

Równowaga faz w układzie $ZrO_2-RE_2O_3-RE'_2O_3$ a możliwości obniżania przewodnictwa cieplnego wybranej ceramiki

Streszczenie

Wzrost sprawności turbin gazowych oraz ograniczenie emisji spalin wymaga podnoszenia temperatury gazów wlotowych. Najważniejszym ograniczeniem rozwoju turbin jest zatem stabilność termiczna materiałów, z których wykonane są komory spalania oraz łopatki turbin. W związku z tym trwają badania poświęcone poszukiwaniu materiałów na warstwę izolacyjną powłokowych barier cieplnych, które będą nadawały się do długotrwałej pracy w temperaturze $>1200^\circ C$ oraz wykazywały jak najniższe przewodnictwo cieplne. Jednymi z najczęściej rozpatrywanych kandydatów są cyrkoniany metali ziem rzadkich $RE_2Zr_2O_7$.

Niniejsza praca skupia się na cyrkonianach zawierających różne kationy RE^{3+} i porusza dwa aspekty zagadnienia – termodynamiczny oraz termofizyczny. W pierwszej części opracowano potrójny układ równowagi fazowej $La_2O_3-Gd_2O_3-ZrO_2$. Przeprowadzono serię eksperymentów, a wyniki wykorzystano do modelowania stabilności faz występujących na tym układzie z zastosowaniem metody CALPHAD. Poprawny opis faz wymagał ponownej oceny układu binarnego $La_2O_3-Gd_2O_3$. Wprowadzone parametry rozszerzające stabilności fluorytu, występującego w układach $ZrO_2-La_2O_3$ i $ZrO_2-Gd_2O_3$, oraz fazy monoklinicznej występującej w układzie $La_2O_3-Gd_2O_3$ pozwoliły uzyskać dobrą zgodność modelu z wynikami eksperymentów.

W drugiej części pracy badano wpływ czynników strukturalnych oraz mikrostrukturalnych na przewodnictwo cieplne na przykładzie wybranych cyrkonianów, z podstawianymi różnymi kationami RE^{3+} . Eksperymentalnie zweryfikowano zależność stosowaną do korekcji wpływu porowatości, scharakteryzowano wpływ wielkości ziarna, wykazano również wpływ składu fazowego oraz defektów punktowych na przewodnictwo cieplne.

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz opracowanego układu równowagi, zaproponowano nowy skład materiału na warstwę izolacyjną powłokowej bariery cieplnej. Uzyskany materiał charakteryzuje się niskim i słabo rosnącym z temperaturą przewodnictwem cieplnym. Atrakcyjne właściwości użytkowe uzyskano przy ograniczonej zawartości pierwiastków ziem rzadkich.

Phase equilibrium in ZrO_2 - RE_2O_3 - $RE'2O_3$ system and the possibility of thermal conductivity reduction of selected ceramics

Abstract

The improvement in efficiency of gas turbines and reduction of exhaust gases emission to atmosphere requires increase of inlet gas temperature. Therefore, the most important limitation of the turbine development is thermal stability of materials for combustion chamber and turbine blades. In last years an efforts were made to find materials for the insulation layer of thermal barrier coatings, that exhibit thermal stability suitable for long-term operation at temperature above 1200°C and the lowest possible thermal conductivity. One of the most often considered candidates are rare earth zirconates $RE_2Zr_2O_7$.

This work focuses on zirconates containing different RE^{3+} and it addresses two aspects: thermodynamic and thermophysical properties. In the first part, the ternary system La_2O_3 - Gd_2O_3 - ZrO_2 was evaluated. A series of experiments were carried out, and the results were used to model phase stabilities of the phases from this system using CALPHAD approach. Correct description of ternary system required re-evaluation of binary system La_2O_3 - Gd_2O_3 . Parameters extending the stability of fluorite phase from ZrO_2 - La_2O_3 and ZrO_2 - Gd_2O_3 systems, and monoclinic phase from La_2O_3 - Gd_2O_3 were introduced and good agreement between experimental and calculated results was obtained.

In the second part of the work, the influence of structural and microstructural factors on thermal conductivity of selected zirconates with different RE^{3+} substitutions was investigated. The equation for correction of porosity's impact was experimentally verified, the influence of grain size was characterized, and the effect of phase composition and point defects on thermal conductivity was also demonstrated.

Based on the obtained results and the described phase diagram, the new composition of the material for the insulating layer of thermal barrier coating was proposed. Obtained material exhibited low thermal conductivity with weak, reverse temperature dependence. The attractive properties of the proposed material were obtained with a limited content of rare earth elements.