

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 661.183.4-911.48

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ПОКРЫТИЯ
НА ОСНОВЕ ИТТРИЙАЛОМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ
НА КАРБИДОКРЕМНИЕВОМ МАТЕРИАЛЕ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ДО 1500°C

© 2019 г. В. А. Воронов^{1, *}, Ю. Е. Лебедева¹, О. Ю. Сорокин¹, М. Л. Ваганова¹,
Д. В. Гращенко¹, Н. И. Артеменко¹, А. В. Заводов¹

¹ФГУП “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов”,
ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия

*e-mail: voronovvs89@gmail.com

Поступила в редакцию 25.05.2018 г.

После доработки 28.09.2018 г.

Принята к публикации 10.10.2018 г.

Шликерно-обжиговым методом и атмосферно-плазменным напылением получено покрытие на основе прекурсоров иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем на керамическом композиционном материале на основе карбида кремния, а также установлены закономерности влияния окислительной среды на жаростойкость данного покрытия при температуре до 1500°C включительно.

Ключевые слова: керамические композиционные материалы, силикаты иттрия, иттрийалюмосиликатная система, защитные (антиокислительные) покрытия, атмосферное плазменное напыление

DOI: 10.1134/S0044185619030276

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время прогресс во многих областях техники определяется эксплуатационными характеристиками разрабатываемых материалов и изделий на их основе [1]. В частности, повышенные технические параметры узлов и деталей авиационной и космической техники, теплонгруженных систем в области тепло- и атомной энергетики осуществляется благодаря внедрению материалов нового поколения, отвечающих в наибольшей степени комплексу требований, предъявляемых к конструкциям современной и перспективной техники [2, 3].

Мировые усилия исследователей по повышению эффективности авиационных газотурбинных двигателей приводят к необходимости увеличения температуры горения топлива в камере сгорания газотурбинного двигателя. Планируемое увеличение температуры в камере сгорания и турбине высокого давления требует разработки и применения материалов следующего поколения. При этом наиболее подходящими кандидатами являются керамические композиционные материалы (ККМ) на основе карбида кремния (SiC) [4]. Однако применение ККМ на основе SiC в условиях окислительной среды ограничено температурами 1300°C, вследствие их активной кор-

розии при воздействии продуктами разложения топлива и парами воды, для их защиты необходимо использование функциональных покрытий, которые должны обладать требуемыми свойствами:

– высокая температура плавления (более 1800°C) и высокая стойкость к окислительной атмосфере и водяным парам, низкая кислородная проницаемость;

– химическая совместимость между слоями покрытия и подложкой во всем рабочем диапазоне температур;

– низкая теплопроводность (<3.0 Вт/м К при температуре выше 300°C);

– близкие значения ($\pm 10\%$) температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) слоев покрытия и материала подложки ($\sim 4\text{--}6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ в интервале 200–1600°C); и выполнять следующие функции:

– увеличить долговечность и надежность эксплуатации ККМ и изделий на их основе, стойкостью к длительному окислению и циклическому термическому удару, снижать воздействие химических процессов окисления данных композитов;

– обеспечить сохранение механических свойств SiC-подложки в условиях воздействия градиента температур;

– регулировать изменение температуры на поверхности ККМ с помощью изменения теплопроводности покрытий различного химического состава;

– снижать уровень воздействия процессов эрозии, вибрации и истирания [5, 6].

В настоящее время для достижения целевых значений эксплуатационных характеристик защитных покрытий целесообразно применение концепции многослойных покрытий (на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия; оксидов тугоплавких металлов; муллита, кордиерита; алюмосиликатов стронция и бария; силикатов редкоземельных металлов), однако, результаты мировых исследований показывают, что ряд основных проблем, связанных с выбором материалов, оптимизацией условий методов их получения и нанесения, до сих пор полностью не решен [7–14]. В основном, это приводит 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.

Прекурсоры иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем акцентируют на себе внимание, благодаря кристаллизующимся основным фазам: силикатам иттрия Y_2SiO_5 (X_1 и X_2), $Y_2Si_2O_7$ (α , δ , β , γ и др.), муллиту $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и иттрий-алюминиевому гранату $Y_3Al_5O_{12}$, которые обладают высокими значениями необходимых свойств [15–20].

Целью данной работы является разработка высокотемпературного покрытия на основе прекурсоров иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем и исследование процесса его формирования на карбидокремниевом материале, с целью исследования защитных свойств покрытия при воздействии окислительной среды при температуре до $1500^\circ C$.

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 г.”) [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей научной работе для получения прекурсоров иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем с различным химическим составом (Y_2O_3 – 56–83 мас. %; Al_2O_3 – 0–18 мас. %; SiO_2 – 17–39 мас. %) использовался модифицированный твердофазный метод.

В данном методе для высокоэнергетического смешивания и измельчения исходных порошков

(оксида иттрий (х. ч., $D_{50} = 26.43$ мкм), оксида кремния (х. ч., $D_{50} = 18.26$ мкм) и оксида алюминия (х. ч., $D_{50} = 61.71$ мкм)) в необходимом соотношении использовали планетарную мельницу в условиях мокрого и “полумокрого” помола с использованием дополнительных хелатирующих агентов в реакционной смеси.

Для нанесения покрытий применяли шликерно-обжиговый метод, который является наиболее широкоприменяемым и универсальным методом. Для его осуществления использовался шликер с гранулометрическим размером частиц до 5 мкм, который стабилизировали и диспергировали в различных растворителях и наносили на подложку ККМ SiC в специальной покрасочной камере. Подложку с нанесенным покрытием подвергали обжигу в электрической печи в среде воздуха или в защитной атмосфере.

Также нанесение покрытий осуществлялось атмосферно-плазменным напылением (АПН) (АМТ МР200, Швейцария), которое представляет собой высокоэнергетический процесс нанесения покрытий с температурой плазмы в области 10000 К и скоростью частиц порошка до 450 м/с. Средний размер используемых части составлял 58.32 мкм.

Изучение фазового состава, морфологии и других физико-химических свойств прекурсоров иттрийалюмосиликатной системы на их основе проводилось в центре коллективного пользования ФГУП “ВИАМ” с помощью метода рентгенофазового анализа (Емрепан PANalytical (Нидерланды) (CuK_{α} -излучение)), электронной микроскопии (Verios 460 XHR (Нидерланды) с приставками для рентгеноспектрального микроанализа и анализа дифракции отраженных электронов), дилатометрии и термогравиметрического анализа (NETZSCH, Германия) и лазерного анализатора размера частиц (Fritsch, Германия).

Исследование жаростойкости высокотемпературных покрытий в диапазоне температур 20–1500 $^\circ C$ проводилось в высокотемпературных камерных печах СНОЛ и Nabertherm.

При исследовании окислительной стойкости предполагается контролировать изменение массы ($\Delta m/m_0$, мас. %, $\Delta m = m_1 - m_0$, где m_0 – масса исходного образца, m_1 – масса образца после испытания в высокотемпературной печи).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подбирая наиболее оптимальные составы защитных покрытий, которые позволяют снизить негативное воздействие продуктов сгорания топлива и паров воды на подложке из ККМ на основе SiC, необходимо учитывать несколько основных характеристик: 1) ТКЛР, который должен быть приближен к значению подложки и/или нижнего

слоя (ТКЛР $\sim 4-6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), что необходимо для снижения вероятности растрескивания или расслоения при нагревании и охлаждении в широком температурном диапазоне для предотвращения попадания паров воды на подложку; 2) материалы должны быть стабильными и химически совместимыми во всем рабочем диапазоне температур, чтобы между ними или с подложкой не образовывались побочные продукты; 3) толщина защитных покрытий должна составлять порядка 100–250 мкм; 4) скорость деградации защитного слоя должна составлять не более 6–14 мкм на тысячу ч [21].

Бинарная система $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ была изучена Н.А. Тороповым и А.М. Бондарем. Диаграмма состояния системы 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 Y_2SiO_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 $1350-1650^{\circ}\text{C}$. 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].

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 проводимостью при высоких температурах, что дает возможным использовать Y_2SiO_5 в антиокислительных защитных покрытиях для ККМ SiC. Однако, коэффициент термического расширения у Y_2SiO_5 выше, чем у карбида кремния, поэтому и высока вероятность возникновения микротрещин вдоль границ раздела фаз. В связи с этим необходимо высокое процентное содержание $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ в покрытиях для максимально 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 [24].

$\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ является тугоплавким соединением и устойчив в окислительной атмосфере. Из шести полиморфных модификаций $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ является высокотемпературной фазой, устойчивой в области температур $1445-1535^{\circ}\text{C}$, имеет низкий ТКЛР ($3.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ в интервале температур $200-1300^{\circ}\text{C}$) и низкую теплопроводность (< 3.0 Вт/м К при температуре выше 300°C) [25].

Высокая температура плавления, низкая кислородная проницаемость, коэффициент терми-

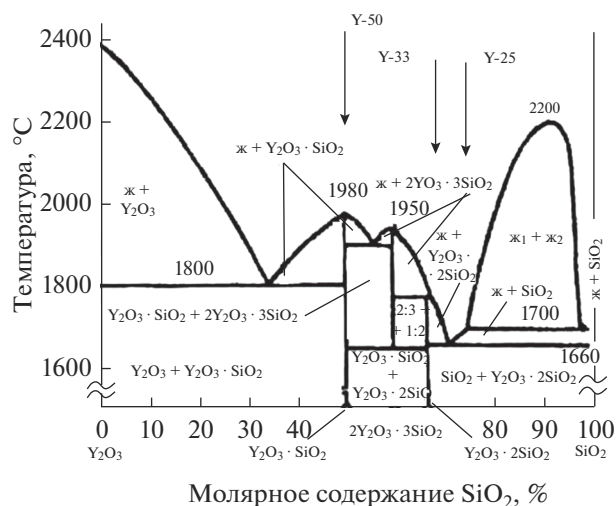


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [22].

ческого расширения, 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 [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 – области двух стекол; II – кристобалита; III – диорто- (пиро-) силиката иттрия ($\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); IV – ортосиликата ($2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$); V – оксиортосиликата ($\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$); VI – окиси 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 $1370-1387^{\circ}\text{C}$ [35]. На диаграмме состояния иттрийалюмосиликатной системы установлено восемь тройных точек, две из которых являются эвтектическими и шесть – реакционными.

Таблица 1. Объемные изменения, связанные с фазовыми переходами между полиморфными модификациями дисиликата иттрия $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ при нагревании [24]

Переход полиморфных модификаций	Температура, $^{\circ}\text{C}$	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

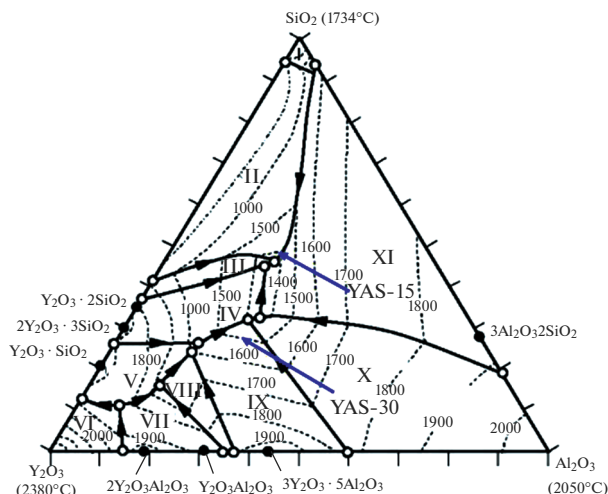


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 [22].

Модифицированным твердофазным методом был получен ряд прекурсоров иттрийалюмосиликатной и иттрийсиликатной системы (табл. 2).

Процессы фазообразования и исследование поведения прекурсоров при термической обработке в диапазоне 900–1300°C изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и термогравиметрического анализа (ТГА).

Дериватографические кривые прекурсоров YAS-15 и YAS-30 представлены на рис. 3. Для состава YAS-15 наблюдалось наличие экзотермического эффекта при температуре 1015–1020°C, связанного с образованием β -модификации дисиликата иттрия (β - $Y_2Si_2O_7$). При температуре 1156°C образуется муллит. При температуре 1260°C кристаллизация высокотемпературной модификации оксиортосиликата иттрия X_2 - Y_2SiO_5 сопровождается значительным поглощением тепла. При температуре 1357°C β - $Y_2Si_2O_7$ полностью переходит в δ - $Y_2Si_2O_7$, что подтверждается наличием эндотермического эффекта на дериватограмме при указанной температуре, а при 1387°C происходит образование эвтектики. При температуре 1408°C

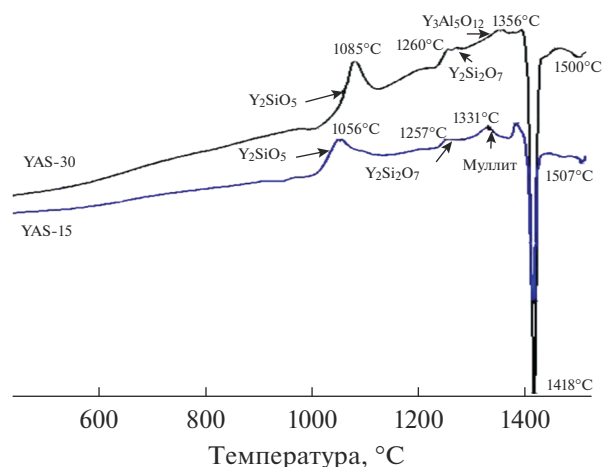


Рис. 3. Дериватографические кривые прекурсоров YAS-15 и YAS-30.

остаточная стеклофаза размягчается и происходит плавление в ней кристаллических фаз.

Для состава YAS-30 с содержанием Y_2O_3 20 мол. % пик при температуре 1085°C сдвигается в сторону более высоких температур. При температуре 1260°C в обоих составах начинает образовываться твердый раствор дисиликата иттрия $Y_2Si_2O_7$, а при температуре 1356°C образуется фаза иттрийалюминиевого граната. Температура 1418°C является температурой инвариантной точки, при которой твердые растворы силикатов иттрия полностью переходят в кристаллические фазы высокотемпературных модификаций: X_2 - Y_2SiO_5 и δ - $Y_2Si_2O_7$, образуется стеклофаза. Данные составы попадают на диаграмме состояния вблизи инвариантной точки и в области кристаллизации силикатов иттрия и иттрийалюминиевого граната. При температуре 1500 и 1507°C происходит растворение всех кристаллических фаз в образовавшейся стеклофазе.

Для прекурсоров Y-25, Y-33, Y-50 наблюдались экзотермические эффекты, обусловленные фазовыми превращениями, которые проявлялись при температурах 1050–1180°C. Начало кристаллизации отмечено при температуре 900°C.

Таблица 2. Исследуемые составы систем Y_2O_3 – SiO_2 и Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2

Обозначение	Y_2O_3		Al_2O_3		SiO_2	
	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %
Y-25	25	61	–	–	75	39
Y-33	33	70	–	–	67	30
Y-50	50	82.6	–	–	50	17.4
YAS-15	11.1	29	15.92	20.3	72.98	50.7
YAS-30	20	41.7	30	30.5	50	27.8

Таблица 3. Характер кристаллизации системы $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ и $Y_2O_3-SiO_2$ при термообработке в интервале 900–1300°C

Температура термообработки, °C	Состав				
	Y-25	Y-33	Y-50	YAS-15	YAS-30
900	Аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7$, аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5$, аморфная фаза	Аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5$, аморфная фаза
1000	$\alpha-Y_2Si_2O_7$, аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7$, аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5$, аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7$, аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7$, $X_1-Y_2SiO_5$, аморфная фаза
1100	$\delta-Y_2Si_2O_7$, $\alpha-Y_2Si_2O_7$, аморфная фаза	$\delta-Y_2Si_2O_7$, $\alpha-Y_2Si_2O_7$, аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5$, аморфная фаза	$\delta-Y_2Si_2O_7$, $\alpha-Y_2Si_2O_7$, $X_1-Y_2SiO_5$, аморфная фаза	$\delta-Y_2Si_2O_7$, $\alpha-Y_2Si_2O_7$, $X_1-Y_2SiO_5$, аморфная фаза
1200	$\delta-Y_2Si_2O_7$, SiO_2	$\delta-Y_2Si_2O_7$	$X_2-Y_2SiO_5$	$\delta-Y_2Si_2O_7$, $X_2-Y_2SiO_5$	$\delta-Y_2Si_2O_7$, $X_2-Y_2SiO_5$
1300	$\delta-Y_2Si_2O_7$, SiO_2	$\delta-Y_2Si_2O_7$	$X_2-Y_2SiO_5$	Муллит, $\delta-Y_2Si_2O_7$, $X_2-Y_2SiO_5$	$\delta-Y_2Si_2O_7$, $Y_3Al_5O_{12}$, $X_1-Y_2SiO_5$

Идентификацию образующихся кристаллических фаз проводили посредством РФА. Процесс кристаллизации начинается при температуре 900°C в составах Y-33 и Y-50, отвечающих стехиометрическим составам $Y_2Si_2O_7$ и Y_2SiO_5 соответственно. Структура остальных образцов в основном аморфна, кристаллическая фаза присутствует в них в незначительном количестве независимо от состава. При увеличении температуры термообработки содержание аморфной фазы в большинстве образцов резко снижается, это подтверждается значительным сокращением на дифрактограммах диффузной области, появлением четких интенсивных линий, соответствующих различным кристаллическим фазам. В табл. 3 приведены обобщенные данные по кристаллизации исследованных иттрийсиликатных составов в интервале температур 900–1300°C.

Для состава, содержащего 25% Y_2O_3 и находящегося в поле кристаллизации дисиликата иттрия, в интервале температур 900–1300°C характерно образование именно этой фазы. Причем отмечается присутствие двух полиморфных форм: низкотемпературной $\alpha-Y_2Si_2O_7$ и высокотемпературной $\delta-Y_2Si_2O_7$, образующейся при температуре 1100°C. Кроме того, в образцах, термообработанных при 1200 и 1300°C, в небольших количествах присутствует α -кристобалит.

При более высоком содержании Y_2O_3 , равном 33% (стехиометрический состав дисиликата иттрия), образуется однофазный продукт, состоящий из α - и δ -модификаций $Y_2Si_2O_7$. На дифрактограммах указанным модификациям соответству-

ют рефлексы: для α – формы $Y_2Si_2O_7$ – 3.01₁₀₀ Å, 2.91₈₀ Å и 2.80₅₀ Å (ASTM № 38-0223), для δ – модификации $Y_2Si_2O_7$ – 2.87₁₀₀ Å, 3.08₈₀ Å и 4.07₇₀ Å (ASTM № 45-0043).

При максимальном содержании Y_2O_3 – 50% (стехиометрический состав оксиортосиликата иттрия) – в области температур выше 900°C образуется низкотемпературная форма Y_2SiO_5 (X_1 , ASTM № 21-1456), которая в интервале температур 1200–1300°C переходит в доминирующую высокотемпературную модификацию Y_2SiO_5 (X_2 , ASTM № 21-1458).

Однако, одним из недостатков применяемого твердофазового метода являются то, что на дифрактограммах полученных образцов присутствовали рефлексы оксида иттрия (менее 1.2 мас. %), даже в составах, содержащих SiO_2 50 мол. %.

Для определения ТКЛР прекурсоров систем ($Y_2O_3-SiO_2$ и $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$), проводили термическую обработку порошков при 1300°C и измельчали в планетарной мельнице с шарами из оксида циркония до среднего размера частиц менее 5 мкм. Далее порошок был отпрессован на гидравлическом прессе при давлении 100 МПа в штабики с размером сечения 30 × 6 мм. В качестве связки использовался поливиниловый спирт в количестве 0.1 мас. %. После прессования образцы высушили в течение суток, затем их подвергли термообработке при $T = 1300^\circ C$ в течение 1 ч.

Значения ТКЛР исследуемых образцов представлены в табл. 4. Состав с наименьшим содержанием оксида иттрия Y-25 из-за присутствия α -кристобалита имеет более высокий ТКЛР по

Таблица 4. Фазовый состав и значения ТКЛР спеченных при $T = 1300^\circ\text{C}$ образцов

Образец	Кристаллические фазы	ТКЛР $\times 10^{-7}$, K^{-1}
KKM SiC	SiC	50.4
Y-25	$\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, SiO_2 (α -кristобалит)	69.8
Y-33	$\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	49.6
Y-50	$\text{X}_2\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	58.3
YAS-15	Муллит, $\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{X}_2\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	52.3
YAS-30	$\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{X}_1\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	55.7

сравнению с остальными. Так как значение ТКЛР подложки на основе SiC KKM составляло 50.4×10^{-7} , K^{-1} , а у прекурсора Y-25 – 69.8×10^{-7} , K^{-1} , данный состав был исключен.

На основании полученных результатов были предложены составы покрытий (табл. 5). С целью избегания расслаивания и растрескивания покрытия в ходе термического циклирования, выбор состава слоев покрытия подбирался из расчета $\pm 10\%$ относительно значения ТКЛР нижнего слоя.

Шликерным методом и атмосферно-плазменным напылением были нанесены покрытия в соответствии с табл. 5 и произведен их обжиг при температуре 1600°C в течение 1 ч, с целью достижения равномерного однородного покрытия.

В результате, на покрытиях № 3 и 4 отчетливо наблюдались поры и трещины. Вероятно, образование трещин и расслоение происходило из-за наличия фазы алюмоиттриевого граната, обладавшей повышенным значением ТКЛР (55.7×10^{-7} , K^{-1}) относительно нижнего слоя (49.6×10^{-7} , K^{-1}), и наличия избыточной фазы дисиликата иттрия, которая имеют тенденцию к трещинообразованию при работе и во время термического циклирования. Также дисиликаты иттрия склонны к выщелачиванию SiO_2 и разрушению поверхности посредством химических взаимодействий с окислительной средой. Такое выщелачивание создает микропористую структуру в покрытие, и изначально плотное покрытие преобразуется в пористый слой раньше требуемого срока его службы (рис. 4а).

Таблица 5. Составы покрытий

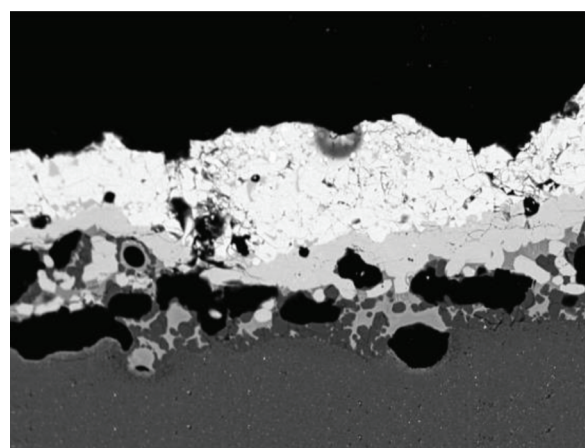
№ покрытия	Y-33	YAS-15	YAS-30	Y-50
1	1 слой (15–20 мкм)	2 слой (35–40 мкм)	-	3 слой (65–70 мкм)
2	1 слой (35–40 мкм)	2 слой (45–50 мкм)	-	3 слой (85–90 мкм)
3	1 слой (15–20 мкм)	–	2 слой (35–40 мкм)	3 слой (65–70 мкм)
4	1 слой (35–40 мкм)	–	2 слой (45–50 мкм)	3 слой (85–90 мкм)

На покрытиях № 1 и 2 наблюдалось минимальное количество пор и микротрещин. По микрофотографиям покрытия № 2 (рис. 4б, 4в) можно сделать предположение, что благодаря оптимально выбранному фазовому составу, т.е. согласованию значений ТКЛР каждого слоя многослойного покрытия, и толщине каждого слоя покрытия, покрытие является отличным кандидатом для исследования характера воздействия окислительной атмосферы при температуре 1500°C в течение длительного времени.

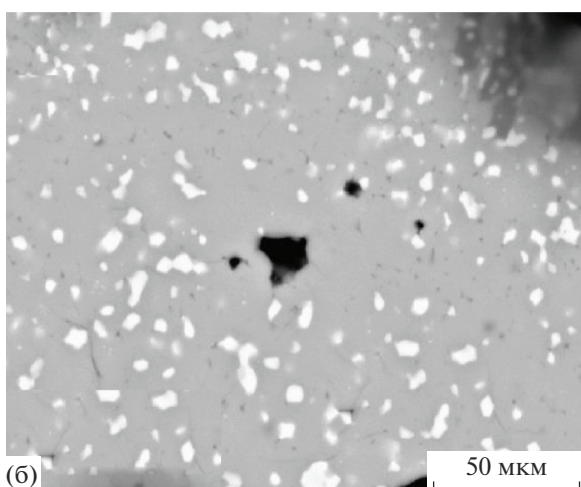
РСМА анализом удалось установить химический состав каждого слоя покрытия № 2. Основной нижнего слоя (толщина ≈ 55 мкм) являлся дисиликат иттрия $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ с небольшими примесями иттрия, алюминия и кремния (до 5 ат. %). Размеры продолговатых зерен дисиликата иттрия не превышали 40 мкм. Также наблюдались мелкие светлые включения в зернах дисиликата иттрия, которые являлись зародышами моносилката иттрия Y_2SiO_5 . Средний слой (толщина ≈ 40 мкм) представлял собой плотно расположенные зерна муллита (средний состав $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), а в прослойках между ними находились области дисиликата иттрия $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Верхний слой (толщина ≈ 70 мкм) характеризовался двумя основными фазами: дисиликатом иттрия $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и моносилкатом иттрия Y_2SiO_5 , не превышавшими в размере 10 мкм. Помимо этого в слое присутствовали тонкие трещины, проходившие через обе фазы. Доля зерен моносилката иттрия превышала 90%.

На рис. 5 представлена микрофотография шлифа покрытия № 2 после термической обработки при 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.

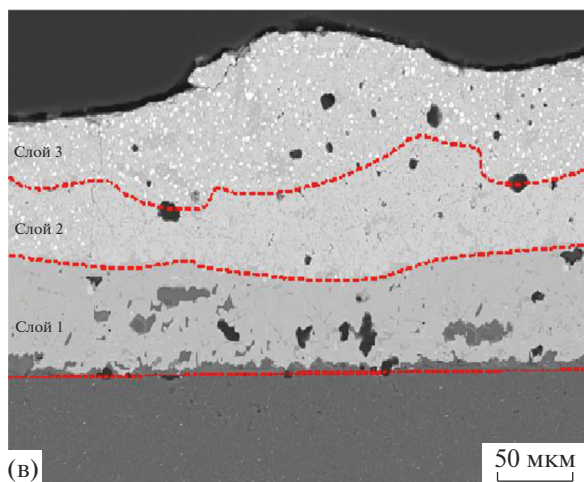
РСМА анализом удалось установить химический состав каждого слоя покрытия. Основной нижнего слоя (толщина от 30 до 100 мкм) являются дисиликат иттрия $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и алюмосиликат иттрия со средним составом $\text{Y}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{13}$. При этом наблюдалось образование оксида кремния, размер зерен которого достигал 20 мкм, особенно данные зерна локализовались на границе подложка/покрытие. Также, в связи с разложением дисиликата иттрия, наблюдались дендритообразные участки, относившиеся к фазе оксида иттрия.



(а) 500 мкм



(б) 50 мкм



(в) 50 мкм

Рис. 4. Микрофотографии покрытий после формирования на ККМ SiC а – покрытие № 4; б, в – покрытие № 2.

Средний слой толщиной 20–50 мкм представлен плотно расположенными зернами муллита. Однако в образовавшихся пустотах и прослойках между зернами муллита находились области обо-

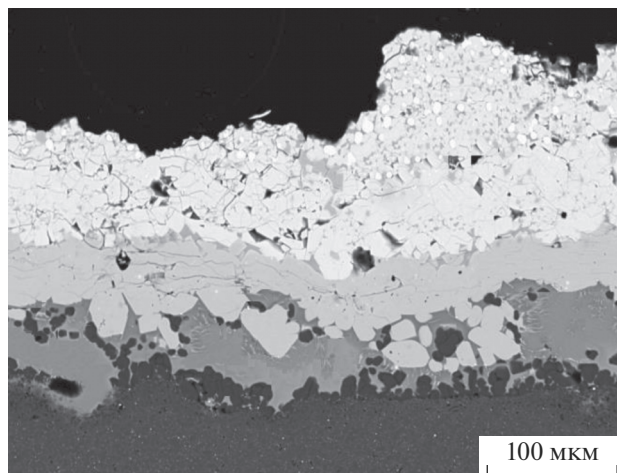


Рис. 5. Микрофотографии шлифа покрытия № 2 после 1500°C 100 ч.

гащенные 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) характеризовалась двумя основными фазами: дисиликатом иттрия $Y_2Si_2O_7$ и моносилком иттрия Y_2SiO_5 . Однако размер областей, обогащенных дисиликатом иттрия значительно увеличился и достигал до 30 мкм. Это привело к образованию пор и трещин в верхнем слое покрытия. Доля зерен моносилката иттрия снизилась до 83%.

После термической обработки 100 ч при 1500°C в окислительной атмосфере потеря массы образца с покрытием № 2 составила только 0.57%, при этом потеря массы образцов не фиксировалась до 63 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показана возможность получения высокотемпературного покрытия на основе иттрийсиликатной и иттрий-алюмосиликатной системы на карбидокремниевых материалах. Разработанное покрытие № 2 обладает наиболее сплошным покрытием с минимальным количеством пор и микротрещин, а также повышенной термической стойкостью, потеря массы образца с покрытием после термической обработки 100 ч при 1500°C в окислительной атмосфере составила только 0.57%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3–33. doi 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33

2. *Naslain R., Christin F.* // MRS Bull. 2003. V. 28. P. 654–658.
3. *Schmidt S., Beyer S., Knabe H., Immich H., Meistring R., Gessler A.* // Acta Astronaut. 2004. V. 55. P. 409–420.
4. *Dong J.P., Yang J., Kim H.G., Park J.Y., Yang H.K.* // Corros. Sci. 2014. V. 88. P. 416–422.
5. *Kablov E.N., Zhestkov B.E., Grashchenkov D.V., Sorokin O.Yu., Lebedeva Yu.E., Vaganova M.L.* // High Temperature. 2017. V. 55. № 6. P. 857–863.
6. *Wang Y.G., Wu Y.H., Cheng L.F., Zhang L.T.* // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 93. P. 204–208.
7. *Richards B.T., Sehr S., Foucault de Franqueville, Begley M.R., Wadley H.N.* // Acta Mater. 2016. V. 103. P. 448–460.
8. *Lee K.N.* Protective coatings for gas turbines, in: R. Dennis Ed., The Gas Turbine Handbook, United States Department of Energy DOE, 2006.
9. *Lee K.N., Fox D.S., Bansal N.P.* // Corros. Ceram. Matrix Compos. 2005. V. 25. P. 1705–1715.
10. *Jacobson N.S., Fox D.S., Smialek J.L., Deliacorte C., Lee K.N.* in: GRC Ed., Performance of Ceramics in Severe Environments, NASA Glenn Research Center, Cleveland, OH, USA, 2005.
11. *Lee K.N., Fox D.S., Eldridge J.I., Zhu D., Robinson R.C., Bansal N.P., Miller R.A.* // J. Am. Ceram. Soc., 2003. V. 86. P. 1299–1306.
12. Patent 7357994 US, Int/. Cl. B 32 B 9/04. Thermal/environmental barrier coating system for silicon-based materials / Brian Thomas Hazel, Irene Spitsberg; General Electric Company, 2005.
13. *Fernandez-Carrion A.J., Allix M., Becerro A.I.* // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 2298–2305.
14. *Al Nasiri N., Patra N., Horlait D., Jayaseelan D.D., Lee W.E.* // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. P. 589–596.
15. *Liddell K., Thompson D.P.* // Br. Ceram. Trans. 1986. V. 85. P. 17–22.
16. *Kolitsch U., Seifert H.J., Ludwig T., Aldinger F.* // J. Materials Research. 1999. V. 14. № 2. P. 447–455.
17. *Fukuda K., Matsubara H.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 1. P. 89–92.
18. *Саркисов П.Д., Попович Н.В., Орлова Л.А., Лебедева Ю.Е., Уварова Н.Е.* // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 6. С. 2–8.
19. *Lebedeva Yu.E., Popovich N.V., Orlova L.A., Chainikova A.S., Sorokin O.Yu., Vaganova M.L., Grashchenkov D.V.* // Russian J. Inorganic Chemistry. 2017. V. 62. № 8. P. 1032–1037.
20. *Lebedeva Yu.E., Popovich N.V., Orlova L.A., Chainikova A.S.* // Glass and Ceramics. 2015. V. 71. № 11–12. P. 400–404.
21. *Aparicio M., Durán A.* // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 1351–1355.
22. *Торопов И.А. и др.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник, М.–Л., Наука. 1965. 258 с.
23. *Emilie Courcot, Francis Rebillat, Francis Teyssandier* // J. European Ceramic Society. 2010. V. 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. *Ziqi Sun, Meishuan Li, Yanchun Zhou* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 2236–2242.
26. *Webster J.D., Westwood M.E., Hayes F.H.* // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. V. 18. P. 2345–2350.