

УДК 661.183.4-911.48

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПРЕКУРСОРОВ ИТТРИЙСИЛИКАТНОЙ И ИТТРИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМ

© 2021 г. В. А. Воронов<sup>1, \*</sup>, Ю. Е. Лебедева<sup>1</sup>, О. Ю. Сорокин<sup>1</sup>, М. Л. Ваганова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,  
ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия

\*e-mail: voronovvs89@gmail.com

Поступила в редакцию 24.10.2020 г.

После доработки 03.02.2021 г.

Принята к публикации 04.02.2021 г.

Исследованы фазовые и структурные превращения прекурсоров высокотемпературного покрытия на основе иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем. Установлены закономерности влияния окислительной среды на жаростойкость покрытия, нанесенного шликерно-обжиговым методом и атмосферно-плазменным напылением на карбидокремниевый композиционный материал, при температуре до 1500°C.

**Ключевые слова:** керамические композиционные материалы, силикаты редкоземельных металлов, иттрийсиликатная система, иттрийалюмосиликатная система, защитные (антиокислительные) покрытия, атмосферное плазменное напыление

**DOI:** 10.31857/S0002337X21060117

### ВВЕДЕНИЕ

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

Для повышения эффективности авиационных газотурбинных двигателей необходимо увеличить рабочую температуру в камере сгорания и турбине высокого давления. Для данных областей применения наиболее подходящими кандидатами являются керамические композиционные материалы (ККМ) на основе карбида кремния (SiC) [4]. Наиболее крупные производители авиационной техники планируют постепенно внедрять ККМ на основе SiC в теплонагруженные компоненты газотурбинного двигателя, такие как сегменты камеры сгорания, надроторные вставки, лопатки турбин низкого и высокого давления. При этом одним из основных препятствий для их внедрения является отсутствие стойкости ККМ в условиях горения топлива [3]. Водяной пар (до 15 мас. %), продукт разложения топлива, взаимодействует с образующимся на ККМ защитным слоем диоксида кремния в виде вспененной сложной формы, что приводит к получе-

нию газообразных продуктов, таких как Si(OH)<sub>4</sub> и др. Более того, в условиях высокого давления и высокой скорости сгорания газа эта реакция приводит к быстрой деструкции ККМ на основе SiC. Поэтому применение ККМ на основе SiC в условиях окислительной среды ограничено температурами 1300°C, при этом изменение массы в течение 100 ч составляет ~5 мг/см<sup>2</sup>, изменение толщины покрытия ~0.35 мкм<sup>2</sup>/ч [3–6].

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;

- обеспечивать стабильность механических свойств SiC-подложки в условиях воздействия градиента температур;

- снижать уровень воздействия процессов эрозии, вибрации и истирания [3–6].

При разработке изделий на основе ККМ необходимо точно знать их эксплуатационные условия, чтобы изготовить материалы с заданным уровнем свойств. При этом для успешной эксплуатации в

условиях горения топлива к SiC-подложке предъявляются следующие требования: кажущаяся пористость не должна превышать 3%; температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) должен быть близким к ТКЛР нижнего слоя покрытия ( $\sim(4-6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в интервале температур 200–1600°C) для снижения термических напряжений на границе раздела КKM/покрытие; химическая инертность во всем рабочем диапазоне температур.

Для достижения необходимых эксплуатационных характеристик защитных покрытий целесообразно применение концепции многослойных покрытий, где определенный слой выполняет свою 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 [5–26]. В основном, при термических испытаниях защитных покрытий это приводит к возникновению различных дефектов и термических напряжений как внутри покрытия, так и на границе раздела подложка/покрытие, а следовательно, к образованию трещин, расслоению и полному разрушению покрытия в процессе эксплуатации.

Разрабатываемые в 1990-х годах защитные покрытия состояли из трех слоев: нижнего (связующего) на основе кремния, промежуточного на основе муллита и верхнего на основе алюмосиликата бария-стронция ( $((1-x)\text{BaO} \cdot x\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2, 0 \leq x \leq 1)$ ). Компания Solar Turbines успешно провела испытания сегментов камеры сгорания с защитным покрытием первого поколения в промышленном газотурбинном двигателе в течение  $\sim 14000$  ч при температуре 1100°C, при этом были получены результаты, в 3 раза превышающие аналогичные с использованием керамических материалов без покрытия [7]. Однако в настоящее время требования к эксплуатационным свойствам покрытий значительно возросли. Разрабатываемые покрытия нового поколения должны обладать свойствами, необходимыми для термобарьерных покрытий и для антиокислительных покрытий: стабильность в условиях окислительной среды в течение длительного времени (более 20000 ч) при температуре до 1500°C, при этом изменение массы не должно превышать 0.009–0.04 мг/(см<sup>2</sup> ч), изменение толщины покрытия –  $\sim 0.0011$ –0.030 мкм<sup>2</sup>/ч [4–6].

Прекурсоры иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем акцентируют на себе внимание благодаря их основным фазам: силикатам иттрия  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  ( $X_1$  и  $X_2$ ),  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и др.), муллиту  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и иттрийалюминиевому гранату

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , которые обладают необходимыми свойствами [5–10, 16–26].

Целью данной работы является разработка высокотемпературного покрытия на основе прекурсоров иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем и исследование процесса его формирования на карбидокремниевом материале для дальнейшего изучения защитных свойств покрытия при воздействии окислительной среды при температуре до 1500°C.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.1: Конструкционные керамические композиционные материалы (“Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года”) [1].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения прекурсоров иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем с различным химическим составом ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 11–50 мол. %;  $\text{SiO}_2$  – 50–75 мол. %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15.9–30 мол. % (для иттрийалюмосиликатной системы)) использовали модифицированный твердофазный метод.

При классическом методе получения данных прекурсоров, высокотемпературным спеканием индивидуальных оксидов негативной стороной является высокое содержание исходных фаз, что приводит к нарушению стехиометрического состава итогового материала. В данной работе применяли метод, в котором для высокоэнергетического измельчения и смешивания исходных порошков (оксид иттрия (“х. ч.”,  $D_{50} = 26.43$  мкм), оксид кремния (“х. ч.”,  $D_{50} = 18.26$  мкм) и оксид алюминия (“х. ч.”,  $D_{50} = 61.71$  мкм)) в необходимом соотношении использовали высокоскоростную шаровую мельницу (Retsch, Германия) с реализацией мокрого и “полумокрого” помола с применением дополнительных хелатирующих агентов в реакционной смеси. Затем осуществляли термическую обработку прекурсоров до 24 ч при температуре до 1400°C.

Для нанесения покрытий применяли шликерно-обжиговой метод, наиболее универсальный. Для его осуществления использовали шликер, состоящий из частиц размером до 5 мкм, который стабилизировали в различных растворителях и наносили на подложку КKM 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.

Также нанесение покрытий осуществляли атмосферным плазменным напылением (АМТ MP200, Швейцария) – высокоэнергетическим процессом с температурой плазмы  $\sim 10000$  К и скоростью подачи частиц порошка до 450 м/с.

Для этого использовали порошок преимущественно сферической формы с размером частиц  $D_{50} = 58.3$  мкм.

Фазовый состав, морфологию и физико-химические свойства прекурсоров на основе иттрия-люмосиликатной системы изучали в центре коллективного пользования ФГУП ВИАМ с помощью рентгенофазового анализа (Empyrean PANalytical (Нидерланды),  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), электронной микроскопии (Verios 460 XHR (Нидерланды) с приставками для рентгеноспектрального микроанализа и анализа дифракции отраженных электронов), дилатометрии и термогравиметрического анализа (Netzsch, Германия), а также лазерного анализатора размера частиц (Fritsch, Германия).

Исследование жаростойкости высокотемпературных покрытий в диапазоне температур 20–1500°C проводили в высокотемпературных камерных печах СНОЛ. При исследовании контролировали изменение массы ( $(\Delta m/m_0) \times 100\%$ ,  $\Delta m = m_1 - m_0$ , 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 несколько основных характеристик: 1) ТКЛР покрытия должен быть приближен к значению ТКЛР подложки и/или нижнего слоя (ТКЛР  $\sim (4-7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), что необходимо для снижения вероятности растрескивания или расслоения покрытия при нагреве и охлаждении с высокой скоростью в широком температурном диапазоне; 2) прекурсоры покрытия должны быть стабильными и химически совместимыми во всем рабочем диапазоне температур, чтобы между слоями покрытия и подложкой не образовывались побочные продукты; 3) толщина защитного покрытия должна составлять 100–250 мкм; 4) скорость деструкции защитного слоя должна быть не более 1.1–14 мкм в течение 1000 ч [3, 16].

Диаграмма состояния системы  $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  показана на рис. 1 [22]. В данной системе известны три двойных соединения:  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  – оксиортосиликат,  $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  – ортосиликат и  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – пиротосиликат иттрия. Основными фазами данной системы являются  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  (плавится конгруэнтно при 1980°C) и  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (плавится инконгруэнтно при  $\sim 1790^\circ\text{C}$ ). Соединение  $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  устойчиво в температурной области 1350–1650°C. При 1650°C оно распадается на два соединения:  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и

**Таблица 1.** Объемные изменения, связанные с фазовыми переходами между полиморфными модификациями дисиликата иттрия  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  при нагревании [22]

Фазовый переход	Температура, °C	Изменение объема, %
$\alpha \rightarrow \beta$	1225	+6.233
$\beta \rightarrow \gamma$	1445	–0.198
$\gamma \rightarrow \delta$	1535	–1.733
$\beta \rightarrow \delta$	–	–1.984

$\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , причем указанный процесс является обратимым [23].

Силикат иттрия ( $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ) встречается в виде двух модификаций ( $X_1$  и  $X_2$ ). Высокотемпературная фаза ( $X_2$ ) обладает рядом преимуществ: хорошим сопротивлением эрозии и пониженной кислородной проницаемостью при высоких температурах, что позволяет использовать  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  в антиокислительных защитных покрытиях для ККМ SiC. Однако ТКЛР у  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  выше, чем у карбида кремния, поэтому высока вероятность возникновения микротрещин вдоль границ раздела фаз. В связи с этим необходимо высокое содержание  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  в покрытиях для максимального приближения к ТКЛР SiC и обеспечения стабильности при термическом воздействии.

$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  имеет шесть различных модификаций ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и  $z$ ). В табл. 1 указаны объемные изменения, связанные с фазовыми переходами между полиморфными модификациями дисиликата иттрия при нагревании [22–26].

Силикат иттрия является тугоплавким соединением, устойчивым в окислительной атмосфере. Из шести полиморфных модификаций  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  является высокотемпературной фазой, устойчивой в области температур 1445–1535°C, имеет низкий ТКЛР ( $3.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в интервале температур 200–1300°C) и низкую теплопроводность ( $< 3.0 \text{ Вт/(м К)}$  при  $t > 300^\circ\text{C}$ ) [20].

Высокая температура плавления, низкая кислородная проницаемость, 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 [13–26].

Диаграмма состояния системы  $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  (рис. 2) состоит из 11 полей устойчивости следующих фаз: I – область двух стекол; II – кристобалит; III – диорто- (пиро-) силикат иттрия ( $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ); IV – ортосиликат ( $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ); V – оксиортосиликат ( $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ); VI – оксид иттрия ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ); VII – алюминат иттрия ( $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ); VIII – соединение типа перовскита ( $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ); IX –

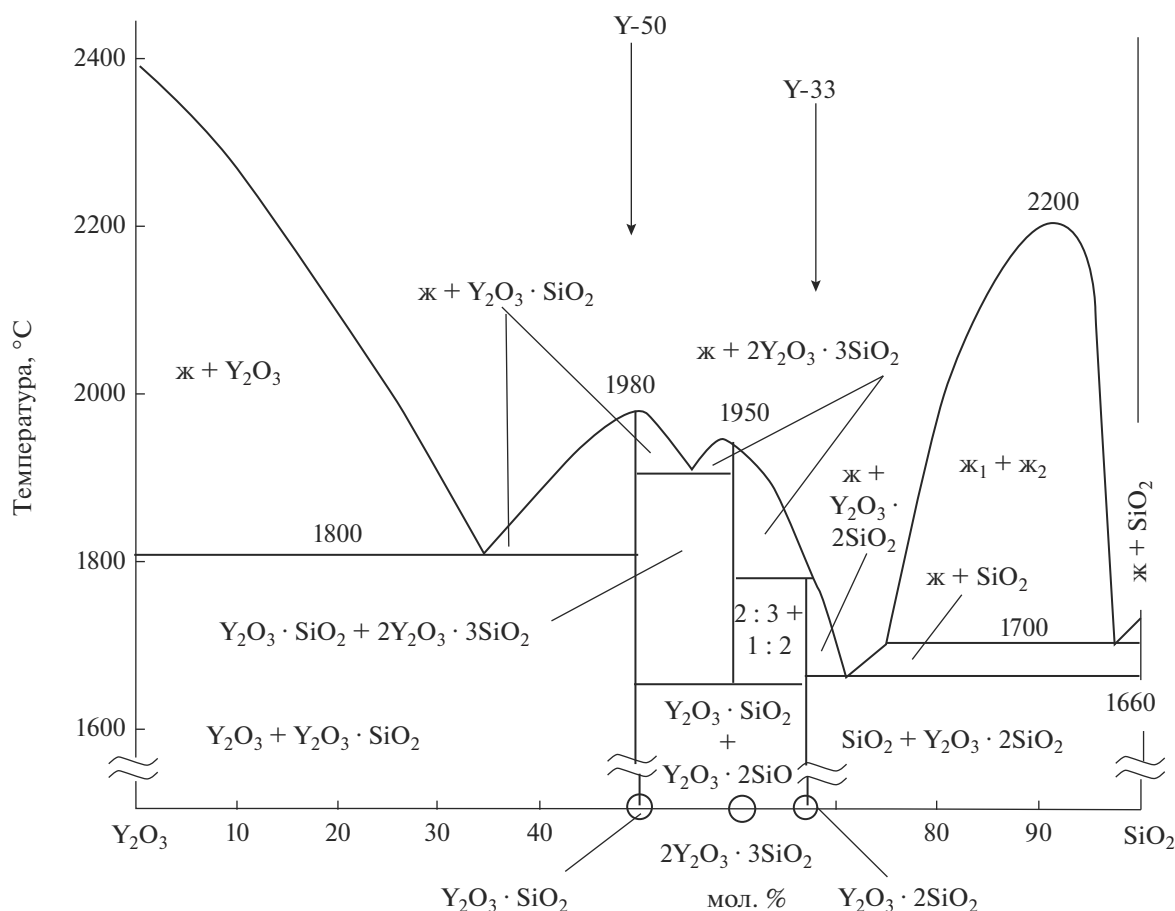


Рис. 1. Диаграмма состояния иттрийсиликатной системы ( $Y_2O_3-SiO_2$ ) [22].

соединение типа граната ( $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ ); X – корунд; XI – муллит ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). Тройных соединений в данной системе пока не обнаружено, эвтектическая температура составляет 1370–1387°C [22]. На диаграмме состояния иттрийалюмосиликатной системы установлены восемь тройных точек, две из которых являются эвтектическими и шесть – реакционными.

Модифицированным твердофазным методом получен ряд составов иттрийалюмосиликатной и иттрийсиликатной систем (табл. 2).

Таблица 2. Исследуемые составы иттрийалюмосиликатной и иттрийсиликатной систем

Обозначение	С, мол. %		
	$Y_2O_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$
Y-33	33	–	67
Y-50	50	–	50
YAS-15	11.1	15.92	72.98
YAS-30	20	30	50

Процессы фазообразования и поведение прекурсоров при термической обработке в диапазоне 900–1400°C изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и термического анализа.

ДТА-кривые прекурсоров YAS-15 и YAS-30 представлены на рис. 3. Для состава YAS-15 наблюдается экзоэффект при температуре 1056°C, связанный с образованием  $\alpha$ -модификации ( $\alpha-Y_2Si_2O_7$ ), которая при 1211°C переходит в  $\beta$ -модификацию ( $\beta-Y_2Si_2O_7$ ). При температуре 1257°C кристаллизация высокотемпературной модификации оксиортосиликата иттрия  $X_2-Y_2SiO_5$  сопровождается значительным поглощением тепла. При температуре 1331°C образуется фаза муллита. При 1257°C  $\beta-Y_2Si_2O_7$  полностью переходит в  $\delta-Y_2Si_2O_7$ , что подтверждено наличием экзотермического эффекта, а при 1387°C образуется эвтектика. При температуре 1418°C остаточная стеклофаза размягчается и в ней растворяются кристаллические фазы.

Для состава YAS-30, содержащего 20 мол. %  $Y_2O_3$ , пик, характерный для  $\alpha$ -модификации ди-силиката иттрия ( $\alpha-Y_2Si_2O_7$ ), зафиксирован при температуре 1085°C, т.е. сдвигался в сторону более высоких температур. При 1260°C начиналось

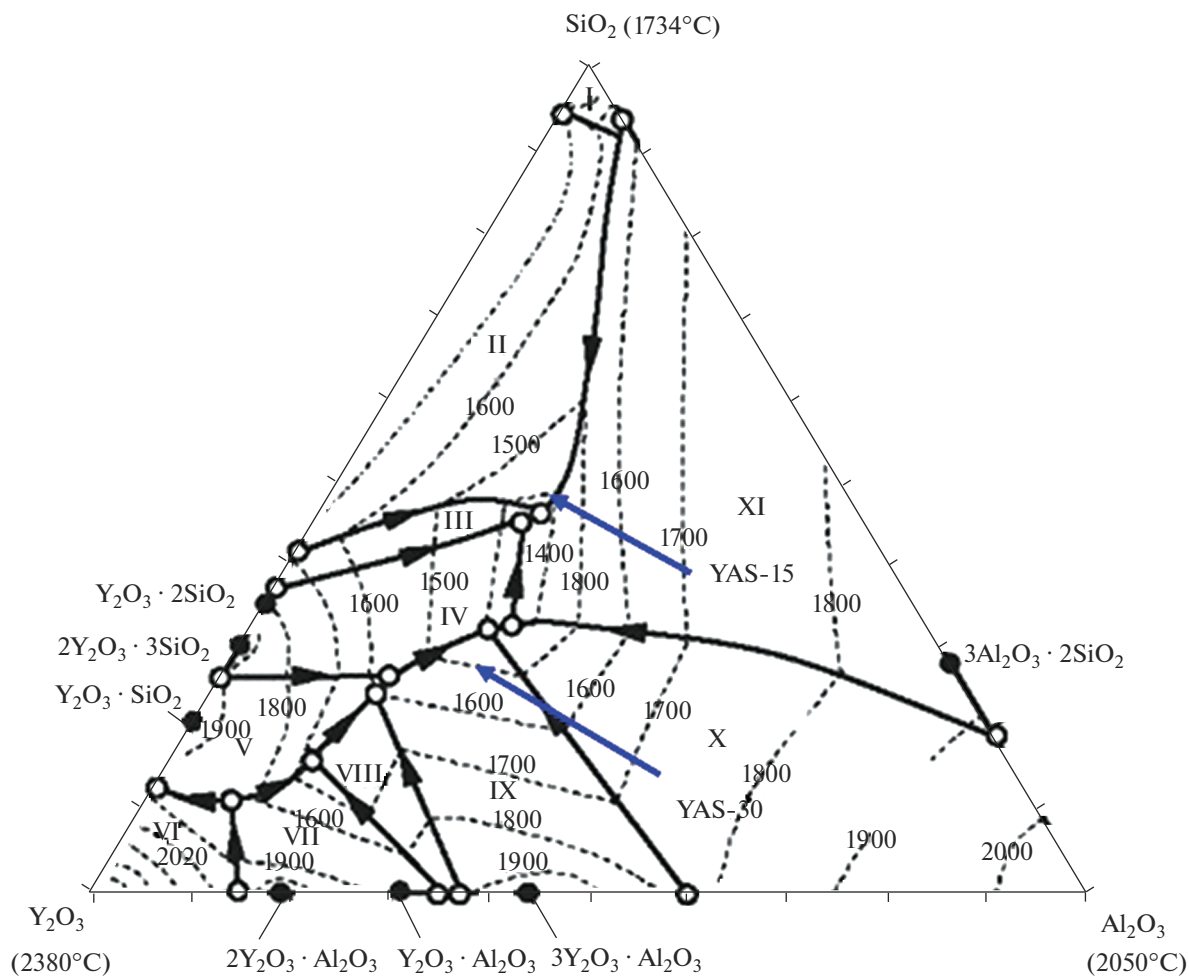


Рис. 2. Диаграмма состояния иттрийалюмосиликатной системы ( $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ ) [22].

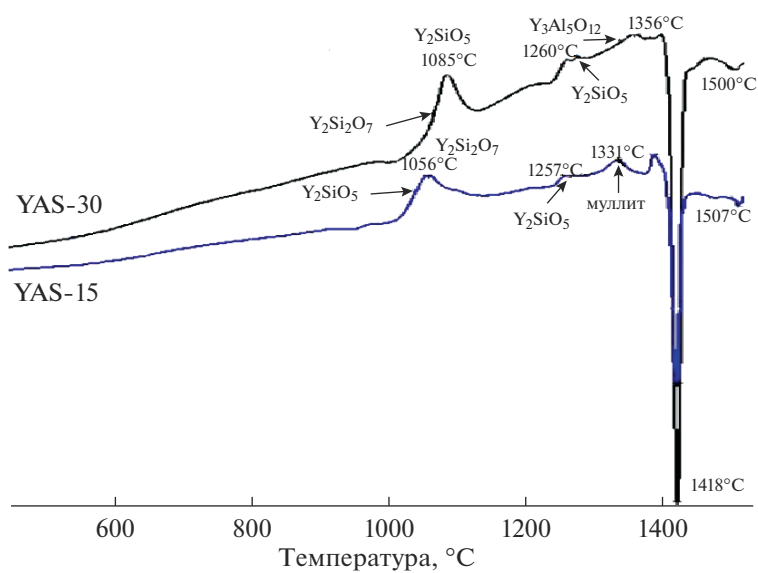


Рис. 3. ДТА-кривые прекурсоров YAS-15 и YAS-30.

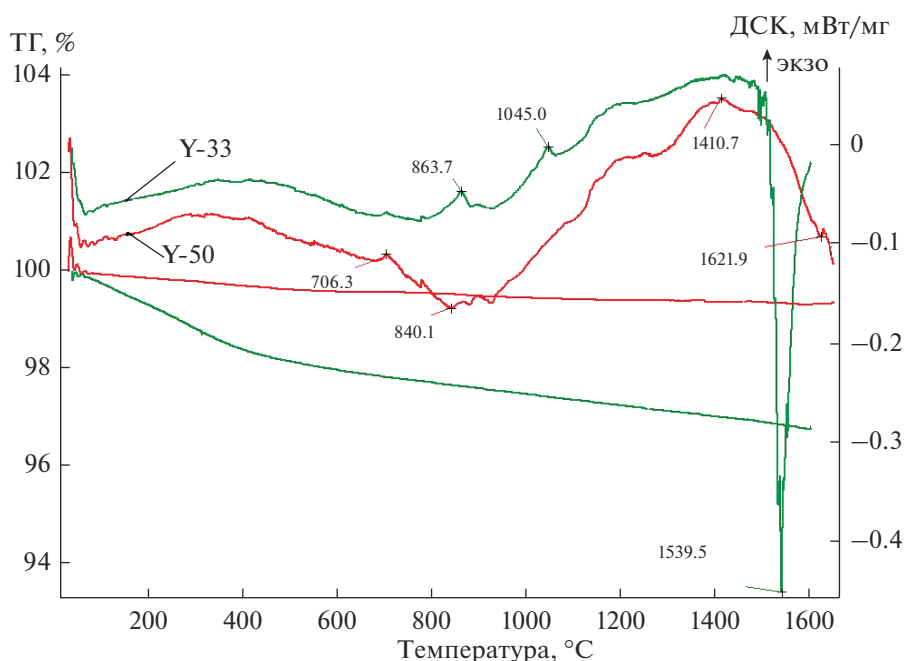


Рис. 4. Результаты термического анализа прекурсоров Y-33 и Y-50.

образование высокотемпературной модификации оксиортосиликата иттрия  $X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$ , а при температуре 1356°C образовывалась фаза иттрийалюминиевого граната. Температура 1418°C являлась температурой инвариантной точки, при которой твердые растворы силикатов иттрия полностью переходили в кристаллические фазы высокотемпературных модификаций:  $X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$  и  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , образовывалась стеклофаза. Данный состав находится на диаграмме состояния вблизи инвариантной точки и в области кристаллизации силикатов иттрия и иттрийалюминиевого граната. При 1500 и 1507°C происходило растворение в образовавшейся стеклофазе всех кристаллических фаз.

Для прекурсоров Y-33 и Y-50 фазовые превращения проявлялись в диапазоне температур от 840.1 до 1320°C (рис. 4). Начало кристаллизации отмечено при 863.7 и 840.1°C для Y-33 и Y-50 соответственно. При температурах 1539.5 и 1621.9°C (для Y-33 и Y-50 соответственно) происходило растворение всех кристаллических фаз в образовавшейся стеклофазе.

Идентификацию образующихся кристаллических фаз проводили посредством РФА. Процесс кристаллизации начинается при температуре 900°C в образцах Y-33 и Y-50, отвечающих стехиометрическому составу  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  соответственно. После термообработки прекурсоров при 900°C в течение 5 ч структура остальных образцов в основном рентгеноаморфна, кристаллическая фаза присутствовала в незначительном количестве. При увеличении температуры термообра-

ботки до 1000°C содержание аморфной фазы в большинстве образцов резко снижалось, что подтверждалось значительным сокращением на дифрактограммах диффузной области, появлением четких интенсивных линий соответствующих кристаллических фаз. В табл. 3 приведены обобщенные данные по кристаллизации исследованных иттрийсиликатных составов в интервале температур 900–1400°C.

После термообработки при 1400°C в течение 5 ч образец, содержащий 33 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , стехиометрический состав дисиликата иттрия, становился однофазным и состоял из  $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (ASTM № 45-0043). При этом в интервале температур от 900 до 1400°C проходил переход  $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \rightarrow \delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

При максимальном содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 50 мол. % (стехиометрический состав оксиортосиликата иттрия) – в области температур выше 900°C образовывалась низкотемпературная модификация  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  ( $X_1$ , ASTM № 21-1456), которая в интервале 1300–1400°C переходила в доминирующую высокотемпературную модификацию  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  ( $X_2$ , ASTM № 21-1458).

Одним из недостатков применяемого твердофазного метода являлось то, что в полученных продуктах после термообработки при 1400°C в течение 5 ч присутствовала фаза исходного оксида иттрия (менее 0.73 мас. % (по методу Ритвелда)), даже в образцах, содержащих 50 мол. %  $\text{SiO}_2$ . Для нивелирования данного недостатка предложено увеличить время термообработки прекурсоров до 24 ч при 1400°C. Однако значительного положи-

**Таблица 3.** Кристаллизация в системах  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  и  $Y_2O_3-SiO_2$  при термообработке в интервале температур 900–1400 (1350)°C

Температура термообработки, °C	Состав			
	Y-33	Y-50	YAS-15	YAS-30
900	$\alpha-Y_2Si_2O_7$ , аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5$ , аморфная фаза	Аморфная фаза	Аморфная фаза
1000	$\alpha-Y_2Si_2O_7$ , аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5$ , аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7$ , аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5$ , аморфная фаза
1100	$\alpha-Y_2Si_2O_7$ , $\beta-Y_2Si_2O_7$ , аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5$ , 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	$\alpha-Y_2Si_2O_7$ , $\beta-Y_2Si_2O_7$ , $X_1-Y_2SiO_5$ , аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7$ , $\beta-Y_2Si_2O_7$ , $X_1-Y_2SiO_5$ , аморфная фаза
1300	$\beta-Y_2Si_2O_7$ , $\delta-Y_2Si_2O_7$	$X_1-Y_2SiO_5$ , $X_2-Y_2SiO_5$	$\beta-Y_2Si_2O_7$ , $\delta-Y_2Si_2O_7$ , $X_2-Y_2SiO_5$	$\beta-Y_2Si_2O_7$ , $\delta-Y_2Si_2O_7$ , $X_2-Y_2SiO_5$
1400	$\delta-Y_2Si_2O_7$	$X_2-Y_2SiO_5$	Муллит, $\delta-Y_2Si_2O_7$ , $X_2-Y_2SiO_5$ (1350°C)	$\delta-Y_2Si_2O_7$ , $Y_3Al_5O_{12}$ , $X_2-Y_2SiO_5$ (1350°C)

тельного эффекта не обнаружили (содержание фазы оксида иттрия ~0.53 мас. % (по методу Ритвельда)) в связи с низкой скоростью диффузии, при этом зафиксирован рост кристаллитов.

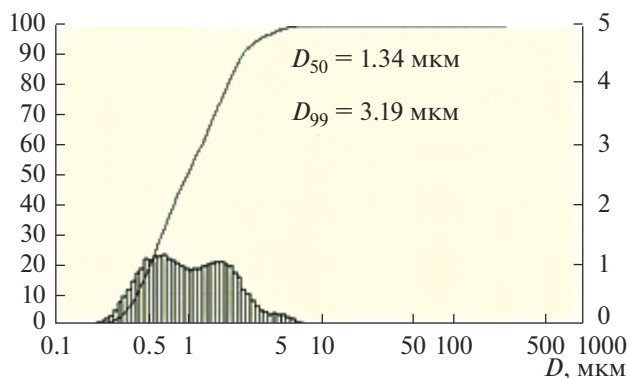
Для определения ТКЛР образцов систем  $Y_2O_3-SiO_2$  и  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  порошки, полученные модифицированным твердофазным методом, измельчали в высокоскоростной шаровой мельнице до среднего размера частиц  $D_{50} = 1.34$  мкм (рис. 5). Далее из них формовали образцы в виде штабиков с сечением  $40 \times 6$  мм на гидравлическом прессе при давлении 100 МПа. В качестве пластификатора использовали поливиниловый спирт в количестве 0.1 мас. %. После прессования образцы, полученные модифицированным твердофазным методом, сушили до постоянной массы, затем термообработывали при  $t = 1400^\circ\text{C}$  ( $1350^\circ\text{C}$  для YAS-15 и YAS-30) в течение 1 ч.

Значение ТКЛР подложки на основе SiC ККМ –  $50.4 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  (табл. 4). Значения ТКЛР образцов иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем находились в диапазоне  $(49.6-58.3) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , что дает возможность создавать высокотемпературные покрытия на карбидокремниевом материале с высоким эксплуатационным ресурсом.

На основании результатов исследования физико-химических и теплофизических свойств порошков предложены составы защитных покрытий

(табл. 5). Чтобы предотвратить растрескивание покрытия в процессе термического циклирования, состав слоев подбирали из расчета  $\pm 10\%$  ТКЛР относительно значения ТКЛР нижнего слоя или подложки на основе SiC ККМ.

Шликерно-обжиговым методом и атмосферно-плазменным напылением нанесены слои из материалов в соответствии с составами, представленными в табл. 5, и проведен их обжиг при тем-

**Рис. 5.** Гранулометрический состав измельченного порошка, полученного модифицированным твердофазным методом.

**Таблица 4.** Фазовый состав и значения ТКЛР образцов, спеченных при  $t = 1400^\circ\text{C}$ 

Образец	Кристаллические фазы	ТКЛР $\times 10^7, \text{K}^{-1}$ (200–1400°C)
ККМ SiC	SiC	50.4
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
YAS-15	Муллит, $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , $X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$	52.3 (1350°C)
YAS-30	$\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , $X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$	55.7 (1350°C)

**Таблица 5.** Составы покрытий

Покрытие	Y-33	YAS-15	YAS-30	Y-50
1	1-й слой (25–35 мкм)	–	2 слой (35–45 мкм)	3-й слой (80–90 мкм)
2	1-й слой (25–35 мкм)	2-й слой (35–45 мкм)	–	3-й слой (80–90 мкм)
3	1-й слой (15–20 мкм)	2 слой (30–40 мкм)	3-й слой (15–25 мкм)	4-й слой (65–70 мкм)

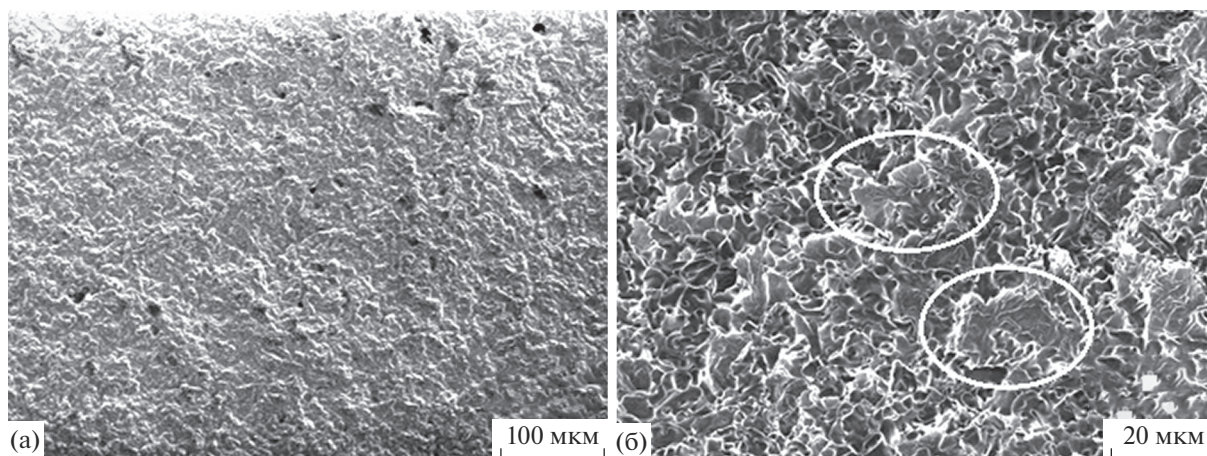
пературе  $1550^\circ\text{C}$  в течение 1 ч с целью достижения равномерного однородного покрытия.

Типичная топография поверхности покрытия показана на рис. 6. Установлено, что для всех представленных составов характерна сплошная поверхность и однородная морфология покрытия, размер агломератов составлял 6–18 мкм. На поверхности наблюдались небольшие дефекты: трещины и поры с размерами 8–12 мкм.

В результате исследования микроструктуры сформированных образцов установлено, что в объеме покрытий 1 и 2 отчетливо наблюдались поры и трещины (рис. 7а, 7б). Вероятно, в покрытии 1 образование трещин и расслоение в объеме происходили из-за локальных напряжений, вызванных наличием фазы алюмоиттриевого граната, обладающей повышенным ТКЛР ( $82 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ). Во втором слое покрытия 2 также наблюдали поры

(~2 мкм) и трещины между зернами дисиликата иттрия. Покрытие 3 обладало наиболее бездефектной структурой (рис. 7в), однако там присутствовали поры (размером 1–3 мкм), локализованные вблизи границ каждого слоя. Благодаря оптимально выбранному фазовому составу, т.е. согласованию значений ТКЛР каждого слоя многослойного покрытия, и толщине каждого слоя оно будет отличной защитой материала против воздействия окислительной среды.

Избыточная фаза дисиликата иттрия в YAS-15 и YAS-30, которая имеет тенденцию к трещинообразованию при работе и во время термического циклирования, склонна к выщелачиванию  $\text{SiO}_2$  и разрушению поверхности посредством химических взаимодействий с окислительной средой. Такое выщелачивание создает микропористую структуру в покрытии, и изначально плотное покрытие

**Рис. 6.** Типичная морфология поверхности покрытия при разном увеличении.



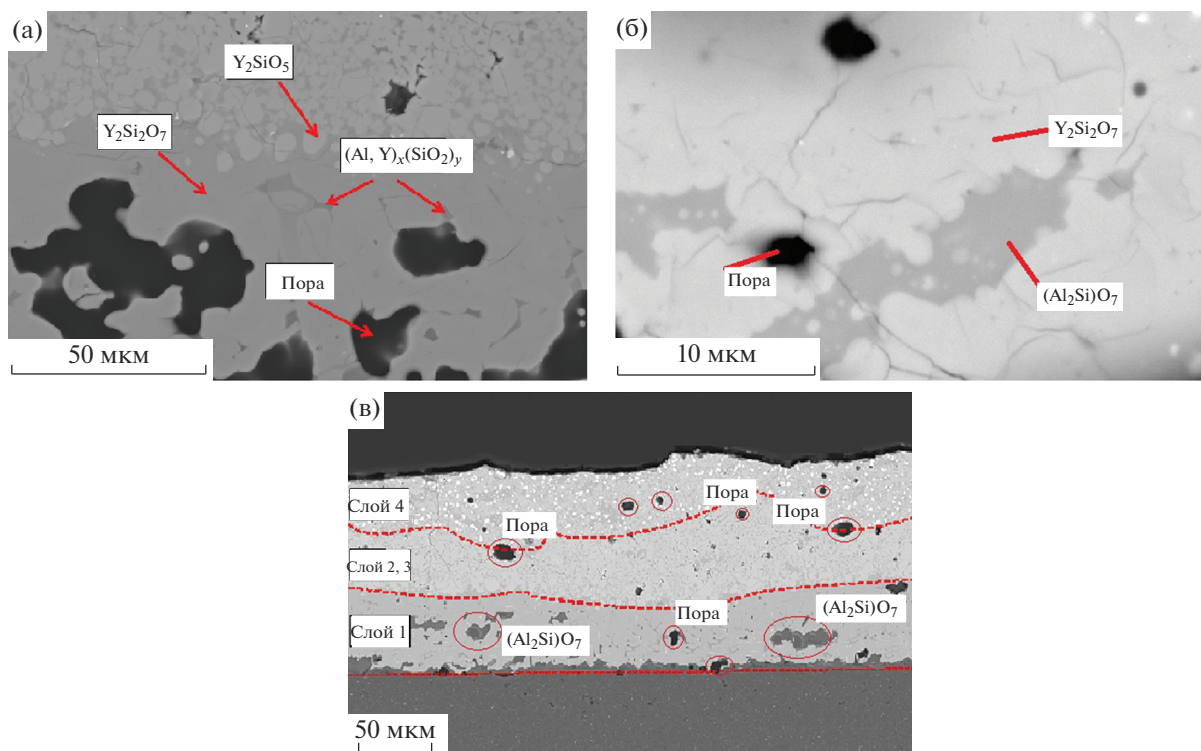


Рис. 7. Микрофотографии покрытий после формирования на ККМ SiC: а – переходная зона от 2-го к 3-му слою, покрытие 1; б – переходная зона от 2-го к 3-му слою, покрытие 2; в – покрытие 3.

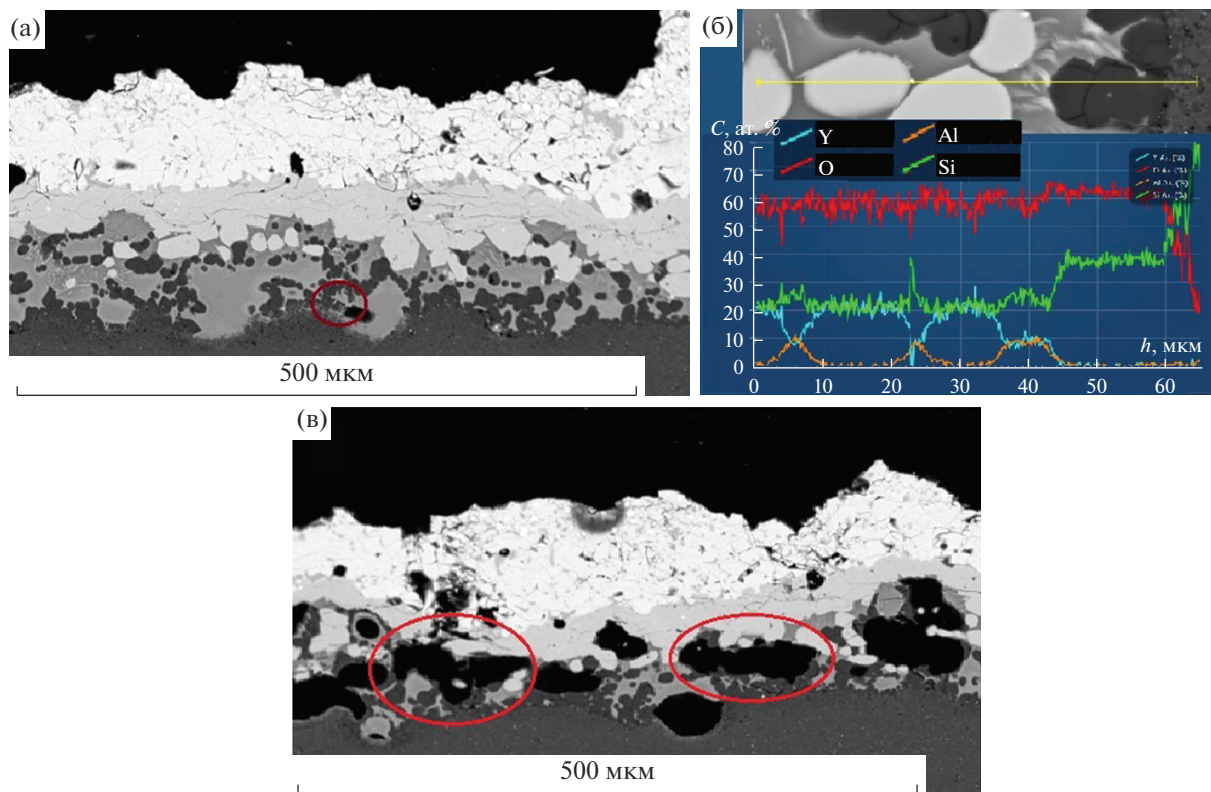
преобразуется в пористый слой раньше требуемого срока его службы.

Методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) удалось установить химический состав каждого слоя покрытия 3. Основой нижнего слоя (толщина  $\approx 45$  мкм) являлся дисиликат иттрия  $Y_2Si_2O_7$  с небольшими примесями иттрия, алюминия и кремния (до 5 ат. %). Размеры продолговатых зерен дисиликата иттрия не превышали 40 мкм. Также покрытие содержит мелкие светлые включения в зернах дисиликата иттрия, которые являлись зародышами моносиликата иттрия  $Y_2SiO_5$ . Нижняя часть среднего слоя (толщина  $\approx 20$  мкм) представляла собой плотно расположенные зерна муллита (примерный состав  $Al_6Si_2O_{13}$ ), а в прослойках между ними находились области дисиликата иттрия  $Y_2Si_2O_7$ . Верхняя часть среднего слоя (толщина  $\approx 20$  мкм) обогащена зернами алюмоиттриевого граната, при этом в прослойках между ними находились области  $Y_2Si_2O_7$ . Верхний слой (толщина  $\approx 60$  мкм) характеризовался двумя основными фазами: дисиликатом иттрия  $Y_2Si_2O_7$  и моносиликатом иттрия  $Y_2SiO_5$ , размер зерен которых не превышал 10 мкм. Помимо этого, в слое присутствовали тонкие трещины, проходившие через обе фазы. Доля зерен моносиликата иттрия превышала 90 мас. %.

На рис. 8 представлены микрофотографии шлифов покрытий 2 и 3 после термической обработки при  $1500^\circ C$  в течение 100 ч. На снимках с общим видом покрытий отчетливо различаются три слоя: верхний, средний и нижний пористый слой, граничащий с керамической подложкой.

На микрофотографии покрытия 2 после термической обработки при  $1500^\circ C$  в течение 100 ч в окислительной среде наблюдали расслоение в области границы нижний слой/подложка (рис. 8в). Вследствие разницы ( $\sim 10\%$ ) между значениями ТКЛР нижнего и верхних слоев покрытия в процессе термической обработки происходило трещинообразование в слоях, что приводило к активному окислению компонентов как покрытия, так и подложки. На границе нижний слой/подложка наблюдали зерна оксида кремния размером до 70 мкм.

Методом РСМА установили химический состав каждого слоя покрытия 3 (рис. 8б). Основой нижнего слоя (толщина  $\approx 40$  мкм) являлся дисиликат иттрия  $Y_2Si_2O_7$ , в межзеренном пространстве которого находилась фаза муллита. При этом наблюдалось образование оксида кремния, размер зерен которого достигал 20 мкм, данные зерна преимущественно локализовались на границе подложка/нижний слой покрытия. Также, в связи с разложением дисиликата иттрия, наблюдали



**Рис. 8.** Микроструктура образцов после термообработки при 1500°C, 100 ч: а – с покрытием 3, б – результаты РСМА нижнего слоя покрытия 3, в – с покрытием 2.

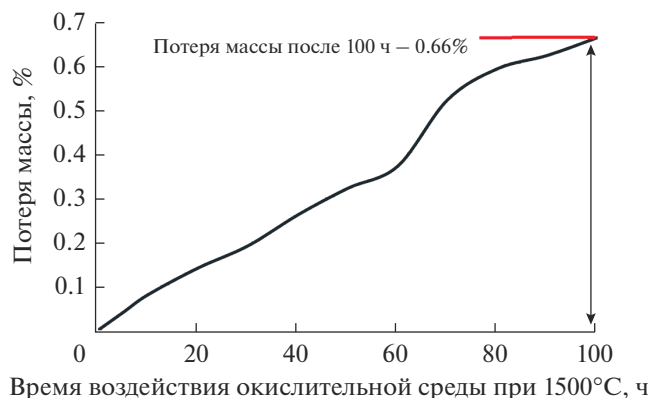
дендритообразные участки, относившиеся к фазе оксида иттрия (рис. 8а). Средний слой толщиной ≈35 мкм представлен плотно расположенными зернами муллита и алюмоитриевого граната. Однако в образовавшихся пустотах и прослойках между зернами муллита находились области, обогащенные фазой дисиликата иттрия  $Y_2Si_2O_7$ . При этом в данной области происходило частичное разложение дисиликата иттрия с образованием

оксида иттрия, а также мелких зерен моносилката иттрия размером до 1.5 мкм. Верхний слой (толщина ≈65 мкм) характеризовался двумя основными фазами: дисиликатом иттрия  $Y_2Si_2O_7$  и моносилкатом иттрия  $Y_2SiO_5$ . 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 мас. %.

При термической обработке при температуре 1500°C в окислительной среде наблюдали постепенную потерю массы образца с покрытием 3, после 100 ч воздействия при данных условиях потеря массы составила ~0.66% (рис. 9). При этом резкое изменение массы образца в ходе испытания наблюдалось в интервале от 60 до 70 ч температурного воздействия, потеря массы составила 0.15% относительно исходного значения. Это, вероятно, связано с агломерацией микротрещин и других дефектов структуры, образовавшихся в ходе термической обработки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения высокотемпературного покрытия на основе иттрийсиликат-



**Рис. 9.** Результаты исследования жаростойкости покрытия 3 при 1500°C в окислительной среде.

ной и иттрий-алюмосиликатной систем на карбидо-кремниевых подложках. Разработанное покрытие 3 является наиболее сплошным с минимальным количеством структурных дефектов, а также обладает повышенной жаростойкостью, потеря массы образца с покрытием 3 после термической обработки в течение 100 ч при 1500°C в окислительной среде составила 0.66%.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каблов Е.Н.* Инновационные разработки ВИАМ ГНЦ РФ по реализации “Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года” // *Авиаци. материалы и технологии.* 2015. № 1. С. 3–33. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33>
2. *Naslain R., Christin F.* SiC Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines // *MRS Bull.* 2003. V. 28. P. 654–658.
3. *Schmidt S., Beyer S., Knabe H. et al.* Advanced ceramic Matrix Composite Materials for Current and Future Propulsion Technology Applications // *Acta Astr.* 2004. V. 55. P. 409–420.
4. *Dong J., Yang J., Kim H. et al.* Oxidation Behavior of Silicon Carbide at 1200°C in Both Air and Water–Vapor-Rich Environments // *Corros. Sci.* 2014. V. 88. P. 416–422.
5. *Lee K.* Current Status of Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics // *Surf. Coat. Technol.* 2000. V. 133–134. P. 1–7.
6. *Lu Y., Wang Y.* Formation and Growth of Silica Layer Beneath Environmental Barrier Coatings under Water-Vapor Environment // *J. Alloys. Compd.* 2018. V. 739. P. 817–826.
7. *Eaton H., Linsey G.* Accelerated Oxidation of SiC CMC’s by Water Vapor and Protection Via Environmental Barrier Coating Approach // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. V. 22. P. 2741–2747.
8. *Giampaolo T.* Gas Turbine Handbook: Principles and Practices. Lilburn: Fairmont, 2006. P. 437.
9. *Lee K., Fox D., Bansal N.* Rare Earth Silicate Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC Composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. P. 1705–1715.
10. *Jacobson N., Fox D., Smialek J. et al.* Performance of Ceramics in Severe Environments. Cleveland: NASA Glenn Research Center, 2005. P. 1–14.
11. *Lee K., Fox D., Eldridge J. et al.* Upper Temperature Limit of Environmental Barrier Coatings Based on Mullite and BSAS // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. P. 1299–1306.
12. *Hazel B.Th., Spitsberg I.* Thermal/Environmental Barrier Coating System for Silicon-Based Materials: Patent 7357994 US. 2005. P. 7.
13. *Fernandez-Carrion A., Allix M., Becerro A.* Thermal Expansion of Rare-Earth Pyrosilicates // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. V. 96. P. 2298–2305.
14. *Nasiri N., Patra N., Horlait D. et al.* Thermal Properties of Rare-Earth Monosilicates for EBC on Si-Based Ceramic Composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. P. 589–596.
15. *Liddell K., Thompson D.* X-ray Diffraction Data for Yttrium Silicates // *Br. Ceram. Trans. J.* 1986. V. 85. P. 17–22.
16. *Kolitsch U., Seifert H., Ludwig T. et al.* Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> System // *J. Mat. Res.* 1999. V. 14. № 2. P. 447–455.
17. *Fukuda K., Matsubara H.* Thermal Expansion of δ-Yttrium Disilicate // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 87. № 1. P. 89–92.
18. *Саркисов П.Д., Попович Н.В., Орлова Л.А. и др.* Фазообразование в системе Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> и высокотемпературное применение силикатов иттрия // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* 2011. № 6. С. 2–8.
19. *Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А. и др.* Влияние модифицирующих добавок на свойства системы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 8. С. 1036–1042.
20. *Lebedeva Yu.E., Popovich N.V., Orlova L.A. et al.* Sol-Gel Synthesis of Functionally Different Materials in the System Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> // *Glass. Ceram.* 2015. V. 71. № 11–12. P. 400–404. <https://doi.org/10.1007/s10717-015-9697-3>
21. *Aparicio M., Durán A.* Yttrium Silicate Coatings for Oxidation Protection of Carbon–Silicon Carbide Composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. P. 1351–1355.
22. *Торопов И.А. и др.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник, Л.: Наука, 1965. С. 258.
23. *Courcot E., Rebillat F., Teyssandier F.* Thermochemical Stability of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> System // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. V. 30. P. 905–910.
24. *Рабухин А.И., Савельев В.Г.* Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений. М.: ИНФРА-М, 2004. С. 302.
25. *Sun Z., Li M., Zhou Y.* Kinetics and Mechanism of Hot Corrosion of γ-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Thin-Film Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Molten Salt // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. № 7. P. 2236–2242.
26. *Webster J., Westwood M., Hayes F.* Oxidation Protection Coatings for C/SiC Based on Yttrium Silicate // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. V. 18. P. 2345–2350.