керамический слой ТЗП при рабочих температурах имеет теплопроводность на уровне 2–4 Вт/(м К), что существенно ниже теплопроводности материала, на который нанесено покрытие. Следует отметить, что в подавляющем большинстве случаев в качестве основного материала используют жаропрочные никелевые сплавы с коэффициентом теплопроводности  $\lambda \geq 18\text{--}20$  Вт/(м К) [5, 6]. На практике при наличии интенсивного теплоотвода от основного материала по толщине керамического слоя ТЗП 70–200 мкм получают перепад температур до 50–150°C в зависимости от коэффициента теплопроводности керамического слоя.

В настоящее время наиболее широкое распространение при нанесении ТЗП получили керами-

ческие слои на основе системы  $\text{ZrO}_2\text{--}(7\text{--}8\%)\text{Y}_2\text{O}_3$  [7–9]. Это обусловлено уникальным сочетанием физико-механических и теплофизических характеристик: при коэффициенте теплопроводности  $\lambda = 1.95\text{--}2.44$  Вт/(м · К) [10] термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) составляет  $(8\text{--}10) \times 10^{-6}$  1/К [11]. При этом структурная и фазовая стабильность таких керамических систем сохраняется до температур 1200–1250°C, после чего начинается разрушение керамики из-за фазовых переходов, спекания и изменения объема.

Современное газотурбостроение предъявляет новые требования к повышению рабочих температур поверхности деталей горячей части до 1300–1350°C [12, 13]. Это приводит к необходимости поиска новых керамических материалов или применения многослойных керамических покрытий, в которых на поверхности традиционных керамических материалов на основе системы  $\text{ZrO}_2\text{--}(7\text{--}8\%)\text{Y}_2\text{O}_3$  формируется слой с большей высокотемпературной стабильностью. Несмотря

на широкий спектр экспериментальных исследований в этом направлении [7, 8, 11–14], пока не получены керамические материалы, обеспечивающие рабочие температуры поверхности деталей горячей части серийных газотурбинных двигателей  $\geq 1300^\circ\text{C}$ . В связи с этим особенно актуальны исследования физико-химических свойств керамики на основе многокомпонентных систем, содержащих оксиды циркония, гафния, иттрия, самария, гольмия, лантана и других редких и редкоземельных металлов [15, 16].

Следует отметить, что при разработке и изучении керамики для теплозащитных покрытий нового поколения наиболее актуальны исследования, направленные либо на обеспечение структурной стабильности материала, либо на снижение его теплопроводности. Одним из примеров такого подхода является применение в качестве термобарьерных слоев ТЗП цирконатов редкоземельных металлов с общей квазистехиометрической формулой  $\text{Ree}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , где Ree – редкоземельные металлы иттриевой (Y, La, Gd–Lu) и цериевой (Ce–Eu) подгрупп. Наиболее изученным цирконатом редкоземельных элементов является цирконат гадолиния  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , имеющий коэффициент теплопроводности в спеченном состоянии  $\sim 1.0$  Вт/(м · К) [16–18]. Однако его применение в качестве единственного керамического слоя ТЗП встречает трудности из-за низкого ТКЛР ( $\lambda = (6–8) \times 10^{-6}$  1/К) [18–20], что приводит к необходимости применения промежуточного керамического слоя из традиционных керамических материалов на основе системы  $\text{ZrO}_2-(7–8\%)\text{Y}_2\text{O}_3$ . При большом разнообразии конструкций и составов керамических слоев ТЗП, работоспособных при температурах  $> 1300^\circ\text{C}$ , наиболее рациональным является определение основных свойств керамических материалов, которые позволяют их использовать в составе ТЗП (прежде всего ТКЛР и коэффициента теплопроводности), и последующее изучение структурной и фазовой стабильности наиболее оптимальных составов исследуемой керамики.

Необходимо подчеркнуть, что применение трех- и более компонентных составов керамик находит широкое практическое применение для нанесения керамических слоев ТЗП и значительно опережает фундаментальные исследования в этой области. Например, серийно выпускаются порошки для газотермического напыления систем Zr–Ce–Y–O (Metco 205NS), Zr–Y–Gd–Yb–O (Metco 206A) (производитель OerlikonMetcoAG) [21].

Настоящая работа является одной из первых в серии исследований, посвященных изучению влияния состава оксидной керамики на физико-химические свойства, определяющие целесообразность ее применения в составе ТЗП.

Наиболее перспективными с точки зрения применения в качестве альтернативы традиционным материалам на основе системы  $\text{ZrO}_2-(7–8\%)\text{Y}_2\text{O}_3$  являются керамики на основе оксида гафния. Важнейшим преимуществом оксида гафния является его высокотемпературная стабильность и отсутствие фазовых переходов в диапазоне температур до  $1700^\circ\text{C}$ , высокая температура плавления ( $2900^\circ\text{C}$ ) и низкий коэффициент теплопроводности при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$  ( $\lambda \leq 1.8–2.9$  Вт/(м · К)) [7, 8]. Однако основным недостатком оксида гафния для применения в качестве керамического слоя теплозащитного покрытия является низкое значение ТКЛР  $= (6.1–7.06) \times 10^{-6}$  1/К. Следует отметить, что проведенные ранее исследования керамики на основе оксида гафния, стабилизированного оксидом иттрия, с ТКЛР  $> 8.0 \times 10^{-6}$  1/К при температурах  $> 1000^\circ\text{C}$  показывают, что на основе оксида гафния можно получить перспективные образцы для применения в составе ТЗП для жаропрочных никелевых сплавов [15]. Необходимо учитывать, что в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$  при содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3 < 90\%$  полиморфные превращения начинаются уже при температурах  $\sim 900^\circ\text{C}$  [22, 23], это может вызывать неприемлемые колебания термического ТКЛР и снижать термоциклическую стойкость покрытий.

Как следует из результатов изучения фазовой диаграммы системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$  [24, 25], в этой системе возможно формирование структур типа пироклор  $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ . Однако имеющиеся в литературе немногочисленные данные о физико-химических свойствах системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$  не позволяют сделать однозначный выбор и обосновать целесообразность применения наиболее перспективных образцов этой системы для использования в ТЗП. Имеющиеся в литературе диаграммы состояния как тройной системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$  [24, 25], так и бинарных систем  $\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$  [24, 25],  $\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$  [26] и  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$  [22, 23] могут быть чрезвычайно полезны при анализе результатов исследования физико-химических свойств исследуемых в настоящей работе образцов керамики.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для синтеза образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$  использовали порошковые смеси соответствующих оксидов, содержание основного компонента в которых составляло:  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  – 99.98 мас. %,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 99.999 мас. %,  $\text{HfO}_2$  – 99.9 мас. %.

Для твердофазного синтеза образцов от исходного порошка каждого из оксидов отбирали партию 20–30% массы, измельчали до фракции 5 мкм, выполняли отсев оставшейся крупной фракции.

**Таблица 1.** Экспериментальные составы керамических материалов на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ 

№ состава	Состав*	Мольные доли, мол. %			Массовые доли металла, %		
		$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{HfO}_2$	Sm	Y	Hf
1	По синтезу	70.0	30.0	0	79.78	20.22	0
	По анализу				$78.10 \pm 4.45$	$21.90 \pm 1.26$	0
2	По синтезу	50.0	50.0	0	62.84	37.16	0
	По анализу				$61.13 \pm 3.05$	$38.87 \pm 2.86$	0
3	По синтезу	50.0	0	50.0	62.75	0.00	37.25
	По анализу				$60.60 \pm 3.63$	0.00	$39.40 \pm 1.64$
4	По синтезу	37.5	31.25	31.25	50.32	24.79	24.89
	По анализу				$50.60 \pm 2.49$	$25.42 \pm 1.97$	$23.98 \pm 1.80$
5	По синтезу	25	37.5	37.5	36.01	31.93	32.06
	По анализу				$37.17 \pm 2.52$	$30.39 \pm 2.20$	$32.44 \pm 2.08$
6	По синтезу	12.5	43.75	43.75	19.43	40.21	40.36
	По анализу				$19.78 \pm 1.57$	$39.35 \pm 1.63$	$40.87 \pm 2.24$
7	По синтезу	50.0	12.5	37.5	62.77	9.28	27.95
	По анализу				$64.44 \pm 4.17$	$9.60 \pm 0.65$	$25.96 \pm 1.04$
8	По синтезу	37.5	15.62	46.88	50.29	12.39	37.32
	По анализу				$52.41 \pm 2.76$	$12.19 \pm 0.70$	$35.40 \pm 1.93$
9	По синтезу	25	18.75	56.25	35.98	15.96	48.06
	По анализу				$37.47 \pm 2.88$	$16.36 \pm 0.87$	$46.17 \pm 3.42$
10	По синтезу	12.5	21.82	65.68	19.41	20.04	60.55
	По анализу				$20.18 \pm 1.09$	$20.41 \pm 1.32$	$59.41 \pm 4.56$
11	По синтезу	0	10.0	90	0.00	9.97	90.03
	По анализу				0.00	$9.55 \pm 0.40$	$90.45 \pm 6.94$
12	По синтезу	10.0	0	90	15.77	0.00	84.23
	По анализу				$16.32 \pm 0.99$	0.00	$83.68 \pm 4.02$
13	По синтезу	10.0	10.0	80.0	15.77	9.33	74.90
	По анализу				$16.44 \pm 1.12$	$9.56 \pm 0.63$	$74.00 \pm 4.11$

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

Смешивание технологического материала для твердофазного синтеза выполняли в следующей пропорции: 80% фракции 5–100 мкм и 20% фракции 0–5 мкм. Подготовку смесей для твердофазного синтеза проводили в соответствии с составами, приведенными в табл. 1 в строках по синтезу. Компоненты смесей взвешивали на аналитических весах Satorius BP 221S фирмы Satorius AG с точностью до 0.0001 г. После получения технологической смеси в нее добавляли до 5% поливинилового спирта. Диаграмма состояния системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ , на которой отмечены синтезированные экспериментальные составы, представлена на рис. 1 [26, 27].

Полученную шихту прессовали в цилиндрические штабики высотой  $30 \pm 5$  мм и диаметром

$32 \pm 3$  мм. Далее штабики подвергали многостадийной термообработке: низкотемпературной при  $350^\circ\text{C}$  в течение 2 ч для равномерного удаления органической связки, затем высокотемпературной при температуре выше  $1600^\circ\text{C}$  в течение 6 ч для твердофазного синтеза и снижения открытой пористости. Наличие в составе технологической смеси фракции  $\leq 5$  мкм обеспечивало спекание штабиков всех экспериментальных составов, а наличие крупных частиц до 100 мкм – возможность изучения механизмов формирования керамических материалов при твердофазном синтезе.

Для идентификации экспериментальных составов после твердофазного синтеза проводили металлографические и металлофизические исследования на растровом электронном микро-

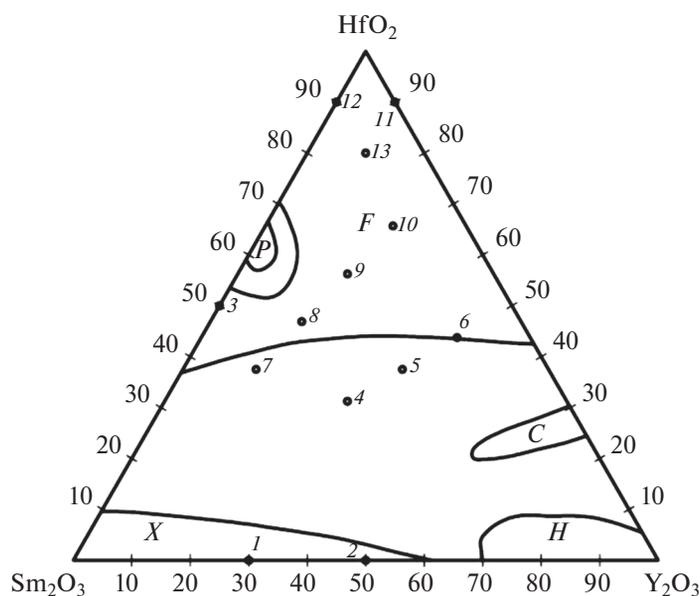


Рис. 1. Диаграмма состояния  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  [22–24].

скопе Quanta Inspect F50 фирмы FEI (Голландия) с использованием энергодисперсионного анализатора EDS фирмы Edax (США). Для подтверждения соответствия состава синтезированных образцов расчетным составам (по синтезу) определяли среднеинтегральную по области  $1000 \times 1000$  мкм массовую долю основных элементов (Sm, Y и Hf) в образцах. Содержание основных элементов в составе синтезированных образцов приведено в табл. 1 в строках по анализу. В среднем отклонение расчетного состава от синтезированного не превышает 14%, относительно высокое отклонение состава объясняется погрешностью микрорентгено-спектрального анализа. Результаты более подробного исследования химического и фазового состава образцов системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  методом твердофазного синтеза приведены в работе [28].

Теплофизические свойства экспериментальных образцов исследовали в температурном диапазоне  $20\text{--}1400^\circ\text{C}$  по стандартным методикам. Теплоемкость образцов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке DSC404F1 фирмы Netzsch (Германия), теплопроводность — методом лазерной вспышки на установке Netsch LFA 427 фирмы Netzsch (Германия), плотность — методом гидростатического взвешивания на установке GR 200 фирмы A&D (Япония), ТКЛР — дилатометрическим методом на установке DIL402C фирмы Netzsch (Германия).

Для исследования физико-химических свойств синтезировали по три образца каждого состава, при наличии существенных ( $>15\%$ ) отклонений в значениях физико-химических свойств проводили дополнительный синтез образца такого же состава. В

дальнейших расчетах учитывали три наиболее близких по физико-химическим свойствам образца.

На основании полученных данных рассчитывали коэффициент теплопроводности  $\lambda(T)$  образца исследуемого состава по формуле [30]:

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

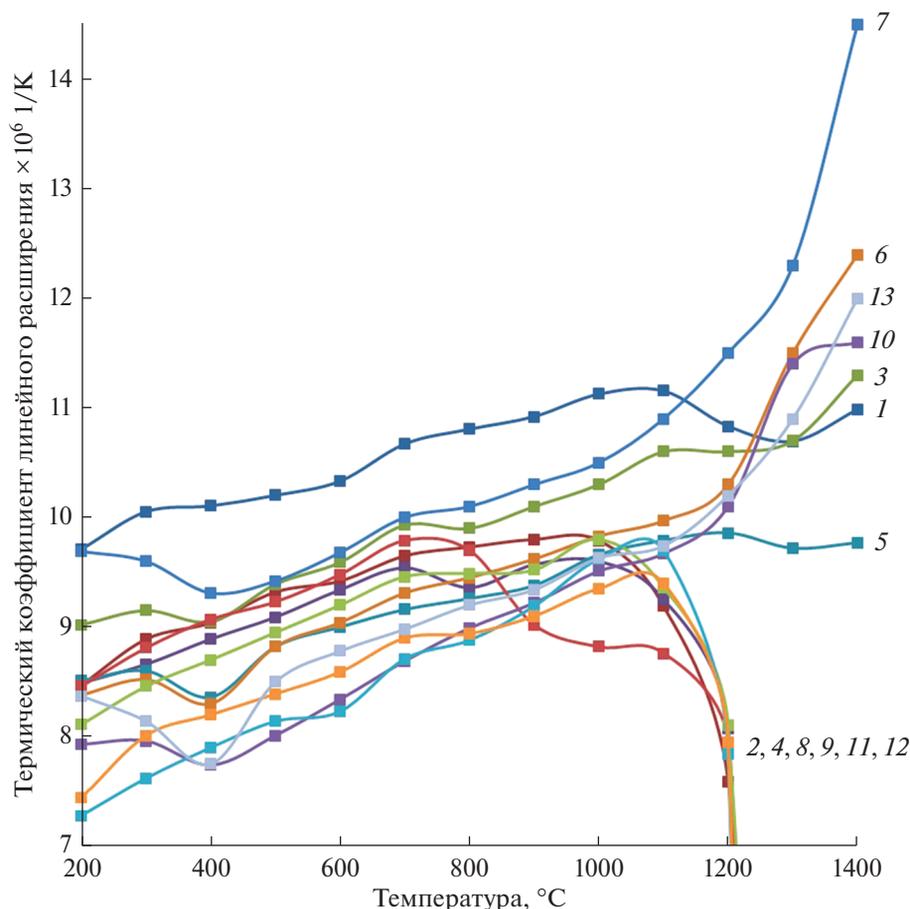
где  $\alpha(T)$  — коэффициент температуропроводности,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\rho(T)$  — плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $C_p(T)$  — удельная теплоемкость,  $\text{Дж}/(\text{кг К})$ .

Проведено измерение ТКЛР 13 образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ , составы которых приведены в табл. 1, в диапазоне температур  $200\text{--}1400^\circ\text{C}$ . Результаты измерения указаны на рис. 2.

По результатам измерений установлено, что ТКЛР в образцах 2, 4, 8, 9, 11 и 12 резко снижается при температурах  $>1000^\circ\text{C}$ . В образцах 1, 3, 5–7, 10, 12 наблюдается монотонное изменение ТКЛР в заданном диапазоне.

Измерена удельная теплоемкость 13 образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ , составы которых приведены в табл. 1, в диапазоне температур  $20\text{--}1400^\circ\text{C}$ . Результаты измерений представлены на рис. 3. Установлено, что значения удельной теплоемкости всех 13 образцов монотонно возрастают. Наименьшие значения удельной теплоемкости обнаружены в образцах 3, 11–13, причем в образцах 11–13 содержание оксида гафния составляло 80–90 мол. % или 74.5–89.3 мас. %.

Измерена плотность 13 исследуемых образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ , составы которых даны в табл. 1, и с учетом ТКЛР



**Рис. 2.** Результаты измерения ТКЛР экспериментальных составов dilatометрическим методом: 1 – (70%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –30%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ); 2 – (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –50%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ); 3 – (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –50%  $\text{HfO}_2$ ); 4 – (37.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –31.25%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –31.25%  $\text{HfO}_2$ ); 5 – (25%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{HfO}_2$ ); 6 – (12.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –43.75%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –43.75%  $\text{HfO}_2$ ); 7 – (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –12.5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{HfO}_2$ ); 8 – (37.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –15.62%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –46.88%  $\text{HfO}_2$ ); 9 – (25%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –18.75%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –56.25%  $\text{HfO}_2$ ); 10 – (12.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –21.82%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –65.68%  $\text{HfO}_2$ ); 11 – (10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –90%  $\text{HfO}_2$ ); 12 – (10%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –90%  $\text{HfO}_2$ ); 13 – (10%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –80%  $\text{HfO}_2$ ).

получены значения плотности в диапазоне температур 20–1400°C. Результаты представлены на рис. 4. На основании выполненных измерений установлено, что значения плотности образцов 1–13 при комнатной температуре находятся в диапазоне 3970–6810 кг/м<sup>3</sup>.

С учетом плотности индивидуальных оксидов самария, иттрия и гафния, равной соответственно 8350, 5010 и 9680 кг/м<sup>3</sup> [10], можно сделать вывод, что спеченные штабики имеют пористость на уровне 20–25%, что соответствует пористости керамических слоев ТЗП, получаемых методом атмосферного плазменного напыления [7]. Следует отметить, что аномальное повышение плотности керамик составов 2, 4, 8, 9, 11, 12 при температуре свыше 1300°C полностью соответствует понижению ТКЛР.

В интервале температур 20–1400°C измерены коэффициенты температуропроводности 13 образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{HfO}_2$ ,

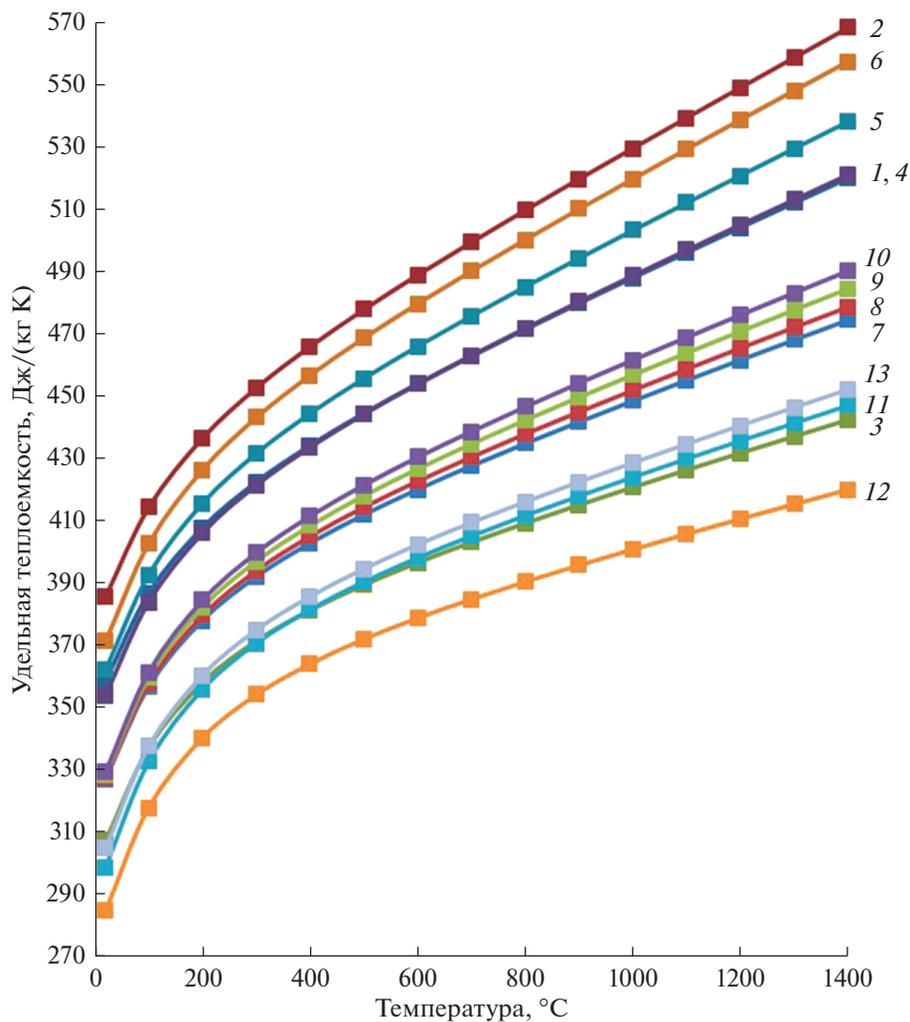
составы которых даны в табл. 1. Результаты измерения представлены на рис. 5.

По итогам измерений установлено, что коэффициент температуропроводности снижается монотонно при повышении температуры, причем наиболее высокая скорость понижения наблюдается при температурах до 600°C. Наименьшие значения удельной теплоемкости были обнаружены в образцах на основе оксида гафния: 8, 9, 11, 12.

По результатам измерений удельной теплоемкости, плотности и коэффициента температуропроводности по формуле (1) рассчитан коэффициент теплопроводности для 13 образцов системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{HfO}_2$  (рис. 6).

При проектировании керамических слоев ТЗП наиболее важными требованиями являются:

- снижение коэффициента теплопроводности  $\lambda$ ;
- увеличение ТКЛР более  $8\alpha_L$ ;



**Рис. 3.** Результаты измерения удельной теплоемкости экспериментальных составов (составы указаны в мольных долях по синтезу): 1 – (70%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –30%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ); 2 – (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –50%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ); 3 – (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –50%  $\text{HfO}_2$ ); 4 – (37.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –31.25%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –31.25%  $\text{HfO}_2$ ); 5 – (25%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{HfO}_2$ ); 6 – (12.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –43.75%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –43.75%  $\text{HfO}_2$ ); 7 – (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –12.5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{HfO}_2$ ); 8 – (37.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –15.62%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –46.88%  $\text{HfO}_2$ ); 9 – (25%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –18.75%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –56.25%  $\text{HfO}_2$ ); 10 – (12.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –21.82%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –65.68%  $\text{HfO}_2$ ); 11 – (10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –90%  $\text{HfO}_2$ ); 12 – (10%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –90%  $\text{HfO}_2$ ); 13 – (10%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –80%  $\text{HfO}_2$ ).

– уменьшение отклонений ТКЛР  $\Delta\alpha_L$  (разность максимального и минимального значений ТКЛР).

В связи с этим введена характеристическая функция физико-химических свойств керамического слоя ТЗП  $\Omega$ , которая рассчитывается по формуле:

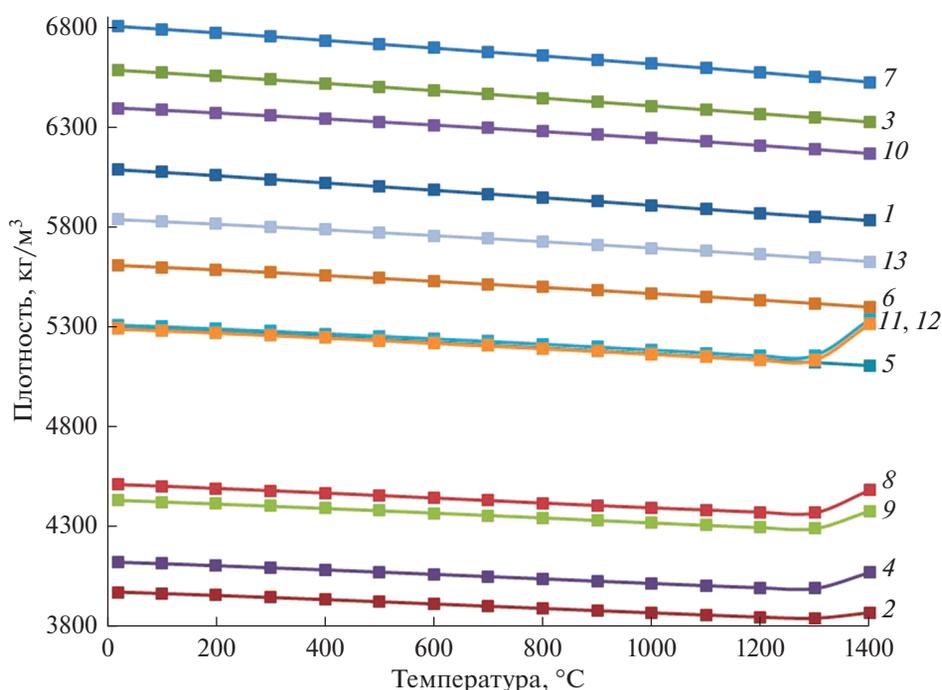
$$\Omega = \frac{\alpha_L}{\lambda\Delta\alpha_L}, \quad (2)$$

ее значения тем выше, чем более удовлетворительными являются требуемые свойства керамического материала. Для расчета  $\Omega$  выбрали коэффициент теплопроводности  $\lambda$  при 1400°C, максимальное значение ТКЛР  $\alpha_L$  в диапазоне 200–1400°C,  $\Delta\alpha_L$

в диапазоне температур 200–1400°C. Результаты расчета приведены в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам измерений установлено, что ТКЛР образцов 2, 4, 8, 9, 11 и 12 резко снижается при температуре выше 1000°C, это говорит об изменении кристаллической решетки при повышенной температуре испытаний. Определяющее влияние на ТКЛР образца 2 может оказывать полиморфный переход через двухфазную область в системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$  [26, 27]. Совместный анализ результатов исследований образцов 2 и 7 показывает, что введение оксида гафния стабилизирует физико-химические свойства системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ , при этом коэффициент теплопроводности изменяет-



**Рис. 4.** Результаты измерения плотности экспериментальных составов методом гидростатического взвешивания на установке GR200 фирмы A&D (Япония) (составы указаны в мольных долях по синтезу): 1 – (70%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –30%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ); 2 – (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –50%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ); 3 – (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –50%  $\text{HfO}_2$ ); 4 – (37.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –31.25%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –31.25%  $\text{HfO}_2$ ); 5 – (25%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{HfO}_2$ ); 6 – (12.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –43.75%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –43.75%  $\text{HfO}_2$ ); 7 – (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –12.5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{HfO}_2$ ); 8 – (37.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –15.62%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –46.88%  $\text{HfO}_2$ ); 9 – (25%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –18.75%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –56.25%  $\text{HfO}_2$ ); 10 – (12.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –21.82%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –65.68%  $\text{HfO}_2$ ); 11 – (10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –90%  $\text{HfO}_2$ ); 12 – (10%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –90%  $\text{HfO}_2$ ); 13 – (10%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –80%  $\text{HfO}_2$ ).

ся незначительно. Обнаруженное резкое снижение ТКЛР образца 11 хорошо согласуется с диаграммой состояния системы  $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{HfO}_2$  [22, 23, 29] и может объясняться переходом к моноклинной структуре. Совместный анализ образцов 11 и 13 показывает, что добавка  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  стабилизирует систему  $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{HfO}_2$  и, вероятно, препятствует переходу системы к моноклинной структуре.

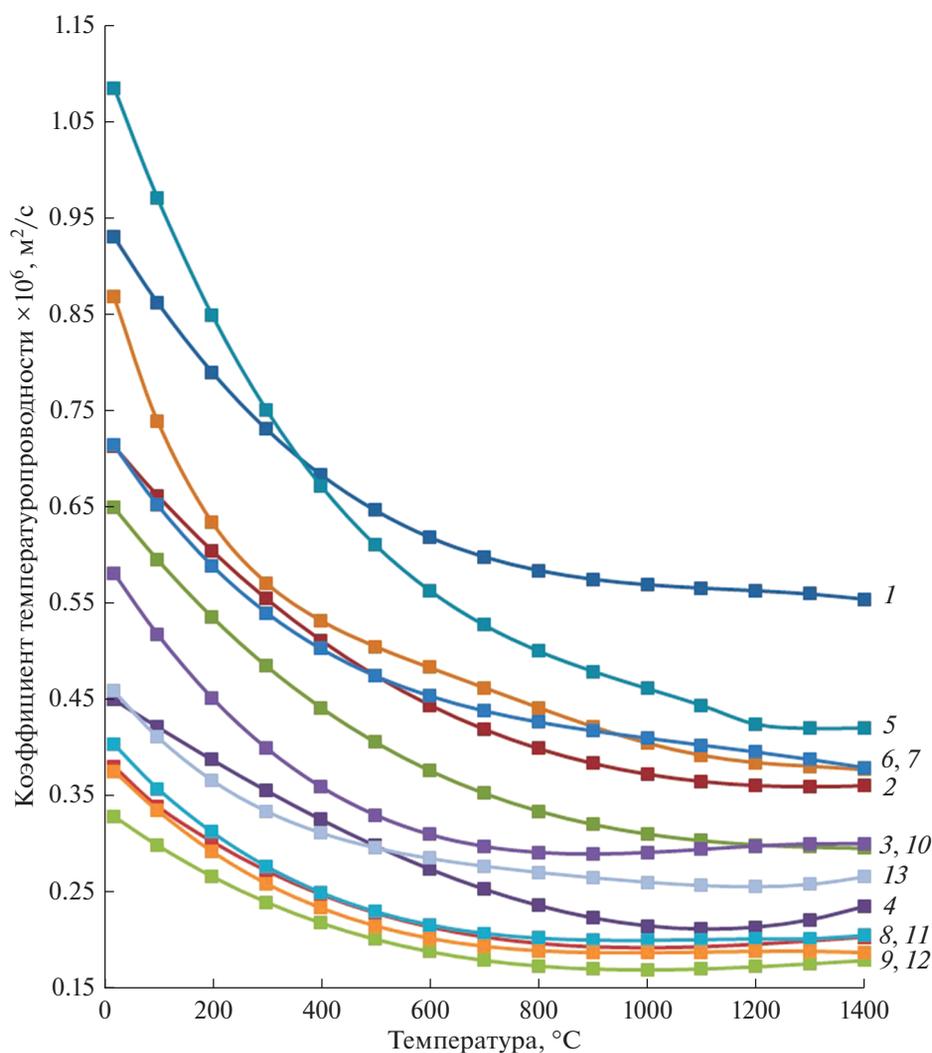
Следует отметить, что на фазовой диаграмме системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{HfO}_2$  (рис. 1) составы образцов 2, 4, 9, 12 расположены на одной линии, приблизительно описываемой уравнением (коэффициент детерминации  $R^2 = 0.951$ ):

$$1 - \left( \frac{N_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{N_{\text{Sm}_2\text{O}_3}} \right)^2 = N_{\text{HfO}_2}, \quad (3)$$

где  $N_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ ,  $N_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ ,  $N_{\text{HfO}_2}$  – мольные доли оксидов иттрия, самария и гафния соответственно. При этом образцы 4, 8, 9, 12 показали самые низкие значения коэффициента теплопроводности (<0.7 Вт/(м · К)). Одинаковый характер изменения теплопроводности и ТКЛР может свидетельствовать об образовании фаз типа флюорита или пирохлора, характерных для двухкомпонентной системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{HfO}_2$ . Совместный анализ изменения физико-химических свойств образцов 4, 8, 9 с одной стороны и образцов 5, 6, 7, 10 – с другой показывает, что не-

**Таблица 2.** Результаты расчета характеристической функции физических свойств керамического слоя ТЗП

Параметр	Состав												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\lambda$	1.68	0.79	0.83	0.50	1.15	1.14	1.17	0.44	0.38	0.91	0.49	0.42	0.68
$\alpha_L \times 10^6$	11.16	9.80	11.30	9.60	9.86	12.40	14.50	9.79	9.80	11.60	9.70	9.40	12.00
$\Delta\alpha_L \times 10^6$	1.45	76.0	2.28	182.6	1.50	4.10	5.19	232.8	183.8	3.86	238.7	266.4	4.25
$\Omega$	4.59	0.16	5.99	0.11	5.69	2.66	2.38	0.10	0.14	3.31	0.08	0.08	4.17

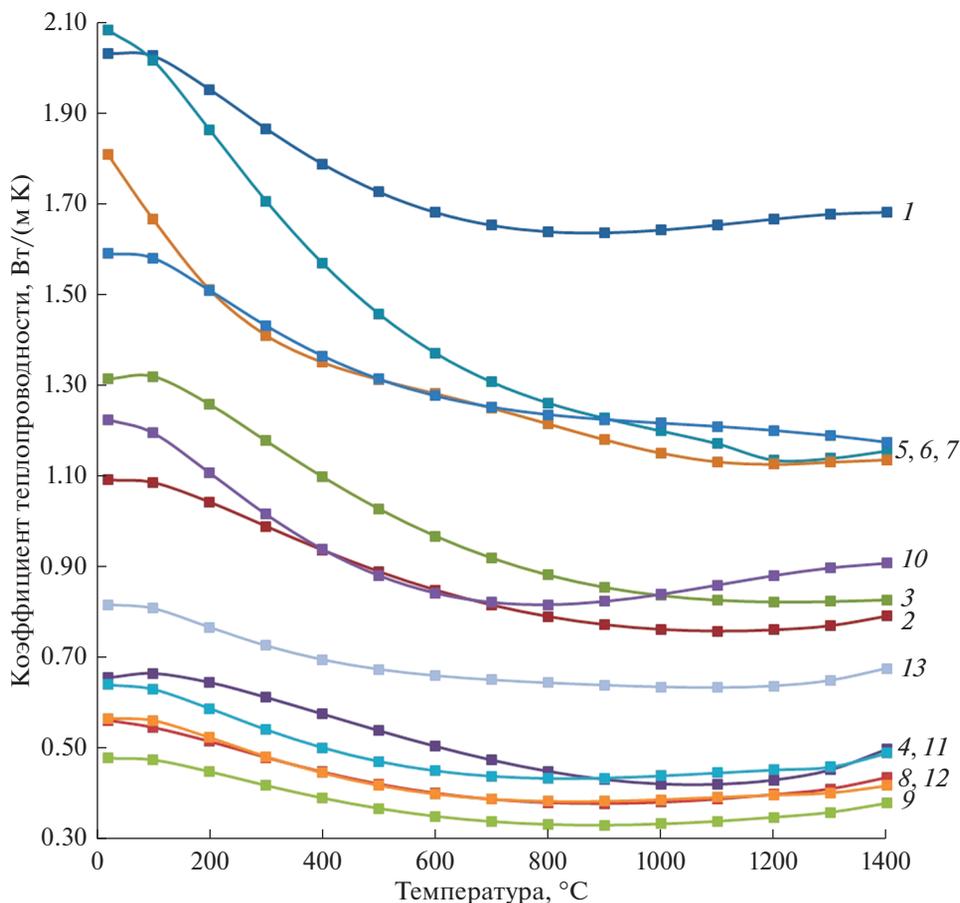


**Рис. 5.** Результаты измерения коэффициента температуропроводности экспериментальных составов (составы указаны в мольных долях по синтезу): 1 — (70%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –30%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ); 2 — (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –50%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ); 3 — (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –50%  $\text{HfO}_2$ ); 4 — (37.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –31.25%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –31.25%  $\text{HfO}_2$ ); 5 — (25%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{HfO}_2$ ); 6 — (12.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –43.75%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –43.75%  $\text{HfO}_2$ ); 7 — (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –12.5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{HfO}_2$ ); 8 — (37.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –15.62%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –46.88%  $\text{HfO}_2$ ); 9 — (25%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –18.75%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –56.25%  $\text{HfO}_2$ ); 10 — (12.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –21.82%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –65.68%  $\text{HfO}_2$ ); 11 — (10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –90%  $\text{HfO}_2$ ); 12 — (10%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –90%  $\text{HfO}_2$ ); 13 — (10%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –80%  $\text{HfO}_2$ ).

значительные изменения содержания оксидов в исследуемой системе приводят к изменению фазовых равновесий в системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{HfO}_2$  с образованием близких по теплопроводности и ТКЛР фаз. При этом резко снижается фазовая стабильность при температурах  $>1000^\circ\text{C}$ . Выявленные особенности изменения физико-химических свойств необходимо принимать во внимание при электронно-лучевом нанесении покрытий, когда может происходить изменение состава конденсата по сравнению с исходными компонентами. Указанное обстоятельство может приводить к резкому изменению свойств покрытий,

которые могут быть получены на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{HfO}_2$ .

Необходимо отметить, что при содержании оксида самария до 12.5 мол. % в системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{HfO}_2$  ТКЛР сохраняет стабильность в диапазоне температур 20–1400 $^\circ\text{C}$  при приемлемых значениях коэффициента теплопроводности исследованных образцов 6, 10, 13 на уровне 0.8–1.6 Вт/(м·К). Увеличение содержания оксида самария приводит к колебаниям фазового состава и физико-химических свойств, которые, вероятно, связаны с процессами, протекающими при взаимодействии  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 6.** Расчетный коэффициент теплопроводности экспериментальных составов керамики (составы указаны в мольных долях по синтезу): 1 — (70%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –30%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ); 2 — (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –50%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ); 3 — (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –50%  $\text{HfO}_2$ ); 4 — (37.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –31.25%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –31.25%  $\text{HfO}_2$ ); 5 — (25%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{HfO}_2$ ); 6 — (12.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –43.75%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –43.75%  $\text{HfO}_2$ ); 7 — (50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –12.5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{HfO}_2$ ); 8 — (37.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –15.62%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –46.88%  $\text{HfO}_2$ ); 9 — (25%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –18.75%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –56.25%  $\text{HfO}_2$ ); 10 — (12.5%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –21.82%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –65.68%  $\text{HfO}_2$ ); 11 — (10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –90%  $\text{HfO}_2$ ); 12 — (10%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –90%  $\text{HfO}_2$ ); 13 — (10%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –80%  $\text{HfO}_2$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования основных теплофизических свойств образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{HfO}_2$  показано, что введение до 12.5 мол. % оксида самария позволяет обеспечить стабильность термического коэффициента линейного расширения при значениях коэффициента теплопроводности 0.8–1.6 Вт/(м · К).

Увеличение содержания оксида самария >12.5 мол. % приводит, по-видимому, к фазовой нестабильности системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{HfO}_2$  и резким колебаниям термического коэффициента линейного расширения при незначительных изменениях состава, что делает крайне затруднительным их использование для электронно-лучевого нанесения покрытий из-за возможности существенного изменения состава конденсата по сравнению с исходными расходными материалами.

Среди изученных образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{HfO}_2$  наименьшие значения коэффициента теплопроводности (0.45–0.65 Вт/(м · К)) наблюдались в образцах, демонстрирующих потерю фазовой стабильности при температурах >1000°C, при этом их расположение на диаграмме состояния исследуемой трехкомпонентной системы может быть описано уравнением:

$$N_{\text{HfO}_2} = 1 - \left( \frac{N_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{N_{\text{Sm}_2\text{O}_3}} \right)^2.$$

Совокупная оценка колебаний термического коэффициента линейного расширения и коэффициента теплопроводности позволяет рекомендовать для дальнейшего изучения образцы, содержащие, мол. %: 10%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –80%  $\text{HfO}_2$ , 50%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –50%  $\text{HfO}_2$  и 70%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –30%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а также 25%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –37.5%  $\text{HfO}_2$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каблов Е.Н.* // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3.  
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33>
2. *Кашин Д.С., Стехов П.А.* // Труды ВИАМ: электрон. научно-техн. журн. 2018. № 2. С. 10.  
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-2-10-10>
3. *Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Будиновский С.А., Мин П.Г.* // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 1. С. 20.  
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2016-0-1-20-23>
4. *Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л.* // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2. С. 3.  
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14>
5. *Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В.* // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 34.  
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-34-40>
6. *Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В. и др.* // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 14.  
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-2-14-25>
7. *Schlichting K.W., Padture N.P., Klemens P.G.* // J. Mater. Sci. 2001. № 36. P. 3003.  
<https://doi.org/10.1023/A:1017970924312>
8. *Чубаров Д.А., Матвеев П.В.* // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 4. С. 43.
9. *Будиновский С.А., Смирнов А.А., Матвеев П.В. и др.* // Труды ВИАМ: электрон. научно-техн. журн. 2015. № 4. С. 105.  
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-4-5-5>
10. *Самсонов Г.В., Борисова А.Л. и др.* Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
11. *Kazuhide Matsumoto, Yoshiyasu Itoh, Tsuneju Kameda* // Sci. Technol. Advanced Mater. 2003. № 4. P. 153.  
[https://doi.org/10.1016/S1468-6996\(03\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S1468-6996(03)00009-3)
12. *Гречанюк Н.И., Кучеренко П.П., Гречанюк И.Н. и др.* // Міжвузівський збірник "Наукові нотатки". 2011. № 31. С. 92.
13. *Gurrappa I., Sambasiva Rao A.* // Surface Coatings Technol. 2006. № 201. P. 3016.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.026>
14. *Chong Wang, Matvei Zinkevich, Fritz Aldinger* // Pure Appl. Chem. 2007. V. 79. № 10. P. 1731.  
<https://doi.org/10.1351/pac200779101731>
15. *Ramana C.V., Ahsan R. Choudhuri* // UTSR Workshop. 2012. Oct. 3–5.  
<https://doi.org/10.2172/1132566>
16. *Folomeikin Y.I., Karachevisev F.N., Stolyarova V.L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 934.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619070088>
17. *Moscal G., Swadzba L. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 9. P. 2025.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.043>
18. *Hengbei Zhao, Matthew R. Begley, Arthur Heuer et al.* // Surface Coatings Technol. 2011. V. 205. P. 4355.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.028>
19. *Guskov V.N., Gavrichev K.S., Gagarin P.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1265.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619100048>
20. *Didnik E.V., Lakiza S.N. et al.* // Powder Metall. Met. Ceram. 2018. V. 57. № 5–6. P. 301.  
<https://doi.org/10.1007/s11106-018-9983-z>
21. Thermal Spray Materials Guide [электронный ресурс] — Режим доступа: [https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon\\_BRO-0001.17\\_TS\\_MaterialGuide\\_EN.pdf](https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon_BRO-0001.17_TS_MaterialGuide_EN.pdf) (дата обращения 31.10.2019 г.)
22. *Sundman B., Jansson B., Andersson J.O.* CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 1985. V. 9. № 2. P. 153.
23. *Shevchenko A.V., Lopato L.M., Kir'yakova I.E.* // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1984. V. 20. № 12. P. 1991.
24. *Andrievskaya E.R., Lopato L.M.* // Solid Phase Transform., Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transform. Inorg. Mater., Farmington, Pennsylvania, July 17–22, 1994. Warrendale, Pennsylvania, 1994. P. 125.
25. *Андриевская О.Р.* Фазовые равновесия в тройных системах оксидов циркония, гафния и иттрия с оксидами лантаноидов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Киев, 2003. 90 с.
26. *Lopato L.M., Nigmanov B.S., Shevchenko A.V. et al.* // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1986. V. 22. № 5. P. 771.
27. *Foex M., Traverse J.P.* // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 1966. V. 3. № 4. P. 429.
28. *Kablov E., Stolyarova V., Vorozhtcov V. et al.* // Rapid Communications in Mass Spectrometry (in press).
29. *Shevchenko A.V., Lopato L.M., Zaitseva Z.A.* // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1984. V. 20. № 9. P. 1530.
30. *Мухеев М.А., Мухеева И.М.* Физические основы теплопередачи. М.: Энергия, 1977. 344 с.