

УДК 661.183.4-911.48

В.А. Воронов¹, Ю.Е. Лебедева¹, О.Ю. Сорокин¹, М.Л. Ваганова¹**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙАЛУМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ НА КАРБИДОКРЕМНИЕВОМ МАТЕРИАЛЕ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЫ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-63-73

Рассмотрена возможность получения высокотемпературного защитного покрытия на основе прекурсоров иттрийсиликатной ($Y_2O_3-SiO_2$) и иттрийалюмосиликатной ($Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$) систем на керамическом композиционном материале на основе карбида кремния с применением шликерно-обжигового метода и атмосферно-плазменного напыления. Установлены закономерности влияния методов получения прекурсоров иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем на их физико-химические и теплофизические свойства. Проведены исследования по установлению влияния воздействия окислительной атмосферы на стойкость защитного покрытия при температуре до 1500°C включительно.

Ключевые слова: керамический композиционный материал, карбидокремниевый композиционный материал, силикаты редкоземельных металлов, моносилкат иттрия, дисиликат иттрия, защитное покрытие, антиокислительное покрытие.

V.A. Voronov¹, Yu.E. Lebedeva¹, O.Yu. Sorokin¹, M.L. Vaganova¹**INVESTIGATION OF THE HIGH-TEMPERATURE COATINGS PROPERTIES ON THE BASIS OF AN YTTRIUM-ALUMOSILICATE SYSTEM FOR THE PROTECTION OF SiC MATERIALS FROM THE ACTION OF AN OXIDIZING ENVIRONMENT**

The possibility of obtaining a high-temperature environmental barrier coating based on the yttrium silicate ($Y_2O_3-SiO_2$) and yttrium-aluminosilicate ($Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$) system on a silicon carbide ceramic composite material due to slurry and air plasma spray methods. The regularities of the influence of yttrium silicate and yttrium-aluminosilicate systems precursors obtaining methods on its physicochemical and thermal properties are established. Studies have been carried out to determine the effect of an oxidizing atmosphere on the durability of a protective coating at temperatures up to 1500°C inclusive.

Keywords: CMC, SiC composites, rare-earth silicates, yttrium monosilicate, yttrium disilicate, protective coating, environmental barrier coating.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Повышение значений технических параметров наиболее теплонагруженных узлов и деталей авиационной и ракетно-космической техники осуществляется благодаря внедрению материалов нового поколения, отвечающих в наибольшей степени комплексу требований, предъявляемых к конструкциям современной и перспективной техники [1–3].

Усилия отечественных и зарубежных исследователей по повышению эффективности авиационных газотурбинных двигателей сконцентрированы на повышении рабочей температуры в камере сгорания и турбине высокого давления, а следовательно, на разработке новых материалов, удовлетворяющих таким условиям эксплуатации. Для данных областей применения наиболее подходя-

щими являются керамические композиционные материалы (ККМ) на основе карбида кремния (SiC) [2–4].

Наиболее крупные производители авиационной техники планируют постепенно внедрять ККМ на основе SiC в теплонагруженных компонентах газотурбинного двигателя, таких как сегменты камеры сгорания, надпоршневые вставки, лопатки ТНД и ТВД. При этом одним из основных препятствий для их внедрения является отсутствие стойкости ККМ в условиях горения топлива [3]. Водяной пар и продукт разложения топлива взаимодействуют с защитным слоем диоксида кремния, присутствующего на ККМ, образуя газообразные продукты, такие как $Si(OH)_4$. Более того, в условиях высокого давления и

высокой скорости сгорания газа эта реакция приводит к быстрой деструкции ККМ на основе SiC, поэтому применение такого ККМ в условиях окислительной среды ограничено температурой 1300°C [3–5].

С целью повышения эксплуатационного ресурса ККМ на основе SiC в условиях воздействия продуктов разложения топлива целесообразно применение защитных покрытий, которые должны выполнять следующие функции:

- увеличивать долговечность и надежность эксплуатации ККМ и деталей на их основе, стойкость к длительному окислению и циклическому термическому удару, снижать воздействие химических процессов окисления данных композитов;
- обеспечивать стабильность механических свойств SiC-подложки в условиях воздействия градиента температур;
- снижать уровень воздействия процессов эрозии, вибрации и истирания [3–5].

В настоящее время для достижения целевых значений эксплуатационных характеристик защитных покрытий целесообразно применение концепции многослойных покрытий, где каждый слой выполняет необходимую функцию. Результаты мировых исследований показывают, что ряд основных проблем, связанных с выбором исходных материалов покрытия (оксид циркония, стабилизированный оксидом редкоземельных металлов; оксиды тугоплавких металлов; муллит, кордиерит; алюмосиликаты стронция и бария; силикаты редкоземельных металлов), оптимизацией и разработкой новых методов их получения и нанесения, до сих пор полностью не решен [6–16]. В основном при высокотемпературных испытаниях защитных покрытий данные недостатки приводят к возникновению различных дефектов и термических напряжений как внутри покрытия, так и на границе раздела «подложка–покрытие», а следовательно, к образованию трещин и расслоению и далее к полному разрушению покрытия в процессе эксплуатации.

В настоящее время разрабатываемые покрытия нового поколения должны обладать как свойствами, характерными для термобарьерных покрытий, так и для антиокислительных покрытий, стабильных в условиях окислительной среды в течение длительного времени (более 20000 ч) при температуре до 1500°C.

Прекурсоры иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем акцентируют на себе внимание благодаря их основным фазам: силикатам иттрия Y_2SiO_5 (X_1 и X_2) и $Y_2Si_2O_7$ (α , δ , β , γ и др.), муллиту $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и иттрийалюминиевому гранату $Y_3Al_5O_{12}$, которые обладают высокими значениями необходимых свойств [8, 9, 13–20].

Целью данной работы являются разработка высокотемпературного покрытия на основе прекурсоров иттрийсиликатной и иттрийалюмосили-

катной систем для карбидокремниевого материала и исследование его защитного действия в условиях воздействия окислительной атмосферы при температуре до 1500°C.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы (ККМ)» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

В данной работе для получения прекурсоров иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем с различным химическим составом, % (мольн.): (11–50) Y_2O_3 + (50–75) SiO_2 ((15,9–30) Al_2O_3 – только для иттрийалюмосиликатной системы), использовали модифицированный твердофазный и золь-гель методы.

При классическом методе получения прекурсоров данных систем – высокотемпературном спекании индивидуальных оксидов – негативной стороной является высокое содержание исходных фаз, что в дальнейшем приводит к нарушению стехиометрического итогового состава, снижению физико-химических и физико-механических свойств.

В данной работе применяли метод, в котором для высокоэнергетического смешивания и измельчения исходных химически чистых порошков оксидов: иттрия ($D_{50}=26,4$ мкм), кремния ($D_{50}=17,3$ мкм), алюминия ($D_{50}=51,1$ мкм) и циркония ($D_{50}=32,4$ мкм) в необходимом соотношении – использовали высокоскоростную шаровую мельницу (фирма Retsch, Германия) в условиях мокрого и полумокрого помола с использованием дополнительных хелатирующих агентов в реакционной смеси [21], с проведением последующей термической обработки прекурсоров в течение до 24 ч при температуре до 1400°C.

Для приготовления зольей в качестве исходных компонентов использовали шестиводный нитрат иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, девятиводный нитрат алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, пятиводный нитрат циркония $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$ (ТЭОС), дистиллированную воду, абсолютированный этиловый спирт в качестве растворителя и азотную кислоту в качестве катализатора гидролиза. Для приготовления растворов использовали особо чистые компоненты. Растворы готовили последовательным добавлением водно-спиртовой смеси и ТЭОС к раствору солей нитратов иттрия и алюминия. Низкотемпературную обработку полученных гелей проводили при температуре 70°C. Высушенные гели подвергали кальцинированию, а далее – термообработке в интервале температур 1000–1400°C.

Для нанесения покрытий применяли шликерно-обжиговый метод, который является наиболее широко применяемым и универсальным методом. Для

его осуществления использовали шликер с гранулометрическим размером частиц до 5 мкм, который стабилизировали в различных растворителях и наносили на подложку ККМ на основе SiC в специальной покрасочной камере. Подложку с нанесенным покрытием подвергали обжигу в электрической печи в среде воздуха или в защитной атмосфере при температуре до 1500°C.

Нанесение покрытий также осуществляли атмосферным плазменным напылением на установке АМТ МР200 (Швейцария), которое представляло собой высокоэнергетический процесс нанесения покрытий с температурой плазмы ~10000 К и скоростью подачи частиц порошка до 450 м/с. Для напыления использовали порошок преимущественно сферической формы со средним размером частиц 72,8 мкм.

Исследование свойств прекурсоров иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем проводили в центре коллективного пользования ФГУП «ВИАМ» с помощью метода рентгенофазового анализа (анализатор компании Empyrean PANalytical (Нидерланды) при $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении), электронной микроскопии (микроскоп Verios 460 XHR (Нидерланды) с приставками для рентгено-спектрального микроанализа и анализа дифракции отраженных электронов), дилатометрии и термогравиметрического анализа (фирма Netzsch, Германия), а также лазерного анализатора размера частиц (фирма Fritsch, Германия).

Исследование жаростойкости высокотемпературных покрытий в диапазоне температур 20–1500°C проводили в высокотемпературных камерных печах (СНОЛ). При исследовании предполагается контролировать изменение массы – $\Delta m/m_0$, % (по массе), $\Delta m = m_1 - m_0$, где m_0 – масса исходного образца; m_1 – масса образца после испытания в высокотемпературной печи.

Результаты и обсуждение

Выбирая оптимальные составы защитных покрытий, позволяющие снизить негативное воздействие окислительной атмосферы и паров воды, в частности, на подложке из ККМ на основе SiC, необходимо учитывать следующее:

- значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) покрытия должны быть приближены к значениям ТКЛР подложки и/или нижнего слоя ($\alpha \approx (40-65) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), что необходимо для снижения вероятности растрескивания или расслоения покрытия при нагреве и охлаждении с высокой скоростью в широком температурном диапазоне;
- прекурсоры покрытия должны быть стабильными и химически совместимыми во всем рабочем диапазоне температур, чтобы между ними, слоями покрытия или подложкой не образовывались побочные продукты;
- толщина защитного покрытия должна составлять 100–250 мкм;

– скорость деструкции защитного слоя должна составлять не более 6–14 мкм на 1000 ч [3, 17].

Диаграмма состояния бинарной системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ показана на рис. 1, а [22]. В данной системе известны три двойных соединения иттрия: оксиортосиликат $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, ортосиликат $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ и пиросиликат $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Основными фазами данной системы являются Y_2SiO_5 (плавится конгруэнтно при 1980°C) и $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (плавится инконгруэнтно при ~1790°C). Соединение $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ устойчиво в температурной области 1350–1650°C. При 1650°C это соединение претерпевает распад с образованием смеси двух соединений: $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, причем указанный процесс является обратимым [23–25].

Высокотемпературная фаза (X_2 -фаза) силиката иттрия (Y_2SiO_5) обладает рядом преимуществ: высокой эрозионной стойкостью и пониженной кислородной проницаемостью при высоких температурах, что дает возможность использовать соединения Y_2SiO_5 в защитных покрытиях для ККМ SiC. Однако ТКЛР у Y_2SiO_5 выше ($\alpha \approx (50-77) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), чем у карбида кремния ($\alpha \approx (40-55) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), поэтому и высока вероятность возникновения микротрещин вдоль границ раздела фаз. В связи с этим необходимо высокое процентное содержание $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\alpha \approx (35-50) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) в покрытиях для максимального приближения к значениям ТКЛР соединения SiC и обеспечения стабильности при термическом воздействии.

Поскольку $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ является тугоплавким соединением, то оно устойчиво в окислительной атмосфере. Из шести полиморфных модификаций соединения $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ является высокотемпературной фазой, устойчивой в области температур 1445–1535°C, имеет низкие значения ТКЛР ($39 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 200–1300°C) и теплопроводности ($< 3,0 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ при температуре $> 300^\circ\text{C}$) [24].

Высокая температура плавления, низкая кислородная проницаемость, значения ТКЛР, близкие к значениям ТКЛР карбида кремния, – все это делает силикаты иттрия превосходными компонентами для защиты материалов на основе карбида кремния от воздействия высоких температур в окислительной атмосфере [23].

Диаграмма состояния системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (рис. 1, б) состоит из 11 полей устойчивости следующих фаз: I – области двух стекол; II – кристобалита; III – диорто-(пиро)силиката иттрия ($\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); IV – ортосиликата иттрия ($2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$); V – оксиортосиликата иттрия ($\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$); VI – оксида иттрия (Y_2O_3); VII – алюмината иттрия ($2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$); VIII – соединения типа перовскита ($\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$); IX – соединения типа граната ($3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$); X – корунда; XI – муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Тройных соединений в данной системе пока не обнаружено, эвтектическая температура составляет 1370–1387°C [22]. На диаграмме состояния иттрийалюмосиликатной системы установлено восемь тройных точек, две из которых являются эвтектическими и шесть – реакционными.

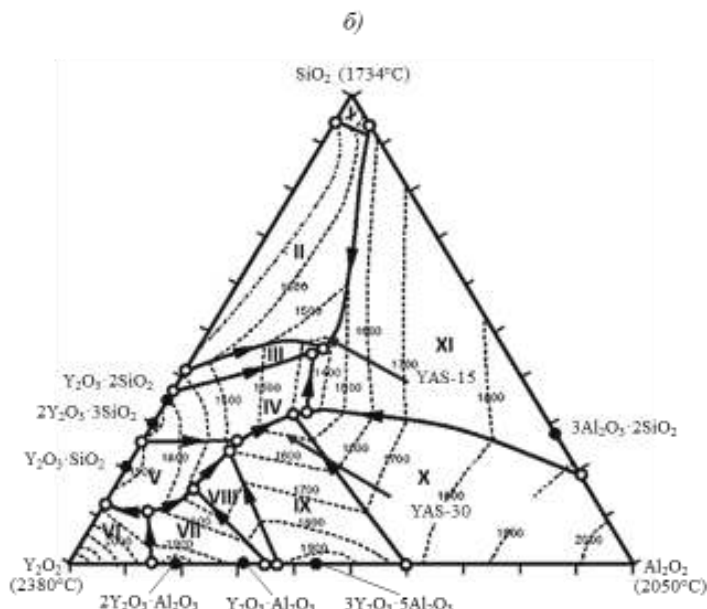
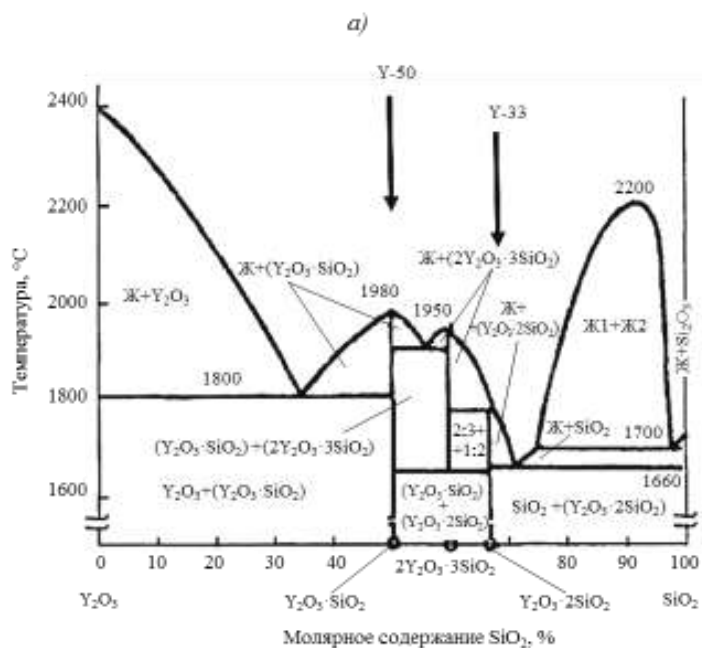


Рис. 1. Диаграммы состояния иттрийсиликатной $Y_2O_3-SiO_2$ (а) и иттрийалюмосиликатной $Y_2-Al_2O_3-SiO_2$ систем (б) [22]

Золь-гель и модифицированным твердофазным методами получен ряд составов иттрийалюмосиликатной и иттрийсиликатной систем (табл. 1).

Фазовые превращения прекурсоров в температурном диапазоне от 900 до 1400°C изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), их результаты представлены в табл. 2.

Для составов, полученных золь-гель методом, начало кристаллизации отмечено при температуре 900°C. Низкотемпературная фаза дисиликата иттрия $\alpha-Y_2Si_2O_7$ переходит в высокотемпературную $\delta-Y_2Si_2O_7$ при температуре ~1100°C, а низкотемпературная фаза оксиортосиликата иттрия

$X_1-Y_2SiO_5$ переходит в высокотемпературную $X_2-Y_2SiO_5$ при температуре 1200°C. Следует отметить, что, по литературным данным, при традиционном способе получения путем твердофазового спекания оксидов эти кристаллические фазы образуются в интервале температур 1400–1600°C. Кроме того, при твердофазовом спекании на дифрактограммах термообработанных образцов всегда присутствуют рефлексы оксида иттрия, даже в составах с содержанием 67% (мольн.) SiO_2 не обеспечивается полнота протекания реакции взаимодействия.

Для составов, полученных модифицированным твердофазным методом, процесс кристаллизации

Таблица 1

Исследуемые составы систем $Y_2O_3-SiO_2$ и $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$

Обозначение прекурсора	Содержание соединения, % (мольн.)		
	Y_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
Y-33	33	–	67
Y-50	50	–	50
Y-50Z	47,5	5 (ZrO_2)	47,5
YAS-15	11,1	15,92	72,98
YAS-30	20	30	50

Таблица 2

Характер кристаллизации систем $Y_2O_3-SiO_2$ и $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ при термообработке в интервале температур 900–1400°C

Температура термообработки, °C	Фазовый состав прекурсоров				
	Y-33	Y-50	Y-50Z	YAS-15	YAS-30
Золь-гель метод					
900	$\alpha-Y_2Si_2O_7+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ + ZrO_2+ +аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза
1000	$\alpha-Y_2Si_2O_7+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ + ZrO_2+ +аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7+$ + $X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7+$ + $X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза
1100	$\delta-Y_2Si_2O_7+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ + ZrO_2+ +аморфная фаза	$\delta-Y_2Si_2O_7+$ + $X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза	$\delta-Y_2Si_2O_7+$ + $X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза
1200	$\delta-Y_2Si_2O_7$	$X_2-Y_2SiO_5$	$X_2-Y_2SiO_5+$ + ZrO_2	$\delta-Y_2Si_2O_7+$ + $X_2-Y_2SiO_5$	$\delta-Y_2Si_2O_7+$ + $X_2-Y_2SiO_5$
1300	$\delta-Y_2Si_2O_7$	$X_2-Y_2SiO_5$	$X_2-Y_2SiO_5+$ + ZrO_2	Муллиит+ + $\delta-Y_2Si_2O_7+$ + $X_2-Y_2SiO_5$	$\delta-Y_2Si_2O_7+$ + $Y_3Al_5O_{12}+$ + $X_2-Y_2SiO_5$
Модифицированный твердофазный метод					
900	$\alpha-Y_2Si_2O_7+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ + ZrO_2+ +аморфная фаза	Аморфная фаза	
1000	$\alpha-Y_2Si_2O_7+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ + ZrO_2+ +аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза
1100	$\alpha-Y_2Si_2O_7+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ + ZrO_2+ аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7+$ + $X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7+$ + $X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза
1200	$\alpha-Y_2Si_2O_7+$ + $\beta-Y_2Si_2O_7+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5+$ + ZrO_2+ +аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7+$ + $\beta-Y_2Si_2O_7+$ + $X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7+$ + $\beta-Y_2Si_2O_7+$ + $X_1-Y_2SiO_5+$ +аморфная фаза
1300	$\beta-Y_2Si_2O_7+$ + $\delta-Y_2Si_2O_7$	$X_1-Y_2SiO_5+$ + $X_2-Y_2SiO_5$	$X_1-Y_2SiO_5+$ + $X_2-Y_2SiO_5+$ + ZrO_2	$\beta-Y_2Si_2O_7+$ + $\delta-Y_2Si_2O_7+$ + $X_2-Y_2SiO_5$	$\beta-Y_2Si_2O_7+$ + $\delta-Y_2Si_2O_7+$ + $X_2-Y_2SiO_5$
1400	$\delta-Y_2Si_2O_7$	$X_2-Y_2SiO_5$	$X_2-Y_2SiO_5+$ + ZrO_2	Муллиит+ + $\delta-Y_2Si_2O_7+$ + $X_2-Y_2SiO_5$ (1350°C)	$\delta-Y_2Si_2O_7+$ + $Y_3Al_5O_{12}+$ + $X_2-Y_2SiO_5$ (1350°C)

начинается при температуре 900°C для прекурсоров Y-33 и Y-50 со стехиометрическими составами $Y_2Si_2O_7$ и Y_2SiO_5 соответственно. После термообработки прекурсоров при 900°C в течение 5 ч структура остальных образцов (YAS-15 и YAS-30) в основном рентгеноаморфна, кристаллическая фаза присутствовала в них в незначительном количестве. При увеличении температуры термообработки до 1000°C содержание аморфной фазы в большинстве образцов резко снижалось, это подтверждалось значительным сокращением на дифрактограммах диффузной области и появлением четких интенсивных линий, соответствующих кристаллических фаз.

При этом для всех составов в интервале температур от 900 до 1400°C проходило изменение полиморфных модификаций дисиликата иттрия – от α - $Y_2Si_2O_7$ до δ - $Y_2Si_2O_7$ через β - $Y_2Si_2O_7$, что не наблюдалось в прекурсорах, полученных золь-гель методом.

После термообработки при 1400°C в течение 5 ч для состава, содержавшего 33% (мольн.) Y_2O_3 (стехиометрический состав дисиликата иттрия), образовывался однофазный продукт, состоявший из δ - $Y_2Si_2O_7$ (ASTM №45-0043). При максимальном содержании 50% (мольн.) Y_2O_3 (стехиометрический состав оксиортосиликата иттрия) в области температур >900°C образовывалась низкотемпературная модификация X_1 - Y_2SiO_5 (ASTM №21-1456), которая в интервале температур 1300–1400°C переходила в доминирующую высокотемпературную модификацию X_2 - Y_2SiO_5 (ASTM №21-1458).

Однако одним из недостатков применяемого твердофазного метода являлось то, что в полученных итоговых образцах после термообработки при 1400°C в течение 5 ч присутствовала фаза исходного оксида иттрия (<0,73% (по массе) – по методу Ритвельда) даже в составах, содержавших 50% (мольн.) SiO_2 . Для нивелирования данного недостатка предложено увеличить продолжительность термообработки прекурсоров до 24 ч при 1400°C. Однако значительного положительного эффекта не обнаружено (содержание фазы оксида

иттрия ~0,51% (по массе) – по методу Ритвельда) в связи с низкой скоростью диффузии, при этом зафиксирован рост кристаллитов.

Для определения ТКЛР составов систем Y_2O_3 - SiO_2 и Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 порошки, полученные модифицированным твердофазным и золь-гель методами, измельчали в высокоскоростной шаровой мельнице до среднего размера частиц 1,34 и 2,27 мкм соответственно (рис. 2). Далее порошки спрессовывали на гидравлическом прессе при давлении 100 МПа в штабики с размером сечения 40×6 мм. В качестве связки использовали поливиниловый спирт в количестве 0,1% (по массе). После прессования образцы, полученные модифицированным твердофазным методом, сушили до постоянной массы, затем проводили их термообработку при 1400°C (1350°C – для YAS-15 и YAS-30) в течение 1 ч. Образцы, полученные золь-гель методом, сушили до постоянной массы, затем проводили их термообработку при 1300°C в течение 1 ч.

Значения ТКЛР составов иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем находились в диапазоне от $42,4 \cdot 10^{-7}$ до $60,3 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ для составов, полученных золь-гель методом, и от $49,6 \cdot 10^{-7}$ до $62,7 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ для составов, полученных модифицированным твердофазным методом (табл. 3), что коррелирует с литературными данными. Повышенные значения ТКЛР составов иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем, полученные модифицированным твердофазным методом, связаны с наличием примесей исходных компонентов (до 0,51% (по массе) – по методу Ритвельда).

На растровом электронном микроскопе исследовали морфологию поверхности спрессованных в штабики образцов (рис. 3). Установлено, что для всех представленных составов иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем, полученных модифицированным твердофазным методом, характерна сплошная поверхность, размер зерен 60 мкм. На поверхности образцов также наблюдались поры с размеров 8–12 мкм. Для составов

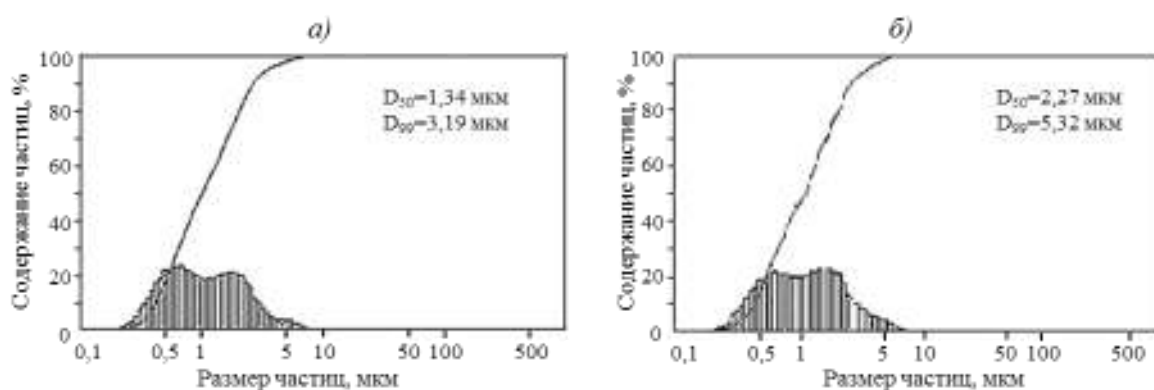


Рис. 2. Гранулометрический состав порошков, полученных золь-гель (а) и модифицированным твердофазным методами (б)

Таблица 3

Фазовый состав и значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) спеченных образцов

Обозначение прекурсора	Кристаллические фазы	ТКЛР: $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$, при температуре 200–1300 (1400)°C
Золь-гель метод		
Y-33	$\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	42,4
Y-50	$X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$	54,8
Y-50Z	$X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5 + \text{ZrO}_2$	60,3
YAS-15	Муллит+ $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$	49,7
YAS-30	$\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + Y_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$	53,1
Модифицированный твердофазный метод		
Y-33	$\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	49,6
Y-50	$X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$	58,3
Y-50Z	$X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5 + \text{ZrO}_2$	62,7
YAS-15	Муллит+ $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$	52,3
YAS-30	$\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + Y_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$	55,7

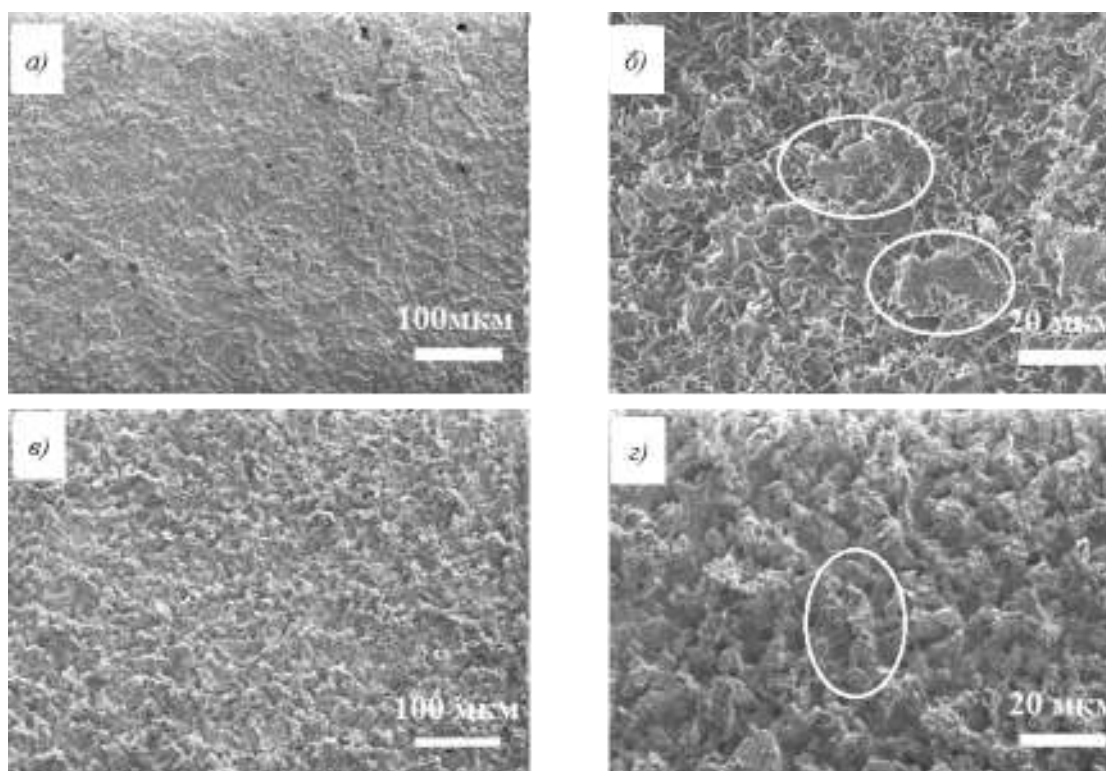


Рис. 3. Микрофотографии поверхности штабиков из порошка иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем, полученного модифицированным твердофазным (а, б) и золь-гель методами (в, з)

иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем, полученных золь-гель методом, характерна игольчатая структура, при этом размер одной «иглы», состоящей из наноразмерных кристаллитов, достигал 14–16 мкм в диаметре.

На основании полученных результатов предложены составы покрытий (табл. 4). С целью предотвращения растрескивания покрытия в ходе

термического циклирования, состав слоев покрытия подбирали из расчета $\pm 10\%$ относительно значения ТКЛР нижнего слоя или подложки на основе ККМ SiC.

Шликерным методом и атмосферно-плазменным напылением нанесены покрытия в соответствии с данными табл. 4 и произведен их обжиг при температуре 1550°С в течение 1 ч с

Составы покрытий

Условный номер покрытия	Состав покрытия с прекурсором				
	Y-33	YAS-15	YAS-30	Y-50	Y-50Z
1	1 слой (15–20 мкм)	2 слой (25–30 мкм)	3 слой (25–30 мкм)	4 слой (65–70 мкм)	–
2	1 слой (15–20 мкм)	2 слой (25–30 мкм)	–	3 слой (25–30 мкм)	4 слой (65–70 мкм)
3	1 слой (15–20 мкм)	–	2 слой (25–30 мкм)	3 слой (25–30 мкм)	4 слой (65–70 мкм)

целью достижения равномерного однородного покрытия. Известно, что при нанесении покрытий атмосферно-плазменным напылением значение пористости покрытия достигает 15%. Это приводит к дополнительному снижению окислительной стойкости покрытия при эксплуатации при повышенных температурах. С целью нивелирования данного эффекта предложено последним слоем покрытия (четвертым) наносить суспензию высокодисперсного порошка шликерным методом (рис. 4).

В результате исследования микроструктуры образцов установлено (рис. 5), что на покрытиях 1 и 3 отчетливо наблюдались поры и трещины. Вероятно, образование трещин и расслоение в объеме покрытий происходили из-за локальных напряжений в покрытии, вызванных наличием фазы алюмоиттриевого граната в прекурсор YAS-30 (ТКЛР: $\alpha=82 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Более того, избыточная фаза диоксида иттрия в прекурсор YAS-30,

которая имеет тенденцию к трещинообразованию при работе и во время термического циклирования, склонна к выщелачиванию SiO_2 и разрушению поверхности посредством химического взаимодействия с окислительной средой. Такое выщелачивание создает микропористую структуру в покрытии, и изначально плотное покрытие преобразуется в пористый слой раньше требуемого срока его службы (рис. 5, а, в).

На поверхности покрытия 2 наблюдалось минимальное количество пор и микротрещин. По микрофотографии покрытия 2 (рис. 5, б) можно сделать предположение, что благодаря оптимально выбранному фазовому составу (т. е. согласованию значений ТКЛР каждого слоя многослойного покрытия) и толщине каждого слоя покрытия оно является подходящим для исследования характера воздействия окислительной атмосферы при температуре 1500°C в течение длительного времени.

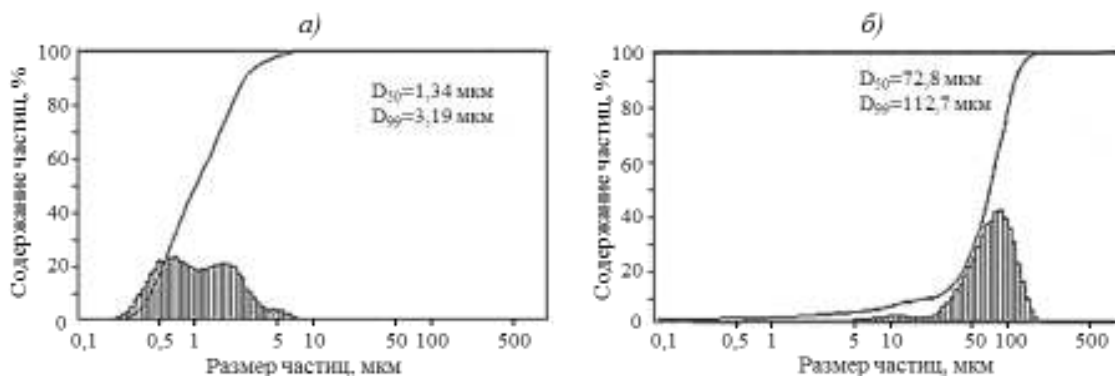


Рис. 4. Гранулометрический состав прекурсоров систем $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученных модифицированным твердофазным (а) и золь-гель методами (б)

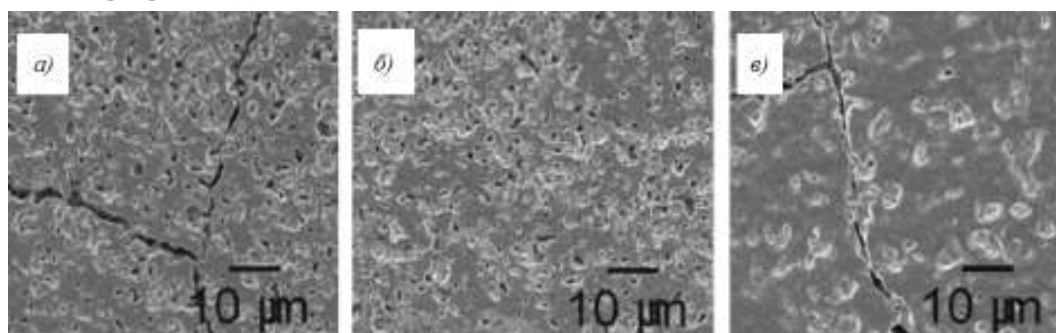


Рис. 5. Микрофотографии поверхности покрытий (см. табл. 4): 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

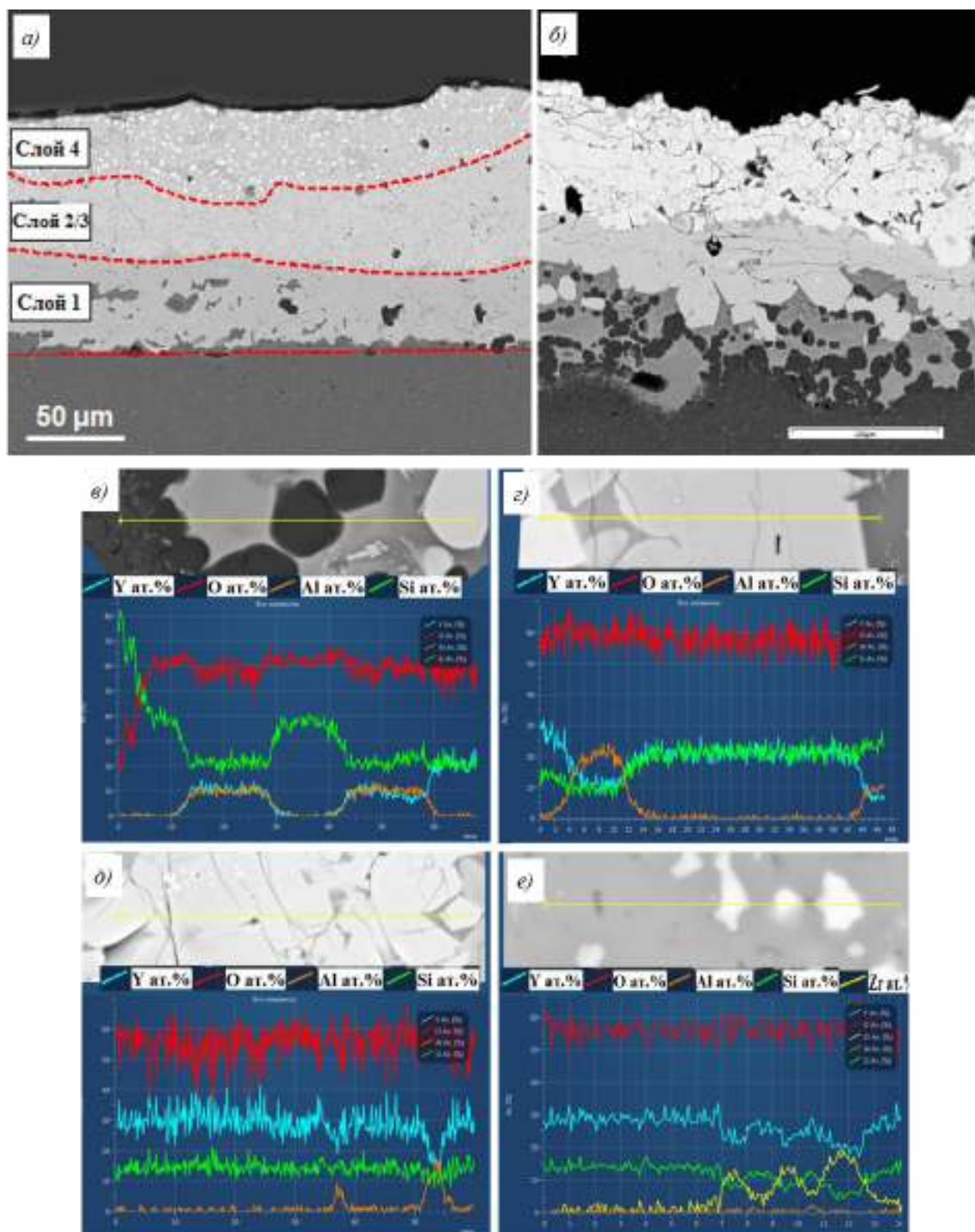


Рис. 6. Микрофотографии покрытия 2 (см. табл. 4) после формирования на керамическом композиционном материале SiC (а), после воздействия температуры 1500°C в течение 100 ч (б); результаты PCMA (вдоль линии) после воздействия температуры 1500°C в течение 100 ч: нижний слой (в), нижняя часть среднего слоя (г), верхняя часть среднего слоя (д), верхний слой (е)

Методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) удалось установить химический состав каждого слоя покрытия 2 (рис. 6, а). Основой нижнего слоя (толщина ~55 мкм) являлся дисиликат иттрия $Y_2Si_2O_7$ с небольшими примесями иттрия, алюминия и кремния – до 5% (атомн.). Раз-

меры продолговатых зерен дисиликата иттрия не превышали 40 мкм. Наблюдались также мелкие светлые включения в зернах дисиликата иттрия, которые являлись зародышами моносилката иттрия Y_2SiO_5 . Нижняя часть среднего слоя (толщина ~20 мкм) представляла собой плотно

Результаты исследования жаростойкости покрытия 2 при температуре 1500°C в окислительной атмосфере

Продолжительность воздействия, ч	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Потеря массы относительно исходной, %	0,04	0,06	0,09	0,14	0,17	0,22	0,28	0,43	0,46	0,50	0,52

расположенные зерна муллита (средний состав $Al_6Si_2O_{13}$), а в прослойках между ними находились области дисиликата иттрия $Y_2Si_2O_7$. Верхняя часть среднего слоя (толщина ~20 мкм) обогащена зернами моносилката иттрия Y_2SiO_5 , при этом в прослойках между ними находились области дисиликата иттрия $Y_2Si_2O_7$. Верхний слой (толщина ~70 мкм) также являлся гетерофазным, основные фазы – дисиликат иттрия $Y_2Si_2O_7$, моносилкат иттрия Y_2SiO_5 (размер кристаллитов не превышал 10 мкм) и оксид циркония (размер кристаллитов не превышал 2,3 мкм). Помимо этого в слое присутствовали тонкие трещины, проходившие через обе фазы. Доля зерен моносилката иттрия превышала 90% (по массе).

На рис. 6, б представлена микрофотография шлифа покрытия 2 после испытания на жаростойкость при температуре 1500°C в течение 100 ч. На снимке с общим видом покрытия отчетливо различаются три слоя: верхний, средний и нижний пористый слой, граничащий с керамической подложкой.

Методом РСМА удалось установить химический состав каждого слоя покрытия (рис. 6, в–е). Основой нижнего слоя (толщина от 30 до 100 мкм) являются дисиликат иттрия $Y_2Si_2O_7$ и алюмосиликат иттрия со средним составом $Y_2AlSi_4O_{13}$. При этом наблюдалось образование оксида кремния, размер зерен которого достигал 20 мкм, особенно данные зерна локализовались на границе «подложка–покрытие». В связи с разложением дисиликата иттрия также наблюдались дендритообразные участки, относившиеся к фазе оксида иттрия. Средний слой толщиной 20–50 мкм представлен плотно расположенными зернами муллита и дисиликата иттрия. Однако в образовавшихся пустотах и прослойках между зернами муллита находились области, обогащенные фазой дисиликата

иттрия $Y_2Si_2O_7$. При этом в данной области происходило частичное разложение дисиликата иттрия с образованием оксида кремния и оксида иттрия, а также мелких зерен моносилката иттрия с размером до 1,5 мкм. Верхний слой (толщина ~70 мкм) характеризовался тремя основными фазами: дисиликатом иттрия $Y_2Si_2O_7$, моносилкатом иттрия Y_2SiO_5 и оксидом циркония (размер кристаллитов не превышал 2,7 мкм). Однако размер областей, обогащенных дисиликатом иттрия, значительно увеличился и достигал 30 мкм. Это привело к образованию пор и трещин в верхнем слое покрытия. Доля зерен моносилката иттрия снизилась до 83% (по массе).

При испытании на жаростойкость при 1500°C в окислительной среде наблюдалась постепенная потеря массы образца с покрытием 2 (с габаритными размерами 50×50 мм), после 100 ч воздействия температуры в данных условиях потеря массы его составила ~0,52% (табл. 5). При этом резкое изменение массы образца с покрытием в ходе испытания наблюдалось в интервале от 60 до 70 ч температурного воздействия, потеря массы составила 0,15% относительно исходного значения.

Заключения

Таким образом, в данной работе показана возможность получения высокотемпературного покрытия на основе иттрийсилкатной и иттрийалюмосилкатной систем на карбидокремниевых материалах. Разработанное покрытие 2 обладает наиболее сплошным покрытием с минимальным количеством пор и микротрещин, а также высокой стойкостью к воздействию окислительной атмосферы при температуре до 1500°C, потеря массы образца с покрытием после испытания на жаростойкость в течение 100 ч при 1500°C в окислительной атмосфере составила 0,52%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2013. №2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.10.2018).
3. Schmidt S., Beyer S., Knabe H. et al. Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications // Acta Astronaut. 2004. Vol. 55. P. 409–420.

4. Dong J.P., Yang J., Kim H.G. et al. Oxidation behavior of silicon carbide at 1200°C in both air and water-vapor-rich environments // *Journal Corrosion Science*. 2014. Vol. 88. P. 416–422.
5. Kablov E.N., Zhestkov B.E., Grashchenkov D.V., Sorokin O.Yu., Lebedeva Yu.E., Vaganova M.L. Investigation of the Oxidative Resistance of High-Temperature Coating Based on a SiC Material under Exposure to High-Enthalpy Flow // *Journal of High Temperature*. 2017. Vol. 55. No. 6. P. 857–863.
6. Wang Y.G., Wu Y.H., Cheng L.F., Zhang L.T. Hot corrosion behavior of barium aluminosilicate-coated C/SiC composites at 900°C // *Journal of American Ceramic Society*. 2009. Vol. 93. P. 204–208.
7. Richards B.T., Sehr S. Foucault de Franqueville, M.R. Begley, H.N. Wadley, Delamination of ytterbium monosilicate/mullite/silicon coated SiC during thermal cycling in water vapor // *Journal of Acta Materials*. 2016. Vol. 103. P. 448–460.
8. Lee K.N. Protective coatings for gas turbines // *The Gas Turbine Handbook*. United States Department of Energy (DOE), 2006. P. 419–437.
9. Lee K.N., Fox D.S., Bansal N.P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics // *Journal of Corrosion Ceramics Matrix Composition*. 2005. Vol. 25. P. 1705–1715.
10. Сорокин О.Ю., Гращенко Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.09.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.
11. Lee K.N., Fox D.S., Eldridge J.I. et al. Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS // *Journal of American Ceramic Society*. 2003. Vol. 86. P. 1299–1306.
12. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Уварова Н.Е. Исследования методом инфракрасной спектроскопии структурных изменений гелей в процессе термической обработки при получении высокотемпературных стеклокерамических материалов по золь-гель технологии // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №2. С. 22–25.
13. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал*. 2013. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.10.2018).
14. Nasiri N.A., Patra N., Horlait D. et al. Thermal properties of rare-earth monosilicates for EBC on Si-based ceramic composites // *Journal of American Ceramic Society*. 2016. Vol. 99. P. 589–596.
15. Fernandez-Carrion A.J., Allix M., Becerro A.I. Thermal expansion of rare-earth pyrosilicates // *Journal of American Ceramic Society*. 2013. Vol. 96. P. 2298–2305.
16. Liddell K., Thompson D.P. X-ray diffraction data for yttrium silicates // *British Ceramic Transactions*. 1986. Vol. 85. P. 17–22.
17. Kolitsch U., Seifert H.J., Ludwig T., Aldinger F. Phase equilibria and crystal chemistry in the Y₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ system // *Journal of Materials Research*. 1999. Vol. 14. No. 2. P. 447–455.
18. Lebedeva Yu.E., Popovich N.V., Orlova L.A., Chainikova A.S., Sorokin O.Yu., Vaganova M.L., Grashchenkov D.V. Modifying additives affect the properties of Y₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ system // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. Vol. 62. No. 8. P. 1032–1037.
19. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №2. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.09.2018).
20. Aparicio M., Durán A. Yttrium silicate coatings for oxidation protection of carbon–silicon carbide composites // *Journal of American Ceramic Society*. 2000. Vol. 83. P. 1351–1355.
21. Воронов В.А., Швецов А.О., Губин С.П. и др. Влияние метода получения катодного материала состава LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂ на электрохимические характеристики литий-ионного аккумулятора // *Журнал неорганической химии*. 2016. Т. 61. №9. С. 1211–1217.
22. Торопов И.А., Барзаковский В.П., Удалов Ю.П., Бондарь И.А. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. М.-Л.: Наука, 1965. 258 с.
23. Courcot E., Rebillat F., Teysandier F., Louchet-Pouillier C. Thermochemical stability of the Y₂O₃–SiO₂ system // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. Vol. 30. P. 905–910.
24. Рабухин А.И., Савельев В.Г. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений. М: ИНФРА-М, 2008. 296 с.
25. Sun Z., Li M., Zhou Y. Kinetics and Mechanism of Hot Corrosion of γ -Y₂Si₂O₇ in Thin-Film Na₂SO₄ Molten Salt // *Journal of American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91 (7). P. 2236–2242.