

**WYBRANE TERMOFIZYCZNE WŁAŚCIWOŚCI PROSZKÓW
CYRKONIANOWYCH NA BAZIE PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH
TYPU $RE_2Zr_2O_7$ (RE- Gd, La, Sm, Nd) PRZEZNACZONYCH
DO NATRYSKIWANIA CIEPLNEGO POWŁOKOWYCH WARSTW
BARIEROWYCH**

**SELECTED THERMO-PHYSICAL PROPERTIES OF ZIRCONIA
POWDERS BASED ON RARE EARTH ELEMENTS SUCH AS
 $RE_2Zr_2O_7$ (RE - Gd, La, Sm, Nd) FOR THERMAL SPRAY COATING OF
BARRIER LAYERS**

Grzegorz Moskał¹, Aleksandra Rozmysłowska¹, Andrzej Gazda², Marta Homa²

¹ Politechnika Śląska, Katedra Nauki o Materiałach, ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice

² Instytut Odlewnictwa, Centrum Badań Wysokotemperaturowych, ul. Zakopiańska 73,
30-418 Kraków

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań wybranych termofizycznych właściwości proszków ceramicznych typu $RE_2Zr_2O_7$ (RE – Gd, La, Nd, Sm) przeznaczonych do natryskiwania plazmowego powłokowych barier cieplnych. W celach porównawczych przedstawiono również wyniki dla standardowego proszku typu ZrO_2 -8% wag. Y_2O_3 (Y8SZ). W celu wyznaczenia tych parametrów wykonano badania przewodności temperaturowej α (metodą laser-flash) oraz ciepła właściwego c_p , stosując różnicową kalorymetrię skaningową DSC. Zakres temperatury pomiarów wynosił 25–1500°C. Badaniom poddano próbki spiekane w 1000°C. Przeprowadzone badania wykazały, że przewodność temperaturowa proszków typu $RE_2Zr_2O_7$ jest w temperaturze 1000°C niższa niż proszku Y8SZ. W zakresie temperatury 25–750°C wyższą przewodność temperaturową niż proszek Y8SZ wykazywał proszek typu $La_2Zr_2O_7$. Najwyższą wartość ciepła właściwego wykazuje proszek cyrkoniano-wy Y8SZ, natomiast najniższą proszek na bazie cyrkonianu samaru.

Słowa kluczowe: powłokowe bariery cieplne, natryskiwanie plazmowe, ciepło właściwe, przewodnictwo temperaturowe

Abstract

Paper presents results of investigations of selected thermophysical properties of ceramics powders $RE_2Zr_2O_7$ (RE – Gd, La, Nd, Sm) type, used for thermal spray coatings. In comparison also standard powder of ZrO_2 -8%wg. Y_2O_3 (Y8SZ) was tested. Using laser-flash method thermal conductivity was designated and specific heat c_p by differential scanning calorimetry (DSC) was determined. Measuring temperature varied from 25–1500°C. The samples tested were sintered at 1000°C. As a results of tests we obtain that thermal conductivity of $RE_2Zr_2O_7$ powders at 1000°C is lower than Y8SZ. At temperature 25–750°C higher thermal conductivity was observed for $La_2Zr_2O_7$ than for Y8SZ. The highest specific heat has zirconate powder Y8SZ, and the lowest- powder based on samarium zirconate.

Key words: thermal spray coatings, plasma spraying, specific heat, thermal diffusivity

Wprowadzenie

Nowoczesne konstrukcje silników jak również intensywny rozwój technologii prowadzą do rozwoju wielu nowych rodzajów powłok oraz do udoskonalania powłok już wcześniej stosowanych. Powłokowe bariery cieplne, tzw. TBC (*thermal barrier coatings*) oraz wysokotemperaturowe powłoki uszczelniające stosowane są w części gorącej silnika obejmującej obszar komory spalania i turbinę, przy czym zastosowanie natryskiwania cieplnego do otrzymywania ceramicznych powłok barierowych na elementach silników lotniczych i turbin gazowych jest powszechnie stosowane [1].

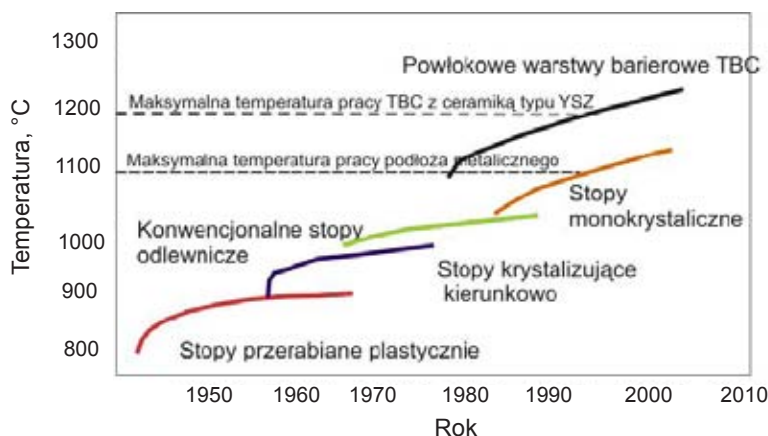
Użycie powłok barierowych spowodowało obniżenie temperatury stosowanych stopów żarowytrzymałych o około 170°C w stosunku do temperatury panującej na powierzchni powłoki ceramicznej. Ponadto powłoki TBC obniżyły ilość niezbędnego powietrza chłodzącego, przy utrzymaniu stałej temperatury gazów spalinowych oraz znacznie zwiększyły czas eksploatacji elementów i ich odporność na termiczne deformacje.

Powłoki barierowe TBC zbudowane są z zewnętrznej strefy ceramicznej, najczęściej YSZ ($ZrO_2 \cdot Y_2O_3$) i międzywarstwy typu MCrAlY (M = Ni, Co, Fe). Mała wartość przewodnictwa cieplnego charakterystyczna dla materiałów ceramicznych powoduje obniżenie temperatury w strefie połączenia z materiałem międzywarstwy, który odpowiada za zwiększenie odporności na „*hot corrosion*” (zwiększenie odporności na wysokotemperaturową korozję w tym między innymi utlenianie, nasiarczanie lub nawęglanie) [2].

Jako główny materiał warstwy ceramicznej stosowany jest obecnie tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (YSZ). Wykazuje on wiele pożądanych właściwości [3–7], takich jak:

- wysoka temperatura topnienia około 2700°C;
- jeden z najniższych, wśród tworzyw ceramicznych, współczynnik przewodnictwa cieplnego rzędu 2,3 $Wm^{-1}K^{-1}$;
- relatywnie wysoki współczynnik rozszerzalności cieplnej $11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$, co zmniejsza naprężenia wynikające z różnicy w współczynnikach rozszerzalności cieplnej pomiędzy metalicznym podłożem, a ceramicznym pokryciem;
- mała gęstość – 6,4 g/cm^3 , co pozwala na obniżenie masy turbiny;
- niski moduł sprężystości ($E = 50 \text{ GPa}$), co pozwala na redukcję naprężeń cieplnych;
- wysoka twardość rzędu 14 GPa, co czyni YSZ materiałem odpornym na erozję i uderzenia.

Mimo, iż warstwy barierowe TBC bazujące na ceramice typu YSZ i są stosowane już od 30-u lat, nadal ich trwałość jest zasadniczym problemem, ograniczającym ich szersze stosowanie. Ze względu na bardzo ograniczone możliwości zwiększania temperatury pracy turbin gazowych, co wynika ze zbliżenia się parametrów pracy turbiny do temperatury topnienia nadstopów, konieczny jest rozwój, z jednej strony, nowego typu materiałów żarowytrzymałych na bazie metali wysokotopliwych, a z drugiej - materiałów przeznaczonych na bariery cieplne nowego typu stosowane zarówno dla żarowytrzymałych stopów na bazie niklu, jak i metali wysokotopliwych [3]. Zależność przedstawiającą wpływ stosowanych materiałów na temperaturę pracy turbin gazowych oraz wynikające z charakterystyk materiałowych ograniczenia przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Rozwój materiałów żarowytrzymałych i powłok ochronnych [8]

Fig. 1. Development in creep-resistant materials and protective coatings [8]

Zasadniczy problem polega na wytworzeniu materiału ceramicznego, przeznaczonego na zewnętrzną warstwę powłokowych barier ciepłych, charakteryzującego się zmniejszoną, w porównaniu do YSZ, przewodnością cieplną, zwłaszcza w wysokiej temperaturze, co pozwoli na [7]:

- zmniejszenie temperatury powierzchni podłoża metalicznego, co zwiększy trwałość turbiny;
- zwiększenie temperatury pracy, co zwiększy sprawność turbiny.

W warunkach eksploatacji nowy typ materiału ceramicznego powinien także wykazywać stabilność chemiczną w kontakcie z tlenkami, zwłaszcza z Al_2O_3 .

Intensywne prace badawcze koncentrują się w tym obszarze zwłaszcza na tlenkach typu $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (RE – pierwiastki z grupy ziem rzadkich), które charakteryzują się następującym zestawem sześciu pożądanych właściwości [9]:

- przewodność cieplna mniejsza niż $2,0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$;
- liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej większy od $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$;
- maksymalna temperatura pracy wyższa niż $1600 \text{ } ^\circ\text{C}$;
- moduł Younga poniżej 250 GPa ;
- twardość większa niż 6 GPa ;
- gęstość poniżej 7 g/cm^3 .

Niezależne badania [9–24] doprowadziły do wspólnej konkluzji, że najbardziej obiecującą grupą materiałów do zastosowań na warstwę ceramiczną TBC są cyrkoniany ziem rzadkich o ogólnym wzorze $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, krystalizujące w uporządkowanej strukturze pirochlorów. Przeprowadzone badania wykazały, że związek $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (porowatość 3%) wykazuje przewodnictwo cieplne na poziomie $1,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ przy wartości $2,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ dla YSZ o porowatości 8,8%. Zaproponowano również zastosowanie związków typu $\text{M}_2\text{D}_2\text{O}_7$ gdzie M - Gd, La, Y, a D - Hf, Ti, Zr. Pojawiła się także koncepcja zastosowania tego samego typu związku ale gdzie składowa M to pierwiastki z grupy lantanowców od La do Yb. Badania nad związkiem $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ wykazały, że w temperaturze $700 \text{ } ^\circ\text{C}$ posiada on przewodność cieplną na poziomie $1,3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ przy braku porowatości, tymczasem ten sam związek w postaci bariery EBPVD TBC wykazał przewodność cieplną na poziomie około $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

W literaturze obecne są dane na temat przewodzenia ciepła związków na bazie pirochlorów. Brak jest jednak informacji na temat systematycznych badań w tym zakresie. Nie mniej, dostępne informacje wskazują, że ta grupa materiałów ma przewodność cieplną na poziomie $1,5\text{--}1,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ przy porowatości rzędu 9–13%. Dane literaturowe dotyczące parametrów termodynamicznych cyrkonianów ziem rzadkich, m.in. entalpii tworzenia i ciepła właściwego cyrkonianów gadolinu, lantanu, samaru i neodymu dotyczą w głównej mierze stosunkowo niskiej temperatury [25–40].

Cel badań

Celem badań było określenie wybranych termofizycznych właściwości proszków ceramicznych przeznaczonych do natryskiwania plazmowego powłokowych warstw barierowych TBC. Zakres badań obejmował pomiar przewodności temperaturowej α i ciepła właściwego c_p w zakresie temperatury od 25°C do 1000°C .

Materiały do badań

Materiałem do badań były pastylki cyrkonianów ziem rzadkich wykonane z proszków sposobem prasowania pod obciążeniem 10 Mg. Dla porównania, wykonano badania wykorzystując przemysłowy proszek tlenku cyrkonu stabilizowany 8% tlenkiem itru typu Y8SZ. Skład chemiczny oraz gęstość piknometryczną proszków zestawiono w tabelach 1 i 2. Szczegółowe badania składu chemicznego, składu fazowego oraz mikrostruktury proszków opisano wcześniej w pracach [41, 42]. W przypadku proszku komercyjnego Y8SZ dominowała faza tetragonalna z niewielkim udziałem fazy jednoskośnej. Natomiast w przypadku proszków nowego typu podstawowym składnikiem fazowym była faza typu $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ o strukturze typu pirochloru. Stwierdzono również obecność składników fazowych pochodzących z procesu aglomeracji i spiekania, tj. odpowiednie tlenki RE i tlenek cyrkonu.

Badania prowadzono na pastylkach uprzednio poddanych wstępnym badaniom przewodności temperaturowej w zakresie temperatury od 25°C do 1500°C , których wyniki zaprezentowano w pracy [43, 44].

Tabela 1. Skład chemiczny proszków na bazie tlenku cyrkonu i cyrkonianów

Table 1. Chemical composition of zirconia- and zirconate-based powders

% wag.	ZrO ₂ ·8Y ₂ O ₃	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	La ₂ Zr ₂ O ₇	Nd ₂ Zr ₂ O ₇	Sm ₂ Zr ₂ O ₇
Zr	80,63	28,5	30,6	28,9	29,8
Gd		59,7	-	-	-
La		-	59,1	-	-
Nd		-	-	58,9	-
Sm		-	-	-	60,0
Y	6,10	0,068	<0,01	<0,01	<0,01
Al	0,17	0,088	0,092	0,370	0,065
Si	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Cu	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ti	<0,067	<0,005	0,011	0,005	0,012
S	0,004	0,002	0,001	0,001	0,001
C	0,018	0,006	0,002	0,005	0,003
O ₂	12,9	8,8	10,1	9,0	9,4
N ₂	101 ppm	311 ppm	434 ppm	291 ppm	350 ppm

Tabela 2. Gęstość piknometryczna proszków na bazie tlenku cyrkonu i cyrkonianów

Table 2. Pycnometric density of zirconia- and zirconate-based powders

	ZrO ₂ ·8Y ₂ O ₃	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	La ₂ Zr ₂ O ₇	Nd ₂ Zr ₂ O ₇	Sm ₂ Zr ₂ O ₇
Gęstość, g/cm ³	5,89	7,08	5,78	6,38	6,52

Metodyka badań

Jak wspomniano zakres badań obejmował badania ciepła właściwego c_p metodą DSC i przewodności temperaturowej a metodą laser-flash.

DSC jest metodą analizy termicznej, w której zastosowano technikę pomiaru zmian różnicy strumienia cieplnego przepływającego do próbki badanej i próbki odniesienia, wymuszonych przez zmiany programu temperatury. Badania wykonano za pomocą wysokotemperaturowego różnicowego kalorymetru skaningowego DSC 404 C/3/G Pegasus wykorzystującego technikę kompensacji mocy typu „heat flow” (przepływu ciepła), gdzie strumień ciepła nie jest mierzony bezpośrednio lecz jest wyznaczony za pomocą kalibracji i oprogramowania komputerowego, przy odpowiednio dobranej geometrii pomiarowej.

Urządzenie pozwala na: pomiary ciepła właściwego c_p z dokładnością $\pm 2,5\%$ w zakresie 50–1400°C ($\pm 4,0\%$ w zakresie 1400–1500°C) oraz na pomiary ciepła (entalpii) ΔH w zakresie od temperatury otoczenia do 1500°C, z dokładnością $\pm 4\%$.

Analizę DSC badanych materiałów wykonano w atmosferze ochronnej argonu w zakresie temperatury od 20 do 1450°C przy szybkości nagrzewania wynoszącej 5°C/min. Analizie kalorymetrycznej poddano fragmenty pastylek wycięte z próbek podanych wcześniej badaniom przewodności temperaturowej o gęstościach zestawionych w tabeli 2.

Do wykonania pomiarów przewodności temperaturowej wykorzystano zakupione przez Instytut Odlewnictwa, dzięki dotacji aparaturowej na działalność statutową (Decyzja Nr 425/E-141/S/2007-2), urządzenie typu laser-flash LFA 427/4/G firmy Netzsch, służące do badań przewodności temperaturowej a metali i stopów w stanie stałym i ciekłym, materiałów ceramicznych oraz materiałów proszkowych. Zastosowana technika impulsowa pozwala na pomiar w zakresie $0,001\text{--}10\text{ m}^2/\text{s}$, w przedziale temperatury $20\text{--}1500^\circ\text{C}$. Metody korekcji strat cieplnych pozwalają obecnie na badanie takich materiałów, jak: materiały w stanie ciekłym, kompozyty, materiały półprzezroczyste, proszki, cienkie warstwy i materiały wielowarstwowe. Pomiar przewodności temperaturowej jest możliwy z dokładnością 3%, a wyznaczenie przewodności cieplnej z udokumentowaną dokładnością 5% w całym zakresie pomiarowym. Zasadę pomiaru i budowę urządzenia szczegółowo opisano w pracy A. Gazda i M. Homa [45] oraz G. Moskal i A. Rozmysłowska [43, 44, 46].

Wyznaczenie współczynników przewodności temperaturowej próbek wykonano w zakresie od 20°C do 1500°C w atmosferze argonu (50 ml/min). Bezpośrednio przed włożeniem do komory pieca, próbki odtłuszczone oraz napyłono grafitem w celu wyeliminowania zjawiska rozpraszania ciepła przez radiację. Obliczenia współczynnika przewodności temperaturowej wykonano według modelu matematycznego Cape-Lehmana.

Wyniki badań oraz ich dyskusja

Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono następujące wartości:

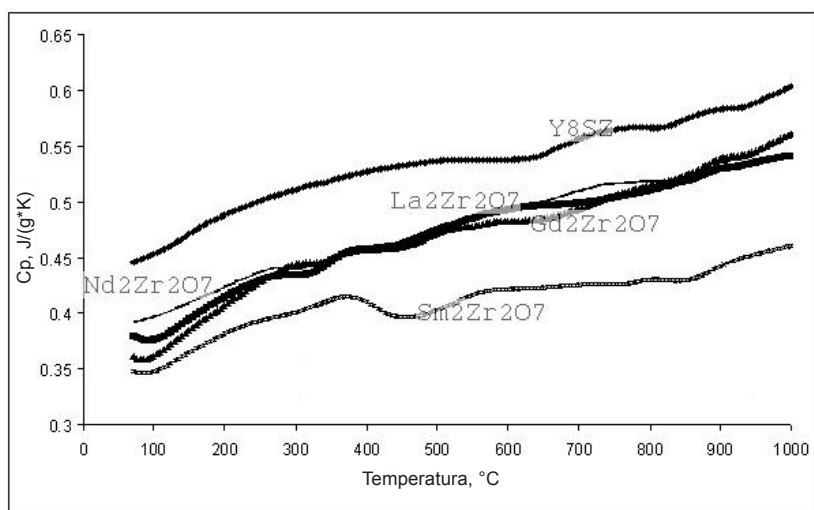
- 1) ciepło właściwe materiałów w funkcji temperatury (rys. 2),
- 2) przewodność temperaturowa (rys. 3).

Badania kalorymetryczne wykazały, że w całym zakresie analizy, proszek na bazie tlenku cyrkonu typu Y8SZ wykazywał najwyższą wartość ciepła właściwego w zakresie $25\text{--}1000^\circ\text{C}$. Wartość tej wielkości wykazywała tendencję rosnącą w całym zakresie temperatury od około $0,445\text{ J/gK}$ do niemal $0,605\text{ J/gK}$. Spośród proszków cyrkonianowych najniższą wartość tego parametru obserwowano w przypadku proszku na bazie samaru (odpowiednio $0,345$ i $0,462\text{ J/gK}$). W pozostałych przypadkach ciepło właściwe proszków było zbliżone, zwłaszcza w zakresie temperatury rzędu $200\text{--}500^\circ\text{C}$ i wynosiło dla temperatury 25°C i 1000°C dla proszku neodymowego odpowiednio około $0,492$ i $0,565\text{ J/gK}$, dla proszku lantanowego odpowiednio około $0,382$ i $0,545\text{ J/gK}$ natomiast dla gadolinowego około $0,362$ i $0,565\text{ J/gK}$.

Ciepło właściwe podobnie zresztą jak entropia jest wielkością, którą opisują dwie składowe. Pierwsza z nich to składowa sieciowa związana z drganiami jonów w węzłach sieci, natomiast druga to składowa związana z efektem Schottkiego (szczególnie istotna w bardzo niskiej temperaturze). Ponadto generalnie przyjmuje się, że składowa sieciowa ciepła właściwego w przypadku izostrukuralnych związków lantanidów jest do siebie bardzo zbliżona i spada wraz z ze zwiększeniem liczby atomowej pierwiastka, tj. od La do Gd [47].

Uzyskane wyniki wskazują zgodność tych obserwacji dla proszków lantanowego i gadolinowego. Natomiast proszek neodymowy wykazuje większą wartość ciepła właściwego, a samarowy mniejszą od przewidywanych w całym analizowanym zakresie temperatury w porównaniu do proszku lantanowego. W przypadku proszku neodymowego obserwowana różnica odpowiada wartości składowej związanej z efektem Schottkiego (tzw. anomalia Schottkiego), a co jest bezpośrednio związane z efektem Starka, tj. rozszczepieniem podpoziomów energetycznych. Cyrkoniany lantanu i gadolinu charakteryzują się brakiem lub połowicznym wypełnieniem podpoziomu 4f, w związku z czym

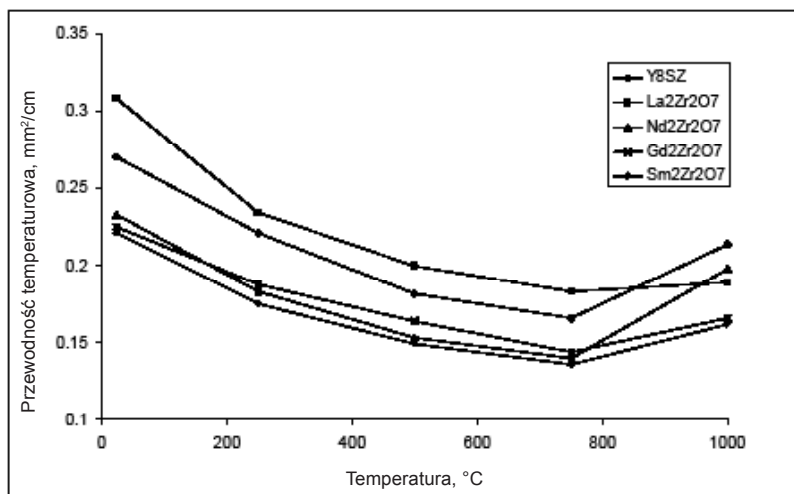
ich ciepło właściwe składa się tylko ze składowej sieciowej [32]. Zdecydowanie niższa wartość pojemności cieplnej dla proszku samarowego może być efektem wprowadzenia licznych defektów sieciowych w trakcie procesu spiekania i/lub częściowego utlenienia jonów samaru [26]. Przebieg uzyskanej krzywej, zwłaszcza w wysokiej temperaturze, jest niższy niż wyniki obecne w literaturze [34, 35]. Przebieg uzyskanych krzywych wskazuje również na brak przemian fazowych w trakcie nagrzewania do temperatury 1000°C.



Rys. 2. Wykres zależności ciepła właściwego od temperatury dla badanych proszków cyrkonianowych na bazie pierwiastków ziem rzadkich typu $RE_2Zr_2O_7$ (RE - Gd, La, Sm, Nd)

Fig. 2. Plotted relationship between specific heat and temperature for the investigated zirconate powders based on rare earth metals of the $RE_2Zr_2O_7$ (RE- Gd, La, Sm, Nd) type

Drugim analizowanym zagadnieniem była przewodność temperaturowa proszków cyrkonianowych, które należą do materiałów o najniższym współczynniku przewodności temperaturowej spośród wszystkich materiałów ceramicznych [48]. Uzyskane wyniki wskazują na to, że w temperaturze 1000°C najniższą przewodność posiadają proszki cyrkonianów gadolinu oraz samaru (rys. 3). Proszki neodymu oraz lantanu mają wyższą przewodność niż standardowe proszki typu Y8SZ, co jest dość zaskakujące. Pamiętajmy jednak, że analizie poddano próbki prasowane i po jednym cyklu wygrzewania do temperatury 1500°C, co może wpłynąć na różne wartości porowatości, a w konsekwencji na przewodność temperaturową. We wszystkich przypadkach widoczna jest tendencja do spadku przewodności wraz ze wzrostem temperatury do około 750°C. Charakter krzywych wskazuje na zależność typu $af(T^{-1})$, co sugeruje że mechanizm transportu ciepła związany jest z dominującym efektem rozpraszania fononów (typowe zjawisko dla materiałów polikrystalicznych) [49, 50].



Rys. 3. Wykres zależności zmian przewodności temperaturowej od temperatury dla badanych proszków cyrkonianowych na bazie pierwiastków ziem rzadkich typu $RE_2Zr_2O_7$ (RE - Gd, La, Sm, Nd)

Fig. 3. Plotted relationship between changes in heat conductivity and temperature for the investigated zirconate powders based on rare earth metals of the $RE_2Zr_2O_7$ (RE- Gd, La, Sm, Nd) type.

Przewodność cieplną opartą na mechanizmie fononowym opisuje następujące równanie [37]:

$$\lambda = \frac{1}{3} C_v \bar{v} \bar{l} \quad (1)$$

gdzie: C_v – ciepło właściwe fononów, v – średnia prędkość fononów i l – średnia droga swobodna fononów.

Wartości ciepła właściwego poniżej temperatury Debaya i średniej prędkości fononów można przyjąć jako stałe, w związku z czym przewodnictwo cieplne (składowa sieciowa) zależec będzie tylko od wartości średniej drogi swobodnej fononów, która dla większości ceramicznych materiałów polikrystalicznych maleje wraz ze wzrostem temperatury [37]. Średnia droga swobodna fononów w sieci krystalicznej cyrkonianów ziem rzadkich [51] jest znacznie mniejsza od parametru sieci (około 1 nm), w związku z czym obserwuje się bardzo silny efekt sieciowego rozpraszania fononów. Przy czym wpływ średniej drogi swobodnej fononów można rozpatrywać z punktu widzenia dwóch składowych – pierwsza z nich to składowa odpowiadająca rozpraszaniu na defektach punktowych (malejąca wraz ze wzrostem temperatury), a druga składowa związana jest z procesami rozpraszania anharmonicznego, których intensywność rośnie wraz ze wzrostem temperatury (*Umklapp process*).

Składowa trzecia związana z rozpraszaniem po granicach ziaren jest w tym przypadku pomijalnie mała [51]. W konsekwencji następuje widoczny na rysunku 3 spadek przewodności temperaturowej. W temperaturze powyżej 750°C obserwuje się silny wzrost

przewodności temperaturowej, co jest efektem intensyfikacji procesów radiacyjnych zwanych inaczej fononowym przewodnictwem cieplnym (w przeciwieństwie do przewodnictwa sieciowego). Silny wpływ na uzyskany wynik ma również wewnętrzna porowatość prasowanych próbek, która zaniża uzyskane wartości. Dotyczy to zwłaszcza pomiarów w temperaturze, w której dominują procesy radiacyjne (w zakresie przewodnictwa sieciowego wpływ mikroporowatości jest stosunkowo mały). Uwzględniając obecność mikroporów rzeczywistą przewodność temperaturową można wyznaczyć z zależności [52]:

$$\frac{a'}{a} = 1 - \frac{4}{3}\phi \quad (2)$$

gdzie: a - przewodność temperaturowa próbki litej, a' - przewodność temperaturowa próbki prasowanej i spiekanej, ϕ - porowatość.

Uzyskane wyniki dla temperatury 1000°C przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 2. Porowatość proszków na bazie tlenku cyrkonu i cyrkonianów oraz wartości przewodności temperaturowej wypraski i materiału litego

Table 2. Porosity of zirconia- and zirconate-based powders and heat conductivity values of compact and solid specimen

	ZrO ₂ 8Y ₂ O ₃	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	La ₂ Zr ₂ O ₇	Nd ₂ Zr ₂ O ₇	Sm ₂ Zr ₂ O ₇
Porowatość	0,042	0,043	0,045	0,041	0,044
Przewodność temperaturowa wypraski, mm ² /s	0,214	0,198	0,166	0,162	0,189
Przewodność temperaturowa materiału litego, mm ² /s	0,227	0,210	0,177	0,171	0,201

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wysunąć następujące wnioski

1. Przeprowadzone badania wykazały, że proszki na bazie cyrkonianów ziem rzadkich o strukturze pirochlorów charakteryzują się pożądanymi właściwościami cieplnymi z punktu widzenia ich zastosowania jako materiałów do natryskiwania cieplnego powłokowych warstw barierowych.
2. Ciepło właściwe proszków na bazie cyrkonianów jest niższe w całym zakresie temperatury, w której prowadzona była analiza, od ciepła właściwego przemysłowego proszku typu Y8SZ. Przy czym najniższą wartość wykazywał proszek typu Sm₂Zr₂O₇. We wszystkich przypadkach wartość tego parametru rosła wraz ze wzrostem temperatury.
3. Wyniki uzyskane dla proszków typu Sm₂Zr₂O₇ i Nd₂Zr₂O₇ wykazują różnice od teoretycznej zależności, która mówi, że w grupie lantanowców wartość ciepła właściwego rośnie od lantanu w kierunku gadolinu. Wartość ta dla proszku Nd₂Zr₂O₇ jest wyższa od teoretycznej, a dla proszku Sm₂Zr₂O₇ niższa. Jest to efektem tzw. anomalii Schottky'ego i/lub silnego zdefektowania struktury tych proszków. W przypadku proszków typu La₂Zr₂O₇ i Gd₂Zr₂O₇, ze względu na poziom obsadzenia orbitali typu

odpowiednio $4f^0$ i $4f^7$ składowa ta jest równa zero, a pojemność cieplna zależy tylko od składowej sieciowej.

4. Badania przewodności temperaturowej proszków wykazały, że wszystkie krzywe mają typowy charakter przebiegu. W wyniku procesów rozpraszania fononów dyfuzyjność maleje do temperatury około 750°C , po czym rośnie, co jest efektem zwiększenia intensywności procesów radiacyjnych.
5. Najniższą przewodność temperaturową w temperaturze 1000°C uzyskano dla proszków typu $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ i $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Natomiast najwyższą dla proszku standardowego. Zaobserwowano, że w zakresie temperatury poniżej 1000°C wielkość ta dla Y8SZ jest niższa niż dla proszku $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, co jest zjawiskiem zaskakującym.
6. Analizie poddano próbki, na których wykonano już badania przewodności temperaturowej w temperaturze do 1500°C . W związku z czym uzyskane wyniki są nieco wyższe niż te przedstawione w pozycji [43, 44], co jest efektem procesów spiekania i zmniejszenia porowatości wewnętrznej proszków. Wyniki te są zgodne z powszechnie stosowanym wzorem służącym do korekcji przewodności temperaturowej i użyciem rzeczywistej wartości dla materiału litego ponieważ zmniejszenie porowatości powoduje wzrost wartości tej właściwości termofizycznej

Literatura

1. Sieniawski J.: Kryteria i sposoby oceny materiałów na elementy lotniczych silników turbiny, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 1995
2. Yu Z., Dharmasena K.P., Hass D.D., Wadley H.N.G.: Vapor deposition of platinum alloyed nickel aluminate coatings, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 2326-2334
3. Vassen R., Tietz F., Kerckhoff G., Stoeber D.: New materials for advanced thermal barrier coatings, Lecomte-Beckers J., Schuber F., Ennis P.J., (Ed.) *Proceedings of the 6th Liège Conference on Materials for Advanced Power Engineering* (Universite de Liège, Belgium, November 1998), (1998), 1627-1635 Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Deutschland
4. Lackey W.J., Stinton D.P., Cerny G.A., Schaffhauser A.C., Fehrenbacher L.L.: Ceramic coatings for advanced heat engines - a review and projection, *Advanced Ceramic Materials*, 2 (1987) 24-30
5. Vassen, R. and Stoeber, D.: Conventional and new materials for thermal barrier coatings in *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology*, ed. M.I. Baraton and I. Uvarova. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 199-216
6. Maloney M. J.: U.S. Patent No. 6,117,560, 2000
7. Maloney M. J.: U.S. Patent No. 6,284,323, 2001
8. Schulz U. et al.: Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings, *Aerospace Science and Technology*, 7 (2003) 73-80
9. Maloney M. J.: U.S. Patent No. 6,117,560, 2000
10. Maloney M. J.: U.S. Patent No. 6,284,323, 2001
11. Subramanian R.: U.S. Patent No. 6,258,467, 2001
12. Subramanian M. A., Sleight A. W.: In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. Gschneider K. A. and Eyring L.: Elsevier Science Publishers, Oxford, UK (1993) 225
13. Vassen R., Cao X., Tietz F., Kerckhoff G., Stoeber D.: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -a new candidate for thermal barrier coatings, Lugscheider E., Kammer P.A., (Ed.) *Proceedings of the United Thermal Spray Conference'99* (Düsseldorf Germany, March 1999), (1999), 830-834 ASM International, Verlag für Schweißen und Verwandte Verfahren, Düsseldorf
14. Vassen R., Cao X., Tietz F., Basu D., Stoeber D.: Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *Journal of American Ceramic Society*, 83 (2000) 2023-2028
15. Wilden J., Wank M., Steffens H.D., Brune M.: New thermal barrier coating system for high tem-

- perature applications, Coddet Christian, (Ed.) Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference: Thermal Spray Meeting the Challenges of the 21st Century (Nice, France, May 1998), (1998), 1669-1673 ASM International, Materials Park, OH, USA
16. Cao X., Vassen R., Tietz F., Jungen W., Stoeber D.: Thermal stability of lanthanum zirconate plasma-sprayed coating, *Journal of American Ceramic Society*, 84 (2001) 2086-2090
 17. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V.: Oxide pyrochlores—a review, *Progress in Solid State Chemistry*, 15 (1983) 55-143
 18. Ding C., Xi Y., Zhang Y., Qu J., Qiao H.: Thermophysical properties of plasma sprayed rare earth oxide coatings, Sandmeier S., Eschnauer H., Huber P., Nicoll A.R., (Ed.) The 2nd Plasma-technik-symposium (Lucerne Switzerland, June 1991), (1991), 27-32 Plasma-Technik AG, Wohlen, Switzerland
 19. Lehmann H. et al.: Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system, *Journal of American Ceramic Society*, 86 (2003) 1338–1344
 20. Wu J., et al.: Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications, *Journal of American Ceramic Society*, 85 (2002) 3031–3035
 21. Xu Q., et al.: Rare-earth zirconate ceramics with fluorite structure for thermal barrier coatings, *Journal of American Ceramic Society*, 89 (2006) 340–342
 22. Zhu D., Miller R.A.: Development of advanced low conductivity thermal barrier coatings, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1 (2004) 86-94
 23. Balsone S.J., et al.: Materials Beyond Superalloys: Exploiting high-temperature composites, Technical Information Series, GE Research & Development Center, July 2001
 24. Bewley B.P., et al.: A review of very high-temperature nb-silicide based composites, Technical Information Series, GE Research & Development Center, September 2002I, 2002GRC172
 25. Korneev V.R., Glushkova V.B., Keler E.K.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 7 (1971) 886-887
 26. Bolech M., Ph.D. Thesis, University of Amsterdam, Amsterdam, Netherlands, 1998
 27. Bolech M., Cordfunke E.H.P., Janssen F.J.J.G., Navrotsky A.: Standard enthalpy of formation of lanthanum zirconate, *Journal of American Ceramic Society*, 78 (1995) 2257–2258
 28. Bolech M., Cordfunke E.H.P., Van Genderen A.C.G., Van Der Laan R.R., Janssen F.J.J.G., Van Miltenburg J.C.: The heat capacity and derived thermodynamic functions of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ from 4 to 1000 K, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58 (1997) 433–439
 29. Lutique S., Konings R.J.M., Rondinella V.V., Somers J., Wiss T.: The thermal conductivity of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore and the thermal behaviour of pyrochlore-based inert matrix fuel, *Journal of Alloys and Compounds*, 352 (2003) 1–5
 30. Lutique S., Javorsky P., Konings R.J.M., Krupa J.-C., van Genderen A.C.G., van Miltenburg J.C., Wastin F.: The low-temperature heat capacity of some lanthanide zirconates, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 36 (2004) 609–618
 31. E.H.P. Cordfunke and R.J.M. Konings, Editors, Thermochemical data for reactor materials and fission products, North Holland, Amsterdam (1990)
 32. Lutique S., Javorsky P., Konings R.J.M., van Genderen A.C.G., van Miltenburg J.C., Wastin F.: Low temperature heat capacity of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 35 (2003) 955-965
 33. Sedmidubsky T., Benes O., Konings R.J.M.: High temperature heat capacity of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlores, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 37 (2005) 1098–1103
 34. Hong-Song Z., Zhen-Jun L., Qiang X., Fu-Chi W., Ling L.: Preparation and thermophysical properties of $\text{Sm}_2(\text{Ce}_{0.3}\text{Zr}_{0.7})_2\text{O}_7$ ceramic, *Advanced Engineering Materials*, 10 (2008) 139-142
 35. Hong-Song Z., Qiang X., Fu-Chi W., Ling L., Wei Y., Chen X.: Preparation and thermophysical properties of $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_2\text{O}_7$ ceramics for thermal barrier coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, 475 (2009) 624-628
 36. Lehmann H., Pitzer D., Pracht G., Vassen R., Stover D.: Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system, *Journal of American Ceramic Society*, 86 (2003) 1338-1344

37. Hongming Z., Danqing Y., Zhiming Y., Lairong X.: Preparation and thermophysical properties of CeO₂ doped La₂Zr₂O₇ ceramics for thermal barrier coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, 438 (2007) 217-221
38. Zhan-Guo L., Jia-Hu O., Yu Z.: Structural evolution and thermophysical properties of (Sm_xGd_{1-x})₂Zr₂O₇ (0≤x≤1.0) ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 472 (2009) 319-324
39. Pan W., Wan C.L., Xu Q., Wang J.D., Qu Z.X.: Thermal diffusivity of samarium-gadolinium zirconate solid solutions, *Termochimica Acta*, 455 (2007) 16-20
40. Zhan-Guo L., Jia-Hu O., Yu Z.: Heat capacities and derive3d thermodynamic functions of neodymium-gadolinium zirconates from 298.15 to 1050K, *Journal of Alloys and Compounds*, 475 (2009) 21-24
41. Zhan-Guo L., Jia-Hu O., Bai-He W., Yu Z., Jing L.: Preparation and thermophysical properties of Nd_xZr_{1-x}O_{2-x/2}, *Journal of Alloys and Compounds*, 466 (2008) 39-44
42. Moskal G.: Microstructural characterization of conventional and nano-sized YSZ powders, for TBC Systems obtained by APS, EMAS 2009, 11th European Workshop on Modern Development and Applications in Microbeam Analysis, 10-14 may 2009, Gdańsk, Poland, Book of Tutorials and Abstracts, 273
43. Moskal G.: Microstructural characterization of a new type of RE₂Zr₂O₇ Powders for TBC systems obtained by APS, EMAS 2009, 11th European Workshop on Modern Development and Applications in Microbeam Analysis, 10-14 may 2009, Gdańsk, Poland, Book of Tutorials and Abstracts, 274
44. Moskal G., Witala B., Rozmysłowska A.: Thermal diffusivity of RE₂Zr₂O₇- type ceramic powders intended for TBC`s deposited by APS, *Archives of Materials Science and Engineering*, 36 (2009) 76-81
45. Rozmysłowska A., Witala B., Moskal G.: Thermal diffusivity measurement of zirconia and zirconate powders. Characterization of laser-flash method and LFA427 apparatus, *Proceedings of 16th International Students Day of Metallurgy, ISDM 2009, VSB-Technical University of Ostrava, April 23-25, 2009, Book of Abstracts*, 13
46. Gazda A., Homa M.: Określenie przewodnictwa cieplnego wybranych gatunków zeliwa sferoidalnego za pomocą pomiaru przewodnictwa temperaturowego metodą laser-flash. *Prace Instytutu Odlewnictwa*, 2009, t. XLIX, nr 2, s. 5-18
47. Moskal G., Rozmysłowska A.: Wyznaczanie dyfuzyjności cieplnej metodą laser-flash oraz charakterystyka urządzenia LFA 427 firmy NETZCH, XXXVI Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków - Krynica, 23-26 IX 2008, 166-171
48. Konings R.J.M.: Estimation of the standard entropies of some Am(III) and Cm (III) compounds, *Journal of Nuclear Materials*, 295 (2001) 57-63
49. Wu J., Padture N.P., Klemens P.G., Gell M., Garcia E., Miranzo P., Osendi M.I.: Thermal conductivity of ceramics in the ZrO₂-GdO_{1.5} system, *Journal of Materials Research*, 17 (2002) 3193-3200
50. Youngblood G. E., Rice R. W., Ingel R. P.: Thermal diffusivity of partially and fully stabilized (yttria) zirconia single crystals, *Journal of American Ceramic Society*, 71 (1988) 255-260
51. Kingery W.D., Thermal Conductivity: XII, Temperature dependence of conductivity for single-phase ceramics, *Journal of American Ceramic Society*, 38 (1955) 251-255
52. Wan C. L., Pan W., Xu Q., Qin Y. X., Wang J. D., Qu Z. X., Fang M. H.: Effect of point defects on the thermal transport properties of (La_xGd_{1-x})₂Zr₂O₇: Experiment and theoretical model, *Physical Review B* 74 (2006) 144109
53. K. W. Schlichting, Padture N. P., Klemens P. G.: Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia, *Journal of Materials Science*, 36 (2003) 3003-3010

Recenzent: prof. dr hab. inż Zbigniew Górny