# К. х. н. **О. Ю. Курапова**<sup>1,2</sup> (ओ), к. х. н. **С. Н. Голубев**<sup>3</sup>, **А. Г. Глухарев**<sup>1,2</sup>, д. х. н. **В. Г. Конаков**<sup>1,2</sup>

- <sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург, Россия
- <sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> ООО «НТЦ Стекло и Керамика», Санкт-Петербург, Россия

# удк 666.3:546.824-31 ВЗАИМОСВЯЗЬ СИНТЕЗА И СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ СИСТЕМЫ TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Получены тетрагональные твердые растворы на основе системы TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, стабильные до 1350 °C. Методом pH-метрического титрования смеси исходных солей исследованы конкурентные процессы гидролиза и осаждения в трехкомпонентной системе. Исследованы микроструктура и удельная поверхность прекурсоров после синтеза. Методами СТА, РФА и лазерной седиментографии проведено детальное исследование фазообразования в прекурсорах в интервале 600-1350 °C. Для всех исследованных составов показано, что при повышении температуры до 1100 °C имеет место конкурентное фазообразование, которое сопровождается деагломерацией в системе до 1000 °C.

Ключевые слова: диоксид циркония, диоксид церия, термобарьерные покрытия, лиофильная сушка, трехкомпонентная керамика.

## введение

В связи с низкой теплопроводностью термо-барьерные покрытия (ТБП) на основе керамики широко используют в турбиностроении и машиностроении для защиты металлических частей различных камер двигателей внутреннего сгорания (ДВС) от перепадов температур и высокотемпературной коррозии [1-3]. Создание защитного слоя керамики толщиной порядка 0,5 мм на поверхности металла или сплава способствует снижению температуры поверхности металла на 100-300 °С [4]. Это позволяет существенно повысить КПД газовых турбин за счет их эксплуатации при более высоких температурах (1300-1350 °C). Применение таких покрытий при 800-1100 °C, как, например, в камерах ДВС, позволяет увеличить долговечность и продолжительность работы изделий.

Для создания покрытий в настоящее время в промышленности используют тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ) [5, 6]. Однако во влажной среде в условиях многократного циклического нагревания-охлаждения происходит разрушение тетрагональной фазы, сопровождаемое появлением трещин. В связи с этим продолжается



поиск новых альтернативных составов для создания функциональных ТБП. Материал для ТБП должен соответствовать следующим требованиям: иметь низкую теплопроводность, фазовую и химическую стабильность в широком интервале температур, близкие ТКЛР металла и покрытия, а также высокие механические характеристики [3]. Разница ТКЛР керамики и металлов может быть скомпенсирована за счет создания сложного многослойного покрытия, а также использования современных методик нанесения покрытий на металлическую подложку, таких как осаждение из газовой фазы или магнетронное напыление [7]. Среди перспективных материалов следует выделить в первую очередь цирконаты редкоземельных элементов [8-10], а также соединения со структурой пирохлора типа (La<sub>0.75</sub>Nd<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Nd<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [11] благодаря их высокой температуре плавления и низкой термической проводимости.

В работе [12] проведено сравнение термической проводимости и механических свойств цирконатов бария, стронция и лантана. Было показано, что La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и BaZrO<sub>3</sub> обладают немного более низким ТКЛР и более низкой теплопроводностью, чем YSZ. Однако эти материалы также характеризовались более низкими твердостью и модулем Юнга. В работе [11] методом ДСК и дилатометрии были измерены теплопроводность и ТКЛР. Показано, что, по сравнению с YSZ CaZrO<sub>3</sub>, (La<sub>0,75</sub>Nd<sub>0,25</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Nd<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> характеризуются более низкой теплопроводностью, но большим ТКЛР. Вместе с тем применимость всех этих материалов сдерживается низкой трещиностойкостью.

В последние годы внимание исследователей сфокусировано в области исследования трехкомпонентных систем для новых ТБП с регулируемыми свойствами [13-15]. Несмотря на то, что знание свойств традиционных двухкомпонентных твердых растворов, а также свойств вводимых дополнительных оксидов позволяет предсказывать свойства тройных твердых растворов с помощью правил кристаллографии, применение этих правил требует полного сохранения структуры исходных компонентов. Кроме того, предсказания строги только для монокристаллических систем. Керамика же относится к поликристаллическим материалам. Введение третьего компонента может значительно изменить строение кристаллической решетки электролита, а следовательно, термическую проводимость и механические свойства. В статье [16] отмечено, что одновременное допирование двумя катионами может приводить к повышению трещиностойкости и стабильности. Для этого ионный радиус одного из допантов должен превышать радиус иона Zr<sup>4+</sup> (0,80 Å [17]), а другой должен быть меньше этого значения. В связи с этим были исследованы системы СеО<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> [13, 14, 18]. Показано, что все эти системы характеризуются узкой областью твердых растворов. Известно, что добавки TiO<sub>2</sub> приводят к существенному увеличению спекаемости компонентов керамики и увеличению ее прочности без изменения структуры. В работах [19, 20] керамика системы TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> была получена зольгель методом из органических солей. На основании данных РФА предложена схематичная фазовая диаграмма. Показано, что в данной системе при 1350°С наблюдается широкая область тетрагональных твердых растворов. В работе [16] ряд составов системы TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, соответствующих области тетрагонального твердого раствора, был получен методом твердофазного синтеза. Однако лишь несколько составов отвечали стабильному тетрагональному твердому раствору. На основании расчетных данных были получены зависимости теплоемкости, термодиффузии и термической проводимости для керамики состава (Се<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,05</sub>)Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>, на основании которых был сделан вывод о перспективности данной системы для ТБП. Таким образом, имеющиеся данные являются разрозненными и требуют экспериментального подтверждения. Цель настоящей работы — выявление факторов, определяющих осаждение из водного раствора солей и исследование структуры прекурсоров системы TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> при их последовательной термоэволюции в области 600-1350 °С.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза прекурсоров состава xTiO<sub>2</sub>-vCeO<sub>2</sub>-(100-х-у)ZrO<sub>2</sub>, где x = 5-10 мол. %, y = 9-18 мол. %, были использованы следующие исходные вещества: ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Acrosorganics, Geel, Бельгия, 99,5 %), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Acrosorganics, Geel, Бельгия, 99 %) и TiOSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (Ленреактив, Россия, ТУ 6-09-01-279-75, > 99,5 %). Синтез проводили золь-гель методом в варианте обратного соосаждения при рН 10-11. Интервал осаждения определяли рН-метрически. В качестве реагентов использовали 0.1 М смешанный раствор. полученный растворением кристаллогидратов ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>OCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и TiOSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O в воде. Во избежание гидролиза раствор титанил сульфата был предварительно подкислен TiOSO4 (ч. д. а., ТУ 4204-77). Раствор солей добавляли по каплям в раствор аммиака при постоянном перемешивании и поддержании температуры порядка 1-2 °С. Значение рН поддерживали посредством периодического добавления раствора аммиака в процессе синтеза. Затем образовавшийся осадок смеси гидроксидов фильтровали на воронке Бюхнера и промывали до нейтральной среды фильтрата. Для получения порошков провели лиофильную сушку образовавшегося геля (лиофилизатор Labconco, 11 chamber, USA, 0,018 мм рт. ст., 20 °С, 24 ч). Температура прокаливания определена на основе данных СТА. Полученный порошок прокаливали при 600-1350 °С в течение 3 ч. Здесь и далее составы 5TiO<sub>2</sub>-9CeO<sub>2</sub>-86ZrO<sub>2</sub>, 10TiO<sub>2</sub>-9CeO<sub>2</sub>-81ZrO<sub>2</sub> и 10TiO<sub>2</sub>-18CeO<sub>2</sub>-81ZrO<sub>2</sub> обозначены как образцы 1-3 соответственно.

Метод рН-метрии использовали для установления конкурентных процессов осаждения и гидролиза. Для этого собирали ячейку без переноса из хлорсеребряного электрода сравнения и стеклянного индикаторного электрода. Титрование 0,1 М растворов исходных компонентов, а также смеси солей проводили при постоянном перемешивании исследуемого раствора до достижения значения рН 9.5. Для получения информации о температурах и типах процессов, происходящих в прекурсорах при их нагревании, использовали метод синхронного термического анализа (СТА, синхронный термоанализатор Netzsch STA 449 F1 Jupiter). Скорость нагрева составляла 10 °С/ /мин. Измерения проводили в атмосфере аргона. Определение удельной площади поверхности порошков-прекурсоров и типа пор проводили методом БЭТ (Брунауэра – Эммета - Теллера, сорбтометр ASAP 2020MP). Фазовый состав образцов после прокаливания определяли методом РФА на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-600 с использованием Cu  $K_{\alpha}$ -излучения ( $\lambda = 1,54$  Å) при комнатной температуре. Для идентификации веществ и сингоний использовали картотеку порошкограмм PDF, приложенных к программе [21]. Распределение агломератов по размеру в прекурсорах изучали методом лазерной седиментографии (седиментограф Horiba Partica LA-950).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны результаты pH-метрического титрования исходных солей, соответствующих составам 1-3, а также смеси солей раствором аммиака.

За исключением раствора нитрата церия, на кривых зависимости pH от объема наблюдается пологий участок, отвечающий конкуренции процессов гидролиза и осаждения. За счет солевого фона гидролиз сульфата титанила в смеси солей оказывается в значительной степени подавлен. Кривые титрования смеси солей смещены вправо из-за предварительного подкисления раствора. На всех кривых титрования, как нитрата цирконила, так и смеси солей (составы 1–3) в области pH 0,8–3 наблюдается пологий участок, отвечающий гидролизу. На первой стадии гидролиз протекает по реакции

# $Zr(OH)_4[Zr(H_2O)_8]^{4+} + H_2O = [Zr(H_2O)_7(OH)]^{3+} + H_3O^+.$ (1)

Наличие перегиба, начинающегося при pH ~2,5, связано с осаждением гидроокиси в процессе нейтрализации соли. Параллельно протекает гидролиз по второй стадии:

# $[Zr(H_2O)_7(OH)]^{3+} + H_2O = [Zr(H_2O)_6(OH)_2]^{2+} + H_3O^+. (2)$

Вплоть до рН 8,8 формируется гелеобразный осадок, и наконец при рН 9-9,5 кривая титрования выходит на плато, соответвующее образованию аммиачного буферного раствора. Появление гидроксида из нитрата церия наблюдается после первых капель добавления аммиака, чему соответсвует резкий скачок рН на графике. Форма кривых титрования смеси солей 1-3 схожа с кривой, полученной для нитрата цирконила. Однако в случае смеси солей участок, соответвующий гидролизу, значительно растянут, что связано с гидролизом титанила В случае состава 1 выраженного перегиба на кривой титрования не наблюдается и соосаждение солей протекает в одну стадию. На кривой состава 2 с добавкой 10 мол. % TiO<sub>2</sub> на начальном участке процессы гидролиза являются доминирующими в системе и осаждение начинается только при добавлении ~9,5-10 мл щелочи. Для их подавления необходимо проводить обратное соосаждение, когда небольшие порции солей добавляются в избыток осадителя. Прекурсоры трехкомпонентной системы были получены методом обратного соосаждения с последующей лиофильной сушкой. Микроструктура полученных порошков была исследована методом БЭТ (рис. 2).



Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования исходных компонентов и смеси солей: ◆ — состав 1; ■ — состав 2; ▼ — состав 3; ◀ — Се(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; ► — ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



Рис. 2. Кривые адсорбции-десорбции для состава 1 (5TiO<sub>2</sub>-9CeO<sub>2</sub>-86ZrO<sub>2</sub>) по методу БЭТ: ■ — адсорбция; • — десорбция

Полученная изотерма относится к V типу изотерм адсорбции, характерному для оксидных материалов, и свидетельствует о губчатоподобной структуре полученного порошка. Схожие данные получены для всех составов. Удельная поверхность образцов 1–3 составила 190,47, 230,63 и 206,75 м<sup>2</sup>/г соответственно (табл. 1). По всей видимости, такая развитая поверхность обусловлена как неплотной упаковкой частиц в порошке после лиофильной сушки, так и наличием мезопор, что подтверждается довольно

Таблица 1. Удельная площадь поверхности S<sub>уд</sub> и размер пор d<sub>пор</sub> по данным БЭТ, а также температура кристаллизации, полученная из кривых ДСК в порошках-прекурсорах после лиофильной сушки

Показатель	Состав 1	Состав 2	Состав З
S <sub>уд</sub> , м²/г	190,47	230,63	206,75
$d_{\text{пор}}$ , нм	4, 12	4, 6, 12	5, 20
Температура	768,8	613,7	559,1
кристаллизации, °С			

малой разницей между ветвями сорбции и десорбции, а также наличием перегиба на кривой десорбции. Действительно, все образцы характеризуются би- и тримодальным распределением мезопор (табл. 2), диаметр которых варьируется от 4 до 20 нм.

Для того, чтобы проследить фазообразование в прекурсорах 1-3 с температурой, их прокалили при температурах выше фазового перехода, т. е. 600-800 °С (см. табл. 1), а также при 1100 и 1350 °С. Интервал выбранных температур прокаливания обусловлен температурой эксплуатации ТПБ [4]. На рис. 3 показаны дифрактограммы, полученные для образцов 1



Рис. 3. Дифрактограммы образцов составов 1 (*a*) и 2 (*б*) после прокаливания при 800–1350 °С в течение 3 ч: 1 — тетрагональный твердый раствор на основе диоксида циркония; 2 — моноклинный диоксид циркония; 3 — флюоритоподобный диоксид церия; 4 — диоксид титана

Таблица 2. Фазовый состав образцов 1–3 после прокаливания при 600–1350 °С в течение 3 ч

Температура прокаливания, °С	Состав 1	Состав 2	Состав З
600	_	_	1
800	1	1	1 + 3 (следы)
1100	1	1 + 2 (следы)	1 + 3 (следы)
1350	2 + 3 + 4	1 + 3 (следы)	2+4

и 2, прокаленных при 800-1350 °С в течение 3 ч, в табл. 2 приведен фазовый состав всех образцов.

После прокаливания при 800 °С фазовый состав образцов 1 и 2 соответсвует тетрагональному твердому раствору на основе диоксида циркония без примеси других фаз. Такой же результат был получен для образца 3 после прокаливания при 600 °С. Повышение температуры до 1100 °С способствует росту интенсивности рефлексов, отвечающих тетрагональному твердому раствору на дифрактограммах. Образец 1 остается однофазным. в то время как в образцах 2 и 3 появляются следовые примеси других фаз. В случае образца 2 (состав 10TiO<sub>2</sub>-9CeO<sub>2</sub>-81ZrO<sub>2</sub>) появляется примесь моноклинной фазы, а в случае образца 3 — примесь флюоритоподобного диоксида церия. При увеличении температуры до 1350 °С для образца 1 (состав 5TiO<sub>2</sub>-9CeO<sub>2</sub>-81ZrO<sub>2</sub>) наблюдается разрушение тетрагонального твердого раствора с образованием трех фаз моноклинного диоксида циркония с примесью оксидов церия и титана. Схожая картина наблюдается в случае образца 3 с добавками 5 мол. % ТіО<sub>2</sub> и 18 мол. % СеО<sub>2</sub>, когда наблюдается образование моноклинного твердого раствора с примесью диоксида титана (см. табл. 2). Полученные данные несколько противоречат данным схематичной фазовой диаграммы [19], где область тетрагонального твердого раствора ограничена 20 мол. % СеО<sub>2</sub> и 15 мол. % ТіО<sub>2</sub>. При этом в публикации [16] было показано, что при продолжительной выдержке при 1350 °C разрушение состава, содержащего 5 мол. % TiO<sub>2</sub>, начинается после 8 ч. Таким образом, видно, что фазовый состав и кинетика фазообразования в системе TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> в значительной степени зависят от выбора методики синтеза прекурсоров и керамики.

В отличие от образцов 1 и 3, фазовый состав образца 2 соответствует тетрагональному твердому раствору на основе диоксида циркония с примесью диоксида церия порядка 2-3 мас. %. Согласно работам [16, 19] улучшенная фазовая стабильность может быть связана со скоплением дефектов в катионной подрешетке при одновременном введении ионов Ce<sup>4+</sup> и Ti<sup>4+</sup> со значительно отличающимися радиусами, 1,02 и 0,42 Å соответственно. Еще одним фактором, влияющим на стабильность твердых растворов, является дисперсность порошков-прекурсоров. Для всех составов после лиофильной сушки и последующей термообработки при 600-1100 °C были получены распределения агломератов по размеру в прекурсорах, а также распределения по «числу частиц», то есть доле частиц определенного диаметра относительно общего числа частиц в исследуемом образце. Из полученных распределений был определен средний размер

агломератов и его изменение с ростом температуры прокаливания (рис. 4).

Порошки 1-3 после синтеза являются микроразмерными (d<sub>ср</sub> составляет 1,5, 1,9 и 1,25 мкм). В целом общий ход кривых незначительно меняется в зависимости от количества добавки CeO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>, а именно для всех составов дисперсность заметно снижается до 74-170 нм с увеличением температуры вплоть до 1000 °С. От комнатной температуры и до температур кристаллизации прекурсоров (559-769 °C см. табл. 1) деагломерация наблюдается за счет процессов удаления дисперсионной, структурно-связанной воды. Эти процессы сопровождаются медленной перестройкой губчатоподобной структуры в глобулярную [22]. Дальнейшее уменьшение размеров агломератов в прекурсорах 1-3 с ростом температуры. по всей видимости, связано с кристаллизацией тетрагонального твердого раствора на основе диоксида циркония и, далее, конкурентным фазообразованием для составов 1-3 (см. рис. 3). Пики на дифрактограммах образцов 1 и 2, прокаленных при 800 °C, довольно уширены и имеют сравнительно невысокую интенсивность. Это указывает на значительную долю аморфности образцов даже после прокаливания при 800 °С, что подтверждает высказанное предположение. Дальнейший рост температуры (≥ 1000 °C) ведет к спеканию агломератов, сопровождаемому довольно резким снижением дисперсности прекурсоров. При 1100 °С средний размер агломератов составляет уже 510-560 нм. Необходимо отметить, что при 1100 °С фазовый состав образцов практически не меняется (см. табл. 2), что позволяет судить о завершении процессов кристаллизации.

Образцец 2 (состав 10TiO<sub>2</sub>-9CeO<sub>2</sub>-71ZrO<sub>2</sub>) характеризуется высокой фазовой стабильностью вплоть до 1350 °С и может рассматриваться как перспективный состав для получения ТБП с регулируемыми структурой и свойствами. Образец 1 (состав 5TiO<sub>2</sub>-9CeO<sub>2</sub>-86ZrO<sub>2</sub>), фазовый состав которого отвечает тетрагональному твердому раствору без примесей вплоть до 1100 °С, что соответствует рабочим температурам камер внутреннего сгорания. Таким образом, образец 1 также может рассматриваться в качестве состава для получения ТБП в более узком интервале температур.

#### Библиографический список

1. *Hardwicke, C. U.* Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review / *C. U. Hardwicke, Y. C. Lau* // J. Therm. Spray Technol. — 2015. — Vol. 22. — P. 564–576. https://dx.doi.org/10.1007/ s11666-013-9904-0.

2. *Miller, R. A.* Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions / *R. A. Miller* // Journal of thermal spray technology. — 1997. — Vol. 6,  $\aleph 1$ . — P. 35–42. https://doi.org/10.1007/BF02646310.



Рис. 4. Зависимость среднего размера частиц от температуры для образцов составов 1 (■), 2 (●) и 3 (▲)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рН-метрии показано, что с увеличением содержания сульфата титанила в исходном растворе гидролиз начинает преобладать в конкурентных процессах осаждения-гидролиза. С помощью метода БЭТ показано, что прекурсоры после синтеза обладают развитой удельной плошадью поверхности ~190-230 м<sup>2</sup>/г, что связано как с наличием мезопор, так и с неплотной упаковкой частиц в порошках. С использованием методов РФА, лазерной седиментографиии СТА показано, что кристаллизация тетрагонального твердого раствора в системе 5TiO<sub>2</sub>-9CeO<sub>2</sub>-86ZrO<sub>2</sub> сопровождается конкурентным фазообразованием и деагломерацией частиц вплоть до 1000 °С. Состав 10TiO<sub>2</sub>-9CeO<sub>2</sub>-71ZrO<sub>2</sub> характеризуется фазовой стабильностью вплоть до 1350 °С и может рассматриваться как перспективный состав для получения ТБП с регулируемой структурой и свойствами.

Исследование выполнено при поддержке гранта президента РФ для молодых ученых № 75-15-2019-210. Исследования микроструктуры проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Инновационные технологии композитных наноматериалов». Данные СТА получены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования».

\* \* \*

3. *Kumar, V.* Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: A review / *V. Kumar, K. Balasubramanian* // Progress in Organic Coatings. — 2016. — Vol. 90. — P. 54–82. https://doi.org/10.1016/j. porgcoat.2015.09.019.

4. **Padture**, **N. P.** Thermal barrier coatings for gasturbine engine applications / N. P. Padture, M. Gell, E. H. Jordan // Science. — 2002. — Vol. 296, № 5566. — P. 280–284. https://dx.doi.org/10.1126/science.1068609. 5. Jamali, H. Fabrication and evaluation of plasmasprayed nanostructured and conventional YSZ thermal barrier coatings / H. Jamali, R. Mozafarinia, R. ShojaRazavi [et al.] // Current Nanoscience. — 2012. — Vol. 8, № 3. — P. 402 - 409.

6. Lima, R. S. Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects / R. S. *Lima*, *B. R. Marple* // Materials Science and Engineering: A. — 2008. — Vol. 485, № 1/2. — P. 182–193.

7. Rezanka, S. Improved thermal cycling durability of thermal barrier coatings manufactured by PS-PVD / S. Rezanka, G. Mauer, R. Vaßen // Journal of Thermal Spray Technology. — 2014. — Vol. 23, № 1/2. — P. 182–189.

8. Hongming, Z. Effect of rare earth doping on thermophysical properties of lanthanum zirconate ceramic for thermal barrier coatings / Z. Hongming, Y. Danqing // Journal of Rare Earths. — 2008. — Vol. 26, № 6. — P. 770-774.

9. *Mahade, S.* Erosion performance of gadolinium zirconate-based thermal barrier coatings processed by suspension plasma spray / S. Mahade, N. Curry, S. Björklund [et al.] // Journal of Thermal Spray Technology. \_ 2017. — Vol. 26. № 1/2. — P. 108–115.

10. Zhang, J. Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review / J. Zhang, X. Guo, Y. G. Jung, L. Li, J. Knapp // Surface and Coatings Technology. - 2017. - Vol. 323. - P. 18-29.

11. Eiaz, N. Thermo-physical properties measurement of advanced TBC materials with pyrochlore and perovskite structures / L. Ali, A. Ahmad, M. Mansoor [et al.] // Kev Engineering Materials. - Trans. Tech. Publications. -2018. — Vol. 778. — P. 236–244.

12. Vassen, R. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings / R. Vassen, X. Cao, F. Tietz [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 8. — P. 2023–2028.

13. Zhao, M. Effect of lattice defects on thermal conductivity of Ti-doped,  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  / M. Zhao, W. Pan // Acta Mater. — 2013. — Vol. 61, № 14. — P. 5496-5503.

14. Pitek, F. M. Opportunities for TBCs in the ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub>-TaO<sub>2.5</sub> system / F. M. Pitek, C. G. Levi // Surface and Coatings Technology. — 2007. — Vol. 201, № 12. — P. 6044–6050.

15. Kim, D. J. Effect of tetravalent dopants on Raman spectra of tetragonal zirconia / D. J. Kim, J. W. Jang, H. L. Lee // J. Am. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 80, № 6. — P. 1453–1461.

16. Wang, J. Phase stability and thermo-physical properties of  $ZrO_2$ -CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramics for thermal barrier coatings / J. Wang, J. Sun, Q. Jing [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2018. — Vol. 38, № 7. — P. 2841–2850.

17. Shannon, R. D. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. D. T. Shannon, C. T. Prewitt // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. — 1969. — Vol. 25, № 5. — P. 925–946.

18. Han. Z. A comparison of thermal shock behavior between currently plasma spray and supersonic plasma spray CeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> graded thermal barrier coatings /Z. Han, B. Xu, H. Wang, S. Zhou // Surface and Coatings Technology. — 2007. — Vol. 201, № 9–11. — P. 5253–5256.

19. Pandolfelli, V. C. Sintering and microstructural studies in the system ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> / V. C. Pandolfelli, M. Rainforth, R. Stevens // Journal of Materials Science. — 1990. — Vol. 25, № 4. — P. 2233–2244.

20. Krogstad, J. A. Opportunities for improved TBC durability in the CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system / J. A. Krogstad, M. Lepple, C. G. Levi // Surface and Coatings Technology. - 2013. - Vol. 221. - P. 44-52.

21. Картотека порошкограмм (powder diffraction file, PDF-2). Release 2007.

22. Kurapova, O. Y. Thermal evolution of the microstructure of calcia stabilized zirconia precursors manufactured by cryochemical technique / O. Y. Kurapova, D. V. Nechaeva, A. V. Ivanov, S. N. Golubev, V. M. Ushakov, V. G. Konakov // Reviews on Advanced Materials Science. — 2016. — Vol. 47. — P. 95–104. ■

> Получено 12.11.19 © О. Ю. Курапова, С. Н. Голубев, А. Г. Глухарев, В. Г. Конаков, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Materials Congress 2020 21st World Congress on Materials Science and Engineering June 22-23, 2020 Rome, Italy

