

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54-3+666-4

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

© 2021 г. М. М. Бакрадзе<sup>a</sup>, О. Н. Доронин<sup>a</sup>, Н. И. Артеменко<sup>a</sup>, П. А. Стехов<sup>a</sup>,  
П. С. Мараховский<sup>a</sup>, В. Л. Столярова<sup>b</sup>, \*

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

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

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

Поступила в редакцию 03.12.2020 г.

После доработки 29.12.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

В продолжение изучения потенциальных возможностей разработки высокоэффективных теплозащитных покрытий на основе трехкомпонентных керамических материалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов, исследовано влияние компонентов на изменение теплофизических свойств керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ . Показано, что оксид самария стабилизирует керамику на основе рассматриваемой системы при содержании оксида самария >22.5 мол. %, оксида циркония <56.7 мол. %. Установлено, что температурный коэффициент линейного расширения изученных керамических материалов в интервале температур 20–1400°C может достигать величины  $\alpha_L = (10.4 \pm 0.6) \times 10^{-6}$  при приемлемых значениях коэффициента теплопроводности на уровне 0.56–0.84 Вт/(м К).

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

DOI: 10.31857/S0044457X21050032

## ВВЕДЕНИЕ

Уникальные физико-химические свойства керамических материалов на основе оксида циркония, стабилизированного 7–10 мас. % оксида иттрия (ОЦСИ), среди которых высокий для оксидных керамик термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), достигающий значений до  $12 \times 10^{-6}$  1/К, являются причиной широкого применения циркониевой керамики для создания специальных композитных материалов на металлической основе во многих отраслях промышленности и медицине [1, 2].

Одним из наиболее перспективных и высокотехнологичных применений таких материалов может быть формирование керамических слоев теплозащитных покрытий (ТЗП) для ракетной техники и газотурбинных двигателей. Эффективность использования рассматриваемых керамических материалов в составе ТЗП обусловлена их низкой теплопроводностью на уровне  $\lambda = 1.95\text{--}2.44$  Вт/(м К) [3]. Однако при высоких температурах предел эксплуатации указанной керамики, нашедшей применение для ТЗП лопаток турбины

газотурбинного двигателя (ГТД), ограничен температурами 1200–1250°C [4]. При более высоких температурах наблюдается скалывание керамического слоя как следствие протекающих в нем фазовых переходов. Следует отметить, что в настоящее время современные ГТД военного и гражданского назначения уже работают на предельных температурах до 1250°C, а необходимость повышения их КПД неизбежно требует увеличения рабочих температур [5–10].

Несмотря на интенсивные поиски альтернативных керамических материалов для замены ОЦСИ в составе ТЗП [1, 11–20], в настоящее время новые материалы не могут обеспечить его эффективное замещение. Учитывая, что коэффициент теплопроводности многих оксидов металлов находится в диапазоне 2–4 Вт/(м К), основной проблемой является обеспечение достаточно высоких и стабильных значений ТКЛР керамики и его стабильности при минимальном разбросе значений ТКЛР в диапазоне рабочих температур [1, 3].

Одним из направлений повышения эксплуатационных характеристик керамических материа-

лов на основе оксида циркония является их стабилизация при введении оксидов иттрия, самария, гольмия, лантана, гафния и других редких и редкоземельных металлов [1, 17]. Например, цирконат гадолиния  $Gd_2Zr_2O_7$  сохраняет свою структурную и фазовую стабильность при температурах выше  $1300^\circ\text{C}$  и в спеченном (теоретически плотном) состоянии имеет теплопроводность на уровне  $1.0 \text{ Вт}/(\text{м К})$ . Однако в современном газотурбостроении такие керамики получили чрезвычайно малое распространение из-за несогласованности их ТКЛР ( $\alpha_L = (6-8) \times 10^{-6} \text{ 1/К}$  [1, 18–21]) с металлической основой. В связи с этим поиск новых керамических материалов для ТЗП, сочетающих в себе высокие значения ТКЛР ( $> 10 \times 10^{-6} \text{ 1/К}$ ) с низкой теплопроводностью при высоких температурах, является приоритетным направлением.

На основании приведенных примеров можно утверждать, что исследование свойств трехкомпонентных систем керамических материалов, в частности на основе системы  $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ , является актуальным научным направлением и в перспективе может существенно повысить уровень технических характеристик изделий высокотехнологичных отраслей производства [1, 22].

Настоящая работа является продолжением цикла фундаментальных и прикладных исследований, начатых ранее [1, 22], для изучения возможности создания высокоэффективных теплозащитных покрытий на основе трехкомпонентных керамических материалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов.

Перспективным направлением поиска альтернативных материалов для замены  $ZrO_2-(7-8\%)Y_2O_3$  в составе ТЗП являются сложные керамики на основе оксида гафния, который обладает высокой структурной стабильностью и отсутствием фазовых переходов при температурах до  $1700^\circ\text{C}$ , причем ОЦСИ имеет достаточно низкий коэффициент теплопроводности при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$  ( $\lambda \leq 1.8-2.9 \text{ Вт}/(\text{м К})$ ) [1, 4, 11, 23]. При этом важнейшей проблемой является повышение значения ТКЛР  $\alpha_L = (6.1-7.06) \times 10^{-6} \text{ 1/К}$ , которое потенциально может быть обеспечено за счет введения дополнительных компонентов.

При анализе физических и химических свойств оксидов циркония и гафния можно предположить, что варьирование ТКЛР в указанной системе можно осуществлять в той или иной мере за счет изменения соотношения указанных компонентов. При этом диаграмма состояния бинарной системы  $ZrO_2-HfO_2$  демонстрирует достаточно хорошую совместимость этих оксидов [24]. По этой причине можно ожидать большую стабильность системы  $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  по сравнению с исследованной ранее системой  $Sm_2O_3-$

$Y_2O_3-HfO_2$  [1] из-за меньшего количества фазовых переходов в двойных системах.

Из рассмотрения диаграмм состояния бинарных систем  $Sm_2O_3-ZrO_2$  [25, 26] и  $Sm_2O_3-HfO_2$  [27] следует, что указанные оксидные системы характеризуются высоким уровнем нестабильности при изменении состава, связанным с образованием большого количества фаз, включая фазы пирохлора, флюорита, кубической, гексагональной, тетрагональной и моноклинной фаз. В связи с этим крайне затруднителен аналитический выбор наиболее перспективных составов этой системы для указанных целей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для синтеза образцов керамики на основе системы  $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  использовали порошковые смеси соответствующих оксидов марок СмО-Л, ЦрО-1, ГФО-1.

Для твердофазного синтеза образцов от исходного порошка каждого из оксидов отбирали партию 20–30% массы и измельчали до фракции  $< 5 \text{ мкм}$ , далее выполняли отсев оставшейся крупной фракции. Смешивание технологического материала для твердофазного синтеза проводили в следующей пропорции: не более 80% фракции 5–100 мкм и не менее 20% фракции 0–5 мкм. Подготовку смесей для проведения твердофазного синтеза выполняли для составов керамики, приведенных в табл. 1 в строках “По синтезу”. Взвешивание компонентов смесей проводили на аналитических весах Sartorius BP 221S фирмы Sartorius AG с точностью до 0.0001 г. После получения технологической смеси в нее добавляли до 3–10% поливинилового спирта. Диаграмма состояния системы  $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ , на которой отмечены синтезированные экспериментальные составы, представлена на рис. 1.

Полученную шихту прессовали в цилиндрические штабики высотой  $30 \pm 5 \text{ мм}$  и диаметром  $32 \pm 3 \text{ мм}$ , затем полученные штабики подвергали многостадийной термообработке: низкотемпературной при температуре до  $350^\circ\text{C}$  в течение 2 ч с целью равномерного удаления органической связки и далее высокотемпературной при температуре выше  $1600^\circ\text{C}$  в течение 6 ч для проведения твердофазного синтеза и снижения открытой пористости. Наличие в составе технологической смеси фракции  $\leq 5 \text{ мкм}$  обеспечивало спекание штабиков всех составов керамики, приведенных в табл. 1, а наличие крупных частиц до 100 мкм обеспечивало также возможность изучения механизмов формирования керамических материалов при твердофазном синтезе.

Для идентификации состава полученных образцов керамики после твердофазного синтеза

**Таблица 1.** Составы керамических материалов на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ , синтезированные и изученные в настоящей работе

№ состава	Состав*	Мол. д., мол. %			Массовые доли металла, %		
		$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{HfO}_2$	Sm	Zr	Hf
1	По синтезу	22.5	22.5	55.0	36.31	11.01	52.68
	По анализу				$43.18 \pm 2.8$	$9.27 \pm 0.54$	$47.55 \pm 3.12$
2	По синтезу	28.5	28.5	43.0	45.48	13.79	40.73
	По анализу				$48.51 \pm 2.48$	$14.10 \pm 0.74$	$37.40 \pm 2.16$
3	По синтезу	42.5	42.5	15.0	66.10	20.05	13.85
	По анализу				$63.84 \pm 3.76$	$21.07 \pm 1.39$	$15.09 \pm 0.88$
4	По синтезу	56.7	28.3	15.0	76.43	11.57	12.00
	По анализу				$75.90 \pm 4.82$	$11.04 \pm 0.72$	$13.06 \pm 0.74$
5	По синтезу	28.3	56.7	15.0	52.02	31.61	16.37
	По анализу				$45.63 \pm 2.92$	$41.78 \pm 2.43$	$12.59 \pm 0.68$
6	По синтезу	75.0	25.0	0.0	90.82	9.18	0.00
	По анализу				$91.68 \pm 4.66$	$8.32 \pm 0.45$	0.00
7	По синтезу	5.0	95.0	0.0	14.79	85.21	0.00
	По анализу				$20.60 \pm 1.45$	$77.21 \pm 4.84$	$2.19 \pm 0.14$
8	По синтезу	20.0	80.0	0.0	45.19	54.81	0.00
	По анализу				$39.74 \pm 2.56$	$58.61 \pm 4.07$	$1.65 \pm 0.10$
9	По синтезу	85.0	0.0	15.0	90.52	0.00	9.48
	По анализу				$89.70 \pm 4.93$	$2.28 \pm 0.13$	$8.02 \pm 0.44$
10	По синтезу	70.0	15.0	15.0	83.88	5.45	10.67
	По анализу				$81.24 \pm 4.56$	$6.22 \pm 0.42$	$12.53 \pm 0.87$
11	По синтезу	0.0	10.0	90.0	0.00	5.37	94.63
	По анализу				$1.57 \pm 0.10$	$6.24 \pm 0.31$	$92.19 \pm 4.89$
12	По синтезу	4.0	6.0	90.0	6.75	3.07	90.18
	По анализу				$11.11 \pm 0.74$	$3.48 \pm 0.20$	$85.42 \pm 4.72$

Примечание. “По синтезу” – состав исходной шихты для твердофазного синтеза, “По анализу” – среднеинтегральное содержание (массовая доля) основного компонента в синтезированном материале.

были проведены металлографические и металлофизические исследования на растровом электронном микроскопе QuantaInspect F50 фирмы FEI (Голландия) с использованием энергодисперсионного анализатора EDS фирмы Edax (США). Для подтверждения соответствия состава синтезированных образцов расчетным составам (“По синтезу”) было найдено среднеинтегральное значение по области  $1000 \times 1000$  мкм массовой доли в образцах основных элементов: Sm, Zr и Hf. Результаты определения содержания основных элементов в составе синтезированных образцов приведены в табл. 1 в строках “По анализу”. В среднем отклонение расчетного состава от синтезированного не превышало 15.3%, а относительно высокое отклонение составов “По синтезу” и “По анализу” объясняется погрешностью метода МРСА, которая составляла до 7%.

Исследование теплофизических свойств синтезированных образцов (табл. 1) выполнено в температурном интервале от 20 до  $1400^\circ\text{C}$  с использованием методик, разработанных ранее. Определение теплоемкости образцов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии по методике [1, 28] на установке DSC404F1 фирмы Netzsch (Германия). Температуропроводность образцов определяли методом лазерной вспышки по методике [1, 29] на установке Netsch LFA 427 фирмы Netzsch (Германия). Плотность рассматриваемой керамики измеряли методом гидростатического взвешивания на установке GR 200 фирмы A&D (Япония). Значения ТКЛР изученных образцов определяли дилатометрическим методом по методике [1, 30] на установке DIL402C фирмы Netzsch (Германия).

Следует отметить, что для исследования физико-химических свойств было синтезировано по

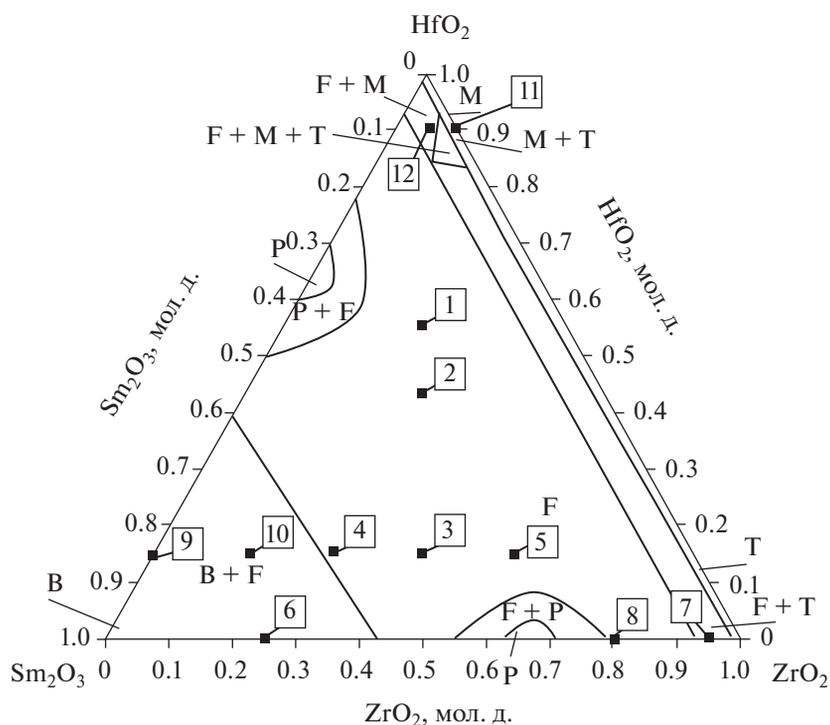


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  при  $1793^\circ\text{C}$  [31].

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

На основании полученных данных проводили расчет коэффициента теплопроводности  $\lambda(T)$  образца исследуемого состава по формуле [1, 32]:

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

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

Для совокупной оценки основных теплофизических физико-механических характеристик исследованных керамических материалов введена характеристическая функция керамического слоя ТЗП  $\Omega$ , которая рассчитывается по формуле:

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

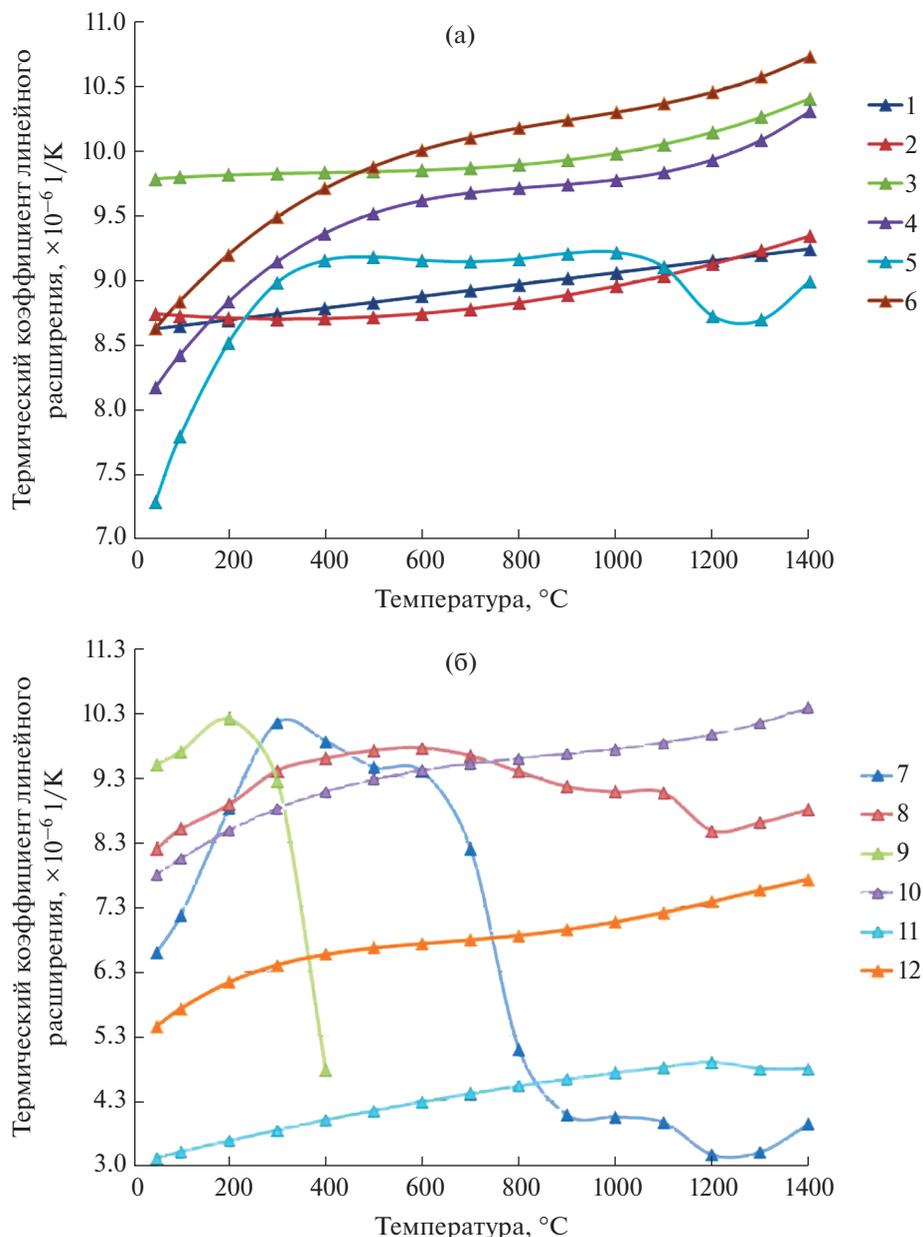
где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности при максимальной температуре  $1400^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_L$  – максимальное значение ТКЛР в диапазоне  $200\text{--}1400^\circ\text{C}$ ,  $\Delta\alpha_L$  – разница максимального и минимального значений  $\alpha_L$  в интервале температур  $200\text{--}1400^\circ\text{C}$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

Проведено измерение ТКЛР 12 образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ , со-

ставы которых приведены в табл. 1, в интервале температур  $200\text{--}1400^\circ\text{C}$ . Результаты измерений приведены на рис. 2а, 2б.

Полученные экспериментальные данные позволили установить, что в образцах 1–4, 6, 10, 12 наблюдается монотонное увеличение значения ТКЛР в заданном интервале температур. Зависимости ТКЛР образцов 5, 8, 11 и 7 имеют аналогичный резкий скачок в интервале температур  $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$ , при этом максимальное значение ТКЛР для состава 7 наблюдалось при  $300^\circ\text{C}$ , для составов 5 и 8 – при  $400\text{--}600^\circ\text{C}$ , а для состава 11 – при  $1200^\circ\text{C}$ . Необходимо отметить резкий скачок значений ТКЛР состава в интервале температур  $300\text{--}1200^\circ\text{C}$ , в то время как максимальное отклонение величин ТКЛР для остальных составов (кроме состава 9) не превышало  $16.5\%$ . Образцы состава 9 разрушились при температуре  $350\text{--}450^\circ\text{C}$ .

Проведено измерение удельной теплоемкости одиннадцати образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ , составы которых приведены в табл. 1, в интервале температур  $20\text{--}1400^\circ\text{C}$ . Результаты измерения представлены на рис. 3. Установлено, что значение удельной теплоемкости всех изученных одиннадцати образцов монотонно возрастает с ростом температуры. Наименьшие значения удельной теплоемкости в области высоких температур ( $\geq 300^\circ\text{C}$ ) наблюдались у образцов 11 и 12. Как следует из значений, приведенных на рис. 3, образцы 5, 7 и 8 с содержа-



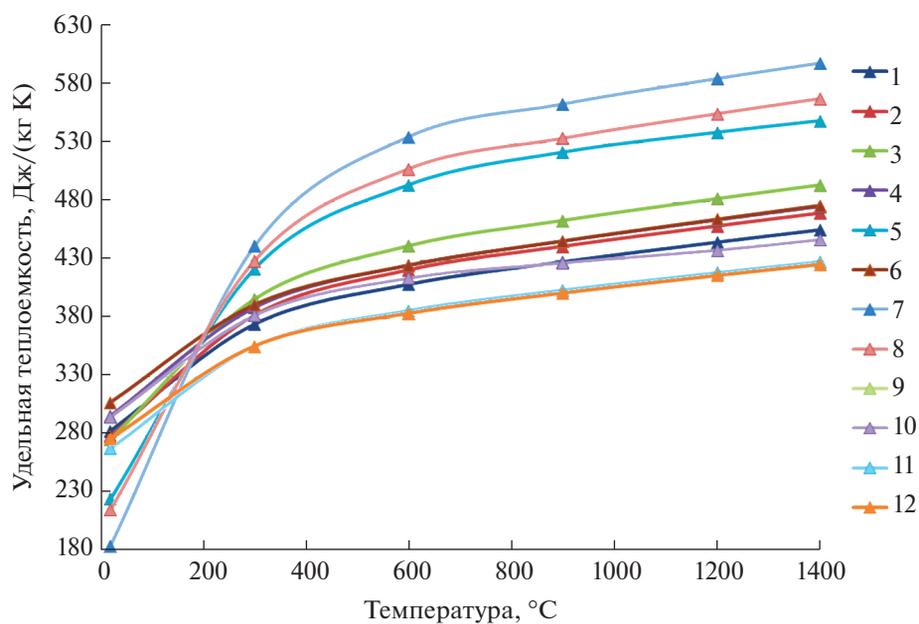
**Рис. 2.** Результаты измерения ТКЛР синтезированных образцов керамики на основе системы  $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$  (состав образцов см. табл. 1) dilatометрическим методом по методике [1, 28] на установке DIL402С фирмы Netzsch (Германия) (содержание оксидов указано согласно табл. 1 в мол. % по синтезу).

ем оксида циркония более 56.7 мол. % имеют аналогичный характер (как и изменение удельной теплопроводности в исследуемом интервале температур) — наблюдается интенсивный рост рассматриваемых величин в интервале температур 0–600 $^{\circ}C$ . Определить удельную теплопроводность образцов состава 9 не удалось из-за его разрушения при температурах до 150 $^{\circ}C$ .

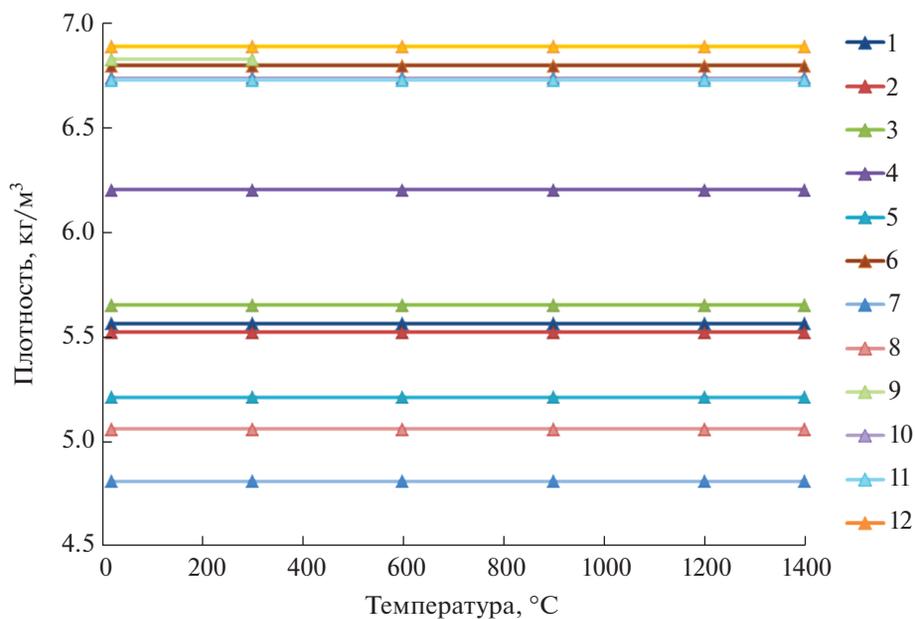
Измерена плотность двенадцати исследуемых образцов керамики на основе системы  $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ , составы которых даны в табл. 1. Принимая во внимание величины ТКЛР, получили

значения плотности в интервале температур 20–1400 $^{\circ}C$ . Полученные результаты приведены на рис. 4.

На основании выполненных измерений установлено, что значения плотности образцов 1–12 при комнатной температуре находятся в диапазоне 4810–6880 кг/м<sup>3</sup> и практически не изменяются в исследуемом интервале температур, в отличие от образцов системы  $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ , исследованных ранее [1]. По сравнению с образцами системы  $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ , изученными в на-



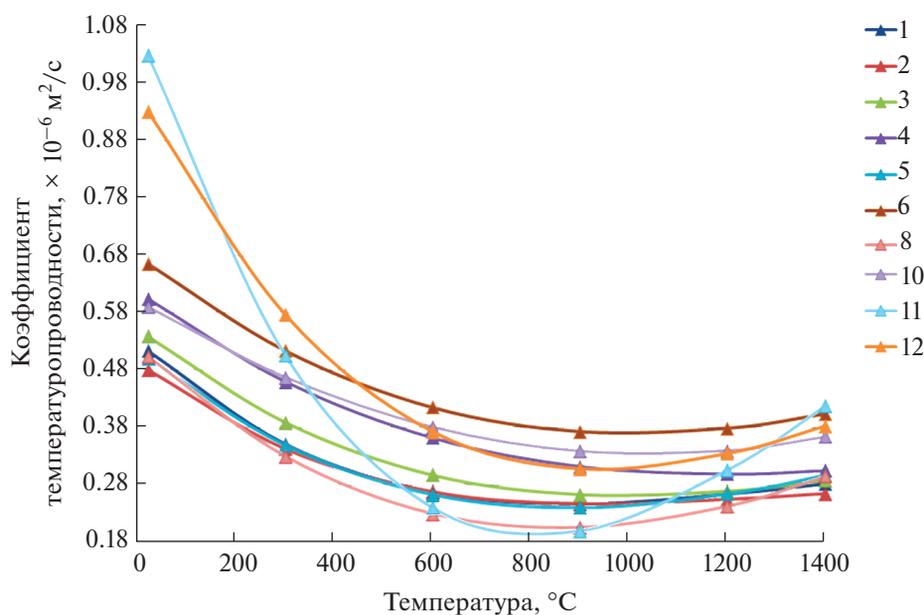
**Рис. 3.** Результаты измерения удельной теплоемкости синтезированных образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  (табл. 1) методом дифференциальной сканирующей калориметрии по методике [1, 28] на установке DSC404F1 фирмы Netzsch (Германия) (составы указаны согласно табл. 1 в мол. % по синтезу).



**Рис. 4.** Результаты измерения плотности синтезированных образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  (табл. 1) методом гидростатического взвешивания на установке GR 200 фирмы A&D (Япония) (составы указаны согласно табл. 1 в мол. % по синтезу).

стоящей работе, в образцах системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  в ряде составов наблюдался резкий скачок плотности и понижение ТКЛР при температуре выше  $1300^\circ\text{C}$ , что было следствием полиморфных превращений.

С учетом плотности индивидуальных оксидов самария, циркония и гафния, равной соответственно  $8350$ ,  $5680$  и  $9680$   $\text{кг/м}^3$  [1, 3], можно сделать вывод, что спеченные штабики имеют пористость на уровне  $15\text{--}35\%$ , которая соответствует



**Рис. 5.** Результаты измерения коэффициента температуропроводности синтезированных образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$  (табл. 1) методом лазерной вспышки по методике [1, 29] на установке Netsch LFA 427 фирмы Netzsch (Германия) (составы указаны согласно табл. 1 в мол. % по синтезу).

пористости керамических слоев ТЗП, получаемых методом атмосферного плазменного напыления [1, 11].

В интервале температур 20–1400°C измерены коэффициенты температуропроводности десяти образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ , составы которых даны в табл. 1. Результаты измерения представлены на рис. 5.

В результате установлено, что коэффициент температуропроводности практически всех образцов имеет минимальные значения в интервале 750–900°C. При дальнейшем повышении температуры температуропроводность изученных образцов начинает увеличиваться. Необходимо отметить резкое изменение значений коэффициента температуропроводности образцов 11 и 12, содержащих 90 мол. %  $\text{HfO}_2$ , в интервале температур 0–900°C на 70.6 и 51.5% соответственно. Определить температуропроводность образцов 7 и 9 не удалось из-за их разрушения при механической обработке.

## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

По результатам измерений удельной теплоемкости, плотности и коэффициента температуропроводности по формуле (1) рассчитаны значения коэффициента теплопроводности для десяти образцов системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$ . Полученные результаты приведены на рис. 6. Расчет температуропроводности образцов 7 и 9 не проводили из-за отсутствия исходных данных, вызванных

разрушением образцов при изготовлении и испытаниях.

Известно, что при разработке керамических слоев ТЗП наиболее важными требованиями являются:

- снижение коэффициента теплопроводности  $\lambda$ ;
- увеличение ТКЛР более  $8 \times 10^{-6}$  1/К;
- уменьшение отклонений ТКЛР  $\Delta\alpha_L$  (разность максимального и минимального значений ТКЛР).

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

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Резкое изменение значений ТКЛР образцов керамики 5, 7, 8 в системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$  в интервале температур 1100–1400°C имеет общий для всех трех составов характер: резкое падение при нагревании от 1100 до 1200°C с последующим ростом ТКЛР при температуре 1100°C. С учетом того, что составы 7 и 8 соответствуют бинарной системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ , а состав 7 содержит всего 5 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , можно заключить, что обнаруженное явление связано с полиморфным превращением решетки оксида циркония из тетрагональной в кубическую [3, 25, 26]. Наличие аналогичного по характеру изменения ТКЛР для состава 11 системы  $\text{ZrO}_2\text{—HfO}_2$ , содержащего 90 мол. %  $\text{HfO}_2$ , с учетом неограниченной взаим-

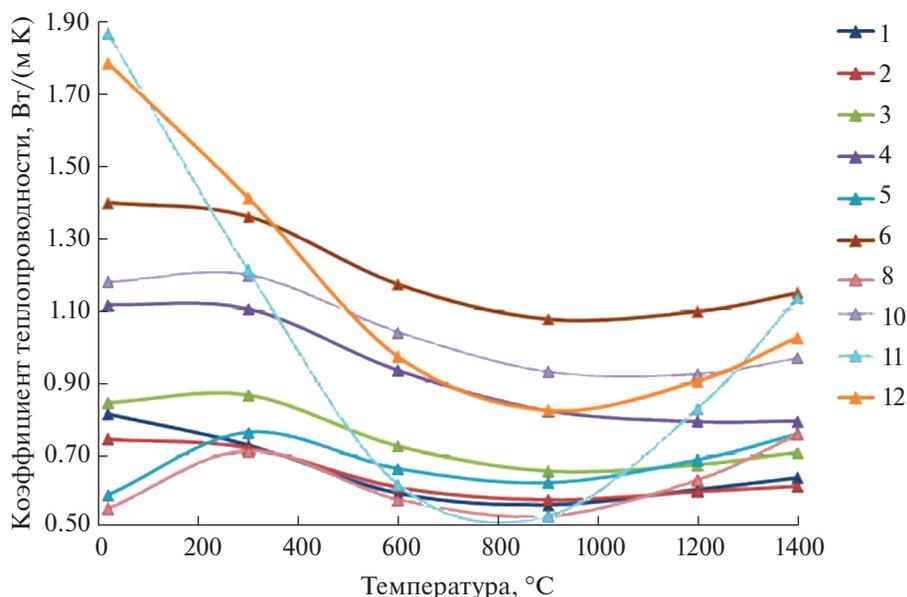


Рис. 6. Расчетный коэффициент теплопроводности синтезированных образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  (табл. 1) (составы указаны согласно табл. 1 в мол. % по синтезу).

ной растворимости оксидов  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  [3, 24] позволяет констатировать, что полиморфные превращения оксида циркония определяют характер изменения ТКЛР тройной системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  при содержании оксида циркония  $>56.7$  мол. %.

Образцы керамики 7 и 9 в бинарных системах  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  соответственно продемонстрировали существенную нестабильность, которая по аналогии с составами, исследованными ранее [1], может быть связана с полиморфными превращениями. Образец керамики 9 в бинарной системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  в ряде испытаний разрушился при незначительных колебаниях температуры.

Наиболее высокие значения ТКЛР  $\alpha_L = (10.4\text{--}10.7) \times 10^{-6}$  1/К были найдены в образцах 3, 6 и 10 с содержанием оксида самария  $>40$  мол. %. С увеличением содержания оксида гафния ТКЛР существенно снижается вплоть до величины  $3.4 \times 10^{-6}$  1/К, что неприемлемо для применения в

составе теплозащитных покрытий для никелевых жаропрочных сплавов.

Анализ полученных результатов для всех изученных образцов керамики в системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  (табл. 1) позволяет утверждать, что оксид самария стабилизирует исследованную тройную систему при уменьшении содержания в ней оксида циркония до 56.7 мол. %, при этом характер изменения ТКЛР становится более плавным, резких скачков и отклонений ТКЛР при изменении температуры не зафиксировано.

Образцы керамики 5, 7, 8 с высоким содержанием оксида циркония при температурах  $0\text{--}600^\circ\text{C}$  продемонстрировали наиболее резкое изменение удельной теплоемкости, которое вызвало циклический перепад коэффициента теплопроводности в образцах 5 и 8 в указанном температурном интервале.

По результатам расчета характеристической функции свойств керамического слоя ТЗП  $\Omega$  по

Таблица 2. Результаты расчета характеристической функции физических свойств керамического слоя ТЗП для образцов керамики 1–12 в системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ , приведенных в табл. 1

Параметр	№ образца (см. табл. 1)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\lambda$	0.64	0.61	0.71	0.79	0.76	1.15	Н/д	0.76	Н/д	0.97	1.14	1.03
$\alpha_L \times 10^{-6}$	9.2	9.3	10.4	10.3	9.0	10.7	»	8.8	»	10.4	4.8	7.7
$\Delta\alpha_L \times 10^{-6}$	0.6	0.6	0.6	2.1	1.9	2.1	»	1.6	»	2.6	1.5	2.3
$\Omega$	23.56	23.81	23.76	6.11	6.17	4.46	»	7.48	»	4.15	2.86	3.32

формуле (2) можно сделать вывод, что самые низкие и стабильные значения коэффициента теплопроводности (0.56–0.84 Вт/(м К)) в интервале температур 20–1400°C наблюдались в образцах керамики 1, 2, 3 трехкомпонентной системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ , которые также показывают достаточно высокие значения ТКЛР ( $\alpha_L = (9.2\text{--}10.4) \times 10^{-6}$  1/К) и наибольшую стабильность ТКЛР в исследованном интервале температур ( $\Delta\alpha_L = 0.6 \times 10^{-6}$ ). Таким образом, по результатам расчета характеристической функции свойств керамического слоя ТЗП  $\Omega$  можно рекомендовать образцы керамики 1–3 к опробованию в составе ТЗП.

Следует отметить, что на фазовой диаграмме системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ , приведенной на рис. 1, составы образцов 1–3 расположены на одной линии, приблизительно описываемой уравнением (коэффициент детерминации  $R^2 = 1.0$ ):

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

где  $N_{\text{ZrO}_2}$ ,  $N_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ ,  $N_{\text{HfO}_2}$  – мольные доли оксидов циркония, самария и гафния соответственно.

Важно отметить, ярко выраженный минимум коэффициентов температуропроводности и теплопроводности образцов 11 и 12, содержащих 90%  $\text{HfO}_2$ , при температурах около 800°C, для которых в интервале температур 800–1400°C наблюдается резкий рост коэффициента теплопроводности в 2.2 и 1.3 раза соответственно. При этом значения коэффициента удельной теплопроводности указанных образцов керамики при 1400°C являются одними из самых высоких. По этой причине вызывает сомнение возможность создания керамических слоев ТЗП с низкой теплопроводностью при высоких температурах на основе  $\text{HfO}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По итогам проведенного исследования можно заключить, что оксид самария стабилизирует термический коэффициент линейного расширения образцов керамики в изученной трехкомпонентной системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ . При содержании оксида самария >22.5 мол. % и оксида циркония <56.7 мол. % термический коэффициент линейного расширения керамических материалов системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  может достигать  $\alpha_L = 10.4 \times 10^{-6}$  при колебании значений  $\Delta\alpha_L = 0.6 \times 10^{-6}$  1/К при приемлемых значениях коэффициента теплопроводности на уровне 0.56–0.84 Вт/(м К).

2. Совокупная оценка колебаний термического коэффициента линейного расширения и коэффициента теплопроводности позволяет рекомендовать для дальнейшего изучения образцы, содержа-

щие, мол. %: 22.5 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  : 22.5 $\text{ZrO}_2$  : 55.0 $\text{HfO}_2$ , 28.5 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  : 28.5 $\text{ZrO}_2$  : 43.0 $\text{HfO}_2$  и 42.5 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  : 42.5 $\text{ZrO}_2$  : 15.0 $\text{HfO}_2$ .

3. Для изученных образцов керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  можно отметить наилучшее сочетание свойств: наибольшая стабильность ТКЛР при минимальных значениях коэффициента теплопроводности наблюдалась в образцах керамики, расположенных в концентрационной области диаграммы, которая может быть описана соотношением  $N_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = N_{\text{ZrO}_2} = \frac{1 - N_{\text{HfO}_2}}{2}$ , где  $N_i$  – мольная доля индивидуального оксида.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н., Доронин О.Н., Артеменко Н.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 855. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20060070>
2. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В. и др. Керамические материалы на основе диоксида циркония / Под ред. Головина Ю.И. М.: Техносфера, 2018. 358 с. ISBN 978-5-94836-529-9
3. Самсонов Г.В., Борисова А.Л. и др. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
4. Будиновский С.А., Смирнов А.А., Матвеев П.В., Чубаров Д.А. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. № 4. С. 5. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-4-5-5>
5. Каблов Е.Н. // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33>
6. Кашин Д.С., Стехов П.А. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. № 2. С. 10. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-2-10-10>
7. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Будиновский С.А., Мин П.Г. // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 1. С. 20. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2016-0-1-20-23>
8. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2. С. 3. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14>
9. Каблов Е.Н., 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>

10. *Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В., Висик Е.М.* // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 2. С. 14.  
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-2-14-25>
11. *Schlichting K.W., Padture N.P., Klemens P.G.* // *J. Mater. Sci.* 2001. № 36. P. 3003.
12. *Чубаров Д.А., Матвеев П.В.* // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 4. С. 43.
13. *Kazuhide Matsumoto, Yoshiyasu Itoh, Tsuneju Kameda* // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2003. № 4. P. 153.
14. *Гречанюк Н.И., Кучеренко П.П., Гречанюк И.Н. и др.* // *Міжвузівський збірник “Наукові нотатки”*. 2011. № 31. С. 92.
15. *Gurrappa I., Sambasiva Rao A.* // *Surf. Coat. Technol.* 2006. № 201. P. 3016.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.026>
16. *Ramana C.V., Choudhuri A.R.* Hafnia-Based Thermal Barrier Coatings for Advanced Hydrogen Turbine Technology. UTSR Workshop, Oct. 3–5, 2012.
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. *Zhao H., Begley M.R., Heuer A. et al.* // *Surf. Coat. Technol.* 2011. V. 205. P. 4355.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.028>
19. *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>
20. *Thermal Spray Materials Guide.* [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)
21. *Folomeikin Y.I., Karachevtsev F.N., Stolyarova V.L.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 934.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619070088>
22. *Kablov E., Stolyarova V., Vorozhtcov V. et al.* // *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 2020. V. 34. P. e8693.  
<https://doi.org/10.1002/rcm.8693>
23. *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>
24. *Kim D.J.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1989. V. 72. № 8. P. 1415.
25. *Лопато Л.М., Нигманов Б.С., Шевченко А.В., Зайцева З.А.* // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1986. Т. 22. № 5. С. 771.
26. *Foex M., Traverse J.P.* // *Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires*. 1966. V. 3. P. 429.
27. *Шевченко А.В., Лопато Л.М., Зайцева З.А.* // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1984. Т. 20. № 9. С. 1530.
28. МИ 1.2.030 “Методика измерений теплоемкости материалов на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20 до 1400°C”. Федеральный реестр № 1.32.2011.10648.
29. МИ 1.2.031 “Методика измерений тепло- и температуропроводности материала на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20 до 1400°C”. Федеральный реестр № 1.32.2011.10649.
30. МИ 1.2.029 “Методика измерений термического коэффициента линейного расширения материалов на основе тугоплавких соединений в диапазоне температур от 20 до 1400°C”. Федеральный реестр № 1.32.2011.10647.
31. *Шевченко А.В., Лопато Л.М., Назаренко Л.В.* // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1984. Т. 20. № 11. С. 1862.
32. *Михеев М.А., Михеева И.М.* *Физические основы теплопередачи*. М.: Энергия, 1977. 344 с.