



УДК 661.183.4-911.48

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ
ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
В СИСТЕМЕ $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$,
ДЛЯ SiC-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

Ю.Е. Лебедева
кандидат химических наук

Д.В. Гращенков
кандидат технических наук

Н.В. Попович

Л.А. Орлова

А.С. Чайникова

Декабрь 2013

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,
№12, 2013 г.

*Ю.Е. Лебедева, Д.В. Гращенков,
Н.В. Попович, Л.А. Орлова, А.С. Чайникова*

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ В СИСТЕМЕ $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, ДЛЯ SiC-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

На основе составов системы $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ золь-гель методом синтезированы защитные термостабильные покрытия для карбидокремниевых материалов, отработана методика приготовления золь-гель растворов, изучено влияние соотношения компонентов в исходных растворах на физико-химические свойства самих растворов и полученных из них гелей, изучены процессы фазообразования при их термообработке. Отработаны технологические параметры нанесения покрытий и показана перспективность их применения в качестве защиты от окисления материалов на основе SiC в условиях эксплуатации при высоких температурах.

Ключевые слова: *иттрий-алюмосиликатная система, защитное покрытие, карбид кремния.*

Yu.E. Lebedeva, D.V. Grachshencov, N.V. Popovich, L.A. Orlova, A.S. Chaynikova

DEVELOPMENT AND RESEARCHING OF THERMOSTABLE SOL-GEL COATINGS IN $Y_2O_3-AL_2O_3-SiO_2$ SYSTEM FOR SiC-BASED MATERIALS

In the course of the work with purpose of the obtaining by sol-gel method protective high-temperature coatings of $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ system technique of the preparation film-formation solution was perfected, influence of the components ratio in initial solution on physic-chemical characteristics of solutions, gels and sintered materials was studied, phase formations were studied. Application capability of this coatings to protective SiC materials at high temperature was investigated.

Keywords: *yttrium-alumosilicate system, protective coating, silicon carbide.*

Композиты на основе карбида кремния рассматриваются в качестве перспективных высокотемпературных материалов для использования в качестве элементов газотурбинных реактивных и ракетных двигателей гиперзвуковых летательных аппаратов, теплообменников, газовых турбин ТЭЦ и конструкций микротвэлов ядерных реакторов. В условиях эксплуатации эти материалы подвергаются одновременному действию температуры, нагрузки и окислительной атмосферы в течение длительного периода времени [1–6].

Для работы в экстремальных условиях воздействия высоких температур наиболее перспективны SiC-содержащие композиты. Этот класс материалов характеризуется комплексом повышенных механических свойств, но одновременное воздействие температуры, нагрузки, окислительной и влажной атмосферы приводит к их деградации [7–12].

Одним из возможных способов решения этой проблемы является разработка высокотемпературных стекловидных и стеклокристаллических покрытий. Получение таких покрытий золь-гель методом представляется наиболее перспективным и имеющим ряд преимуществ по сравнению с традиционными способами: более низкие температуры синтеза, нанесение многослойных покрытий на большую поверхность подложки, возможность получения покрытий с требуемым комплексом свойств и хорошей адгезией к подложке.

Задачей данного исследования является разработка состава и способа нанесения покрытий, позволяющих получать термостабильные высокотемпературные антиокислительные покрытия, на карбидокремниевые структуры. На основании проведенных научно-технических и патентных исследований перспективными являются стекловидные и стеклокерамические защитные покрытия, составы которых относятся к системе $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$. Интерес к данной системе обусловлен тем, что основные фазы, кристаллизующиеся в ней, обладают хорошими эксплуатационными характеристиками: высокими температурами плавления, низкими значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), близкими к ТКЛР карбида кремния (табл. 1). Все это делает силикаты иттрия превосходными компонентами для защиты материалов на основе карбида кремния от воздействия высоких температур в окислительной атмосфере.

Таблица 1

Физические свойства соединений, образующихся в системе $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ [13–24]

Соединение	Температура плавления, °С	Характер плавления	Плотность, г/см ³	Показатель преломления		ТКЛР: $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$
				<i>ng</i>	<i>np</i>	
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	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	22–38
$2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Разлагается в твердом состоянии при 1650°С		–	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

Синтез таких соединений целесообразно проводить с применением золь-гель метода, который позволяет осуществлять получение высокотемпературных материалов при более низких по сравнению с традиционными керамическими технологиями температурах, наносить покрытия на большую поверхность подложки, синтезировать многослойные покрытия. Кроме того, этот метод, основанный на процессах гидролиза элементоорганических прекурсоров, позволяет регулировать структуру и свойства материалов путем изменения условий синтеза [3, 25–32].

Основными объектами исследования были выбраны составы в иттрий-алюмосиликатной системе с содержанием Y_2O_3 в пределах от 8,6 до 30% (мольн.), Al_2O_3 – от 8,2 до 30% (мольн.).

Для приготовления исходных растворов в качестве прекурсоров были использованы нитрат иттрия шестиводный $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$ (ТЭОС), изобутоксид алюминия $Al[O(CH_2)(CH)(CH_3)_2]_3$ (ИБА). В качестве растворителя использовали абсолютный этиловый спирт. При гелеобразовании в качестве катализатора использовали азотную кислоту.

Вязкость растворов измеряли методом капиллярной вискозиметрии с помощью вискозиметра ВПЖ-1. Время гелеобразования определяли методом Айлера – по отклонению мениска в течение 1 мин при наклоне стакана с гелем под углом 45 град. Сушку полученных гелей проводили при температуре 70°С. Высушенные гели подвергали кальцинированию, а далее термообработке в интервале температур 1000–1400°С. В качестве основных методов использовались: дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) с масс-спектрометрией, рентгено-фазовый анализ (РФА), дилатометрический метод определения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР),

ИК-спектроскопия, оптическая, атомно-силовая и электронная микроскопия, наноиндентирование.

При получении покрытий золь-гель методом важнейшим технологическим свойством является вязкость растворов, которая зависит не только от соотношения основных оксидов и природы используемых прекурсоров, но и количества воды, добавляемой для гидролиза элементоорганических соединений. Мольное соотношение вода/алкоголяты (R) в растворах составляло 10, 40 и 60. Полученные зависимости вязкости исходных растворов, измеренной непосредственно после их приготовления, от соотношения $Y_2O_3/(Al_2O_3+SiO_2)$ и значения R представлены на рис. 1.

Изменение соотношения основных компонентов существенно влияет и на кинетику процессов гидролиза, поликонденсации и гелеобразования в целом (рис. 2). Результаты исследований показали, что наибольшее влияние на процессы структурообразования оказывает содержание ИБА в растворах.

Как видно из данных рис. 2, на всех кривых изменения вязкости от времени наблюдаются два участка. Первый, практически параллельный оси абсцисс, соответствует протеканию реакций гидролиза алкоголятов кремния и алюминия и конденсации образующихся мономеров в димеры. Дальнейшее более интенсивное возрастание вязкости обусловлено протеканием процессов поликонденсации с образованием связей Si–O–Si и Si–O–Al.

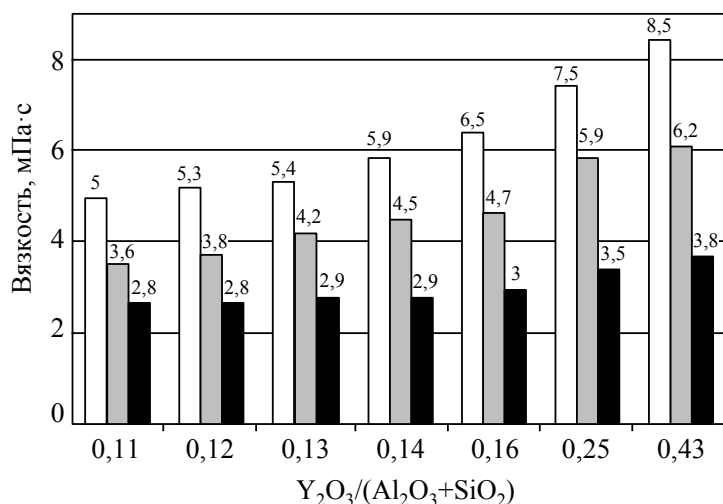


Рисунок 1. Зависимость вязкости исходных растворов от соотношения $Y_2O_3/(Al_2O_3+SiO_2)$ и значения R : 10 (□), 40 (■) и 60 (■)

Видно, что вязкость растворов с увеличением соотношения $Y_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3)$ возрастает. Это может быть обусловлено тем, что в растворах с содержанием большего количества Y_2O_3 уменьшается содержание элементоорганических соединений (ТЭОС,

ИБА), участвующих в процессе гидролиза. Соответственно уменьшается количество спирта, образующегося в ходе этой реакции, следовательно, растворы становятся менее разбавленными, их вязкость возрастает. Наоборот, увеличение мольного соотношения вода/алкоголяты (R) и, соответственно, степени разбавления растворов вызывает снижение вязкости.

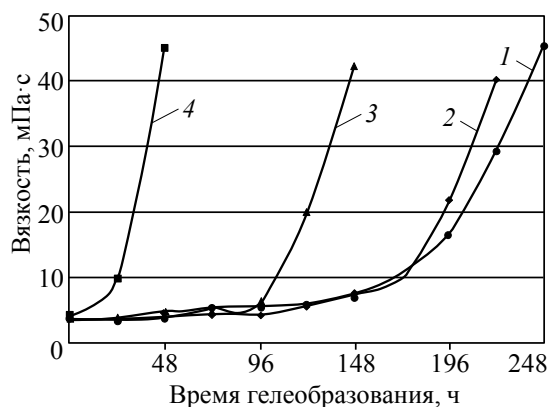


Рисунок 2. Зависимость реологических свойств гелеобразующих растворов от времени при разных соотношениях $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ($R=40$): 0,08 (1); 0,14 (2); 0,21 (3) и 0,28 (4)

Увеличение содержания ИБА в составе растворов приводит к заметному возрастанию скорости поликонденсации, при этом реакции гидролиза и поликонденсации проходят практически одновременно (кривая 4), вследствие чего время гелеобразования сокращается. Результаты исследования показали, что в зависимости от состава композиций время гелеобразования варьируется в пределах от 32 до 280 ч.

В наибольшей степени для нанесения покрытий подходят растворы, характеризующиеся небольшим градиентом вязкости в течение большего промежутка времени. Исходя из этого, необходимый интервал рабочей вязкости для нанесения покрытий имеют растворы с высокой степенью разбавления ($R \geq 40$).

Таким образом, начальная вязкость растворов, изменение вязкости в процессе гелеобразования и общее время гелеобразования коррелируют с составом композиций, а именно с соотношением $\text{Y}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ соответственно, а также со степенью разбавления (R).

В процессе гелеобразования золь иттрийалюмосиликатной системы теряет свою прозрачность. Светопропускание при длине волны 400 нм изменяется от 86 до 58%, а при длине волны 600 нм – от 89 до 65%. Выявлено, что потери прозрачности происходят в процессе гелеобразования. После образования плотного стабильного геля светопропускание перестает изменяться. В результате коагуляции в золе образуются агрегированные частицы с достаточно плотной структурой, дальнейший процесс старения ге-

лей также связан с постепенной агрегацией частиц, их срастанием и уплотнением структуры.

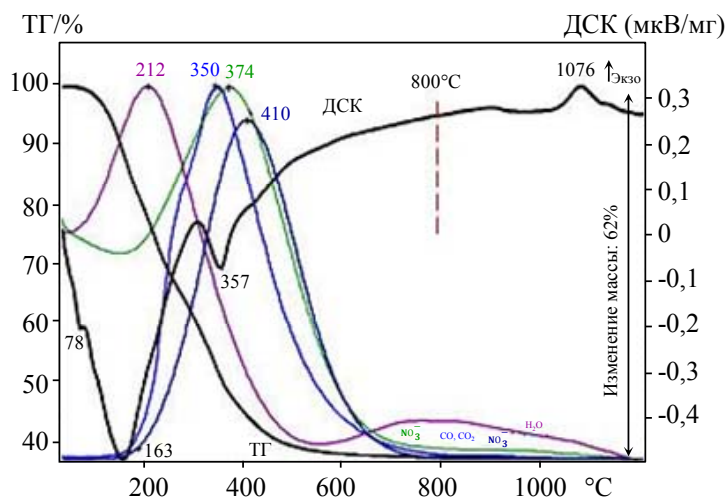


Рисунок 3. Результаты ДСК-анализа и масс-спектрометрии геля

Согласно данным дифференциально-сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии в интервале температур 70–450°C протекают процессы удаления спирта и химически связанной воды. В интервале температур 150–750°C происходит разложение кристаллогидрата нитрата иттрия, не связанного в структуре геля. Появление этих эффектов может быть обусловлено тем, что молекулы солей иттрия не участвуют в процессе гелеобразования и располагаются в пустотах структуры геля благодаря силам адсорбции. Происходящие физико-химические превращения сопровождаются значительными потерями массы, которые стабилизируются лишь в области температур 650–800°C (рис. 3).

После высокотемпературной термообработки наблюдается суперпозиция большого количества полос поглощения, хорошо разрешенных и относящихся к силикатам иттрия $Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5 и муллиту $Al_6Si_2O_{13}$.

Полученные данные ДСК и РФА (рис. 3, табл. 2) по исследованию процесса фазообразования, происходящего при высокотемпературной термообработке кальцинированных гелей, подтверждают, что применение золь-гель технологии позволяет снизить температуру кристаллизации и стеклообразования иттрийалюмосиликатных составов до 1200–1300°C и 1400–1550°C соответственно. При твердофазовом методе синтеза эти температуры составляют ~1600–1700°C.

**Характер кристаллизации гелей системы $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ при термообработке
в интервале температур 1000–1400°C**

Содержание Y_2O_3 , % (мольн.)	Фазы, возникшие в результате кристаллизации при температуре термообработки, °C		
	1000	1200	1400
8,2	Аморфная фаза, $\alpha-Y_2Si_2O_7$	$\beta-Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5	$\delta-Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5 ,
11,1	Аморфная фаза, $\alpha-Y_2Si_2O_7$	$\beta-Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5 , $Al_6Si_2O_{13}$	$\gamma-Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5 , стеклофаза
30,0	$\beta-Y_2Si_2O_7$	$\beta-Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5	$\gamma-Y_2Si_2O_7$, Y_2SiO_5 , $Y_3Al_5O_{12}$

При термообработке кальцинированных гелей выделяются различные виды иттриевых силикатов. Для получения защитного стеклокристаллического покрытия предпочтительными являются составы с доминирующей кристаллической фазой – $Y_2Si_2O_7$, которая в наибольшей степени отвечает требованиям, предъявляемым к покрытиям: имеет достаточно высокую температуру плавления, ее ТКЛР близок к ТКЛР карбида кремния. Кроме того, силикат иттрия $Y_2Si_2O_7$ обладает хорошим сопротивлением эрозии и пониженной кислородной проницаемостью при высоких температурах, что обуславливает его использование при получении защитных покрытий [33–35].

Согласно данным работы [36], для составов, содержащих Y_2O_3 в пределах 10–20% (мольн.), в диапазоне температур 1000–1300°C характерно образование фазы дисиликата иттрия $Y_2Si_2O_7$ в нескольких полиморфных формах: низкотемпературной $\alpha-Y_2Si_2O_7$ и высокотемпературных β -, γ - и δ -модификациях. Силикат иттрия $Y_2Si_2O_7$ является тугоплавким соединением, устойчивым в окислительной атмосфере. Наиболее высокотемпературной формой является γ -модификация $Y_2Si_2O_7$, устойчивая в области температур 1445–1535°C и имеющая низкий ТКЛР ($3,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ в интервале температур 200–1300°C) и низкую теплопроводность ($<3,0$ Вт/(м·К) при температуре >300 °C). Кроме того, эта модификация позволяет предотвратить воздействие щелочей и влажной атмосферы на SiC [34, 36]. Характер кристаллизации кальцинированных гелей представлен в табл. 2.

Определен ТКЛР спеченных материалов и стекла на основе составов иттриалюмосиликатной системы. Значения ТКЛР для материалов с меньшим содержанием Y_2O_3 составили $(42-48) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, а для материалов с содержанием 20–30% (мольн.) Y_2O_3 : $(55-65) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Для получения покрытий были выбраны составы с меньшим содержанием Y_2O_3 .

В данной работе определена следующая концепция получения высокотемпературных покрытий: с использованием золь-гель метода обеспечить прочное химическое взаимодействие материала покрытия с подложкой.

Покрытия наносились на образцы плотно спеченного кристаллического полированного SiC: класс шероховатости 12a (по ГОСТ 2789–73), открытая пористость 0,3%. Для обеспечения нужного сцепления подложки с покрытием необходимо использовать химические или механические способы обработки поверхности. В представленной работе подготовка поверхности сочетала в себе механическую, химическую и термическую обработку. Покрытия наносили методом окунания в раствор. Каждый слой подвергался сушке в сушильном шкафу. При внесении подложки SiC в пленкообразующий золь происходит гетерогенная нуклеация частиц, обусловленная электростатическим притяжением комплексных гидратированных катионов к отрицательно заряженной поверхности SiC.

Для выбора режима термообработки покрытий при помощи методов ДСК, РФА и петрографического анализа изучен процесс фазообразования, происходящий при нагревании материала покрытия. По результатам РФА и петрографического метода анализа при нагревании стекла состава YAS-14 в интервале температур 870–1090°C происходит образование дисиликата иттрия $Y_2Si_2O_7$, при температурах 1100–1300°C образуются муллит и оксиортосиликат иттрия Y_2SiO_5 .

По результатам проведенных исследований был определен режим термообработки покрытий. Температуры термообработки выбирались на основе данных ДСК. Оценка внешнего вида покрытий проводилась визуально, а также с применением оптической и атомно-силовой микроскопии. Согласно полученным данным, покрытие хорошо растекается по подложке, имеет сплошной характер и стеклокристаллическую природу.

Сцепление покрытия с подложкой было изучено с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа. На рис. 4 представлен снимок поперечного сечения подложки из карбида кремния с покрытием. На микрофотографии видно взаимодействие материала покрытия с SiC и образование так называемого промежуточного слоя, толщина которого составила ~3,5 мкм. Данные рентгеноспектрального микроанализа показали, что от покрытия к подложке идет уменьшение концентрации основных компонентов покрытия: Y, Al, O.

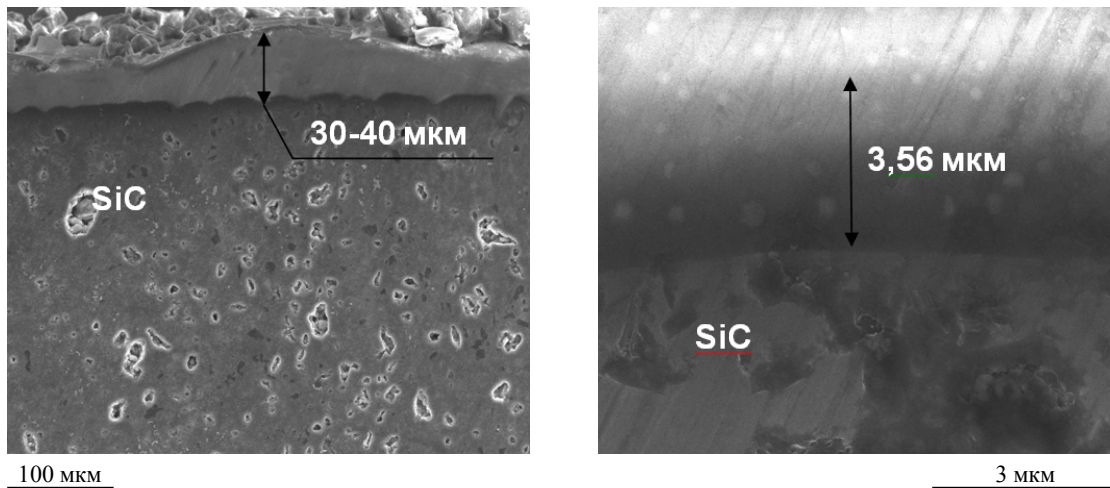


Рисунок 4. Подложка из карбида кремния с покрытием (СЭМ)

Для покрытия методом измерительного индентирования с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» определены модуль упругости и твердость. Модуль упругости незакристаллизованного покрытия составил $99,5 \pm 4,10$ ГПа, а твердость $11,5 \pm 1,1$ ГПа.

Важнейшей характеристикой покрытия является термостойкость, которая также определяет термостойкость изделия. В данной работе при определении термостойкости подложки с покрытиями подвергали испытаниям на термостойкость по режиму:

- помещение образца в нагретую печь: 3–4 с;
- прогрев образца: 5 мин;
- охлаждение образца в воде или на воздухе.

Установлено, что резкий нагрев и охлаждение в воздушной среде и в воде не приводят к образованию трещин на поверхности покрытия до температуры 1550°C .

Испытания подложек с покрытиями проводили в воздушной среде при температурах 1550°C (1–3 ч) и 1600°C (1 ч). Данные приведены на рис. 5. Защитные свойства определяли по изменению массы до и после термообработки – для подложек с пятью слоями покрытий масса образцов оставалась неизменной после термообработки в течение 3 ч при 1550°C и в течение 1 ч при 1600°C . Образцы же с одним и тремя слоями покрытия так же, как и подложка без покрытия претерпели увеличение массы после испытаний вследствие образования на поверхности пленки SiO_2 .

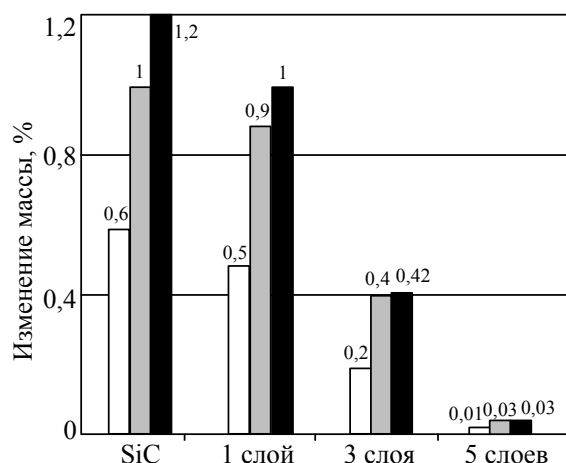


Рисунок 5. Влияние высокотемпературной термообработки на изменение массы образцов с покрытием: 1550°C, 1 ч (□) и 3 ч (■); 1600°C, 1 ч (■)

Таким образом, в данной работе отработана методика приготовления и нанесения покрытий в системе $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ с использованием золь-гель технологии, позволяющей снизить температуры синтеза высокотемпературных кристаллических фаз. Проведенные испытания подложек с разным количеством слоев покрытия показали возможность применения иттрийалюмосиликатных составов в качестве защитных термостабильных покрытий для материалов на основе карбида кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. 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.
3. 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.
4. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
5. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. 359–368.

6. Гращенко Д.В., Солнцев С.Ст., Щеголева Н.Е., Наумова А.С., Гапонов Б.Н. Стеклокерамический композиционный материал //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 368–372.
7. Krenkel W., Berndt F. C/C–SiC composites for space applications and advanced friction systems //Materials Science and Engineering A. 2005. V. 412. №1–2. P. 177–181.
8. Westwood M.E., Hayes F.H., Day R.J., Taylor R. Oxidation Protection of Ceramic Composites with Carbon Fibre Reinforcement //J. Mater. Sci. 1996. V. 31. P. 1389–1397.
9. Jacobson N.S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments //J. Eur. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 3–28.
10. Huang J.-F., Li H.-J., Zeng X.-R. Influence of preparation technology on the microstructure and anti-oxidation property of SiC–Al₂O₃-mullite multi-coatings for carbon/carbon composites //Applied Surface Science. 2006. V. 252. P. 4244–4249.
11. Cabet C. Review: Oxidation of SiC/SiC Composites in Low Oxidizing and High Temperature Environment /Materials Issues for Generation IV Systems. 2008. P. 351–366.
12. Миронов В.В., Кочетков Ю.М., Введенский В.С. и др. Экспериментальные исследования работоспособности тонкостенных неохлаждаемых сопел ЖРД из углеродных композиционных материалов //Авиакосмическая техника и технология. 2001. №3. С. 55–61.
13. Торопов И.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. М.-Л.: Наука. 1965. 258 с.
14. Harrysson R., Vomacka P Glass formation in the system Y₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ under conditions of laser melting //J. of the European Ceramic Society. 1994. №14. P. 377–380.
15. Торопов И.А., Бондарь И.А., Лазарев А.Н., Смолин Ю.И. Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги. Л.: Наука. 1971. 230 с.
16. www.mincryst.ru
17. Shima J.B., Yoshikawa A., Nikl M., Soloviev N., Pejchal J., Yoon D.H., Fukuda T. Growth and characterization of Yb³⁺-doped YAlO₃ fiber single crystals grown by the modified micro-pulling-down method //Journal of Crystal Growth. 2003. №256. P. 298–304.
18. Liang Wu, Guanghua Liu, Jiangtao Li, Bin He, Zengchao Yang, Yixiang Chen Dependence of glass-forming ability on starting compositions in Y₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ system //Ceramics – Silikáty. 2011. V. 55. №3. P. 228–231.
19. 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.

20. Yahong Zhang, Navrotsky A. 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.
21. Shen Xiaoyi, Zhai Yuchun Preparation and optical properties of Y_2O_3/SiO_2 powder //Rare metals. 2011. V. 30. №1. P. 33–38.
22. 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.
23. Ya-Qin Wang, Jian-Feng Huang, Li-Yun Cao,¹ and Xie-Rong Zeng Direct Preparation of Y_2SiO_5 Nanocrystallites by a Microwave Hydrothermal Process //ISRN Nanotechnology. 2011. V. 1. P. 1–5.
24. Ziqi Sun, Meishuan Li, Yanchun Zhou Thermal properties of single-phase Y_2SiO_5 //Journal of the European Ceramic Society. 2009. №29. P. 551–557.
25. Zarzyki J. Past and Present of Sol-Gel Science and Technology //J. of Sol-Gel Science and Technology. 1997. №8. P. 17–22.
26. Mackenzie J.D. Sol-Gel Research-Achievements Since 1981 and Prospects for the Future //J. of Sol-Gel Science and Technology. 2003. №26. P. 23–27.
27. Андрианов Н.Т. Золь-гель метод в технологии оксидных материалов //Стекло и керамика. 2003. №10. С. 17–22.
28. Atkinson A., Segal D.L. Some Recent Developments in Aqueous Sol-Gel Processing //J. of Sol-Gel Science and Technology. 1998. №13. P. 133–139.
29. 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.
30. 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.
31. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC //Труды ВИАМ. 2013. №2 (электронный журнал).
32. Уварова Н.Е., Орлова Л.А., Лебедева Ю.Е., Гращенков Д.В. Применение метода электронного парамагнитного резонанса для изучения структурных изменений в процессе гелеобразования при получении керамики и стеклокерамики золь-гель методом // Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 26–30.

33. Aparacio M., Duran A. Yttrium silicate Coatings for Oxidation Protection of Carbon-silicon Carbide Composites //J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V. 83. №6. P. 1351–1355.
34. 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. V. 14. №2. P. 447–455.
35. Саркисов П.Д., Орлова Л.А., Попович Н.В., Ананьева Ю.Е. Процессы структурообразования при получении иттрийсиликатных материалов золь-гель методом //Стекло и керамика. 2007. №1. С. 3–6.
36. Ziqi Sun, Meishuan Li, Yanchun Zhou Kinetics and Mechanism of Hot Corrosion of γ - $Y_2Si_2O_7$ in Thin-Film Na_2SO_4 Molten Salt //J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. №7. P. 2236–2242.

Reference list

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravleniya razvitiya materialov i tehnologiy ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
2. Kablov E.N., Graschenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S. Perspektivnye vysokotemperaturnye keramicheskie kompozitsionnye materialy [Advanced high-temperature ceramic composite materials] //Rossiyskiy himicheskiy zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 20–24.
3. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Graschenkov D.V., Kuznetsov N.T., Kablov E.N. Funktsional'no gradientnyj kompozitsionnyj material $SiC/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$, poluchennyj s primeneniem zol'-gel' metoda [Functionally gradient composite material $SiC/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$ produced by sol-gel method] //Kompozity i nanostruktury. 2011. №4. S. 52–64.
4. Graschenkov D.V., Chursova L.V. Strategiya razvitiya kompozitsionnyh i funktsional'nyh materialov [Development strategy of composite and functional materials] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 231–242.
5. Solntsev S.S., Rozenenkova V.A., Mironova N.A. Vysokotemperaturnye steklokeramicheskie pokrytiya i kompozitsionnye materialy [High-Temperature Glass-Ceramic Coatings and Composite Materials] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. 359–368.
6. Graschenkov D.V., Solntsev S.St., Schegoleva N.E., Naumova A.S., Gaponov B.N. Steklokeramicheskiy kompozitsionnyj material [Glass-Ceramic Composite Material] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 368–372.

7. Krenkel W., Berndt F. C/C–SiC composites for space applications and advanced friction systems //Materials Science and Engineering A. 2005. V. 412. №1–2. P. 177–181.
8. Westwood M.E., Hayes F.H., Day R.J., Taylor R. Oxidation Protection of Ceramic Composites with Carbon Fibre Reinforcement //J. Mater. Sci. 1996. V. 31. P. 1389–1397.
9. Jacobson N.S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments //J. Eur. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 3–28.
10. Huang J.-F., Li H.-J., Zeng X.-R. Influence of preparation technology on the micro-structure and anti-oxidation property of SiC–Al₂O₃-mullite multi-coatings for carbon/carbon composites //Applied Surface Science. 2006. V. 252. P. 4244–4249.
11. Cabet C. Review: Oxidation of SiC/SiC Composites in Low Oxidizing and High Temperature Environment /Materials Issues for Generation IV Systems. 2008. R. 351–366.
12. Mironov V.V., Kochetkov Yu.M., Vvedenskiy V.S. i dr. Eksperimental'nye issledovaniya rabotosposobnosti tonkostennyh neohlazhdaemyh sopel ZhRD iz uglerodnyh kompozitsionnyh materialov [Experimental studies of operability of thin-walled uncooled composite nozzles of LRE made of carbon composite materials] //Aviakosmicheskaya tehnika i tehnologiya. 2001. №3. S. 55–61.
13. Toropov I.A. i dr. Diagrammy sostoyaniya silikatnyh system [Phase diagrams of silicate systems: Handbook]: Spravochnik. M.-L.: Nauka. 1965. 258 s.
14. Harrysson R., Vomacka P Glass formation in the system Y₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ under conditions of laser melting //J. of the European Ceramic Society. 1994. №14. P. 377–380.
15. Toropov I.A., Bondar' I.A., Lazarev A.N., Smolin Yu.I. Silikaty redkozemel'nyh elementov i ih analogi [Silicates of rare-earth elements and their analogues]. L.: Nauka. 1971. 230 s.
16. www.mincryst.ru
17. Shima J.B., Yoshikawa A., Nikl M., Soloviev N., Pejchal J., Yoon D.H., Fukuda T. Growth and characterization of Yb₃₊-doped YAlO₃ fiber single crystals grown by the modified micro-pulling-down method //Journal of Crystal Growth. 2003. №256. P. 298–304.
18. Liang Wu, Guanghua Liu, Jiangtao Li, Bin He, Zengchao Yang, Yixiang Chen Dependence of glass-forming ability on starting compositions in Y₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ system //Ceramics – Silikáty. 2011. V. 55. №3. P. 228–231.
19. Del' Pino K.H.S. Termicheskoe razlozhenie i nekotorye fiziko-himicheskie svoystva kristallogidratov nitrata ittriya [Thermal decomposition and some physical-chemical

- properties of yttrium nitrate crystalline hydrates]: Avtoref. dis. k.h.n. M.: RHTU im. Mendeleeva. 1981. 16 s.
20. Yahong Zhang, Navrotsky A. 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.
 21. Shen Xiaoyi, Zhai Yuchun Preparation and optical properties of Y_2O_3/SiO_2 powder //Rare metals. 2011. V. 30. №1. P. 33–38.
 22. 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.
 23. Ya-Qin Wang, Jian-Feng Huang, Li-Yun Cao,¹ and Xie-Rong Zeng Direct Preparation of Y_2SiO_5 Nanocrystallites by a Microwave Hydrothermal Process //ISRN Nanotechnology. 2011. V. 1. P. 1–5.
 24. Ziqi Sun, Meishuan Li, Yanchun Zhou Thermal properties of single-phase Y_2SiO_5 //Journal of the European Ceramic Society. 2009. №29. P. 551–557.
 25. Zarzyki J. Past and Present of Sol-Gel Science and Technology //J. of Sol-Gel Science and Technology. 1997. №8. P. 17–22.
 26. Mackenzie J.D. Sol-Gel Research-Achievements Since 1981 and Prospects for the Future //J. of Sol-Gel Science and Technology. 2003. №26. P. 23–27.
 27. Andrianov N.T. Zol'-gel' metod v tehnologii oksidnyh materialov [The sol-gel method in the oxide materials technology] //Steklo i keramika. 2003. №10. S. 17–22.
 28. Atkinson A., Segal D.L. Some Recent Developments in Aqueous Sol-Gel Processing //J. of Sol-Gel Science and Technology. 1998. №13. P. 133–139.
 29. Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T. Sintez vysokodispersnyh sverhtugoplavkikh karbidov tantala-tsirkoniya Ta_4ZrC_5 i tantala-gafniya Ta_4HfC_5 cherez zol'-gel' tehniku [Synthesis of fine-grained ultra-refractory carbides of tantalum-zirconium Ta_4ZrC_5 and tantalum-hafnium Ta_4HfC_5 by the sol-gel techniques] //Zhurnal neorganicheskoy himii. 2011. №56 (11). S. 1763–1769.
 30. Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T. Sintez vysokodispersnogo tugoplavkogo oksida tsirkoniya–gafniya–ittriya s ispol'zovaniem zol'-gel' tehniki [Synthesis of fine-grained refractory oxide of zirconium-hafnium-yttrium by the sol-gel techniques] //Zhurnal neorganicheskoy himii. 2012. №57 (3). S. 355–361.
 31. Lebedeva Yu.E., Popovich N.V., Orlova L.A. Zashchitnye vysokotemperaturnye pokrytiya dlya kompozitsionnyh materialov na osnove SiC [High-temperature protective coatings for composite materials based on SiC] //High-temperature protection of materials and structures. 2012. №1. P. 1–5.

- tive coatings for SiC-based composite materials] //Trudy VIAM. 2013. №2 (elektronnyj zhurnal).
32. Uvarova N.E., Orlova L.A., Lebedeva Yu.E., Graschenkov D.V. Primenenie metoda elektronnoogo paramagnitnogo rezonansa dlya izucheniya strukturnyh izmeneniy v protsesse geleobrazovaniya pri poluchenii keramiki i steklokeramiki zol'-gel' metodom [Usage of electron paramagnetic resonance for studying the structural changes during the gel formation process when producing ceramics and glass ceramic by the sol-gel method] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2011. №3. S. 26–30.
 33. Aparacio M., Duran A. Yttrium silicate Coatings for Oxidation Protection of Carbon-silicon Carbide Composites [Yttrium silicate Coatings for Oxidation Protection of Carbon-silicon Carbide Composites] //J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V. 83. №6. P. 1351–1355.
 34. 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 [Phase equilibria and crystal chemistry in the Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 system] //J. of Materials Research. 1999. V. 14. №2. P. 447–455.
 35. Sarkisov P.D., Orlova L.A., Popovich N.V., Anan'eva Yu.E. Protsessy strukturoobrazovaniya pri poluchenii ittrijsilikatnyh materialov zol'-gel' metodom [Structure formation processes in the course of production of yttrium silicate materials by the sol-gel method] //Steklo i keramika. 2007. №1. S. 3–6.
 36. Ziqi Sun, Meishuan Li, Yanchun Zhou Kinetics and Mechanism of Hot Corrosion of γ - $Y_2Si_2O_7$ in Thin-Film Na_2SO_4 Molten Salt [Kinetics and mechanism of hot corrosion of γ - $Y_2Si_2O_7$ in thin-film Na_2SO_4 molten salt] //J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. №7. P. 2236–2242.