

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Современные и перспективные материалы
для термобарьерных покрытий

Р.А. Шишкин

Газотурбинные двигатели широко используются в электроэнергетике и авиастроении. Для снижения экстремальных нагрузок высоких температур на элементы камеры сгорания используют термобарьерные покрытия (ТБП), которые представляют собой напыление из тугоплавкой керамики на жаростойкие никелевые сплавы, позволяющие значительно снизить температуру подложки. Важнейшим вызовом перед научным сообществом остаётся дальнейшее повышение эксплуатационной температуры газотурбинных двигателей для увеличения их эффективности. Традиционно в промышленности применяется диоксид циркония, стабилизированный иттрием, ввиду совокупности своих физико-химических свойств, таких как невысокая теплопроводность, умеренный коэффициент термического расширения, высокая термическая стойкость и твёрдость. Однако наличие фазового перехода, происходящего в стабилизированном оксидом иттрия диоксиде циркония (YSZ) при эксплуатационных температурах, делает невозможным дальнейшее повышение рабочих температур газотурбинных двигателей. Для решения возникшей проблемы привлекаются два основных подхода: дальнейшая модификация диоксида циркония (его допирование) и поиск новых альтернативных материалов. На текущий момент рассмотрен большой перечень всевозможных материалов, включая разнообразные сложные оксиды, такие как перовскиты (SrCeO_3), пироксены ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), флюориты ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$) и пр. Ни один из рассмотренных материалов в исходном виде не позволил заменить YSZ в газотурбинных двигателях. Для оптимизации свойств новых тугоплавких оксидов применяется допирование, граничным случаем которого является создание высокоэнтропийных материалов. Смешение пяти и более катионов в эквивалентном соотношении позволяет достичь чрезвычайно низких значений теплопроводности и повышенной термической стабильности высокоэнтропийной керамики, поэтому такие материалы считаются наиболее перспективными для получения термобарьерных покрытий газотурбинных двигателей нового поколения. Настоящий обзор посвящён рассмотрению основных материалов и высокоэнтропийных оксидов на их основе в качестве альтернатив YSZ.

Ключевые слова: термобарьерные покрытия, диоксид циркония, теплопроводность, высокоэнтропийные оксиды

PACS number: 65.40. – b

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.07.039716>

Содержание

1. Введение (245).
 2. Традиционные и перспективные материалы (246).
 3. Методы нанесения термобарьерных покрытий (248).
 - 3.1. Сравнение методов напыления.
 4. Высокоэнтропийные оксиды (250).
 - 4.1. Предсказание стабильности высокоэнтропийных соединений.
 - 4.2. Свойства высокоэнтропийной керамики.
 - 4.3. Высокоэнтропийные оксиды.
 5. Заключение (257).
- Сокращения (258).
Список литературы (258).

Р.А. Шишкин

Институт химии твёрдого тела УрО РАН,
ул. Первомайская 91, 620077 Екатеринбург, Российская Федерация
E-mail: shishkin@ihim.uran.ru

Статья поступила 27 декабря 2023 г.,
после доработки 5 июля 2024 г.

1. Введение

Существенная зависимость от импорта высокотехнологичного оборудования и комплектующих традиционно является слабой стороной российской промышленности, ставшей особенно критичной в минувшее десятилетие. В частности, в производстве газовых турбин, согласно данным Минпромторга, доля импорта в 2014 г. составляла от 80 до 100 %, и к настоящему времени серьёзного прогресса в импортозамещении достичь не удалось [1, 2]. Поиск и создание новых материалов, которые могли бы найти применение в производстве компонентов газовых турбин, представляется важной научной и практической задачей. Её решение позволит сократить технологическое отставание от западных стран в данной области.

Известно, что эффективность функционирования газовых турбин в значительной степени определяется температурой их эксплуатации, с увеличением последней повышается их коэффициент полезного действия (КПД). Никелевые жаростойкие сплавы могут функционировать

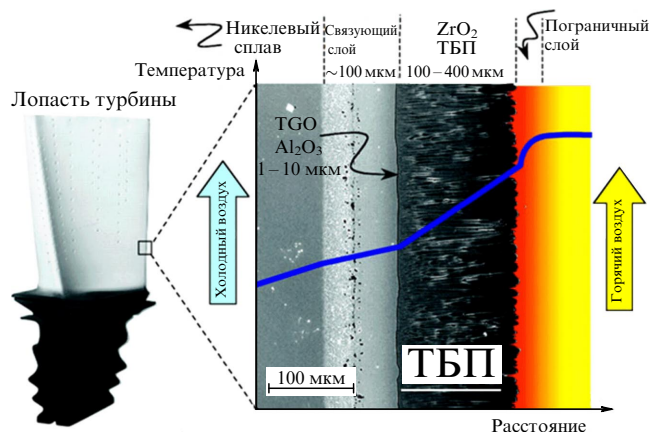


Рис. 1. Схематическое изображение термобарьерного покрытия [6].

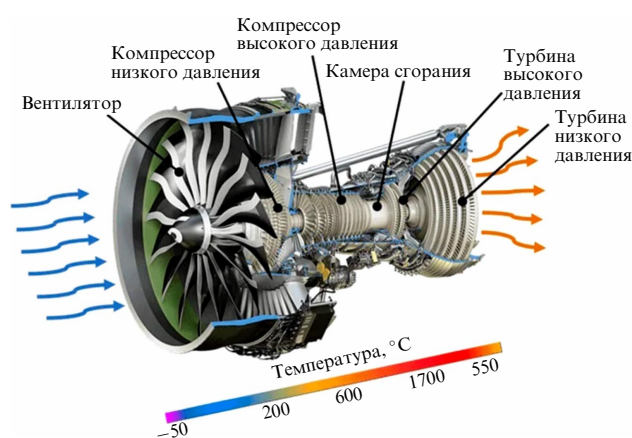


Рис. 2. Схема газотурбинного двигателя [7].

при температурах, не превышающих $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ [3, 4], поэтому для повышения рабочей температуры используются напыления из тугоплавкой керамики, обладающей низкой теплопроводностью. Вследствие того что рабочие температуры газотурбинных двигателей и газовых турбин нового поколения превышают 1500°C , для получения высоких значений эффективности были поставлены строгие требования к материалам всех частей газовых турбин (конструкционным, системам охлаждения и термобарьерным покрытиям (ТБП)), которые должны быть значительно улучшены [5].

Термобарьерные покрытия (ТБП, или термозащитные покрытия) (рис. 1) — это инновационные системы, состоящие из металлического связующего покрытия и тугоплавкого керамического теплоизолирующего покрытия. Связующий подслой защищает от окислительного и коррозионного воздействия, улучшает адгезию керамического напыления на подложку и компенсирует разность в коэффициентах термического расширения подложки и керамических материалов, в то время как тугоплавкие материалы обладают значительно более низкой теплопроводностью по сравнению с подложкой, что при наличии внешних систем охлаждения (например, обдув холодным воздухом по внешнему контуру горячей части двигателя) приводит к возникновению высокого температурного градиента (перепад в $50\text{--}300^\circ\text{C}$) в керамическом теплоизоляционном покрытии.

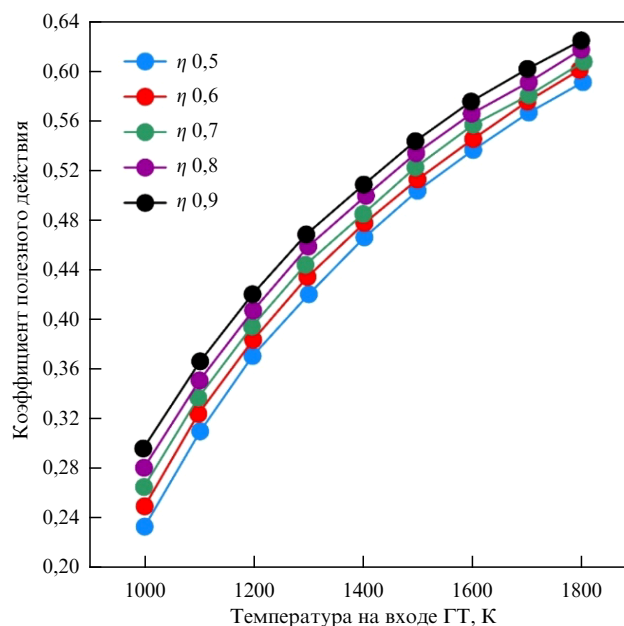


Рис. 3. Зависимость КПД газовой турбины (ГТ) от температуры газовой фазы на входе в газовую турбину при различном КПД промежуточного охладителя η [9].

ТБП применяются, как правило, в горячей секции газотурбинных двигателей для покрытия таких деталей, как стенки камеры сгорания, лопатки турбин, сопла и пр. (рис. 2).

Существует два подхода для увеличения экономической эффективности двигателей. Первый заключается в снижении эксплуатационной температуры конструктивных металлических частей, тем самым продлении их срока службы и, как следствие, увеличении среднего количества часов до отхода турбины на капитальный ремонт. Второй подход основан на повышении температуры сгорания топлива в горячей секции газовой турбины, что приведёт к росту КПД (рис. 3) [8].

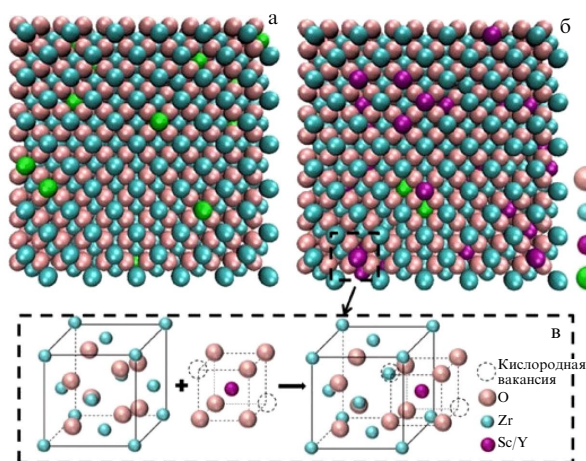
2. Традиционные и перспективные материалы

На основании вышеизложенного к ТБП были сформулированы жёсткие требования, приведённые в табл. 1 [10, 11].

Наиболее распространённым в промышленности материалом в качестве ТБП является диоксид циркония, частично стабилизированный 6–8 мол. % оксидом иттрия (YSZ), обладающий высокой твёрдостью (6,5 ГПа по Виккерсу) [12], допустимым коэффициентом термического расширения ($10\text{--}11,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и низкой теплопроводностью (около $2,0\text{--}2,7 \text{ Вт м}^{-1} \text{ K}^{-1}$) при повышенных температурах [10, 11, 13]. Однако при длительной эксплуатации газовых турбин с покрытием из YSZ в нём происходит фазовое превращение метастабильной тетрагональной (t') фазы в тетрагональную (t) и кубическую (c) фазы [10, 11]. При охлаждении тетрагональная (t) фаза переходит в моноклинную, что сопровождается увеличением объёма примерно на 4 %, вследствие чего возникают внутренние напряжения, приводящие к образованию трещин в покрытии. Другой негативный аспект YSZ покрытий — происходящее при температурах более 1200°C спекание частиц диок-

Таблица 1. Требуемые свойства материалов ТБП

Параметр	Значение
Температура плавления, °C	> 2000
Теплопроводность, Вт м ⁻¹ К ⁻¹ Плотная керамика Покрытие	< 2,5 0,9–1,2
Интервал температур фазовой стабильности, °C	25–1500
Коэффициент термического расширения (КТР), 10 ⁻⁶ К ⁻¹	10–15
Кислородная проводимость	Низкая
Коррозионная стойкость к кальций – магний – алю- мосиликатам (CMAS)	Высокая
Адгезия к материалу подложки	Высокая
Трещиностойкость (коэффициент K_{Ic}), МПа м ^{1/2}	> 1,0

Рис. 4. Распределение ионов в (а) YSZ и (б) YSZ, допированном скандием, (в) схема замены ионов Zr^{4+} на Sc^{3+} и Y^{3+} [16].

сида циркония, ведущее к снижению пористости, что повышает теплопроводность ТБП, а последнее приводит к росту температуры подложки. Применение твёрдых растворов на основе диоксида циркония [14] позволяет увеличить твёрдость материала до 12,0 ГПа и коэффициент термического расширения (КТР) до $12,2 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ при допировании диоксидом титана, тем не менее данный подход не помогает предотвратить фазовый переход.

Один из распространённых подходов к улучшению фазовой стабильности и снижению теплопроводности оксида циркония — применение содопирования несколькими катионами одновременно (рис. 4), такими как иттрий, иттербий, гадолиний, тантал, скандий, лантан и другие редкие и редкоземельные металлы [15–19]. В дополнение к фазовой стабилизации диоксида циркония было показано, что при введении оксидов лантана, церия и иттрия одновременно происходит повышение коррозионной стойкости ТБП в расплавах кальций-алюмосиликатов. Такой эффект объясняется тем, что при растворении катионов редкоземельных металлов в расплаве CMAS происходит образование фазы с кристаллической структурой апатита, которая препятствует дальнейшему проникновению силикатов [20].

По сути, метод введения большого количества допантов является способом энтропийной стабилизации диоксида циркония. Новое направление в материаловедении, основанное на создании новых материалов за счёт высокой конфигурационной энтропии, будет рассмотрено в дальнейшем. Однако при небольших содержаниях допантов рост конфигурационной энтропии будет незначителен и по сравнению с эквивалентным соотношением компонентов, что является основным трендом в создании новых высокоэнтропийных керамик (ВЭК).

Другой подход к созданию ТБП заключается в поиске новых, альтернативных материалов, чему посвящено большое количество работ в последние годы [11, 21–24].

Современные работы в качестве альтернативы рассматривают оксиды редких (HfO_2 –18 % Y_2O_3) [25] и редкоземельных металлов La – Ce – Ta – O [26], цирконаты, гафнаты и танталаты со структурой пироксена ($RE_2M_2O_7$, $RE = La$ – Gd , $M = Hf$, Zr , Fe – Ta) [11, 13, 27–33], цераты со структурой флюорита ($RE_2Ce_2O_7$) [33–35], моносиликаты RE_2SiO_5 ($RE = Gd$, Y , Er) [36], молибдаты $La_2Mo_2O_9$ [37, 38], перовскиты ($SrZrO_3$, $BaZrO_3$, $SrCeO_3$) [10, 39–41] и другие сложные оксиды $Ca_3Ln_3Ce_7Ta_2O_{26,5}$ (где $Ln = Gd$, Yb) [42].

Несмотря на высокое значение твёрдости (12,21 ГПа) и низкую теплопроводность ($0,9 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ для нанесённого покрытия с пористостью 12,9 %), диоксид гафния, стабилизированный оксидом иттрия, обладает слишком низким значением КТР ($9,24 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) [25]. Высокопористые покрытия (13,18–20,58 %) из сложного оксида La – Ce – Ta обладают низкой теплопроводностью ($0,35$ – $0,5 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ в температурном интервале до 1200°C) и достаточной твёрдостью (2,5–4,25 ГПа), однако КТР не превышает $10 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ в температурном интервале до 1600°C [26]. Соединения со структурой пироксена обладают невысокой теплопроводностью $2,15 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при 1000°C , достаточной температурой плавления (1977 – 2027°C), достаточной твёрдостью 9,9 ГПа, но невысоким значением КТР ($7,6$ – $10 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ в диапазоне от 100 до 1100°C). Наилучшим сочетанием свойств среди соединений со структурой пироксена обладает $Gd_2Hf_2O_7$ [13], КТР $12 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, а теплопроводность $1,5$ – $1,8 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Однако ввиду дорогостоящих реагентов экономическая целесообразность применения таких покрытий крайне низка. Совокупность чрезвычайно низкой теплопроводности ($0,8$ – $1,0 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$) и высоких значений КТР ($15,36 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ при 500 – 600°C) делают $La_2Mo_2O_9$ чрезвычайно интересным материалом для ТБП, но наличие фазового перехода α - $La_2Mo_2O_9$ в β - $La_2Mo_2O_9$ при 577°C , сопровождающегося стремительным увеличением КТР до $31,0 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ [37, 38] исключает возможность его практического применения.

Наибольший интерес ввиду своих привлекательных физико-химических свойств вызывают соединения со структурой перовскита (ABO_3). Цирконаты бария и стронция обладают высокой температурой плавления и невысокой теплопроводностью [43–45], однако $BaZrO_3$ обладает огромным недостатком — низким значением КТР ($6,2$ – $7,8 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) [45, 46], а $SrZrO_3$ обладает несколькими полиморфными модификациями и претерпевает ряд фазовых превращений в температурном диапазоне 750 – 1130°C [44, 47, 48]. В работе [10] была показана высокая перспективность церата стронция, обладающего более высоким КТР по сравнению с цирконатом

Таблица 2. Сравнение материалов для ТБП

	λ при 1000 °С, Вт м ⁻¹ К ⁻¹	КТР при 1000 °С, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	Фазовая стабильность	Твёрдость, ГПа
YSZ [10, 11]	1,6–2,5	10,4–11,0	—	13–15
YSH [51, 52]	2,0–3,0	9,2	—	8–9,3
La ₂ Zr ₂ O ₇ [11, 53]	2,0	8–10	+	8,3
RE ₂ Zr ₂ O ₇ [11, 28, 54, 55]	0,76–1,5	11,5	+	8,8–10,0
RE ₂ Ti ₂ O ₇ [56, 57]	1,75–2,25	10–11	+	15–16
RE ₂ Ce ₂ O ₇ [33, 58]	1,2–1,7	11,7–12,2	+	3,5
Gd ₂ Hf ₂ O ₇ [59, 60]	1,4–1,8	12,0	—	17,1
Ca ₃ RE ₃ Ce ₇ Ta ₂ O _{26,5}	1,8	11,4–11,7	+	Неизв.
BaZrO ₃ [46, 61]	3,5	7,1	+	7,2–11,1
SrCe _{1-x} Sn _x O ₃ [62]	1,2–1,6	11,6–12,4	+	4,5
La ₂ Mo ₂ O ₉ [37, 38, 63]	0,8–1,0	15,36	—	Неизв.
RE ₂ SiO ₅ [64, 65]	1,5	8,4	+	5,3
RE ₂ Si ₂ O ₇ [66, 67]	2,0	3,9	+	6,2
LaMgAl ₁₁ O ₁₉ [68]	2,4	8,5	+	14,4

стронция ($11,1 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) [10, 49], отсутствием фазовых превращений до 1500 °С включительно и теплопроводностью менее 3,0 Вт м⁻¹ К⁻¹ [10, 44, 45] при температурах до 1000 °С. В работе [50] было показано, что замещение 5 мол. % церия на олово или иттрий, с одной стороны, позволяет повысить значение КТР до $11,3 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ и твёрдость спечённой керамики (относительная плотность 85–87 %) с 1,5 до 4,5 ГПа, с другой — уменьшить теплопроводность плотной керамики до 1,8–2,0 Вт м⁻¹ К⁻¹ при 1000 °С.

Принципиальное сравнение альтернативных материалов для ТБП представлено в табл. 2. На основе представленных данных наиболее перспективными являются материалы с перовскитоподобной структурой.

3. Методы нанесения термобарьерных покрытий

Элементы горячей секции газотурбинных двигателей изготавливаются из жаростойких сплавов Haynes 230, Hasteloy X или российских аналогов ЖС-32 ВИ и ЖС-6У [21, 22]. Причём для увеличения адгезии напыляемых покрытий, как правило, производится пескоструйная обработка жаростойких сплавов, что позволяет повысить срок службы ТБП до 600–750 циклов. В качестве подслоя для ТБП обычно используются сплавы NiCrAlY или NiCoCrAlY, хотя стоит упомянуть, что особую популярность приобрело направление по использованию высокоэнтропийных сплавов в качестве подслоя для ТБП [69–71]. Толщина связующего слоя составляет от 75 до 150 мкм.

Существует два основных метода получения ТБП (рис. 5): атмосферным плазменным напылением (APS) и физическим осаждением из газовой фазы путём испарения электронным пучком (электронно-лучевое напыление — EB-PVD) [72]. В последние годы активно стал развиваться метод нанесения ТБП с помощью высокоскоростного газопламенного напыления (рис. 5в, HVOF) [73–75].

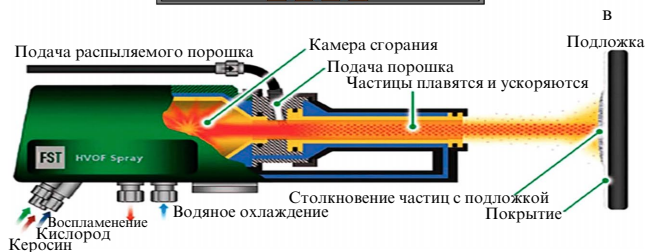
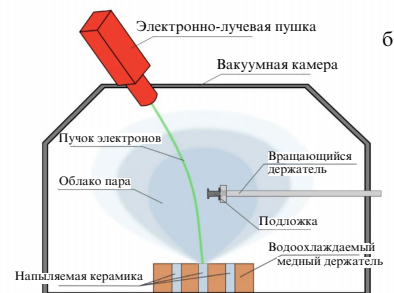
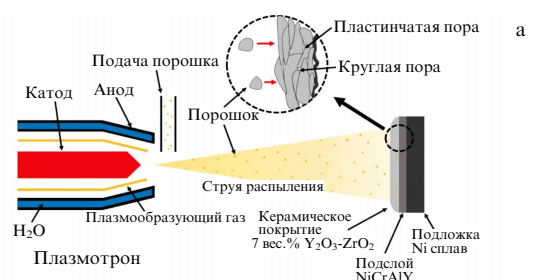


Рис. 5. Основные методы нанесения термобарьерных покрытий: (а) атмосферное плазменное напыление [76], (б) электронно-лучевое напыление; (в) высокоскоростное газопламенное напыление [74].

3.1. Сравнение методов напыления

3.1.1. Исходные материалы. Одной из основных проблем методов APS и HVOF является необходимость использования сферического (текучего) порошка с заданным узким распределением частиц по размерам (как правило, 40–

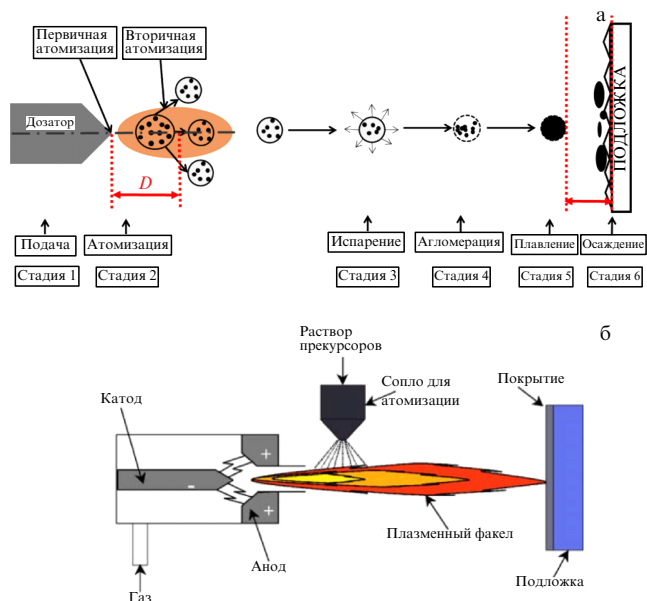


Рис. 6. Схематические изображения процессов (а) SPS [83, 84] и (б) SPPS [85].

60 мкм для APS), для чего могут применяться методы сфероидизации частиц, такие как распылительная сушка или оплавление частиц в плазме [77–80]. Одним из многообещающих подходов, позволяющих использовать мелкие частицы, менее 10 мкм, в том числе нанодисперсные порошки со сложной морфологией частиц, является распыление суспензий (в плазме — атмосферное плазменное напыление суспензий (suspension plasma spraying — SPS) (рис. 6) или в камере сгорания — высокоскоростное газоплазменное напыление суспензий (s-HVOF)) [75, 81, 82]. В качестве развития метода SPS было предложено использовать для распыления прекурсор, который в *in situ* процессе нанесения образует требуемый материал. Данный метод получил название распыление в плазме раствора прекурсора (атмосферное плазменное напыление суспензий — SPPS) (рис. 6б). Но ввиду того что при распылении SPPS часто остаётся непрореагировавший прекурсор, большее внимание из перспективных методов напыления ТБП привлекает именно SPS и s-HVOF.

В методе EB-PVD используются керамические заготовки, что значительно упрощает этап подготовки керамических материалов к напылению.

3.1.2. Микроструктура и шероховатость поверхности. В процессе плазменного напыления порошки исходного сырья расплавляются и быстро наносятся на подложку с

образованием сплюсненной частицы. Процесс происходит путём последовательного столкновения и переплетения данных частиц, что приводит к пластинчатой структуре (рис. 7а) [86]. Процесс электронно-лучевого осаждения приводит к формированию столбчатой микроструктуры, которая считается более устойчивой к деформации, эрозии и изменению температуры (рис. 7б). Стоит заметить, что при использовании суспензий порошков (SPS) микроструктура получаемых покрытий аналогична структуре ТБП EB-PVD, что позволяет непосредственно в процессе плазменного напыления задавать чередующиеся слои со своей уникальной морфологией за один технологический процесс [81].

Вследствие высокого давления, создаваемого смесью воспламеняемого газа и кислорода в камере сгорания, частицы порошка приобретают большую скорость, с которой они сталкиваются с поверхностью подложки. Покрытие, полученное методом HVOF, как и APS, представляет собой слоистую структуру, состоящую из сильно деформированных частиц. Однако в методе HVOF получаются более плотные покрытия с меньшим содержанием оплавленных частиц, по сравнению с APS (рис. 7в).

Другим немаловажным параметром является шероховатость поверхности нанесённых покрытий: принято считать, что чем ниже шероховатость, тем меньше гидродинамическое сопротивление лопастей газотурбинного двигателя [87]. Хотя результаты моделирования условий работы газотурбинных двигателей показывают, что общая эффективность их работы не зависит от шероховатости поверхности. Причём шероховатость поверхности по-разному влияет на работу турбин в зависимости от кривизны стенки: для плоских стенок наивысшая эффективность достигается при гладкой поверхности, в то время как шероховатая поверхность позволяет получить наилучшие результаты на выпуклых стенках при низких коэффициентах обдува либо на вогнутых при больших коэффициентах обдува [88].

Методом EB-PVD получается менее шероховатая поверхность (~ 1 мкм), чем при APS (~ 10 мкм) [81]. ТБП, полученные с помощью HVOF, также позволяют достичь невысокой шероховатости поверхности (5–10 мкм) [89]. Для снижения шероховатости поверхности покрытий может использоваться механическая полировка или оплавление вследствие высокотемпературной обработки плазменной горелкой или лазером [90]. ТБП с низкой шероховатостью поверхности сохраняют аэродинамически выгодную гладкую поверхность и, как правило, имеют более длительный срок службы [91].

Прочность адгезии между подложкой и ТБП для метода EB-PVD в 10 раз выше (~ 400 МПа), чем для ТБП, полученных плазменным напылением (20–55 МПа, на

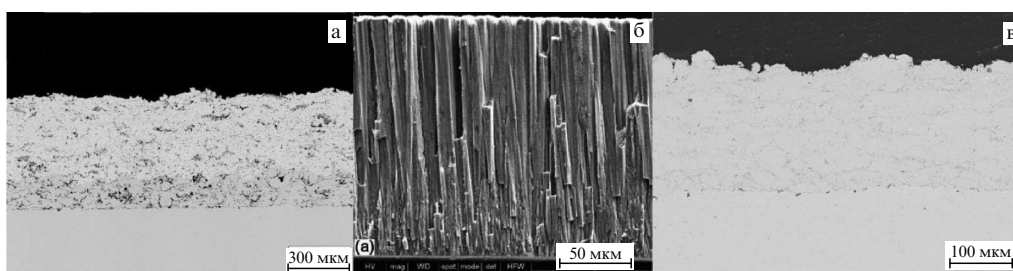


Рис. 7. Изображение микроструктуры покрытий, нанесённых методом (а) APS [94], (б) EB-PVD [95] и (в) HVOF [89].

примере YSZ), что является важным фактором в предотвращении преждевременного откола слоя YSZ [92]. Одним из основных преимуществ метода HVOF над APS является высокая прочность сцепления (70 МПа) в сочетании с минимальным термическим воздействием на подложку [93].

3.1.3. Пористость покрытий. Теплофизические свойства ТБП помимо непосредственно напыляемого материала в значительной степени зависят от пористости, которая в свою очередь неразрывно связана с ранее рассмотренной микроструктурой покрытия. Пористые ТБП могут резко снизить температуру металлических подложек, на 100–300 °С, в зависимости от толщины теплоизоляционного керамического покрытия (чем толще слой теплоизоляции, тем меньшее значение температуры может быть достигнуто непосредственно на лопатке газотурбинного двигателя) и микроструктуры (столбчатые кристаллы или изотропное пористое покрытие).

В работе [96] было продемонстрировано, что повышенная пористость из-за увеличения степени фрагментации частиц приводит к снижению теплопроводности, а это обеспечивает высокую устойчивость к деформации для ТБП. Однако, хотя высокая пористость обеспечивает лучшую термическую защиту, срок службы покрытий ограничивается окислением металлического связующего слоя (образованием термически выращенного оксида) из-за проникновения кислорода через каналы трещин и посредством прямого кислородного транспорта через покрытие, что вызывает их отслоение. Особенно актуальным процесс диффузии кислорода из газовой фазы к связующему слою является для столбчатых частиц, полученных методом EB-PVD, для решения проблемы диффузии кислорода, как и в случае со снижением шероховатости, поверхность ТБП может быть частично оплавлена.

Открытая пористость ТБП чрезвычайно вредна вследствие инфильтрации в поры коррозионно-активных веществ и CMAS в процессе эксплуатации газотурбинных двигателей [11, 20, 58], что приводит к сокращению их срока эксплуатации до отхода на капитальный ремонт.

С другой стороны, механические свойства материалов значительно зависят от их пористости [97], а значит, такие покрытия более устойчивы к абразивному воздействию сторонних частиц, которые могут попасть в двигатель. В то же время небольшие замкнутые поры с размерами от 0,02 до 1 мкм могут препятствовать распространению трещин.

Покрытия, полученные методом EB-PVD, обладают сопоставимой пористостью (до 18 %) [98], с покрытиями APS (2–20 % [93, 99]). В то же время пористость покрытий, нанесённых методом HVOF, на порядок меньше, чем для APS (до 0,2 %) [93], что, как упоминалось ранее, приводит к большей твёрдости и вместе с тем к большей теплопроводности покрытий.

При использовании суспензий пористость покрытий может немного увеличиваться, так, метод S-HVOF позволяет получать покрытия с меньшей пористостью (1–3 %), метод SPS — 4–15 % [82], а SPPS — 15–25 %. Несмотря на примерно одинаковую производительность и эффективность использования порошка (около 50 %), из-за большего количества дорогостоящих газов, расходуемых в процессе S-HVOF ($H_2 - O_2$), стоимость нанесения покрытий методом высокоскоростного газопламенного напыления примерно вдвое выше, чем для атмосферного плазменного напыления [82].

Таким образом, идеальные покрытия должны быть с небольшой пористостью (10–20 % [99]), в то же время без сквозных пор, с минимальным кислородным транспортом и устойчивыми к окислению, коррозии и тепловому удару.

Сравнение основных методов нанесения представлено в табл. 3, 4. Наиболее перспективным способом нанесения ТБП можно считать SPS, позволяющий значительно упростить технологию нанесения покрытий: могут использоваться субмикронные и наноразмерные порошки сложной морфологии при сохранении высокой скорости напыления. Более того, на том же самом оборудовании для SPS возможно производить плазменное оплавление поверхности напыляемых покрытий (по аналогии с лазерным оплавлением, приведённым в [90]), тем самым ликвидируя сквозную пористость, характерную для столбчатых кристаллов, и снижая шероховатость ТБП.

4. Высокоэнтропийные оксиды

В 2004 г. было предложено использовать твёрдые растворы с большим количеством компонентов в качестве нового класса материалов. Идея заключалась в том, чтобы максимизировать конфигурационную энтропию для стабилизации эквимоллярных смесей и получения более устойчивых соединений, которые стали известны как высокоэнтропийные материалы. Высокоэнтропийные керамические материалы (ВЭК) — это твёрдые

Таблица 3. Свойства ТБП, нанесённых разными способами [93, 100–106]

Свойство	EB-PVD	APS	HVOF
Теплопроводность, Вт м ⁻¹ К ⁻¹	1,5–1,9	0,8–1,1 (1,8*)	0,8–2,0
Пористость, %	< 18	2–20	0,2–20
Шероховатость поверхности, мкм	1	10	5–10
Адгезия к подложке, МПа	400	20–40	70
Микротвёрдость, МПа	5,5	5,2	5,5
Модуль упругости, ГПа	90–150	200	80–130
Толщина покрытия, мкм	< 350	< 400	< 1000
Скорость роста покрытия, кг ч ⁻¹	< 10–15	< 10	< 9
* Теплопроводность растёт из-за спекания покрытия YSZ.			

Таблица 4. Методы нанесения ТБП [81]

Метод	Форма напыляемого материала/ Получаемая микроструктура	Особенности	Оборудование	Вызовы
EB-PVD	Спечённые столбцы/Однородная столбчатая микроструктура	Низкая скорость напыления ($1-2 \text{ мкм мин}^{-1}$). Практически не вносятся примеси. Хорошая теплоотдача. Низкая шероховатость.	Чрезвычайно дорогостоящее	Разрушение нити накала приводит к неравномерному испарению. Не все материалы подходят для испарения с помощью EB-PVD.
APS	Текущие (сферические) порошки с размером частиц ($5-100 \text{ мкм}$)/ Пористая микроструктура с большим количеством дефектов, пригодная для высокотемпературных применений.	Могут быть использованы разнообразные подложки (металл, керамика, стекла, композиты).	Дешевле, чем в EB-PVD	Влияние большого количества параметров на процесс напыления. Проблемы с напылением на формы и поверхности со сложной геометрией. Частая смена электродов плазматрона для поддержания одинакового качества покрытий.
SPS	Суспензия субмикронных или наноразмерных частиц/ Столбчатая, аналогичная EB-PVD	Более высокие значения допустимой деформации, что позволяет выдерживать большее количество термических циклов.	Необходим специальный податчик для работы с жидкостью	Сложный технологический процесс ввиду использования жидкости (суспензии). Влияние большого количества параметров на процесс напыления, которые на текущий момент малоизучены. В 2–3 раза медленнее подача напыляемого материала и, соответственно, скорость напыления, чем при APS. Меньшее расстояние до цели приводит к увеличению плотности теплового потока (20 МВт м^{-2}).

раствор, обладающий единой кристаллической решёткой, в состав которого входит более 5 элементов. Повышенная стабильность ВЭК в первую очередь связана с изменением свободной энергии Гиббса при образовании твёрдого раствора (G_{mix}) [107]:

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

где H_{mix} , S_{mix} — энтальпия и энтропия смешения, T — абсолютная температура. При увеличении энтропии происходит снижение значений энергии Гиббса, т.е. стабилизации соединения.

Энтропия — это термодинамический параметр, который отражает степень беспорядка в материале. На энтропию влияют различные факторы, такие как магнитный момент, атомная вибрация и расположение атомов в кристаллической решётке. Именно изменение последнего оказалось наиболее эффективным способом стабилизации соединений. На энтропию влияют также температура, число элементов и атомная доля каждого элемента в составе. Связь между атомной долей элементов и энтропией смешения показана следующим уравнением [107, 108]:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i, \quad (2)$$

где R — газовая постоянная, x_i — атомная доля i -го элемента, N — общее число элементов.

Энтропия смешения достигает максимального значения при увеличении количества элементов и когда они находятся в эквимолярном соотношении, тогда энтропия смешения принимает вид

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \ln N. \quad (3)$$

Всего в литературе можно встретить несколько разных определений для высокоэнтропийных материалов [107]:

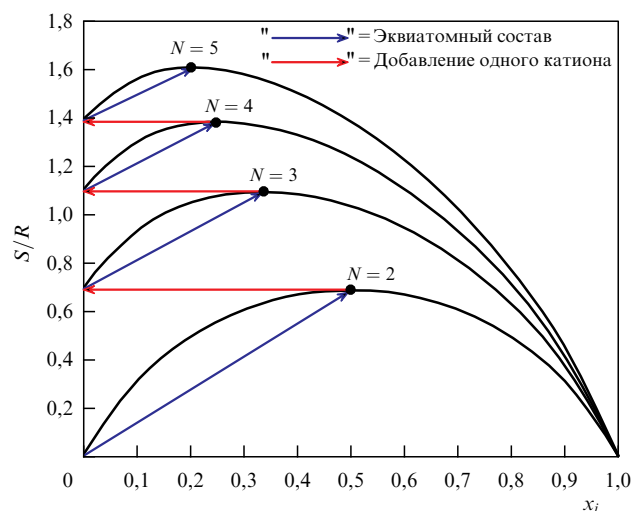


Рис. 8. Изменение конфигурационной энтропии в зависимости от состава твёрдого раствора с n -катионами [108].

- присутствие как минимум 5 элементов, концентрация каждого лежит в диапазоне 5–35 ат. %;
- энтропия смешения больше $1,5R$;
- энтропия смешения больше $1,61R$ (рис. 8).

Последнее предложение основано на том, что при значениях $\geq 1,61R$ вклад энтропийного фактора ($T\Delta S_{\text{mix}}$) может превысить вклад энтальпии (H_{mix}), что позволит получить отрицательную свободную энергию Гиббса получения однофазного соединения. Но стоит сделать несколько уточнений касательно терминологии ВЭК [107]:

- соединение должно быть однофазным (хотя иногда исследователи включают и двухфазные соединения в эту группу);

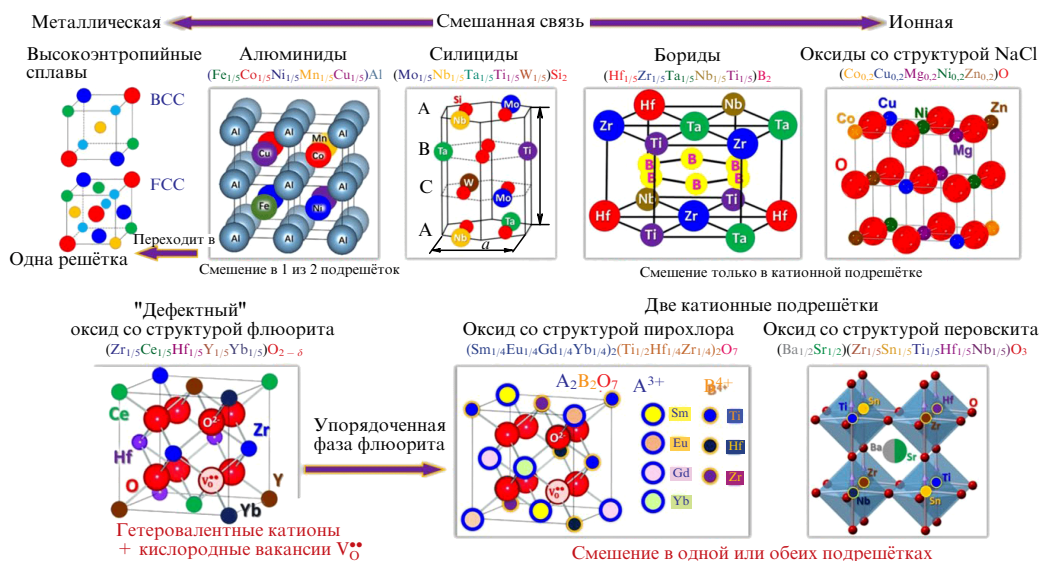


Рис. 9. Схематическое изображение известных структур высокоэнтропийных соединений [109].

• несмотря на термин "высокоэнтропийная", такая керамика зачастую обладает упорядоченной структурой, но тем не менее с большим значением энтропии, сравнительно с привычным для упорядоченной керамики;

• множество работ, посвящённых многокомпонентным системам, используют термин ВЭК ввиду большого количества разнообразных элементов;

• энтропийная стабилизация наблюдается не только в высокоэнтропийной керамике ($\Delta S_{\text{mix}} \geq 1,5R$), но и для среднеэнтропийной керамики (3 или 4 катиона с $R \leq \Delta S_{\text{mix}} < 1,5R$) и в некоторых мультикомпонентных системах.

При выборе катионов, входящих в состав ВЭК, считается, что необходимо учитывать два главных фактора:

• геометрическую совместимость: размеры катионов не должны сильно отличаться (приводят данные о максимальной разнице в 5, 10 и даже 18 %, при которых всё ещё образуются однофазные соединения);

• условие электронейтральности: заряд катионов металлов должен быть равен заряду анионов.

Первоначальные исследования были сосредоточены в основном на металлических сплавах и нитридных плёнках. В 2015 г. энтропийная стабилизация была продемонстрирована в смеси оксидов. Затем быстрое развитие технологии высокоэнтропийной керамики (ВЭК) стимулировало добавление большего количества компонентов для получения материалов, обладающих сочетанием различных свойств. В настоящий момент известно большое количество разнообразных высокоэнтропийных соединений (рис. 9).

4.1. Предсказание стабильности высокоэнтропийных соединений

Для предсказания структуры высокоэнтропийного материала рассматриваются эмпирические модели с использованием *дескрипторов*, а также вычисление свободной энергии Гиббса. Дескриптор — это параметр, по значению которого предсказывается возможность образования высокоэнтропийного соединения (например, фактор толерантности для перовскитов).

Расчёт свободной энергии Гиббса даёт количественную информацию относительно фазовой стабильности. Свободная энергия Гиббса вычисляется двумя способами: расчёт с использованием функциональной теории плотности (ФТП), моделирование молекулярной динамики или расчёт фазовых диаграмм. Методы на основе ФТП считаются оптимальными для расчёта энергии с учётом химической сложности высокоэнтропийных материалов. Добавление каждого элемента в высокоэнтропийную керамику может существенно влиять на их кристаллическую структуру. Расчёты ФТП эффективно используются для уточнения вклада отдельных элементов в кристаллическую структуру высокоэнтропийных оксидов.

Однако проблема методов, основанных на ФТП, заключается в том, что в плане вычислений данный способ достаточно трудоёмкий из-за большого количества уравнений, за счёт которых значительно увеличивается время расчёта.

К тому же высокоэнтропийные материалы со случайно распределёнными состояниями и несколькими элементами не могут быть точно проанализированы с помощью ФТП. В отличие от функциональной теории плотности, моделирование молекулярной динамики может использоваться в пределах более короткого времени расчёта, поэтому данный способ подходит для материалов, в составе которых более пяти металлов в В-подрешётке. Основным недостатком моделирования молекулярной динамики является игнорирование межатомных потенциалов в ходе расчёта. С недавнего времени благодаря развитию техники наиболее распространённым методом для расчёта свободной энергии Гиббса является комбинированный способ. Комбинированный метод позволяет использовать расчёты ФТП межатомных потенциалов, дополняя тем самым моделирование. С целью быстрой оценки возможности образования ВЭК зачастую применяются дескрипторы — инструменты, которые могут описывать возможность получения однофазного высокоэнтропийного соединения. Далее будут описаны несколько видов дескрипторов, активно применяющихся для предсказания стабильности высокоэнтропийных соединений.

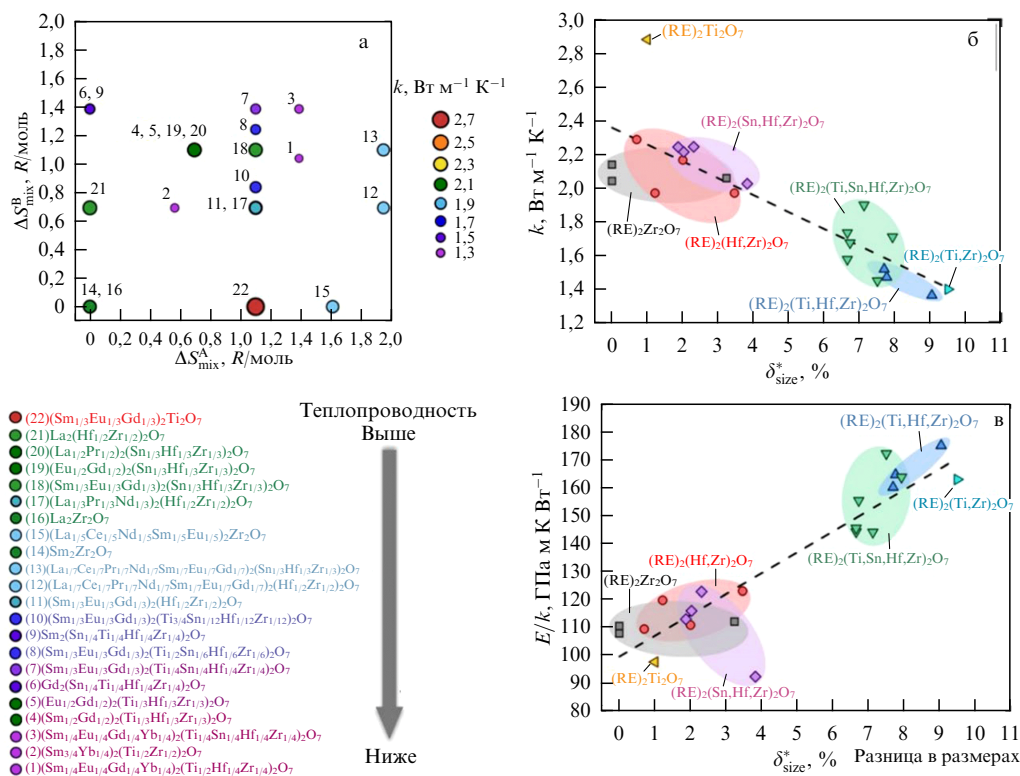


Рис. 10. (а) Измеренные значения теплопроводности 22 высокоэнтропийных пироксенов и соотношение (б) теплопроводности и (в) отношения модуля упругости к теплопроводности и разницы размеров катионов в подрешётках [109].

Для перовскитоподобных материалов в качестве дескриптора может использоваться фактор толерантности. Расчёты показали, что коэффициент допуска для всех однофазных перовскитов был близок к единице ($0,97 \leq t \leq 1,03$). Соответственно, коэффициент допуска, близкий к единице, необходим для формирования однофазного высокоэнтропийного перовскита [110].

Для высокоэнтропийных оксидов со структурой флюорита в качестве дескриптора было предложено использовать стандартную девиацию размеров катионов (s) в одной подрешётке. Если стандартные отклонения распределения катионных радиусов больше 0,095, то флюорит однофазный. В том случае, когда стандартное отклонение меньше 0,095, образуется смесь флюорита и биксбиита или однофазный биксбиит [111].

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (r_i - \bar{r})^2}{5 - 1}}, \quad (4)$$

где $\bar{r}$ и r_i — средний радиус и радиус i -го компонента соответственно. Аналогичным стандартной девиации дескриптором является параметр $\delta(R)$. Данный дескриптор часто используется для описания разности в размерах катионов в одной из подрешёток сложных соединений, тогда ставится уточнение, в какой из подрешёток происходит расчёт, например: $\delta(R_A)$ или $\delta(R_B)$ [112, 113].

$$\delta(R_B) = \sqrt{\sum_{i=1}^5 c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (5)$$

где c_i — концентрация i -го компонента. Ещё одним дескриптором для структуры пироксенов является фак-

тор размерного беспорядка:

$$\delta^*_{size} = \sqrt{\delta_A^2 + \delta_B^2}, \quad (6)$$

где δ_A и δ_B — разность размеров катионов в подрешётках А и В решётки пироксена, связанная с узлами А и В в структуре пироксена. Оказалось, что фактор беспорядка как дескриптор более эффективен, чем энтропия идеального смешения, для предсказания теплопроводности. Результаты показали, что теплопроводность уменьшается с увеличением фактора размерного беспорядка из-за значительного влияния искажения решётки на снижение теплопроводности (рис. 10).

4.2. Свойства высокоэнтропийной керамики

Значительный интерес к ВЭК также возник после публикации свойств стабилизированного энтропией оксида $(\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{O}$ [114]. С тех пор стремительно выросло количество работ, посвящённых получению различных классов высокоэнтропийных соединений (карбиды, нитриды, бориды, сульфиды, силициды) и исследованию их свойств [4, 107, 109, 115]. Низкая теплопроводность, сопоставимая со значениями для аморфных материалов, связана с искажениями кристаллической решётки, и вместе с повышенной твёрдостью она делает такие материалы перспективными для применения в качестве термобарьерных (теплоизоляционных) покрытий. Улучшение механических свойств вызвано эффектом упрочнения твёрдого раствора при введении большого количества элементов с различным ионным радиусом, упрочнением Холла–Петча (нанозернистая структура замедляет движение дислокаций) и изменением или исчезновением плоскостной скольжения. Ингиби-

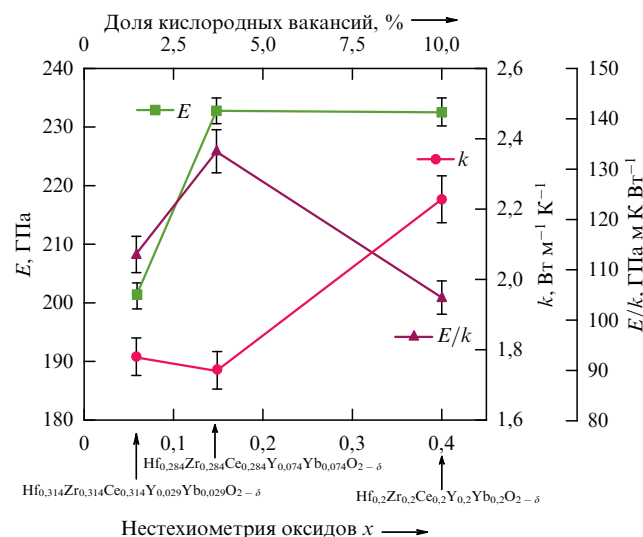


Рис. 11. Соотношение измеренных значений теплопроводности и модуля упругости с нестехиометрией высокоэнтропийных оксидов [109].

рование роста зёрен при высокой температуре приписывается искажениям кристаллической решётки, увеличивающим энергию кристаллитов. На примере высокоэнтропийных карбидов показано, что модуль упругости и твёрдость зависят от концентрации валентных электронов [116]. Данное наблюдение, вероятно, может быть аппроксимировано и на другие соединения, поскольку увеличение твёрдости также наблюдается и для других химических классов высокоэнтропийных соединений [117, 118]. Зачастую причину изменения свойств ВЭК трудно установить, ввиду чего исследователи прибегают к методам компьютерного моделирования [115].

Наиболее подробное исследование теплофизических свойств высокоэнтропийных соединений проведено для сложных оксидов со структурой пироклора. Оно показало, что увеличение энтропии в любой из подрешёток (А-подрешётке редкоземельного металла или В-подрешётке переходного металла) приводит к снижению теплопроводности. Однако наибольшее снижение, как правило, наблюдается при увеличении энтропии в обеих решётках одновременно (рис. 10а). Наибольшее снижение теплопроводности и рост модуля упругости высокоэнтропийной керамики происходит с увеличением разницы в размерах катионов, образующих твёрдый раствор (рис. 10б, в), причём наблюдается практически линейный рост с достижением максимальных значений вблизи границы стабильности высокоэнтропийной структуры.

Интересно, что наличие кислородных вакансий (рис. 11) незначительно влияет на свойства образующихся соединений, в то время как наблюдается рост теплопроводности вследствие того, что электронная компонента, отвечающая за электропроводность, растёт.

Важной особенностью высокоэнтропийных соединений является выбор состава синтезируемого материала. До недавнего времени считалось, что высокоэнтропийные соединения образуются только при использовании катионов с близким ионным радиусом и одинаковым зарядом, что значительно ограничивало возможности создания новых материалов. В первую очередь использовались соединения с комбинацией редкоземельных металлов, например $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Однако были опубликованы данные, показывающие, что возможно получать высокоэнтропий-

ные материалы с комбинацией разновалентных катионов [112]. В работе было показано, что использование разнозаряженных катионов с соблюдением принципа электронейтральности соединения, не только позволяет синтезировать новые соединения, но и дополнительно стабилизировать их. Например, был синтезирован перовскит $\text{Ba}(\text{Zn}_{0,2}\text{Yb}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{W}_{0,2}\text{Mo}_{0,2})\text{O}_3$, т.е. были использованы Zn^{2+} , Yb^{3+} , Y^{3+} , W^{6+} , Mo^{6+} , что позволило получить соединение со средним зарядом в В-подрешётке M^{4+} . Данная находка колоссально расширяет возможность получения новых высокоэнтропийных соединений.

4.3. Высокоэнтропийные оксиды

Основная масса ВЭК, рассматриваемых в данном разделе, были синтезированы традиционным твердофазным методом, а именно: навески исходных оксидов, взятые в стехиометрическом соотношении, перемешиваются в планетарной мельнице, полученная механическая смесь формуется и спекается [119–121]. Поскольку пористость образцов значительно влияет на их теплофизические и механические свойства, то для получения образцов керамики с плотностью, близкой к теоретической, вместо традиционного спекания может применяться метод искрового плазменного спекания [122–124]. Реже можно встретить работы, где высокоэнтропийные оксиды были получены методами мокрой химии, например, соосаждением [125] или реакциями горения (solution combustion synthesis — SCS) [126].

4.3.1. Пироклоры. Высокоэнтропийные пироклоры, описываемые химической формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, обладают низкими значениями теплопроводности до $0,76–0,9 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ и умеренными значениями КТР до $10,2 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, твёрдостью по Виккерсу $\sim 12,42 \text{ ГПа}$, что значительно превышает значения для однокомпонентных цирконатов (рис. 12) [4, 109, 127, 128]. Трещиностойкость спечённого материала состава $5\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ составляет $\sim 2,24 \text{ МПа м}^{1/2}$, что вдвое больше, чем у $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, и на 60 % выше, чем у однокомпонентных цирконатов. Эта закономерность может быть результатом разницы в массе, искажения решётки и неоднородности химических связей. $5\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ имеет самую низкую теплопроводность ($0,86 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$) при 1000°C [109].

$(\text{La}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ имеет теплопроводность ниже $1,0 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ до 900°C (менее половины теплопроводности диоксида циркония, стабилизированного иттрием) и коэффициент теплового расширения, близкий к таковому сплавов на основе никеля [129]. Перспективный пироклор $\text{Dy}_2(\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Ge}_{0,2}\text{Sn}_{0,2})_2\text{O}_7$ [130] демонстрирует аморфную теплопроводность, оцениваемую в $1,4 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ в диапазоне температур от комнатной до 900°C , а коэффициент теплового расширения аналогичен суперсплавам на основе никеля, что делает его многообещающим кандидатом для теплозащитного покрытия, например, с возможным применением в турбинах. $\text{Dy}_2(\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Ge}_{0,2}\text{Sn}_{0,2})_2\text{O}_7$ — диэлектрик с удельным сопротивлением $8,10 \times 10^{10} \text{ Ом м}$ и диэлектрической проницаемостью 78 при комнатной температуре — потенциально интересен для применения в качестве керамического конденсатора [130].

Важные данные о влиянии девиации размеров А-катиона на формирование однофазных образцов высокоэнтропийной керамики со структурой пироклора $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ представлены в работе [131]. Обнаружено, что при значе-

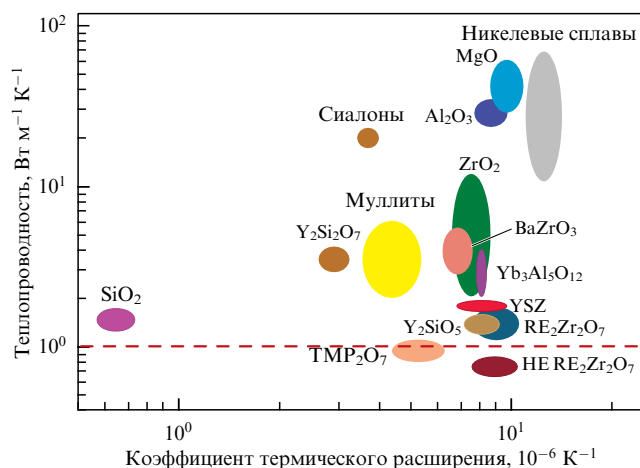


Рис. 12. Сравнение высокоэнтропийных цирконатов с наиболее распространёнными материалами для ТБП.

нии стандартной девиации размеров катионов более 5,2 % происходит образование двухфазных соединений, таким образом, существует максимально допустимый предел в разности используемых катионов. Поскольку высокоэнтропийная керамика — это твёрдые растворы, то максимальная разность в размерах, или девиация, по аналогии с пироклорами, должна существовать для всех соединений данного класса.

4.3.2. Флюориты. Класс высокоэнтропийных оксидов, наиболее близкий к используемому на текущий момент времени YSZ, ввиду идентичной кристаллической структуры — флюориты. В работе [117] были синтезированы восемь однофазных флюоритов состава $A_{0,75}B_{0,25}O_{2-d}$, где $A = Ce^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}$ и $B = Y^{3+}, Yb^{3+}, La^{3+}, Gd^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ti^{4+}$, взятые в различном соотношении. Теплопроводность плотной керамики высокоэнтропийных флюоритов, полученной методом искрового плазменного спекания, составила от 1,1 до 1,75 Вт м⁻¹ К⁻¹ по сравнению с YSZ, полученного тем же методом 2,02 Вт м⁻¹ К⁻¹ (рис. 13). Синтезированные составы обладают сопоставимыми значениями твёрдости с YSZ (12,3–13,6 ГПа и 13,2 ГПа соответственно), несмотря на высокое содержание катионов, не образующих твёрдую керамику, таких как CeO₂, Y₂O₃ или Yb₂O₃. В дополнение ВЭК со структурой флюорита обладают меньшей электропроводностью по сравнению с YSZ, что позволяет ожидать меньший кислородный транспорт через ТБП во время его эксплуатации.

Высокоэнтропийные гафнаты, представленные в работе [132], состава $(Y_{0,2}Gd_{0,2}Du_{0,2}Er_{0,2}Yb_{0,2})Hf_2O_7$ со структурой флюорита также отличаются низкой теплопроводностью (0,73–0,93 Вт м⁻¹ К⁻¹), но невысоким КТР ($10,68 \times 10^{-6}$ К⁻¹) при 1100 °С. Такая низкая теплопроводность объясняется наличием большого количества вакансий, что начинает негативно сказываться при температурах более 1000 °С и приводит к росту теплопроводности. Полученные данные подтверждают ингибирующий эффект высокоэнтропийной керамики на рост зёрен в процессе спекания.

Активно ведётся изучение цератов $RE_2Ce_2O_7$ со структурой флюорита [133–136], в которых с увеличением содержания церия Ce_{2+x} , где $x = 0,1–0,3$, происходит снижение теплопроводности с 2,0 до 1,6 Вт м⁻¹ К⁻¹

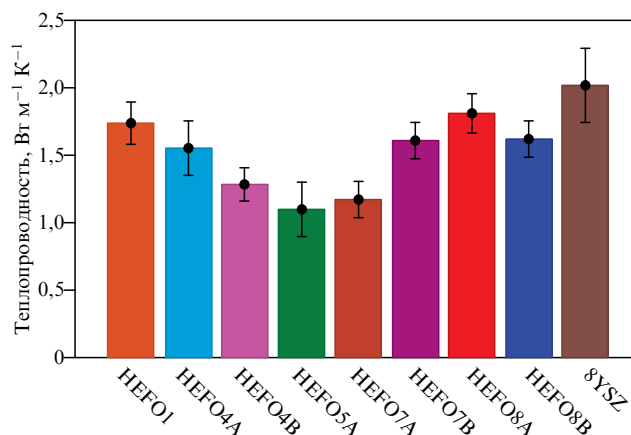


Рис. 13. Сравнение теплопроводности высокоэнтропийных флюоритов [117].

при 1000 °С и рост КТР с 13,49 до $13,94 \times 10^{-6}$ К⁻¹ [133]. Полученные значения твёрдости по Виккерсу составляют 8,32–8,67 ГПа [134], что превышает твёрдость для простых цератов 3,5–5 ГПа [10, 137].

Высокоэнтропийный оксид со структурой флюорита и комбинацией металлов в В-подрешётке $La_2(Zr_{0,2}Ce_{0,2}Hf_{0,2}Sn_{0,2}Ti_{0,2})_2O_7$ [138], несмотря на низкую теплопроводность 1,1 Вт м⁻¹ К⁻¹ при 800 °С, уступает пироклорам и флюоритам с высокой энтропией в А-подрешётке вследствие невысокого значения КТР $8,63 \times 10^{-6}$ К⁻¹ при 1000 °С и росту теплопроводности с увеличением температуры. Однако ввиду большей вариативности при допировании В-подрешётки именно данный подход или его совмещение с допированием А-подрешётки выглядит наиболее многообещающе.

Высокоэнтропийные оксиды, такие как $Zr_{1-4x}Y_xTb_xTa_xNb_xO_2$ [139], $(Hf_{0,25}Zr_{0,25}Ce_{0,25}Y_{0,125}Si_{0,125})O_2$ [140] и $(Zr_{0,2}Hf_{0,2}Pr_{0,2}Y_{0,2}La_{0,2})O_2$ [141] представляют определённый интерес, поскольку обладают достаточной фазовой стабильностью (нет изменений после 200-часового отжига при 1600 °С), более низкой теплопроводностью по сравнению с исходным YSZ ($1,0–2,0$ Вт м⁻¹ К⁻¹), но в то же время невысоким значением КТР ($8,5–11,5 \times 10^{-6}$ К⁻¹) [139]. Из недостатков приведённых ВЭК можно выделить снижение механических свойств (твёрдости и модуля упругости) по сравнению с исходным YSZ [140], что, вероятно, связано с введением металлов со слабой связью металл–кислород, таких как церий.

4.3.3. Танталаты и ниобаты. Ряд высокоэнтропийных танталатов $RETa_3O_9$ и сложных оксидов на их основе, описывающихся формулой RE_3MO_7 , где $RE = Yb_{1/3}Y_{1/3}Er_{1/3}$, $M = Nb, Ta, Mo$, были синтезированы в работах [142, 143]. Данный класс соединений обладает низкой теплопроводностью 0,91–2,0 Вт м⁻¹ К⁻¹, достаточной твёрдостью 6,9–7,93 ГПа и значительно варьирующимся значением КТР от 5,6–7,8 для чистых танталатов до $(11,1–11,5) \times 10^{-6}$ К⁻¹ при 800–1000 °С для танталатов–ниобатов. Причём наблюдается аналогичная зависимость, как ранее было рассмотрено для пироклоров: рост средней девиации размеров А-катиона приводит к снижению теплопроводности. А при увеличении энтропии материалов путём введения нескольких элементов в В-подрешётку происходит снижение получаемых значений КТР и рост теплопроводности состава,

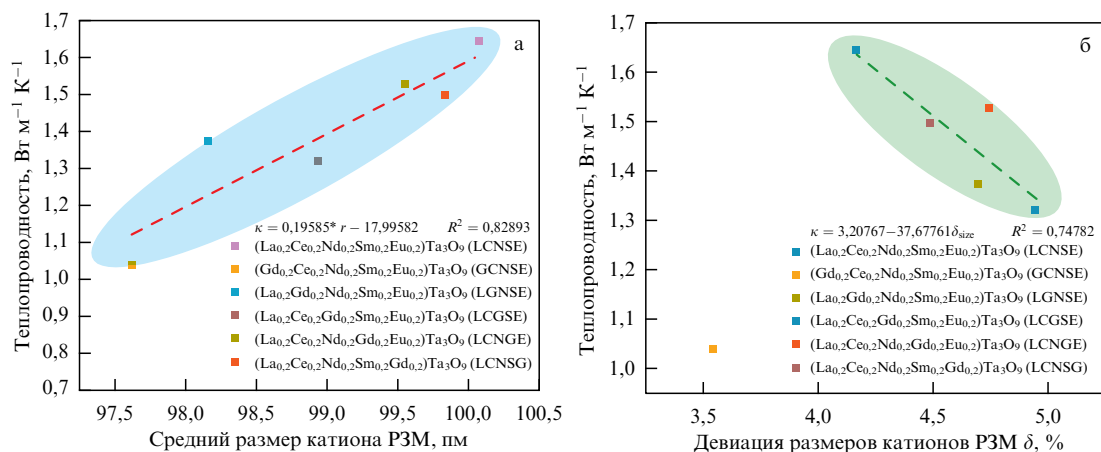


Рис. 14. Зависимость теплопроводности высокоэнтропийных танталатов от (а) среднего радиуса и (б) разницы в размерах редкоземельных катионов [143].

что, вероятно, связано с более жёсткой кристаллической решёткой (рис. 14) [143]. Характер изменения теплопроводности (её увеличение) для всех рассматриваемых соединений при росте температуры показывает значительный вклад электронной компоненты в теплопроводность. А значит, данные соединения обладают повышенной кислородной проницаемостью, что будет приводить к активному окислению подслоя ТБП.

4.3.4. Перовскиты. Впервые высокоэнтропийные оксиды со структурой перовскита были представлены в 2018 г. [144]. Основное внимание было уделено получению соединений с использованием элементов с одинаковой степенью окисления и близкими атомными радиусами: Sn^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} , Hf^{4+} , Mn^{4+} , Ge^{4+} , Fe^{4+} или созданию энтропии в А-подрешётке. Число возможных сочетаний соединений из такого небольшого перечня от-

носительно невелико, что привело к исследованию введения некоторых элементов, отличающихся по заряду, таких как Y^{3+} и Nb^{5+} . Средне- и высокоэнтропийные перовскиты на примере титанатов ATiO_3 рассмотрены в работах [110, 145, 146] в качестве перспективных термоэлектрических материалов. Теплопроводность титанатов составляет около $2,5 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при 1000°C ввиду значительного вклада электронной части (удельная электропроводность $10 - 12 \text{ кСм м}^{-1}$). Введение нескольких катионов в В-подрешётку позволяет получить более интересную комбинацию теплофизических свойств для $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}(\text{Zr}_{0.25}\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Hf}_{0.25})\text{O}_3$ [147], но всё ещё недостаточную для рассмотрения таких материалов в качестве термобарьерных покрытий. Теплопроводность падает до $1,7 - 1,8 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при 300°C , а потом начинает расти ввиду роста количества носителей заряда (рис. 15). Аналогичные результаты также получены для

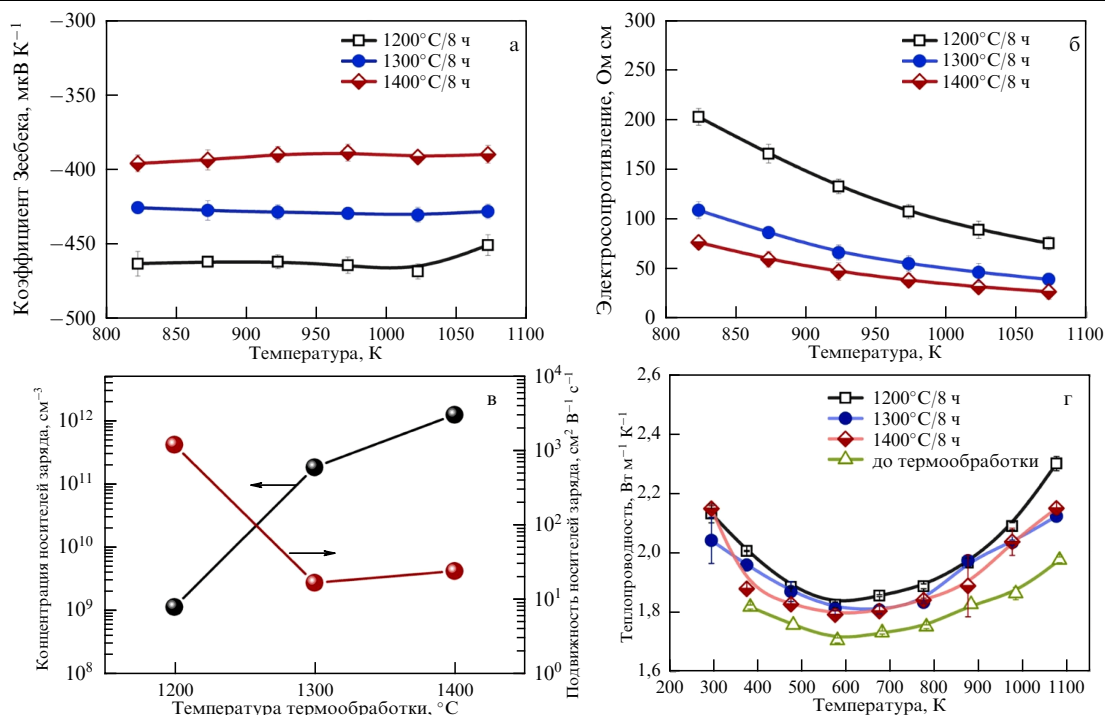


Рис. 15. Зависимость (а) коэффициента Зеебека, (б) электросопротивления, (в) концентрации и подвижности носителей заряда, (г) теплопроводности высокоэнтропийного титаната от температуры [147].

$\text{Sr}(\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Yb}_{0,2}\text{Y}_{0,2})\text{O}_3$ [148]: изначально была создана высокая концентрация дефектов, способствующая резкому росту электропроводности и кислородного транспорта в соединении. Таким образом, перовскитоподобные оксиды больше рассматривались как перспективные материалы для термоэлектриков [108, 110, 147, 149].

Однако полученные сверхнизкие теплопроводности для плотных монокристаллических плёнок перовскитоподобного оксида $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2})\text{O}_3$ 0,54–0,58 Вт м⁻¹ К⁻¹ [150] и публикация в 2021 г. результатов, показывающих возможность получения высокоэнтропийных оксидов с перовскитоподобной структурой при использовании комбинации элементов с различной валентностью [151], позволило вновь рассматривать высокоэнтропийные перовскиты в качестве перспективных материалов для ТБП.

Главным условием метода комбинации валентностей при создании новых высокоэнтропийных перовскитов является поддержание электронейтральности таких соединений, а значит, среднее значение заряда катионов в В-подрешётке должно быть 4+ или 3+ для A^{2+} и A^{3+} соответственно. Такой метод значительно увеличил количество существующих высокоэнтропийных перовскитов. Однако на текущий момент практически полностью отсутствуют исследования свойств и тенденций их изменения в зависимости от комбинации различных по заряду катионов.

Полученные данные о возможности создания высокоэнтропийных соединений при комбинации валентностей катионов могут быть экстраполированы и на другие соединения (пирохлоры, флюориты и пр.), что значительно расширяет возможности исследователей по влиянию на свойства получаемых соединений и вариативность выбора состава.

5. Заключение

Создание новых высокоэффективных газотурбинных двигателей является важнейшей технической задачей, которая связана в первую очередь с проектированием новых, более совершенных, камер сгорания и подбором материалов для термобарьерных покрытий, функционирующих при экстремально высоких температурах. Данная задача является комплексной: от улучшения промышленно используемого оксида циркония (YSZ) и поиска более эффективных альтернатив до разработки новых методик нанесения покрытий. Причём материаловедческая задача теснейшим образом связана с технологической, поскольку требования к шероховатости и микроструктуре напыляемых покрытий в значительной степени определяют требования к используемым материалам и методам их синтеза. Как следствие, существует большое количество научных групп по всему миру, активно ведущих разработки новых термобарьерных материалов и методов их напыления.

В настоящей работе был представлен тренд от поиска отдельных соединений в качестве новых термобарьерных материалов до значительного усложнения химического состава используемых соединений для получения энтропийно-стабилизированных оксидов. Нельзя не отметить, что в последние годы ведётся активное изучение различных высокоэнтропийных соединений, которое приносит интересные результаты (для рассматриваемой темати-

ки): низкую теплопроводность, высокую твёрдость и фазовую стабильность.

Проведённый обзор основных направлений работ по высокоэнтропийным оксидам показывает многообещающие результаты по ряду полученных соединений: пирохлорам, флюоритам, перовскитам. Можно предположить, что получение высокоэнтропийных сложных оксидов может являться наиболее перспективным направлением дальнейшего развития технологии. Такой выбор обусловлен возможностью значительного улучшения, в первую очередь, механических и теплофизических свойств. Приведённые данные показывают, что именно ВЭК обладает более низкими значениями теплопроводности и, как правило, высокими значениями твёрдости по сравнению с входящими в её состав простыми оксидами. Ввиду ограниченного выбора тугоплавких оксидов маловероятным представляется получение именно простых оксидов по типу M_xO_y , где М — это эквиатомная смесь пяти и более металлов, поскольку сложные системы, как правило, являются более энергетически выигрышными. Огромный потенциал для дальнейшего поиска новых высокоэффективных материалов для ТБП дало осознание возможности комбинации разновалентных катионов в одной подрешётке. Здесь хотелось бы заметить, что необходим поиск максимально допустимой разницы в размерах используемых катионов при формировании сложных высокоэнтропийных оксидов, поскольку, как было показано ранее, именно данные составы обладают наименьшей теплопроводностью. Несмотря на многообразие возможных комбинаций, поиски стоит ограничить металлами, образующими тугоплавкие оксиды ($T_{\text{пл}} \sim 2000^\circ\text{C}$), такими как Al^{3+} , Ca^{2+} , Ce^{4+} , Cr^{3+} , Hf^{4+} , Mg^{2+} , Nb^{5+} , Sc^{3+} , Sr^{2+} , Th^{4+} , U^{4+} , Zr^{4+} , Y^{3+} , PЗЭ^{3+} , которые могут быть разделены на 2 группы: катионы с крупным радиусом, которые могут присутствовать в А и В-подрешётках, такие как Ca, Ce, Sr, Th, U, Y, PЗЭ, и остальные катионы с небольшим радиусом. Известны орторомбические перовскитоподобные оксиды с большими катионами в В-подрешётке, такие как SrCeO_3 и SrPrO_3 , обладающие низкой теплопроводностью; возможно, сочетание больших катионов в обеих подрешётках позволит добиться лучших результатов. Также можно рассмотреть применение тория (IV) и обеднённого урана (IV), оксиды которых обладают высокими температурами плавления и не нашли широкомасштабного применения в реальном секторе экономики. Тем не менее стоит учитывать, что данному классу соединений предстоит ещё долгий путь, по тщательной оценке эксплуатационных свойств, стендовых и промышленных испытаний до первых реальных внедрений.

При рассмотрении методов нанесения покрытий особый интерес, как было отмечено ранее, вызывают подходы с использованием суспензий, в первую очередь атмосферное плазменное напыление. SPS позволяет смягчить требования к исходным материалам, а также получать чередующиеся по структуре слои керамического изоляционного покрытия, что, возможно, позволит повысить продолжительность эксплуатации газотурбинных двигателей до их отхода на капитальный ремонт. Как и в случае ВЭК, данному направлению исследований предстоит пройти долгий путь по поиску оптимальных технологических режимов и наиболее долговечной микроструктуры напыляемых покрытий.

Сокращения

- ВЭК — высокоэнтропийная керамика;
- КПД — коэффициент полезного действия;
- КТР — коэффициент термического расширения;
- ТБП — термобарьерные покрытия;
- EB-PVD — электронно-лучевое напыление;
- HVOF — высокоскоростное газопламенное напыление;
- s-HVOF — высокоскоростное газопламенное напыление суспензий;
- APS — атмосферное плазменное напыление;
- SPS — атмосферное плазменное напыление суспензий;
- SPPS — атмосферное плазменное напыление суспензий прекурсоров;
- YSH — оксид гафния, стабилизированный оксидом иттрия;
- YSZ — оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания № 124020600004-7.

Список литературы

1. Алексахина А А, Подгорный А В *Наукосфера* (5(2)) 32 (2022)
2. Черезов А В, Грабчак Е П *Надежность и безопасность энергетики* **10** 92 (2017)
3. ГОСТ 5632-2014. Межгосударственный стандарт. Нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. Изменная редакция. Изменение № 1, с Поправкой, <https://docs.cntd.ru/document/1200113778?ysclid=lpqk1nlo9p576066714>, accessed December 4, 2023
4. Xiang H et al. *J. Adv. Ceram.* **10** 385 (2021)
5. Liu B et al. *J. Mater. Sci. Technol.* **35** 833 (2019)
6. Padture N P, Gell M, Jordan E H *Science* **296** 280 (2002)
7. Guy O et al. "Rapid Nanomechanical Property Mapping of Thermal Barrier Coatings" (2022), <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=6229>, accessed December 26, 2023
8. Vaßen R et al. *Surf. Coat. Technol.* **205** 938 (2010)
9. Бунькова О И, Богатова Т Ф "Влияние впрыска пара в газовую турбину на эффективность цикла", в сб. *Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Непрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика* (Под ред. В Ю Балдина, Г И Никитиной, И С Селезневой) (Екатеринбург: УрФУ, 2018) с. 794–797
10. Yuan J et al. *J. Alloys Compd.* **740** 519 (2018)
11. Zhang J et al. *Surf. Coat. Technol.* **323** 18 (2017)
12. Ozgurluk Y et al. *Surf. Coat. Technol.* **411** 126969 (2021)
13. Yang P et al. *Ceram. Int.* **46** 21367 (2020)
14. Dudnik E V et al. *Powder Metallurgy Metal Ceram.* **59** 179 (2020)
15. Chen D et al. *J. Therm. Spray Technol.* **32** 1327 (2023)
16. Fan W et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 4502 (2018)
17. Xue Z et al. *J. Mater. Res. Technol.* **26** 7237 (2023)
18. Boissonnet G et al. *Surf. Coat. Technol.* **389** 125566 (2020)
19. Keyvani A et al. *J. Asian Ceram. Soc.* **8** 336 (2020)
20. Zhao P et al. *Ceram. Int.* **49** 19402 (2023)
21. Thakare J G et al. *Met. Mater. Int.* **27** 1947 (2021)
22. Chellaganesh D, Khan M A, Jappes J T W *Mater. Today Proc.* **45** 1529 (2021)
23. Sharma P, Dwivedi V K, Kumar D, in *Advances in Fluid and Thermal Engineering. Select Proc. of FLAME 2020* (Lecture Notes in Mechanical Engineering, Eds B S Sikarwar, B Sundén, Q Wang) (Singapore: Springer, 2021) p. 77, https://doi.org/10.1007/978-981-16-0159-0_8
24. Uchida N *Int. J. Engine Res.* **23** 3 (2020) <https://doi.org/10.1177/1468087420978016>
25. Yuan J et al. *Ceram. Int.* **47** 14515 (2021)
26. Zhang H et al. *Ceram. Int.* **46** 18114 (2020)
27. Li F et al. *J. Adv. Ceram.* **8** 576 (2019)
28. Zhou L et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 5731 (2020)
29. Sun M et al. *Ceram. Int.* **45** 12101 (2019)
30. Zheng Q et al. *J. Alloys Compd.* **855** 157408 (2021)
31. Che J e al. *Ceram. Int.* **47** 6996 (2021)
32. Ma W et al. *J. Alloys Compd.* **660** 85 (2016)
33. Ren K et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 1720 (2021)
34. Parchovianská I et al. *Materials* **15** 4007 (2022)
35. Praveen K et al. *Corros. Sci.* **195** 109948 (2022)
36. Zhong X et al. *J. Mater. Sci. Technol.* **85** 141 (2021)
37. Ok K M et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 281 (2017)
38. Dharuman N et al. *Bull. Mater. Sci.* **44** 8 (2021)
39. Liu Y et al. *Mater. Res. Lett.* **7** 145 (2019)
40. Ma W et al. *J. Therm. Spray Technol.* **17** 831 (2008)
41. Ma W et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 2630 (2008)
42. Xiaoge C et al. *Ceram. Int.* **46** 14273 (2020)
43. Liu Y et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 3527 (2018)
44. Yamanaka S et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 1496 (2005)
45. Yamanaka S et al. *J. Nucl. Mater.* **344** 61 (2005)
46. Liu Y et al. *Ceram. Int.* **44** 16475 (2018)
47. Carlsson L *Acta Cryst.* **23** 901 (1967)
48. Ahtee M, Glazer A M, Hewat A W *Acta Cryst. B* **34** 752 (1978)
49. Yamanaka S et al. *J. Alloys Compd.* **352** 52 (2003)
50. Shishkin R A et al. *Ceram. Int.* **48** 27003 (2022)
51. Li C et al. *Ceram. Int.* **44** 18213 (2018)
52. Li C et al. *Ceram. Int.* **45** 21467 (2019)
53. Yu Y et al. *Ceram. Int.* **49** 25875 (2023)
54. Ren K et al. *Scr. Mater.* **178** 382 (2020)
55. Liu D et al. *J. Adv. Ceram.* **11** 961 (2022)
56. Zhu S et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **106** 6279 (2023)
57. Guo Y et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **42** 6614 (2022)
58. Zhang Z et al. *J. Mater. Res. Technol.* **26** 4179 (2023)
59. Matovic B et al. *Ceram. Int.* **44** 16972 (2018)
60. Yang P et al. *Ceram. Int.* **46** 21367 (2020)
61. Vassen R et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 2023 (2000)
62. Shishkin R A *Ceram. Int.* **49** 31539 (2023)
63. Marrero-López D et al. *J. Alloys Compd.* **422** 249 (2006)
64. Sun Z et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** 2895 (2008)
65. Sun Z, Li M, Zhou Y *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 551 (2009)
66. Sun Z et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 2535 (2007)
67. Sun Z et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 2623 (2008)
68. Jiang B et al. *Mater. Res. Bull.* **45** 1506 (2010)
69. Xu Q-L et al. *Surf. Coat. Technol.* **398** 126093 (2020)
70. Jadhav M et al. *J. Alloys Compd.* **783** 662 (2019)
71. Shahbazi H et al. *J. Therm. Spray Technol.* **33** 430 (2024)
72. Wellman R G, Deakin M J, Nicholls J R *Wear* **258** 349 (2005)
73. Dong H et al. *Surf. Coat. Technol.* **467** 129694 (2023)
74. Raza A et al. *Materials* **15** 6329 (2022)
75. Chen D *J. Therm. Spray Technol.* **31** 429 (2022)
76. Chevallier J et al. *Emergent Mater.* **4** 1499 (2021)
77. Pakseresht A H et al. *Mater. Chem. Phys.* **173** 395 (2016)
78. Shi J et al. *Chem. Eng. J.* **412** 128613 (2021)
79. Getto E et al. *Heliyon* **9** e16583 (2023) <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16583>
80. Sehhat M H, Chandler J, Yates Z *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **103** 105764 (2022)
81. Lashmi P G et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 2731 (2020)
82. Mittal G, Paul S *J. Therm. Spray Technol.* **31** 1443 (2022)
83. Pawlowski L *Surf. Coat. Technol.* **203** 2807 (2009)
84. Ganvir A et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **39** 470 (2019)
85. Jordan E H et al. *J. Therm. Spray Technol.* **13** 57 (2004)
86. Ma K, Tang X, Schoenung J M *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **31** 35 (2016)
87. Bons J P *J. Turbomach.* **132** 021004 (2010) <https://doi.org/10.1115/1.3066315>
88. Pu J "Experimental simulations of effects of surface roughness level of TBC on overall effectiveness of film cooling model" *SSRN* (2022) <https://doi.org/10.2139/ssrn.4235970>
89. Rajasekaran B, Mauer G, Vaßen R *J. Therm. Spray Technol.* **20** 1209 (2011)
90. Sivakumar R, Mordike B *L Surf. Eng.* **4** 127 (1988) <https://doi.org/10.1179/sur.1988.4.2.127>
91. Leyens C et al. *Surf. Coat. Technol.* **120–121** 68 (1999)

92. Nicholls J R et al. *Surf. Coat. Technol.* **151–152** 383 (2002)
93. Sidhu T S, Prakash S, Agrawal R D *Marine Technol. Soc. J.* **39** (2) 53 (2005)
94. Mahade S et al. *Coatings* **11** 86 (2021)
95. Liu L et al. *Phys. Procedia* **18** 206 (2011)
96. Kulkarni A et al. *Mater. Sci. Eng. A* **359** 100 (2003)
97. Luo J, Stevens R *Ceram. Int.* **25** 281 (1999)
98. Movchan B A, Lemkey F D *Surf. Coat. Technol.* **165** 90 (2003)
99. Lima R S J. *Therm. Spray Technol.* **31** 396 (2022)
100. Bernard B et al. *Surf. Coat. Technol.* **318** 122 (2017)
101. Dobbins T A, Knight R, Mayo M J *J. Therm. Spray Technol.* **12** 214 (2003)
102. Zotov N et al. *Surf. Coat. Technol.* **205** 452 (2010)
103. Rätzer-Scheibe H-J, Schulz U, Krell T *Surf. Coat. Technol.* **200** 5636 (2006)
104. Li H et al. *Surf. Coat. Technol.* **182** 227 (2004)
105. Urbina M et al. *Manufacturing Rev.* **5** 9 (2018) <https://doi.org/10.1051/mfreview/2018006>
106. Owoseni T A "Development of nanostructured ceramic coatings from suspension and solution precursor thermal spraying process", PhD Thesis (Nottingham: Univ. Nottingham, 2021)
107. Akrami S et al. *Mater. Sci. Eng. R* **146** 100644 (2021)
108. Banerjee R et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **8** 17022 (2020)
109. Wright A J, Luo J J. *Mater. Sci.* **55** 9812 (2020)
110. Zhang P et al. *J. Alloys Compd.* **898** 162858 (2022)
111. Spiridigliozzi L et al. *Acta Mater.* **202** 181 (2021)
112. Hutterer P, Lepple M J. *Am. Ceram. Soc.* **106** 1547 (2023)
113. Yang H et al. *Ceram. Int.* **48** 6956 (2022)
114. Rost C M et al. *Nat. Commun.* **6** 8485 (2015)
115. Oses C, Toher C, Curtarolo S *Nat. Rev. Mater.* **5** 295 (2020)
116. Harrington T J et al. *Acta Mater.* **166** 271 (2019)
117. Gild J et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 3578 (2018)
118. Zhang Y et al. *Scr. Mater.* **164** 135 (2019)
119. Zhou L et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 5731 (2020)
120. Zhao Z et al. *J. Adv. Ceram.* **9** 303 (2020)
121. Zhang D et al. *Ceram. Int.* **50** 2490 (2024)
122. Lu Y et al. *Crystals* **13** 445 (2023)
123. Zhang S et al. *Ceram. Int.* **50** 4573 (2024)
124. Biesuz M et al. *J. Asian Ceram. Soc.* **7** 127 (2019)
125. Ren K et al. *Scr. Mater.* **178** 382 (2020)
126. Cong L et al. *J. Mater. Sci. Technol.* **101** 199 (2022)
127. Wright A J et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 2120 (2020)
128. Deng S et al. *J. Mater. Sci. Technol.* **107** 259 (2022)
129. Zhao Z et al. *J. Mater. Sci. Technol.* **35** 2647 (2019)
130. Vayer F et al. *J. Alloys Compd.* **883** 160773 (2021)
131. Yang H et al. *Ceram. Int.* **48** 6956 (2022)
132. Cong L et al. *J. Mater. Sci. Technol.* **101** 199 (2022)
133. Lilin L et al. *Ceram. Int.* **48** 14980 (2022)
134. Tang A et al. *Ceram. Int.* **48** 5574 (2022)
135. Haoming Z et al. *Ceram. Int.* **48** 8380 (2022)
136. Zhang H et al. *Ceram. Int.* **48** 1512 (2022)
137. Liu K et al. *Mater. Sci. Eng. A* **625** 177 (2015)
138. Zhang D et al. *Ceram. Int.* **48** 1349 (2022)
139. Yao Y, Yang F, Zhao X *J. Am. Ceram. Soc.* **105** 35 (2021)
140. Liew S L et al. *J. Alloys Compd.* **904** 164097 (2022)
141. Zhang F et al. *J. Mater. Sci. Technol.* **105** 122 (2022)
142. Sun G, Wang W, Sun X *Ceram. Int.* **48** 8589 (2022)
143. Li C et al. *Ceram. Int.* **48** 11124 (2022)
144. Jiang S et al. *Scr. Mater.* **142** 116 (2018)
145. Yu P et al. *Ceram. Int.* **48** 15992 (2022)
146. Zhou S et al. *Chem. Eng. J.* **427** 131684 (2022)
147. Lou Z et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **42** 3480 (2022)
148. Zhan H et al. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **20** 1764 (2022)
149. Zhang P et al. *J. Mater. Sci. Technol.* **97** 182 (2022)
150. Sharma Y et al. *Phys. Rev. Materials* **2** 060404 (2018)
151. Tang L et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **104** 1953 (2021)

State-of-the-art and prospective materials for thermal barrier coatings

R.A. Shishkin

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Pervomaiskaya 91, 620077 Ekaterinburg, Russian Federation
E-mail: shishkin@ihim.uran.ru*

Gas-turbine engines are widely used in the electric power and aircraft industries. To reduce the extreme high-temperature load on combustion chamber elements, thermal barrier coatings are used: refractory ceramics sputtered on heat-resistant nickel alloys, which enables a significant reduction in the substrate temperature. An urgent task is to further increase the operating temperature of gas-turbine engines to enhance their efficiency. Due to the combination of physicochemical properties such as low thermal conductivity, the moderate thermal-expansion coefficient, and high thermal resistance and hardness, zirconium dioxide stabilized with yttrium oxide is conventionally used in industry. However, due to a phase transition in yttrium-stabilized zirconium dioxide (YSZ) occurring at operating temperatures, the working temperatures of gas-turbine engines cannot be further increased. To solve this problem, two major approaches are applied: further modification of zirconium dioxide (its doping) and the search for new alternative materials. By now, a vast set of candidates has been explored, including various complex oxides such as perovskites (SrCeO_3), pyrochlores ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), and fluorites ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$). None of the examined materials in their original form can substitute for YSZ in gas-turbine engines. To optimize properties of new refractory materials, doping is used, the boundary case of which is the creation of high-entropy materials. By mixing five or more cations in the equiatomic proportion, extremely low thermal conductivity and enhanced thermal stability can be attained, so such materials are considered the most promising candidates for obtaining thermal-barrier coatings for next-generation gas-turbine engines. Basic materials and high-entropy oxides based on them, considered alternatives to YSZ, are reviewed.

Keywords: thermal barrier coatings, zirconium dioxide, thermal conductivity, high-entropy oxides

PACS number: **65.40. – b**

Bibliography — 151 references

Received 27 December 2023, revised 5 July 2024

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **195** (3) 245–259 (2025)

Physics – Uspekhi **68** (3) (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.07.039716>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.07.039716>