

УДК 661.183.4-911.48

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-59-66

Ю.Е. Лебедева<sup>1</sup>, Н.В. Попович<sup>2</sup>, Л.А. Орлова<sup>2</sup>, А.С. Чайникова<sup>2</sup>**СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ  
В СИСТЕМЕ  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$** 

*Рассмотрены процессы фазообразования в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ . Высокая температура плавления, низкая пропускаемость кислорода, значение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), близкое к значению ТКЛР карбида кремния, – все это делает силикаты иттрия превосходными компонентами для защиты материалов на основе карбида кремния от воздействия высоких температур в окислительной атмосфере.*

**Ключевые слова:** силикаты иттрия, высокотемпературные покрытия, карбид кремния.

*Phase formation processes of  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  system are considered. High melting temperature, low oxygen transmittivity, low value of thermal expansion close to silicon carbide one – all this does yttrium silicates excellent components for protection silicon carbide materials from influence of high temperatures in oxidation atmosphere now.*

**Keywords:** yttrium silicates, high temperature coatings, silicon carbide.

<sup>1</sup>Федеральное 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

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева [D. Mendeleev University of Chemical-technological of Russian] E-mail: rector@muctr.u

**Введение**

В настоящее время без новых материалов невозможно развитие многих отраслей промышленности – авиационной, электроэнергетики, машиностроения, строительства, медицины, приборостроения, электроники и др. Многолетняя отечественная и зарубежная практика показывает, что >80% инновационных разработок в ведущих отраслях промышленности и секторах экономики базируется на внедрении новых материалов и технологий их производства. В связи с развитием новых направлений в современной технике значительно возрос интерес к материалам с особыми свойствами, которые используются и могут быть использованы в качестве квантовых генераторов, модуляторов светового пучка, гидродинамических преобразователей, жаростойких и бездислокационных материалов, отличающихся высокой оптической активностью, механической прочностью, устойчивостью к действию высоких температур, радиации, химических и других сред [1–3].

Необходимая основа для разработки технологии производства новых материалов – изучение диаграмм состояния соответствующих систем, установление закономерностей синтеза и классификации новых неорганических соединений, исследование формирования фазового состава и микроструктур материалов, получение их физико-химических, кристаллохимических, структурных и других характеристик [4–9].

**Материалы и методы**

Все чаще подобные исследования проводят

для редкоземельных элементов. Соединения на их основе приобретают определенное научное и практическое значение (например, силикаты и алюминаты РЗЭ). Благодаря богатству кристаллографических форм и ряду уникальных свойств эти соединения особенно ценны для специалистов, работающих в области изучения твердого тела.

Иттрий, скандий, лантан и лантаноиды составляют группу РЗЭ, совместно встречающихся в природе. Иттрий применяется для легирования и рафинирования сплавов, в виде  $Y_2O_3$  – в производстве цветных люминофоров, специального оптического стекла, катализаторов, огнеупоров, тиглей для плавки металлов, железойттриевых и алюмоиттриевых гранатов, оксидных катодов. Иттрий применяется как конструкционный материал в ядерных реакторах, оксид иттрия ( $Y_2O_3$ ) – для изготовления иттриевых ферритов для радиоэлектроники, счетно-решающих устройств и др.

Кроме того, оксид иттрия и другие оксиды РЗЭ используются для получения перспективных керамических материалов, главным образом – на основе  $Si_3N_4$  и SiO. После высокотемпературной термообработки силикаты иттрия формируются на границах зерна, что при кристаллизации улучшает механические свойства материала и температуроустойчивость, поскольку силикаты иттрия имеют высокие температуры плавления и прочностные характеристики. Силикаты иттрия имеют несколько полиморфных модификаций, способных при определенных температурах переходить друг в друга [10–15].

Диаграмма состояния системы  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  может быть представлена как совокупность

трех бинарных систем:  $Y_2O_3-Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3-SiO_2$  и  $Al_2O_3-SiO_2$ . Система  $Y_2O_3-Al_2O_3$  характеризуется наличием трех бинарных соединений: моноклинного  $Y_4Al_2O_9$  (YAM), кристаллической фазы типа перовскита  $YAlO_3$  (YAP) и кристаллов со структурой граната  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) – с молярными соотношениями  $Y_2O_3:Al_2O_3$ , равными 2:1, 1:1 и 3:5 соответственно. Поскольку данная система имеет ряд особенностей, существует большое количество версий ее фазовых диаграмм.

По данным из отечественных и зарубежных источников по исследованию иттрий-алюминатной системы все три фазы плавятся конгруэнтно (в температурном интервале 1930–2030°C) и являются стабильными вплоть до температуры окружающей среды при охлаждении [12, 16–18]. Это не согласуется с современными, экспериментально проверенными данными о характере плавления YAP – плавление данного соединения при 1875°C происходит инконгруэнтно. Установлено также наличие обратимого фазового перехода YAM при 1377°C [19].

Для данной системы проведено большое количество экспериментальных исследований, но все еще остаются некоторые расхождения, касающиеся: характера процессов плавления и кристаллизации YAP и YAG, состава и температуры точки эвтектики, расположения линии ликвидус в области, обогащенной  $Y_2O_3$ , и термодинамической стабильности YAP при низких температурах. Некоторые исследователи полагают, что YAP разлагается при температурах ниже 1800–1400°C на YAM и YAG, в то время как большинство исследователей утверждают, что YAP является стабильной фазой в интервале – от температуры его плавления до температуры окружающей среды. По некоторым данным в этой системе образуются твердые растворы с общей формулой  $Y_4Al_2(1-2x)Si_{2x}O_{9+x}$ , где  $x$  может варьироваться от 0 до ~0,31 [16].

Бинарная система  $Y_2O_3-SiO_2$  была изучена Н.А. Тороповым и А.М. Бондарем. Диаграмма состояния системы показана на рис. 1 [17]. В данной системе известны три двойных соединения:  $Y_2O_3 \cdot SiO_2$  – оксиортосиликат,  $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$  – ортосиликат и  $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$  – пиросиликат иттрия.

Соединение  $Y_2SiO_5$  плавится конгруэнтно при 1980°C, а  $\delta-Y_2Si_2O_7$  – инконгруэнтно при ~1790°C. Соединение  $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$  устойчиво в температурной области 1350–1650°C. При 1650°C это соединение претерпевает распад с образованием смеси двух соединений:  $Y_2O_3 \cdot SiO_2$  и  $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , причем указанный процесс является обратимым [12, 17, 18].

В системе обнаружена область ликвации, которая граничит с полем кристобалита и ограничена изотермой, соответствующей 1700°C и интервалу концентраций 43–95% по массе (74,8–98,6% мольн.)  $SiO_2$ . Критическая точка ликвации соответствует температуре 2200°C и составу: 20% по массе (6,22% мольн.)  $Y_2O_3$  и 80% по массе (93,78% мольн.)  $SiO_2$  [16].

Некоторыми исследователями в данной системе

было обнаружено соединение  $Y_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ , имеющее структуру апатита. Однако химически чистое соединение  $Y_{9,33}(SiO_4)_6O_2$  – нестабильно, но, как было установлено, может быть легко стабилизировано добавками анионов или катионов [12].

В системе  $Al_2O_3-SiO_2$  присутствует только одно двойное соединение – муллит  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , существующее при атмосферном давлении. По данным Н.Л. Боуэна и Дж.В. Грейга муллит плавится инконгруэнтно при 1870°C, разлагаясь на корунд и жидкость состава ~45% (по массе)  $SiO_2$  и 55% (по массе)  $Al_2O_3$ . Более поздние исследования, проведенные советскими учеными Н.А. Тороповым и Ф.Я. Галаховым, показали, что выделение корунда при плавлении муллита (т. е. его инконгруэнтное плавление) наблюдается только в тех случаях, когда не предотвращается улетучивание кремнезема при высоких температурах их расплава муллитового состава. В условиях же, когда расплавы защищаются от улетучивания, муллит плавится конгруэнтно при 1910°C с образованием двух эвтектик.

Кроме того, муллит образует с корундом твердые растворы, область которых простирается от состава муллита ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), соответствующего содержанию 71,8% (по массе)  $Al_2O_3$  и 28,2% (по массе)  $SiO_2$ , до предельного состава ( $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ), соответствующего содержанию ~78% (по массе)  $Al_2O_3$  и 22% (по массе)  $SiO_2$ . Данный структурный дефект может быть описан как  $Al_2^{IV}(Al_{2+2x}^{IV} = Si_{2-2x})O_{10-x}$ , где  $x$  может варьироваться от 0,25 ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) до 0,4 ( $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ). До сих пор не ясно, плавится ли муллит инконгруэнтно или конгруэнтно [12, 16, 17, 19].

Диаграмма состояния системы  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  (рис. 2) состоит из 11 полей устойчивости следующих фаз: I – области двух стекол; II – кристобалита; III – диорто-(пиро-)силиката иттрия ( $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ); IV – ортосиликата ( $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ); V – оксиортосиликата ( $Y_2O_3 \cdot SiO_2$ ); VI – оксида иттрия ( $Y_2O_3$ ); VII – алюмината иттрия ( $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ); VIII – соединения типа перовскита ( $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ); IX – соединения типа граната ( $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ ); X – корунда; XI – муллита ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). Тройных соединений в данной системе пока не обнаружено, эвтектическая температура составляет 1370–1387°C [16]. На диаграмме состояния иттрий-алюмосиликатной системы установлено восемь тройных точек, две из которых являются эвтектическими и шесть – реакционными. Все они представлены в табл. 1.

Довольно сложным в данной системе является образование стеклофазы и ее последующая кристаллизация. Первые работы в области изучения системы  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ , принадлежащие А.М. Бондарю и Ф.Я. Галахову, показали, что составы, способные образовывать стекло, лежат в области, обогащенной  $SiO_2$ . Исходя из литературных

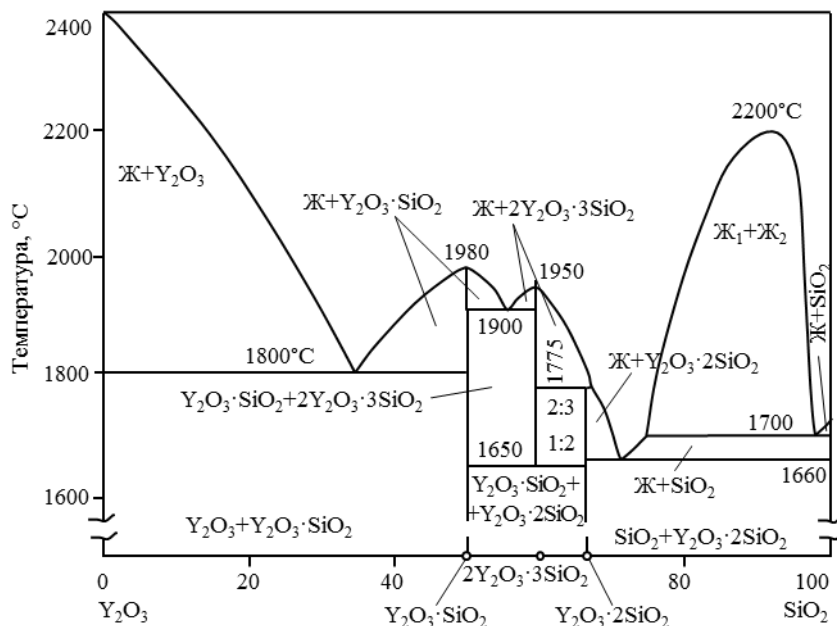


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $Y_2O_3-SiO_2$

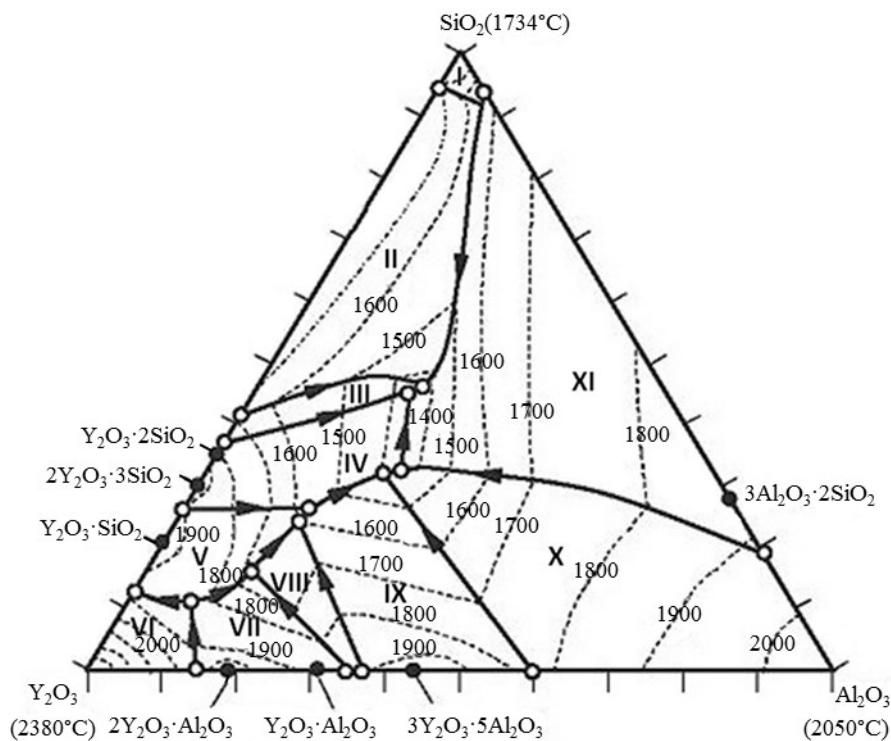


Рис. 2. Диаграмма состояния системы  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  [15]

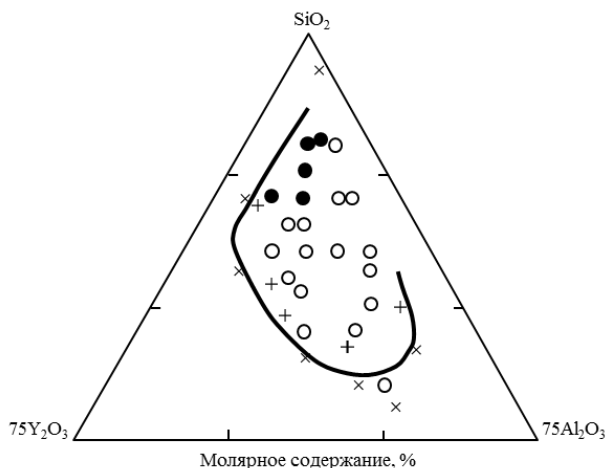


Рис. 3. Область стеклообразования в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ :  $\circ$  – составы, образующие стекло;  $\bullet$  – составы, содержащие стеклофазу;  $+$  – частично кристаллизующиеся составы;  $\times$  – легко кристаллизующиеся составы [19]

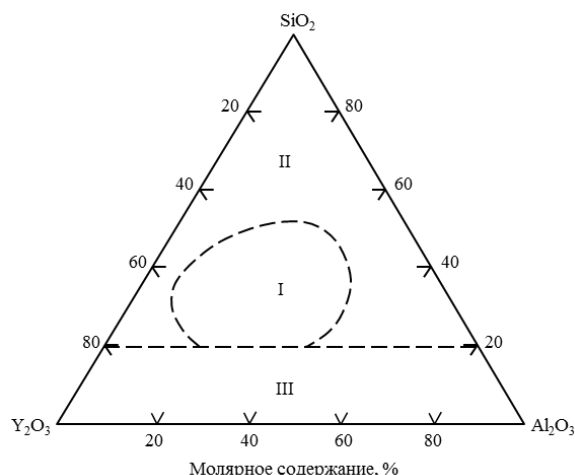


Рис. 4. Область стеклообразования в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ : I – составы, образующие стекло; II – составы, содержащие стеклофазу; III – составы, не образующие стекло [18]

Таблица 1

Инвариантные точки системы  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  [16]

Фаза	Процесс, протекающий в инвариантных точках	Температура, °C	Состав, % (по массе)		
			$Y_2O_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$
$Y_2O_3+2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3+Y_2O_3 \cdot SiO_2$ +жидкость	Эвтектика	1840	80,5	8,5	11,0
$2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3+Y_2O_3 \cdot SiO_2$ +жидкость	Реакция	1680	70,0	14,0	16,0
$Y_2O_3 \cdot Al_2O_3+3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3+Y_2O_3 \cdot SiO_2$ +жидкость		1600	60,0	16,6	23,4
$Y_2O_3 \cdot SiO_2+2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2+3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ +жидкость		1565	56,5	18,2	25,3
$3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3+2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2+5Al_2O_3$ +жидкость		1400	45,0	24,5	30,5
$Al_2O_3+3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2+2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$ +жидкость		1385	41,4	25,8	32,8
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2+Y_2O_3 \cdot 2SiO_2+Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$ +жидкость		1360	34,5	21,5	44,0
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2+Y_2O_3 \cdot 2SiO_2+SiO_2$ +жидкость	Эвтектика	1345	32,0	22,0	46,0

Таблица 2

Физические свойства соединений, образующихся в иттрийалюмосиликатной системе [17, 18, 21–31]

Соединение	Температура плавления, °C	Характер плавления	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления		ТКЛР: $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$
				$n_g$	$n_p$	
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1870	Конгруэнтный	3,17	1,654	1,642	–
$Y_2SiO_5$	1980	Конгруэнтный	4,45	1,825	1,807	50–77
$Y_2Si_2O_7$	1790	Инконгруэнтный	4,30–4,11	1,745	1,737	22–39
$2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Разлагается в твердом состоянии при 1650		–	1,780	1,765	–
$Y_3Al_5O_{12}$	1930	Конгруэнтный	4,57–5,69	1,832–1,873		82
$Y_4Al_2O_9$	1930–2030	Конгруэнтный	–	–		–
$YAlO_3$	1875	Инконгруэнтный	4,88	–		20–100

данных на диаграмме состояния может быть выделена область стеклообразования (рис. 3 и 4) [19, 20]. Однако данные различных работ часто противоречивы, поэтому процессы образования и кристаллизации стекол в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  имеют большой потенциал для исследований [18].

Следует отметить, что если в двойных силикатных системах с РЗЭ образуются значительные области расслаивания и получение прозрачных стекол затруднено, то с введением глинозема, наряду с ликвидационной областью, простирающейся в тройную систему до 5% (по массе)  $Al_2O_3$ , существуют области опалесцирующих стекол при содержании 8% (по массе)  $Al_2O_3$ , а при более высоком содержании  $Al_2O_3$  появляются составы прозрачных стекол [16].

В настоящее время появился большой интерес к изучению составов тройной системы. Материалы, получаемые на основе иттрий-алюмо-силикатной системы, находят все более широкое применение в различных областях промышленности благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам. Значения данных свойств определяются, прежде всего, фазовым составом готового изделия – задав конечные свойства материала, можно определить фазы, которые в конечном итоге должны преобладать в готовом изделии, и, наоборот, зная фазовый состав материала, можно оценить значение его свойств.

В табл. 2 представлены физические и кристаллохимические характеристики некоторых соединений, образующихся в иттрий-алюмо-силикатной системе.

Как видно из данных табл. 3, основные фазы, кристаллизующиеся в системе  $Y_2O_3-SiO_2$ , обладают высокими эксплуатационными характеристиками: высокими температурами плавления, низкими значениями температурного коэффициента линейного расширения.

Использование высокотемпературных материалов в газовых турбинах двигателей требует не только того, чтобы материал был способен противостоять воздействию высоких температур, но также он должен удовлетворять механическим свойствам во время использования при этих температурах, в том числе в циклических процессах [32, 33].

В неокислительной среде механические свойства керамики, армированной углеродными волокнами, сохраняются при температурах – до 2000°C. Фактор, который в настоящее время запрещает применение таких материалов в газовых турбинах двигателей, – это окисление углеродного волокна при температурах ~400°C. Чтобы предотвратить окисление, требуется устранить доступ кислорода к углеродному волокну.

Следовательно, необходимы внешние покрытия, способные предотвратить окисление

керамики, армированной углеродным волокном, в интервалах температур до 1600°C. Используемые покрытия крайне склонны к растрескиванию, особенно при эксплуатации в условиях термического цикла, так как они имеют низкий ТКЛР. Таким образом, данные покрытия состоят из различных мультислоев, разработанных, чтобы залечивать трещины путем формирования стекловидных фаз при взаимодействии с кислородом. В настоящее время силикаты иттрия являются перспективным материалом для использования в качестве высокотемпературных покрытий [34–37].

Соединение  $Y_2SiO_5$  встречается в виде двух модификаций ( $X_1$  и  $X_2$ ). Высокотемпературная фаза ( $X_2$ -фаза) силиката иттрия ( $Y_2SiO_5$ ) обладает рядом преимуществ: хорошим сопротивлением эрозии и пониженной кислородной проницаемостью при высоких температурах, что дает возможность использовать соединение  $Y_2SiO_5$  в антиокислительных защитных покрытиях для C/SiC- и SiC/SiC-композитов. Однако ТКЛР у соединения  $Y_2SiO_5$  выше, чем у карбида кремния, поэтому и возникают микротрещины вдоль границ раздела фаз. В связи с этим необходимо высокое процентное содержание  $Y_2Si_2O_7$  в покрытиях для максимального приближения по ТКЛР с соединением SiC и для обеспечения стабильности. Другие благоприятные эффекты, наблюдающиеся при добавлении  $Y_2Si_2O_7$ , – это уменьшение температуры синтеза и степени пористости покрытий [31, 36].

Соединение  $Y_2Si_2O_7$  имеет четыре различные модификации ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  в порядке повышения температуры) [17]. Авторы С.Н. Drummond и W.E. Lee отмечают наличие шести модификаций дисиликата ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и возможно  $z$ ) [12]. Фазовые превращения между вышеуказанными модификациями происходят по следующей схеме [12]:

Фазовое превращение	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	$\beta \rightleftharpoons \gamma$	$\gamma \rightleftharpoons \delta$	$\delta \rightleftharpoons L$ (жидкость)
	1225°C	1445°C	1535°C	1775°C
	(триклин-ная)	(моноклинная)	(моноклинная)	(орторомбическая)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,30	4,03	4,04	4,11

В табл. 3 указаны объемные изменения, связанные с фазовыми переходами между полиморфными модификациями дисиликата иттрия при нагревании.

Структуры  $Y_2SiO_5$  и  $Y_2Si_2O_7$  представлены на рис. 5. Дисиликат иттрия ( $Y_2Si_2O_7$ ) является тугоплавким соединением и устойчив в окислительной атмосфере. Из шести полиморфных модификаций  $\gamma$ - $Y_2Si_2O_7$  является высокотемпературной фазой, устойчивой в области температур 1445–1535°C, имеет низкий ТКЛР ( $3,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  в интервале температур 200–1300°C) и низкую теплопроводность (<3 Вт/(м·К) при температуре >300°C). Кремний-содержащая керамика ( $Si_3N_4$ , SiC) и керамоматричные композиты, упрочненные

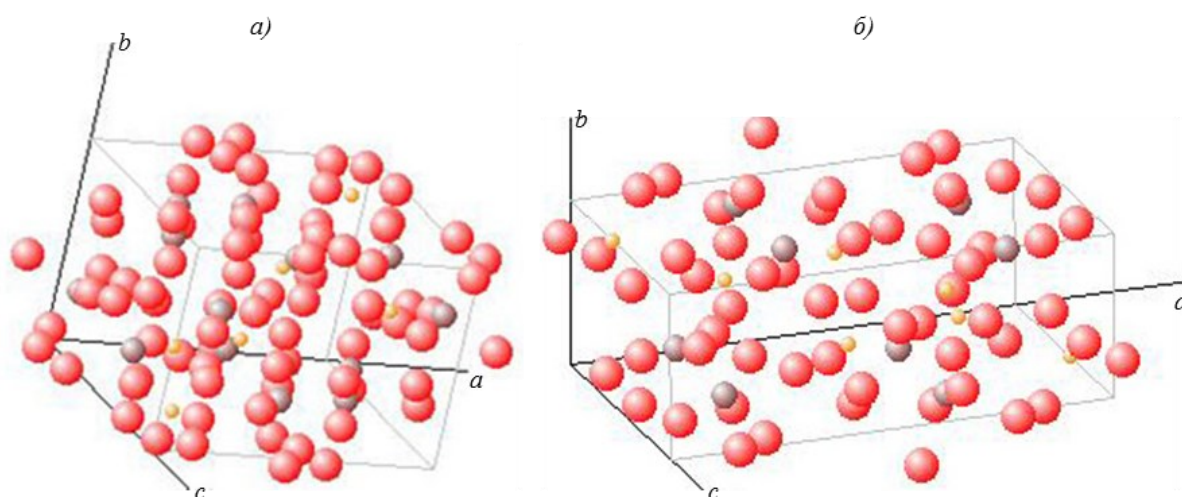


Рис. 5. Структуры  $Y_2SiO_5$  (а) и  $Y_2Si_2O_7$  (б) [21]: ● – Y; ● – Si; ● – O

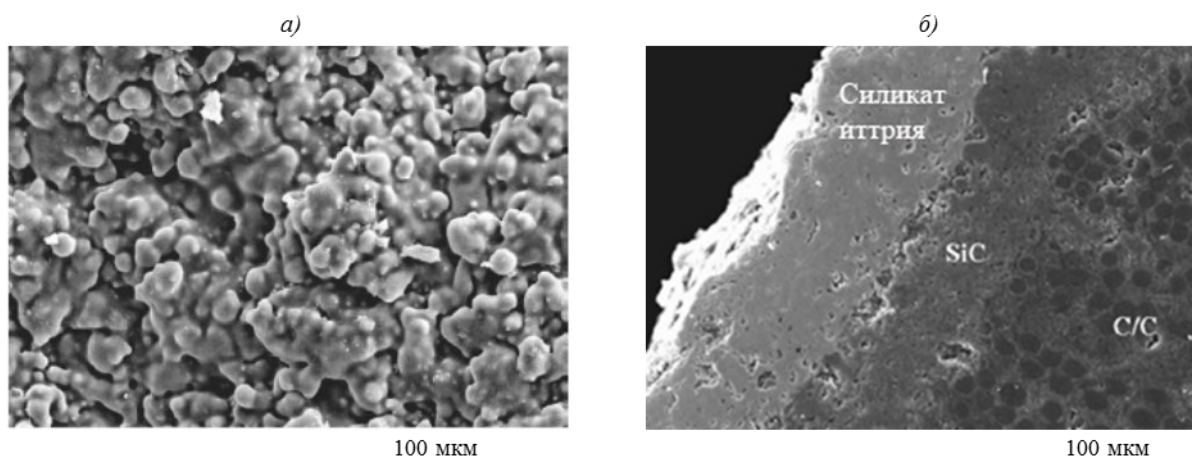


Рис. 6. Микроструктуры (СЭМ) поверхности (а) и поперечного сечения (б) покрытия на основе силикатов иттрия [35]

волокнами SiC, обладают превосходной жаропрочностью и износостойкостью, но в присутствии щелочей усиливается коррозия таких материалов из-за растворения защитной пленки  $SiO_2$  на поверхности, а  $\gamma$ - $Y_2Si_2O_7$  позволяет предотвратить воздействие щелочей и влажной атмосферы [38, 39].

Высокая температура плавления, низкая пропускаемость кислорода, ТКЛР, близкий по значению к ТКЛР карбида кремния, – все это делает силикаты иттрия превосходными компонентами для защиты материалов на основе карбида кремния от воздействия высоких температур в окислительной атмосфере. Микроструктуры такого покрытия представлены на рис. 6 [35].

По данным работ [36, 37] покрытия на основе силикатов иттрия демонстрируют хорошую антиокислительную способность и противостояние тепловому удару. Например, у C/C- и C/SiC-композиатов с покрытием, нанесенным

гидротермальным электрофоретическим методом при низкой температуре, потери массы составляют только  $0,32 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup> после окисления на воздухе при 1500°C в течение 35 ч [37]. В случае покрытий, нанесенных методом плазменного напыления, испытания образцов показали, что без покрытия потери массы C/SiC-композиатов после 20 ч термообработки при 1500°C в окислительной атмосфере составили 20%, а потери массы образцов с покрытием после воздействия высокотемпературной окислительной среды от 10 до 73 ч составили только 1,93%. До 10 ч воздействия потери массы образцов не наблюдалось [36].

В современном мире особое значение приобретает технология стеклянных микросфер для развития средств доставки источников радиоактивного излучения к внутренним органам человека. Это обусловлено тем, что онкологические заболевания – самая распространенная причина смертности в мире после сердечно-сосудистых заболе-

ваний. Например, рак печени занимает пятое место по распространенности в мире у мужчин и восьмое место – у женщин, при этом неоперабельными являются 75–90% всех опухолей печени. Альтернативным способом лечения онкологических заболеваний органов является локальная радиотерапия органа, подвергшегося заболеванию (радионуклидная терапия или брахитерапия). Эта технология основана на «доставке» лечебной радиации непосредственно к опухоли для ее полного разрушения посредством радиоактивного излучения. Селективная внутренняя радиотерапия позволяет уничтожать раковые клетки не внешним источником излучения, а внутренним, доставленным непосредственно к больному органу. В случае с опухолями печени и поджелудочной железы требуется эмболизация сосудов, питающих пораженные органы. Именно поэтому наиболее удачной формой для введения микроисточников радиации являются сферы, размеры которых сопоставимы с размерами кровеносных сосудов. Микросферы из иттрийалюмосиликатного стекла, разработанные группой российских ученых, предназначены для радиотерапии первичных и метастатических опухолей печени, а также злокачественных новообразований внутренних органов верхнего отдела брюшной полости.

Перед введением в организм человека микросферы подвергают нейтронному облучению в ядерном реакторе, при котором в иттрийалюмосиликатном стекле образуется короткоживущий изотоп  $Y^{90}$  с периодом полураспада 64,1 ч. Этого времени достаточно для того, чтобы доставить препарат в клинику и провести операцию. Изотоп  $Y^{90}$  обладает удобными с точки зрения терапевтического применения ядерно-физическими характеристиками: энергия  $\beta$ -излучения 2,28 МэВ, максимальный пробег в мягких тканях 12 мм со средней длиной проникновения излучения 2,8 мм. Входящие в состав стекла оксиды  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  не образуют долгоживущих изотопов при облучении и обеспечивают высокую химическую стойкость препарата во внутренней среде организма. Сходная технология может быть использована для получения большого разнообразия микросфер для ядерной медицины [40–42].

Таким образом, иттрийалюмосиликатные составы, обладающие уникальным набором физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик, являются перспективными материалами для использования их в качестве высокотемпературных антиокислительных покрытий для перспективных композитов типа C/SiC и SiC/SiC, а также в ядерной медицине.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №8. С. 7–17.
2. Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Щеголева Н.Е., Наумова А.С., Гапонов Б.Н. Стеклокерамический композиционный материал //Авиационные материалы и технологии. 2012. №8. С. 368–372.
3. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
4. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. Синтез высокодисперсного тугоплавкого оксида циркония–гафния–иттрия с использованием золь-гель техники //Журнал неорганической химии. 2012. №57(3). С. 355–361.
5. Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Симоненко Н.П., Ежов Ю.С., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Синтез высокодисперсных сверхтугоплавких карбидов тантала–циркония  $Ta_4ZrC_5$  и тантала–гафния  $Ta_4HfC_5$  через золь-гель технику //Журнал неорганической химии. 2011. №56(11). С. 1763–1769.
6. Способ получения высокодисперсных тугоплавких карбидов для покрытий и композитов на их основе: пат. 2333888 Рос. Федерация; опубл. 20.09.2008.
7. Способ получения нанодисперсных оксидов: пат. 2407705 Рос. Федерация опубл. 27.12.2010.
8. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Гращенков Д.В., Кузнецов Н.Т., Каблов Е.Н. Функционально градиентный композиционный материал  $SiC/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$ , полученный с применением золь-гель метода //Композиты и наноструктуры. 2011. №4. С. 52–64.
9. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. Низкотемпературный синтез нанодисперсных карбидов титана, циркония и гафния //Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. №5. С. 707–719.
10. Lee W.E., Hilmas G.E. Microstructural changes in  $\beta$ -silicon nitride grains upon crystallizing the grain-boundary glass //J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72. №10. P. 1931–1937.
11. Becerro A.I., Escudero A., Florian P., Massiot D., Albaa M.D. Revisiting  $Y_2Si_2O_7$  and  $Y_2SiO_5$  polymorphic structures by  $^{89}Y$  MAS-NMR spectroscopy //J. of Solid State Chemistry. 2004. №177. P. 2783–2789.
12. Drummond C.H., Lee W.E. Crystallization and Characterization of  $Y_2O_3-SiO_2$  //Glasses Ceram. Eng. Sci. Proc. 1988. V. 9. №9–10. P. 1343–1354.
13. Cock A.M., Shapiro I.P., Todd R.I., Roberts S.G. Effects of Yttrium on the Sintering and Microstructure of Alumina–Silicon Carbide «Nanocomposites» //J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. №9. P. 2354–2361.

14. Fukuda K., Matsubara H. Thermal Expansion of  $\delta$ -Yttrium Disilicate // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2004. V. 87. №1. P. 89–92.
15. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Труды ВИАМ.* 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
16. Kolitsch U., Seifert H.J., Ludwig T., Aldinger F. Phase equilibria and crystal chemistry in the  $Y_2O_3$ – $Al_2O_3$ – $SiO_2$  system // *J. of Materials Research.* 1999. №14. V. 2. P. 447–455.
17. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. М.-Л.: Наука. 1965. 258 с.
18. Harrysson R., Vomacka P. Glass formation in the system  $Y_2O_3$ – $Al_2O_3$ – $SiO_2$  under conditions of laser melting // *J. of the European Ceramic Society.* 1994. №14. P. 377–382.
19. Courcot E., Rebillat F., Teyssandier F., Louchet-Pouillier C. Thermochemical stability of the  $Y_2O_3$ – $SiO_2$  system // *J. of the European Ceramic Society.* 2010. V. 30. P. 905–910.
20. Sainz M.A., Osendi M.I., Miranzo P. Protective Si–Al–O–Y glass coatings on stainless steel in situ prepared by combustion flame spraying // *Surface & Coatings Technology.* 2008. №202. P. 1712–1717.
21. Рабухин А.И., Савельев В.Г. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений. М.: ИНФРА-М. 2008. 296 с.
22. Торопов И.А., Бондарь И.А., Лазарев А.Н., Смолин Ю.И. Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги. Л.: Наука. 1971. 230 с.
23. www.mincryst.ru
24. Shima J.B., Yoshikawa A., Nikl M., Soloviev N., Pejchal J., Yoon D.H., Fukuda T. Growth and characterization of  $Yb^{3+}$ -doped  $YAlO_3$  fiber single crystals grown by the modified micro-pulling-down method // *J. of Crystal Growth.* 2003. №256. P. 298–304.
25. Liang Wu, Guanghua Liu, Jiangtao Li, Bin He, Zengchao Yang, Yixiang Chen. Dependence of glass-forming ability on starting compositions in  $Y_2O_3$ – $Al_2O_3$ – $SiO_2$  system // *Ceramics – Silikáty.* 2011. V. 55. №3. P. 228–231.
26. Дель Пино К.Х.С. Термическое разложение и некоторые физико-химические свойства кристаллогидратов нитрата иттрия. Автореф. дис. к.х.н. М.: РХТУ им. Менделеева. 1981. 16 с.
27. Yahong Zhang, Alexandra Navrotsky. Thermochemistry of Glasses in the  $Y_2O_3$ – $Al_2O_3$ – $SiO_2$  System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. №10. P. 1727–1732.
28. Shen Xiaoyi, Zhai Yuchun. Preparation and optical properties of  $Y_2O_3/SiO_2$  powder // *Rare Metals.* 2011. V. 30. №1. P. 33–38.
29. MacLaren I., Richter G. The structure and possible origins of stacking faults in gamma-yttrium disilicate // *Philosophical Magazine.* 2009. V. 89. №2. P. 169–181.
30. Ya-Qin Wang, Jian-Feng Huang, Li-Yun Cao, Xie-Rong Zeng. Direct Preparation of  $Y_2SiO_5$  Nanocrystals by a Microwave Hydrothermal Process // *ISRN Nanotechnology.* 2011. V. 1. P. 1–5.
31. Ziqi Sun, Meishuan Li, Yanchun Zhou. Thermal properties of single-phase  $Y_2SiO_5$  // *J. of the European Ceramic Society.* 2009. №29. P. 551–557.
32. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Зимичев А.М., Тинякова Е.В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии.* 2012. №5. С. 380–385.
33. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы // *Авиационные материалы и технологии.* 2012. №5. С. 359–368.
34. Huang Jian-Feng, Zeng Xie-Rong, Li He-Jun, Xiong Xin-Bo, Fu Ye-Wei, Huang Min. SiC/yttrium silicate multi-layer coating for oxidation protection of carbon/carbon composites // *J. of Materials science.* 2004. №39. P. 7383–7385.
35. Liu Miao, Huang Jianfeng, Zhang Yutao, Deng Fei, Cao Liyun, Wu Jianpeng. Phase, microstructure, and oxidation resistance of yttrium silicates coatings prepared by a hydrothermal electrophoretic deposition process for C/C composites // *J. Coat. Technol. Res.* 2008. V. 10. №1007. P. 128–136.
36. Webster J.D., Westwood M.E., Hayes F.H. Oxidation Protection Coatings for C/SiC Based on Yttrium Silicate // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. V. 18. P. 2345–2350.
37. Aparicio M., Duran A. Oxidation protection of SiC (C/SiC) composite material by combination of yttrium silicates and silica coatings // *J. of Am. Cer. Society.* 2000. V. 83. №6. P. 1351–1355.
38. Ziqi Sun, Meishuan Li, Yanchun Zhou. Kinetics and Mechanism of Hot Corrosion of  $\gamma$ - $Y_2Si_2O_7$  in Thin-Film  $Na_2SO_4$  Molten Salt // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. №91 (7). P. 2236–2242.
39. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC // *Труды ВИАМ.* 2013. №2. Ст. 06 (viam-works.ru).
40. Sigaev V.N., Atroschenko G.N., Savinkov V.I., Sarkisov P.D., Babajew G., Lingel K., Lorenzi R., Paleari A. Structural rearrangement at the yttrium-depleted surface of HCl-processed yttrium aluminosilicate glass for  $^{90}Y$ -microsphere brachytherapy // *Materials Chemistry and Physics.* 2012. V. 1. №133. P. 24–28.
41. Атрощенко Г.Н., Савинков В.И., Палеари А., Саркисов П.Д., Сигаев В.Н. Стеклообразные микросферы для ядерной медицины с повышенным содержанием оксида иттрия // *Стекло и керамика.* 2012. №2. С. 3–7.
42. Sigaev V.N., Atroschenko G.N., Savinkov V.I., Paleari A.I., Sinyukov V., Levchuk A.V. Glass microspheres in the  $Y_2O_3$ – $Al_2O_3$ – $SiO_2$  system with a high content of yttrium oxide // In: *Proceedings of 2011 International Congress on Engineering and Technology. IEEE. China.* 2011. V. 4. P. 323–325.