

СРАВНЕНИЕ СТРУКТУРЫ 5 И 6-КОМПОНЕНТНЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ Hf-Zr-Ce-Y-O

Булах В.А.¹, Зенкин С.П.²

¹НИ ТПУ, ИШНПТ, 4Г02,

E-mail: vladabulakh@tpu.ru

²НИ ТПУ, ИШФВП, ведущий научный сотрудник,

E-mail: zen@tpu.ru

Высокоэнтروпийные керамические материалы имеют большие перспективы в области высокотемпературных защитных покрытий. Такие покрытия широко используются в авиастроительной промышленности, где требуется высокая термическая устойчивость [1]. Благодаря дополнительной энтропийной стабилизации кристаллической структуры высокоэнтропийная керамика обладает повышенными термическими и механическими свойствами. Термодинамическая стабильность такого твердого раствора определяется минимизацией свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

где ΔG_{mix} – свободная энергия смешения Гиббса, ΔH_{mix} – энтальпия смешения, ΔS_{mix} – энтропия смешения, T – абсолютная температура.

Энтропия в данных керамических системах описывается уравнением Больцмана:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_i c_i \ln(c_i) \quad (2)$$

где R – газовая постоянная, c_i – молярное содержание компонента.

Полученная свободная энергия Гиббса по уравнению (1) минимизируется на величину энтропии смешения со значениями $\Delta S_{mix} = 1,61 R$ для пятикомпонентных и $\Delta S_{mix} = 1,79 R$ для шестикомпонентных материалов по сравнению с традиционными материалами, что дает дополнительную термодинамическую стабилизацию системы. При этом, введение новых компонентов (в особенности, значительно отличающихся по структуре от исходного высокоэнтропийного оксида) может приводить к образованию конкурирующих фаз, сегрегации и расслоению на отдельные оксиды, которые часто имеют пониженную температуру плавления.

В представленной работе рассматривались возможности формирования 5 и 6-компонентных систем на базе задающего оксида HfZrCeYO путем добавления оксидов магния и алюминия.

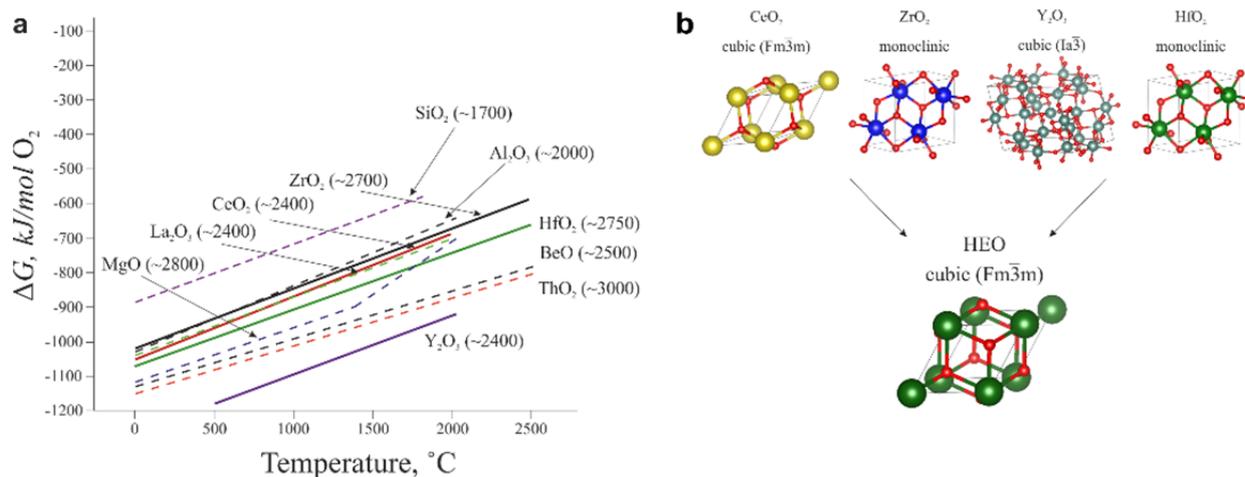


Рис. 1. Диаграммы Эллингема наиболее термически стабильных оксидов с соответствующими температурами плавления (а), здесь сплошными линиями показаны выбранные оксиды для задающего оксида; (б) структуры выбранных компонентов оксидов в нормальных условиях и результирующая кристаллическая структура высокоэнтропийного оксида HfZrCeYO_{2-δ}

Для создания прочной прозрачной тонкопленочной керамики при выборе состава высокоэнтروпийного оксида (ВЭО) использовалось сочетание таких свойств материала как высокая температура плавления оксида и наименьшая энтальпия его образования (или минимальная свободная энергия Гиббса на единицу массы). В результирующую группу выбранных оксидов были взяты HfO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , CeO_2 , исключая радиоактивные ThO_2 и PuO_2 и токсичный BeO (Рисунок 1а). Введение La_2O_3 в качестве пятого компонента может привести к образованию бинарных пироклоровых структур типа $\text{Zr}_2\text{La}_2\text{O}_7$ и $\text{Hf}_2\text{La}_2\text{O}_7$ с пониженными температурами плавления.

Для системы $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ характерно положительное значение энтальпии смешения ($\Delta H_{\text{mix}} = +51,0 \pm 8,0$ кДж/моль для эквимольного состава $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$), что приводит к возможности фазового расслоения и сегрегация на области, богатые цирконием и церием, в отличие от системы $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, которая характеризуется $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ (идеальный твердый раствор) для всех мольных соотношений. Полученный состав НЭО $\text{HfZrCeYO}_{2-\delta}$ характеризуется значением энтропии $\Delta S_{\text{mix}} = 1,38R$ и простой кубической структурой Fm-3m (Рисунок 1б).

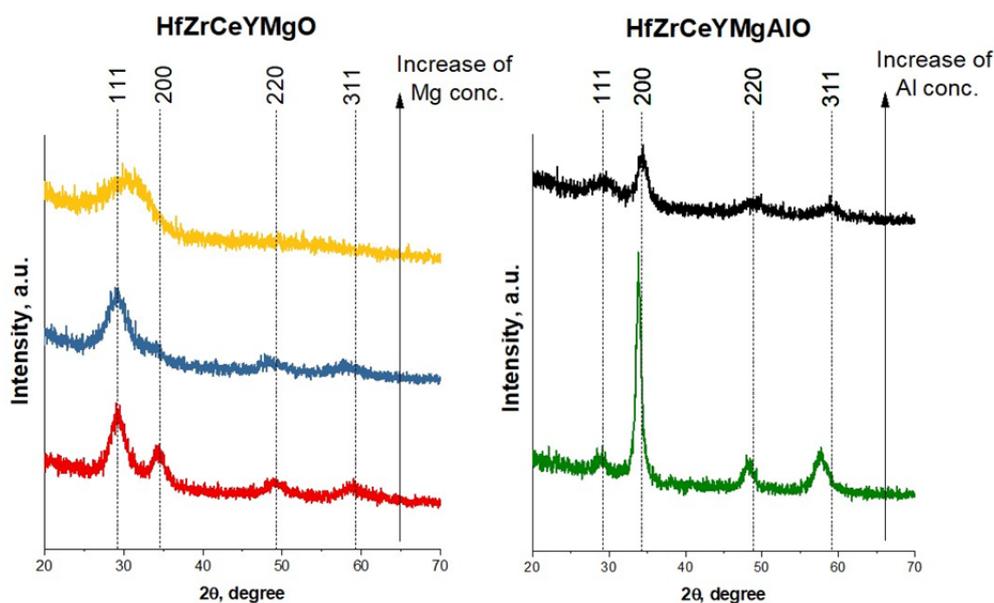


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ эквимольной керамики $\text{HfZrCeYO}_{2-\delta} + \text{MgO}$ (левый блок) и эквимольной керамики $\text{HfZrCeYMgO}_{2-\delta} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (правый блок)

Рентгенофазовый анализ полученных керамических покрытий представлен на рисунке 2. Видно, что добавление MgO в состав HfZrCeYO хоть и не способствует формированию двойных и тройных паразитных оксидов, ведет к постепенной аморфизации структуры. В противоположность, добавление в систему HfZrCeYMgO оксида алюминия ведет к существенному росту кристалличности покрытия. Помимо этого, в отличие от системы $\text{HfZrCeYMgO}_{2-\delta}$, где доминантная структура (111) сохраняется для всех концентраций MgO , в системе $\text{HfZrCeYMgAlO}_{2-\delta}$ наблюдается рост доминантной (200) структуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-79-10069.

Список литературы

1. Zenkin S., Gaydaychuk A., Mitulinsky A., Linnik S. Tailoring of optical, mechanical and surface properties of high-entropy Hf-Zr-Ce-Y-O ceramic thin films prepared by HiPIMS sputtering // Surface and Coatings Technology. – 2022. – № 433.
2. Zenkin S., Gaydaychuk A., Mitulinsky A., Bulakh. V, Linnik S Effect of the MgO Addition on the Structure and Physical Properties of the High Entropy HfZrCeYO Fluorite Ceramics // Coatings. – 2023. – № 13.