



УДК 666.762.852:620.193.53

**ЗАЩИТНЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ
ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
SiC**

Ю.Е. Лебедева

кандидат технических наук

Н.В. Попович

кандидат химических наук

Л.А. Орлова

кандидат технических наук

Февраль 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»,
№2, 2013 г.

Ю.Е. Лебедева*, Н.В. Попович**, Л.А. Орлова**

ЗАЩИТНЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SiC

Рассмотрено изменение составов термозащитных и антиокислительных покрытий для композиционных материалов на основе SiC. Приведены данные о составах и свойствах двух-, трех- и многослойных покрытий. Освещен механизм защитного действия некоторых композиций. Показаны перспективы использования новых составов защитных покрытий для повышения температуры эксплуатации композиционных материалов на основе карбида кремния.

Ключевые слова: карбид кремния, композиционный материал, окисление, защитное покрытие.

* ФГУП «ВИАМ».

**РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Yu.E. Lebedeva*, N.V. Popovich**, L.A. Orlova**

PROTECTIVE HIGH TEMPERATURE COATINGS FOR SiC-BASED COMPOSITE MATERIALS

Composition variation of thermo protective and oxidation protective coatings for SiC-based composite materials is considered. Compositions and properties of 2-, 3-layer and multilayer coatings data are presented. Mechanism of protective acting of some compositions is presented. New compositions of protective coatings perspective of application for exploitation temperature increasing of SiC-based composition materials are presented.

Key words: silicon carbide, composite material, oxidation, protective coating.

*All-Russian Scientific-Research Institute of aviation materials.

**Russian Chemical-technological University by D.I. Mendeleev.

В соответствии с Концепцией долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации (КДР), в Минэнерго РФ разработана и Правительством РФ утверждена Энергетическая стратегия России на период до 2030 года (ЭС-2030), формирующая новые задачи энергетического сектора в рамках перехода российской экономики на инновационный путь развития. В соответствии с ЭС-2030, одним из главных приоритетов для отраслей топливно-энергетического комплекса России является переход на путь инновационного и энергоэффективного развития. Важно то, что в Энергетической стратегии определены цифры роста энергоэффективности, инновационного обновления топливно-энергетического комплекса (ТЭК), обеспечения экологической безопасности, в частности двукратное снижение удельной нагрузки ТЭК на окружающую среду по загрязняющим веществам, тепловым выбросам и выбросам парниковых газов.

Одним из путей решения этих задач является интенсификация процессов теплообмена и увеличение температур массовых потоков. Стойкость традиционных материалов, используемых в промышленной энергетике в высокотемпературных агрессивных средах, невысока. Резервы по повышению длительной высокотемпературной прочности и стойкости к химическому и абразивному износу у различных сталей на основе железа с легирующими добавками, применяемых в теплоэнергетике, практически исчерпаны. Это приводит к необходимости изучения возможностей применения новых высокотемпературных, коррозионностойких материалов и высоких технологий изготовления изделий на их основе.

Наиболее перспективным материалом в настоящее время является карбид кремния (SiC) и композиционные материалы на его основе, позволяющие получать заданное сочетание свойств: высокие удельные прочность и жесткость, жаропрочность, износостойкость, высокие теплопроводность и теплозащитные свойства, радиационная прочность и др. Спектр свойств карбида кремния: теплопроводность 180-200 Вт/(м·К) (как у алюминия), у монокристаллов – до 470 Вт/(м·К); рабочая температура – более 1350°C (как у жаропрочных сталей); температура плавления/разложения составляет 2830°C; стойкость в окислительной и восстановительной среде выше, чем у титана; по химической инертности приближается к золоту и платине; высокая стойкость к абразивному износу (чуть ниже, чем у алмаза).

Благодаря высокой химической стабильности, огнеупорности и износостойкости карбид кремния находит широкое применение в качестве огнеупорного материала в металлургической промышленности, в машиностроении для футеровки термических пе-

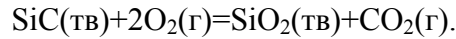
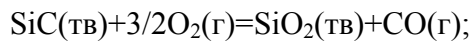
чей, в химическом аппаратостроении. Материалы на основе SiC используются для изготовления коррозионно- и эрозионностойких вставок для сопел, насадок и распылителей, деталей теплообменной аппаратуры и деталей насосов для перекачки кислых растворов и других коррозионноактивных жидкостей; для изготовления нагревателей высокотемпературных электропечей сопротивления (силитовые стержни), грозоразрядников для линий передачи электрического тока, в составе электроизолирующих устройств.

В последнее десятилетие проводятся интенсивные исследования по разработке композиционных материалов (КМ) на основе неоксидных соединений – углерода, карбида и нитрида кремния и др., в которых указанные соединения могут являться как матрицей, так и армирующим наполнителем в виде непрерывных или дискретных волокон, усов, вискерсов, пластин (композиты состава C/C, C/SiC, SiC/SiC). Такие материалы отличаются высокими прочностными характеристиками, жаропрочностью, малой плотностью, что позволяет использовать их в авиации и космической технике в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, для изготовления элементов газовых турбин, дизельных двигателей, теплообменников, в триботехнике [1, 2].

За рубежом исследованиями и разработкой КМ на основе SiC занимаются ведущие фирмы и исследовательские институты в рамках национальных программ и совместных европейских проектов – научно-исследовательский центр Гленна (NASA), компании Snecma Moteurs, General Electric, Solar Turbine, Pratt & Whitney и др. [3–13]. Известными отечественными разработчиками композитов на основе SiC являются ФГУП «ВИАМ», НПО «Композит» и ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН [14–21].

Композиционные материалы вида C/SiC и SiC/SiC отличает низкая удельная масса, износостойкость, возможность формирования из них изделий сложной формы, в восстановительных условиях эксплуатации эти композиты сохраняют высокие механические свойства вплоть до температуры 2000°C, однако в окислительных условиях их использование ограничивается склонностью C и SiC к окислению уже при 400 и 1200°C соответственно. Их деградация усиливается при воздействии паров воды и солей щелочных металлов.

Для карбида кремния при воздействии высоких температур в атмосфере кислорода характерны процессы пассивного и активного окисления [22]. В окислительной воздушной среде на поверхности SiC при высокой температуре образуется тонкий, плотно прилегающий поверхностный слой SiO₂. При этом протекают следующие реакции:



Кинетика роста слоя SiO_2 в значениях прироста массы или в величине толщины (x) имеет линейно-параболическую зависимость:

$$\frac{K_p}{x^2} + \frac{K_L}{x} = (t + \tau),$$

где K_p и K_L – параболическая и линейная константы скорости; t – температура нагрева; τ – постоянная времени, которая рассчитывается для начального значения толщины.

Для монокристаллического α -SiC скорость роста ограничивается переходом кислорода через тонкую пленку. Преобладают два окислительных режима: при температуре $<1400^\circ\text{C}$ кислород главным образом проникает через тонкую пленку как молекула (этот процесс не зависит от парциального давления кислорода $P_{(\text{O}_2)}$, энергия активации $E_a=120$ кДж/моль), тогда как атомная диффузия имеет место при более высокой температуре (K_p пропорциональна $P_{(\text{O}_2)}^n$ и $E_a=200-300$ кДж/моль).

Поликристаллический SiC подчиняется вышеперечисленным механизмам реакций окисления, но данные по энергиям активации колеблются от 120 до 420 кДж/моль. Слой образующегося SiO_2 является аморфным, а затем (в зависимости от условий) пленка может кристаллизоваться. Для чистого SiO_2 при температуре $>1200^\circ\text{C}$ стабильной фазой является кристобалит.

Примеси в газовой фазе сильно увеличивают скорость окисления, так как они соединяются с поверхностной пленкой с образованием силикатов с более низкой вязкостью, чем чистый SiO_2 . Таким образом, окисление усиливается. Кроме того, пористость также играет роль в кинетике окисления.

Пассивное окисление с ростом пленки SiO_2 на поверхности объясняет антиокислительную устойчивость керамики на основе SiC при высокой температуре. Однако в агрессивных атмосферных условиях поверхностный SiO_2 неустойчив [22]. Керамика на основе SiC плохо противодействует воздействию агрессивной атмосферы, содержащей расплавы солей или водяной пар. Расплавы солей, таких как Na_2SO_4 или Na_2CO_3 , образуются из примесей в топливе двигателя и поглощенного воздуха, растворяя поверхностный слой SiO_2 на поверхности SiC. Водяной пар реагирует с SiO_2 с образованием газообразного $\text{Si}(\text{OH})_4$, что приводит к разрушению и деградации SiC. Сульфат натрия, который осаждается на деталях двигателя, впоследствии приводит к сильной коррозии,

поскольку слой SiO_2 является кислотным и может быть растворен основным расплавом соли: $\text{SiO}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{SiO}_3^{2-}$ [7].

Одним из возможных способов решения проблем окисления материалов на основе карбида кремния является разработка функциональных защитных покрытий. В зависимости от состава композиционных материалов, условий их эксплуатации и, соответственно, предъявляемых требований, покрытия могут выполнять различные функции:

- улучшать механические свойства подложки при воздействии градиента температур;
- ограничивать химические процессы окисления и коррозии композитов;
- регулировать процесс переноса тепла при высоких температурах эксплуатации изделий путем изменения теплопроводности материала [23].

В аналитическом обзоре, представленном компанией BCC Research [24], приведены результаты маркетинговых исследований Североамериканского рынка технологий высокоэффективных керамических покрытий за период 2008–2014 гг. Отмечено, что в 2008 г. общий объем продукции этого вида составлял 1,42 млрд долл., при этом доля высокопрочных изделий 14%, режущих и обрабатывающих инструментов 17% и ~64% рынка составляли покрытия для компонентов двигателей. В 2009 г. объем рынка немного сократился – до 1,4 млрд долл. с ежегодным средним приростом 7,6%, а покрытия для компонентов двигателей составили 68%. К 2014 г. объем продукции должен превысить 2 млрд долл. Представляют интерес результаты оценки динамики объема продукции, получаемой различными методами, в частности, с помощью термического напыления методами Physical Vapor Deposition (PVD) и Chemical Vapor Deposition (CVD), и окунание, золь-гель, микроокисление, с использованием лазерных технологий. Как видно из представленных на рис. 1 данных, основным методом получения керамических покрытий является термическое напыление; ежегодный прирост объема таких изделий составляет 8,1%, что вызвано, в первую очередь, быстрым развитием авиационной и космической техники. Для изделий, получаемых методом CVD, прогнозируется снижение объема производства с 15% в 2008 г. до 11% в 2014 г.

Составы функциональных покрытий должны соответствовать определенным требованиям, основными из которых являются: высокая температура плавления, стойкость к окислительной атмосфере и водяным парам, низкая теплопроводность и, самое главное, – значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), близкие к ТКЛР карбида кремния. В работах российских ученых (С.С. Солнцев, В.Г. Севастьянов, Е.С. Лукин и др.) и зарубежных исследователей (Kang N. Lee, J.D. Webster, M. Ferraris и др.) пока-

зано, что для поверхностной и объемной защиты композитов C/SiC, SiC/SiC в наибольшей степени эффективно применение покрытий на основе силикатов и алюмосиликатов: муллита, кордиерита, цельзиана, стронциевого анортита, силикатов редкоземельных элементов, а также на основе более высокотемпературных соединений: титанатов, цирконатов и гафнатов алюминия, скандия и редкоземельных элементов [25-31].

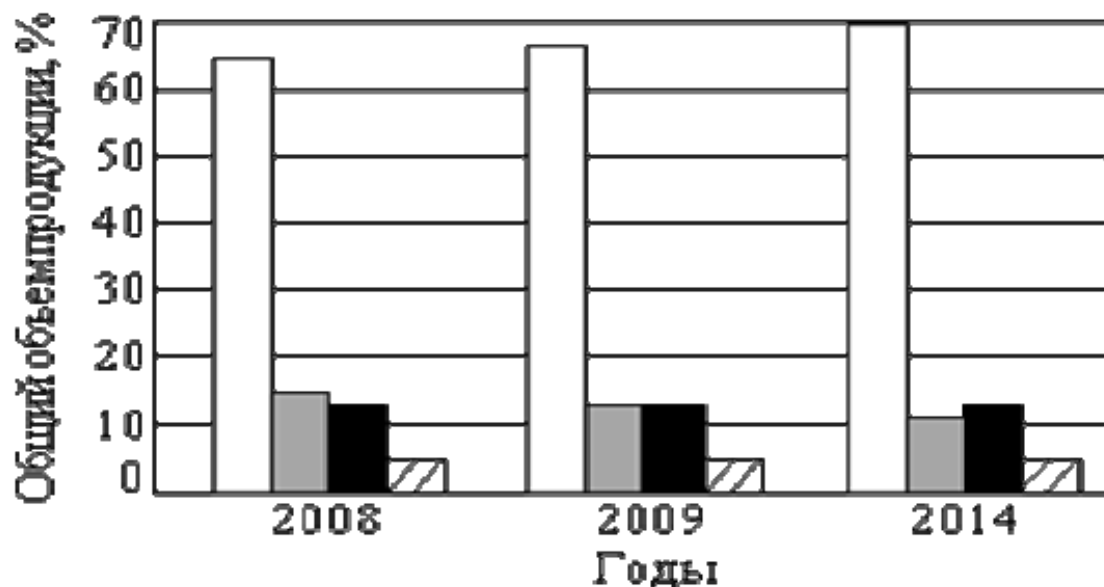


Рисунок 1. Объем Североамериканского рынка высокоэффективных керамических технологий в период 2008-2014 гг. (по данным компании BCC Research): □ – термическое напыление; ■ – PVD; ■ – метод CVD; ▨ – другие методы

Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ представляет наибольший интерес как защитное покрытие для карбида (нитрида) кремния из-за низких значений ТКЛР и высокой химической стойкости. Начиная с 80-х годов именно покрытия на основе муллита и/или бинарных систем Al_2O_3 и тугоплавких оксидов ZrO_2 , Y_2O_3 и др. использовали для термозащиты композиционных материалов (Thermal Barrier Coatings – TBC); такие покрытия позволяли существенно повысить трещиностойкость изделий [26, 27].

Позднее, в 90-х годах были разработаны составы второго поколения композитов с двухслойными химически стойкими барьерными покрытиями (Environmental Barrier Coating – EBC). При выборе соединений, способных выполнять функцию барьерного слоя, необходимо учитывать ряд условий:

- соединения должны быть термодинамически стабильны и химически устойчивы во всем температурном диапазоне эксплуатации изделий;
- барьерный слой должен согласовываться по физико-механическим свойствам с подложкой и покрытием, а также обеспечивать уменьшение скорости химических и диффузионных процессов в переходном слое между подложкой и покрытием.

Авторами D. McCluskey (пат. 5869146 US) и I. Spitsberg (пат. 6129954 US) [3, 4] разработано барьерное покрытие для кремнийсодержащей керамики, состоящее из слоев муллита и оксида циркония, стабилизированного 8% (по массе) Y_2O_3 (YSZ). Сравнительно высокая активность оксида кремния в муллите приводит к быстрому разложению покрытия под действием водяного пара. Двухслойные покрытия гарантировали защиту керамики от паров воды при температуре $\sim 1300^\circ C$ в течение сотен часов эксплуатации, однако при более длительном воздействии пары воды проникали через трещины защитного слоя, воздействуя на кремнийсодержащую подложку, что приводило к отслаиванию покрытия [3]. Авторы патента 5985470 US [5] предложили в качестве связующего слоя использовать составы на основе алюмосиликатов бария и стронция (BSAS) общего вида $(1-x)BaO \cdot xSrO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, где $0 \leq x \leq 1$, а в качестве покровного слоя – оксид циркония, полностью или частично стабилизированный оксидом и силикатами иттрия.

Третье поколение барьерного покрытия (EBC) было разработано совместно в результате исследовательских программ, выполненных в научно-исследовательском центре Гленна (NASA), компаний General Electric Co. и Pratt & Whitney (USA) [32, 33]. Этот тип покрытий состоит из трех слоев, каждый из которых имеет свое функциональное назначение. Нижний (грунтовый) слой кремния обеспечивает хорошее сцепление с подложкой; промежуточный слой – муллит или композиция муллит+BSAS; верхний слой – BSAS, обеспечивающий термозащитные свойства вследствие низкой теплопроводности. Все слои наносили методом модифицированного плазменного распыления. Данный тип покрытий внедрен компанией Solar Turbine (San Diego, USA) для внутренней футеровки камер сгорания газотурбинных двигателей. Результаты длительных промышленных испытаний в период 1997-2004 гг. композиционных элементов конструкций на основе SiC/SiC показали увеличение срока эксплуатации при температуре $1250^\circ C$ до 14-17 тыс. ч. Кроме того, повышение рабочих температур обеспечило снижение выбросов оксидов азота и CO в 2 и 5 раз до уровня значений <15 и <10 ppmv соответственно [34].

Другой тип составов предложен авторами патента 6296942 US [6]. В качестве связующего (грунтового) слоя между подложкой и промежуточными слоями используют SiO_2 или силициды металлов, на него наносят промежуточный слой, в состав которого входят муллит, BSAS, муллит+силикат иттрия, муллит+силикат кальция. Верхний, барьерный слой содержит алюмосиликат кальция. Толщина каждого из слоев составляет 70-150 мкм.

На рис. 2 показана динамика изменения температуроустойчивости композиционных материалов и сплавов с различными термозащитными покрытиями. Значительное увеличение эксплуатационных температур – до 1500°C – ведет к существенному повышению эффективности многих конструкций. В газовых турбинах повышение максимальной температуры приводит к повышению КПД, уменьшению расхода топлива, а также к снижению вредных выбросов. В конструкциях летательных аппаратов повышение допустимых температур элементов конструкций позволяет уменьшить их массу, увеличить массу полезного груза, скорость и дальность полета.

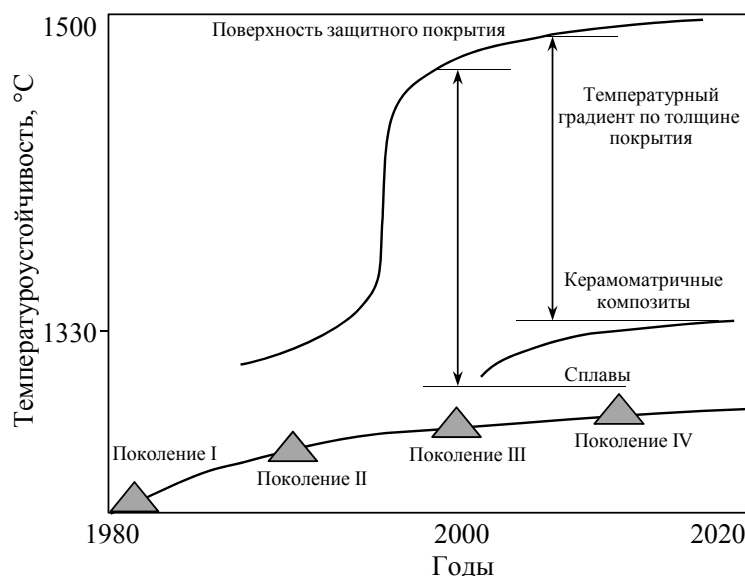


Рис. 2. Изменение температуроустойчивости композиционных материалов и сплавов с термозащитными покрытиями

В настоящее время продолжают исследования по разработке новых составов барьерных покрытий, которые обеспечивали бы дальнейшее повышение рабочих температур на поверхности покрытия $>1500^{\circ}\text{C}$ и градиента температур по толщине покрытия не менее 170°C при сохранении длительности эксплуатации изделий в течение сотен часов [33].

В работах [35, 36] описан новый тип антиокислительных покрытий для композитов на основе C/C-SiC, полученных методом жидкофазной инфильтрации кремния (LSI process). Поверхностный слой кордиерита ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), используемый в качестве защитного барьерного покрытия, наносили методом вакуумного плазменного распыления (VPS), а внутренний слой BoraSiC[®] – методом CVD. Многослойное покрытие BoraSiC[®], в свою очередь, представляет собой трехслойную структуру, в которой слои карбида кремния разделены слоем B_4C (SiC- B_4C -SiC). Толщина этого слоя составляет ~ 200 мкм. Самозалечивание возникающих в покрытии трещин обусловлено окислением SiC до SiO_2 и B_4C до B_2O_3 , протекающим при температурах выше 1100 и 950°C со-

ответственно. Следствием такого взаимодействия является образование стеклофазы и прекращение доступа кислорода к углеродным волокнам через микротрещины. Устойчивость к окислению определяли при температурах 1000-1500°C в течение 100-1000 ч. Результаты испытаний при температуре 1500°C показали, что рост трещин, возникающих в промежуточном слое, останавливается на границе «кордиерит-BoraSiC®», следствием чего является заметное повышение как прочности композита, так и стойкости к окислению. Использование в данном покрытии слоя кордиерита в 7 раз увеличивает срок эксплуатации конструктивных элементов. Одной из причин такого положительного влияния является низкое значение ТКЛР кордиерита, составляющее $(10-20) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Составы термозащитных покрытий могут быть весьма многообразны. Авторы патента 7348287 US [37] заявили о получении керамического материала, который может применяться для тепло- и/или коррозионностойких покрытий керамоматричных композитов (КМК). Такой керамический материал, состоящий из силиката иттрия и ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , имеет пористую структуру с пористостью 20-40% и обеспечивает хорошую теплоизоляцию поверхности композита вследствие низкой теплопроводности: 1-3 Вт/(м·К). В работе [38] в качестве промежуточного слоя предложено использовать комбинацию алюминатов щелочноземельных и редкоземельных элементов (РЗМ), включающих YAlO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, NbAlO_4 , SrAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , MgAl_2O_4 , ScAlO_3 и др.

В настоящее время для термозащиты кремнийсодержащих композитов применяют многослойные покрытия, в которых число слоев достигает 6–8 [28, 39].

В патенте 6759151 US [28] предложено многослойное покрытие с низким ТКЛР, включающее внешнее покрытие на основе силикатов РЗЭ. В качестве промежуточного слоя использованы слои муллита, барий-стронцийалюмосиликата (BSAS), кальцийалюмосиликата (CAS), магнийалюмосиликата (MAS), а также оксид и силикат гафния, силикаты скандия и иттербия. Внешний слой – силикаты РЗЭ, оксиды и силикаты гафния и циркония. Использование тугоплавких оксидов гафния и циркония (температуры плавления 2758 и 2715°C соответственно) обеспечивает повышение рабочих температур изделий до 1650°C.

Функциональные покрытия в зависимости от их назначения должны обладать определенными характеристиками, т. е. долговечностью и надежностью в тех условиях эксплуатации, для которых они предназначены: стойкостью к окислению в термическом цикле, выдерживать тепловые удары и механические нагрузки, противостоять эрозии, вибрации, истиранию, потокам газов или жидкостей. Часто свойства материала

в виде покрытия отличаются от свойств того же материала в массивных изделиях, и переносить свойства материала на покрытия не совсем правильно.

Вопрос о температурном расширении подложки и покрытия является частью проблемы сцепления подложки с покрытием. Различие ТКЛР покрытия и подложки может привести к возникновению напряжений. Приводят ли внутренние напряжения к разрушению покрытия зависит не только от величины этих напряжений, но и от пластичности обоих материалов и структуры переходного слоя. Внутренние напряжения, вызванные разницей в ТКЛР, определяют и другие физико-механические свойства покрытий: термоциклирование, стойкость к тепловому удару, теплопроводность. Из практики нанесения покрытий известно, что наиболее устойчивые покрытия получают при разнице линейных ТКЛР покрытия и подложки, не превышающей 10% [23].

При выборе составов покрытий для композиционных материалов в первую очередь необходимо учитывать значения ТКЛР соединений, так как именно они определяют характер напряжений, возникающих вследствие перепада температур, соответственно, прочность, температуроустойчивость и, в конечном итоге, характер разрушения [26, 28, 33, 34]. В табл. 1 приведены значения ТКЛР некоторых соединений, наиболее часто используемых в качестве термозащитных составов.

Таблица 1

Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) для составляющих защитных покрытий по композитам [36, 40]

Материал	Si	Муллит	Цельзиан		YSZ	Y ₂ Si ₂ O ₇	Y ₂ SiO ₅	SiC
			моноклинный	гексагональный				
ТКЛР: $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$	35–45	64	40–45	80	~100	22-38	30-50	34-59

Видно, что минимальные напряжения вследствие близости значений ТКЛР возникают на границе слоев карбида кремния с муллитом. Авторы работ [28, 39-42] изучали влияние природы напряжений в покрытиях на температуроустойчивость изделий. Соединение BSAS (цельзиан) образует две полиморфные модификации – моноклинную и гексагональную, которые существенно (практически в 2 раза) отличаются по значению ТКЛР. Температура полиморфного превращения составляет 1590°C. На основании изучения фазового равновесия BSAS в покрытиях, полученных методом плазменного напыления, авторы [33] установили, что обе модификации присутствуют в составах, причем концентрация гексагональной формы зависит от условий нанесения покрытий и может изменяться по толщине слоя покрытия.

Наряду с термомеханическими свойствами, большое внимание уделяется изучению реакционной границы раздела «подложка–покрытие», процессов, протекающих на границе слоев при воздействии высоких температур и окислительной атмосферы, кинетике диффузии и механизму коррозионного действия. После термообработки SiC/SiC при 1300°C в течение 1000 ч в атмосфере 90%-ной смеси H₂O-O₂ в промежуточном слое муллита возникают трещины, что приводит к диффузии кислорода и образованию пузырей на границе слоев муллита и кремния. Введение до 20% BSAS в состав промежуточного слоя резко уменьшает вероятность растрескивания. По мнению авторов, это обусловлено лучшими деформационными свойствами композиции, поскольку модуль упругости муллита (3Al₂O₃·2SiO₂) составляет 150 ГПа, а BSAS: 100 ГПа [33].

Количественной характеристикой температуростойчивости материалов является изменение массы изделия за счет протекания поверхностных реакций, измеряемое в % или мг/см². При воздействии высоких температур может происходить как увеличение массы образцов вследствие окисления SiC в условиях влажной атмосферы, так и уменьшение массы подложки, вызванное испарением образующегося SiO. По данным авторов [43], изменение массы более чем на 1-3% можно считать критическим и недопустимым. Использование защитного покрытия на основе комбинации слоев муллита и BSAS приводит к существенному снижению потерь массы образцов после обработки при температуре 1300°C в течении 100 ч. Применение в качестве покровного слоя состава YSZ уже через 10-20 ч приводит к заметному возрастанию массы вследствие окисления подложки. Полученные результаты показывают хорошую корреляцию между величиной напряжений в защитном покрытии, вероятностью его растрескивания и, в конечном итоге, устойчивостью карбидокремниевой керамики с покрытиями.

Авиакосмическая промышленность является одним из основных заказчиков и потребителей композиционных материалов. Композиты широко используются при изготовлении теплонагруженных деталей перспективных авиационных двигательных установок (реактивные сопла, лопатки турбин, закрылки двигателей и другие элементы конструкций). В современных летательных аппаратах наиболее высокие температуры (до 1650-1800°C) создаются в зонах сильного нагрева – в носовой части фюзеляжа и передней кромке крыльев. Поэтому для создания новых сверхзвуковых самолетов, возвращаемых космических аппаратов типа «Буран» и «Шаттл» необходима разработка новых составов термозащитных покрытий с температурой эксплуатации ~2000°C и выше [34].

В табл. 2 представлены некоторые физико-химические свойства соединений, используемых в термозащитных и антиокислительных покрытиях [44, 45].

Таблица 2

**Физико-химические свойства соединений,
используемых в термозащитных и антиокислительных покрытиях**

Свойства	Значения свойств соединений									
	Si ₃ N ₄	B ₄ C	SiC	ZrO ₂	HfO ₂	ZrB ₂	HfB ₂	ZrC	C	HfC
Температура плавления, °С	1900	2347	2700 (2987*)	2715	2758	3246	3250	3540	3550 (3827*)	3890
ТКЛР: $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	□	56	53	110□12 0	68	□	□	73	100	68
Плотность, г/см ³	3,44	2,52	3,31	5,6	9,68	6,12	10,5	6,59□ 6,73	2,25	12,7
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	□	30	120	1□2**	□	□	□	20	150	22

* Температура сублимации.

** Патент 7348287 US.

По данным [43], для керамоматричных композитов кремнийсодержащие покрытия эффективны в течение достаточно длительного времени при температурах <1650°С вследствие образования слоя SiO₂, оказывающего ингибирующее и залечивающее действие. Покрытия на основе соединений гафния выдерживают более высокие температуры эксплуатации, однако склонны к растрескиванию, плохо работают в условиях термоциклических нагрузок и сохраняют некоторую пористость вплоть до 1800-2000°С, что обеспечивает лишь частичную защиту композитов. Более перспективный путь создания нового поколения термозащитных и антиокислительных покрытий заключается в разработке составов на основе бескислородных соединений – боридов и карбидов. В последнее время появилась информация о создании фирмой Ultramet Co. (USA) технологии производства мультислойных покрытий состава HfC/SiC. Такие покрытия использовали для защиты композитов на основе матрицы диборида циркония с армирующими волокнами углерода. Результаты испытаний показали, что образцы материалов выдерживали достаточно длительное (в течение 140 мин) действие температур ~2300°С. Вследствие низкой теплопроводности градиент температур на поверхности покрытия и слоя углеродсодержащей подложки достигал 480°С. При кратковременном нагреве покрытия обеспечивали защиту композита при температуре 2837°С в течение 60 с.

Представленные данные отражают современные достижения в области синтеза термозащитных покрытий и дают возможность определить наиболее перспективные направления дальнейшего совершенствования композитов с использованием защитных покрытий нового поколения.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Plasma sprayed mullite coatings on silicon based ceramic materials: pat. 5869146 US. 1999.
4. Method for thermally spraying crack-free mullite coatings on ceramic-based substrates: pat. 6129954 US. 2000.
5. Thermal/environmental barrier coating system for silicon-based materials: pat. 5985470 US. 1999.
6. Silicon based substrate with calcium aluminosilicate environmental/thermal barrier layer: pat. 6296942 US. 2001.
7. Nathan S. Jacobson Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments //J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. №1. P. 2-28.
8. Lacombe A., Bonnet V. Ceramic Matrix Composites, Key Materials for Future Spaceplane Technologies /In. AIAA Second International Aerospace Planes Conference. 1990. P. 1-14.
9. Ullmann Th., Hald H., Gülhan A., Schneider H. Reentry Flight and Ground Testing Experience with Coated and Uncoated C/C-SiC Composites //High Temperature Ceramic Matrix Composites. 2004. №5. P. 519-524.
10. Bessmann T.M., McLaughlin J.C., Lin H.-T. Fabrication of ceramic composites: forced C VI //J. Nuclear Materials. 1995. V. 219. P. 31-35.
11. Beatty R.L. Gas pulse impregnation of graphite with carbon //J. Nuclear Applications and Tecnologies. 1970. V. 8. P. 488-495.
12. Sugiyama K., Nakamura T. Pulse CVI of porous carbon //J. Mater. Sci. Lett. 1987. V. 6. P. 331-333.
13. Sugiyama K., Ohzawa Y. Pulse chemical vapor infiltration of SiC in porous carbon or SiC particulate preform using an r.f. heating system //J. Mater. Sci. Lett. 1990. V. 25. P. 4511-4517.
14. Солнцев С.С. Высокотемпературные композиционные материалы и покрытия на основе стекла и керамики /В сб.: Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932-2007. Юбилейный науч.-технич. сб. М.:ВИАМ. 2007. С. 90-99.

15. Минаков В.Т., Солнцев С.С. Керамоматричные композиционные материалы XXI века /В сб.: Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932-2007. Юбилейный науч.-технич. сб. М.:ВИАМ. 2007. С. 122-131.
16. Каблов Е.Н., Солнцев С.С. Окситермосинтез – новый шаг к материалам для перспективной авиакосмической техники /В сб.: Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932-2007. Юбилейный науч.-технич. сб. М.:ВИАМ. 2007. С. 131-137.
17. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Исаева Н.В., Швагирева В.В. Применение стеклокерамических материалов и покрытий в авиакосмической технике /В сб.: Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932-2007. Юбилейный науч.-технич. сб. М.:ВИАМ. 2007. С. 137-150.
18. Способ получения высокодисперсного карбида кремния: пат. 2339574 Рос. Федерация. 2008.
19. Способ получения композиционного материала: патент 2130509 Рос. Федерация. 1999.
20. 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.
21. Удалов Ю.П., Германский А.М., Жабреев В.А., Казаков В.Г., Молчанов С.А., Соловейчик Э.Я. Технология неорганических порошковых материалов и покрытий функционального назначения. С.-Пб. 2001. 428 с.
22. <http://www.bccresearch.com/avm/AVM015C.asp>
23. Warriar K.G., Kumar G.M., Ananthakumar S. Densification and Mechanical Properties of Mullite-SiC Nanocomposites Synthesized Through Sol-gel Coated Precursors //Bull. Mater. Sci. 2001. V. 24. №2. P. 191-195.
24. Ferraris M., Salvo M., Smeacetto F. Cordierite–mullite Coating for SiC/SiC Composites //J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. №13. P. 2343-2347.
25. Webster J.D., Westwood M.E., Hayes F.H. Oxidation Protection Coatings for C/SiC Based on Yttrium Silicate //J. Eur. Ceram. Soc. 1998. V. 18. P. 2345-2350.
26. Multilayer article characterized by low coefficient of thermal expansion outer layer: pat. 6759151 US. 2004.
27. Способ поверхностной и объемной защиты керамоматричных композитов типа C/SiC и SiC/SiC: пат. 2322425 Рос. Федерация. 2006.

28. Solntsev St.S. High-Temperature Composite Materials and Coatings on the Basis of Glass and Ceramics for Aerospace Technics //Russian Journal of General Chemistry. 2011. V. 81. №5. P. 992–1000.
29. Lee K.N., Miller R.A., Jacobson N.S. New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide //J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. №3. P. 705-710.
30. Silicon based substrate with environmental/thermal barrier layer: pat. 6410148 US. 2002.
31. Lee K.N., Fox D.S., Eldrige J.I., Zhu D., Robinson R.C., Bansal N.P., Miller R.A. Upper temperature limit of Environmental Barrier Coatings based on mullite and BSAS //J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86. №8. P. 1299-1306.
32. Van Roode M., Price J., Miriyala N., Leroux D. Ceramic matrix composite combustor liners: Asummary offield evaluations //J. Of Eng. For GasTurbines and Power. 2007. V. 129. №1. P. 21–30.
33. Schulte-Fischedick J., Schmidt J., Tamme R., Kroner U., Arnold J., Zeiffer B. Oxidation behaviour of C/C-SiC coated with SiC-B₄C-SiC-cordierite oxidation protection system //Materials Science and Engineering A. 2004. V. 386. №1-2. P. 428-434.
34. Lee K.N., Eldridge J.I., Robinson R.C. Residual Stresses and Their Effects on the Durability of Environmental Barrier Coatings for SiC Ceramics //J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88 №12. P. 3483-3488.
35. Ceramic material: pat. 7348287 US. 2005.
36. Thermal/ environmental barrier coating system for silicon-based materials: pat. 7357994 US. 2005.
37. Thermal/ environmental barrier coating system with silica diffusion barrier layer: pat. 6607852 US. 2003.
38. Fukuda K., Matsubara H. Thermal Expansion of δ -Yttrium Disilicate //J. Amer. Ceram. Soc. 2004. V. 87. №1. P. 89–92.
39. Multilayer article having stabilized zirconia outer layer and chemical barrier layer: pat. 6733908 US. 2004.
40. Protective coatings: pat. 2006/0110609 US. 2006.
41. Eaton H.T., Linsey G.D. Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapour and protection via environmental barrier coatings approach //J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 2441-2747.
42. <http://en.wikipedia.org>.
43. <http://www.ultramet.com>.

44. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стекло-керамические покрытия и композиционные материалы для авиационной, ракетно-космической и атомной техники /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 359–368.
45. Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст., Щеголева Н.Е., Наумова А.С., Гапонов Б.Н. Стеклокерамический композиционный материал /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 368–372.