



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015145234/03, 21.10.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.10.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.10.2015

(45) Опубликовано: 10.11.2016 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2506251 C2, 10.04.2014. RU 2322425
C1, 20.04.2008. RU 2006147190 A1, 10.07.2008. US
6322889 B1, 27.11.2001. US 6759151 B1,
06.07.2004.

Адрес для переписки:

105005, Москва, ул. Радио, 17, ФГУП "ВИАМ"

(72) Автор(ы):

Каблов Евгений Николаевич (RU),
Гращенко Денис Вячеславович (RU),
Солнцев Сергей Станиславович (RU),
Ваганова Мария Леонидовна (RU),
Сорокин Олег Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных
материалов" (ФГУП "ВИАМ") (RU)**(54) ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области покрытий керамических материалов, в частности к керамическим покрытиям, и может быть использовано для защиты керамических материалов, применяемых в авиакосмической технике.

Высокотемпературное антиокислительное покрытие для керамических композиционных материалов на основе карбида кремния включает оксиды циркония, гафния,

иттрия, карбид кремния и диборид гафния при следующем соотношении компонентов, мас. %: оксид циркония 24-33, оксид гафния 18-24, оксид иттрия 10-18, диборид гафния 10-20, карбид кремния - остальное. Технический результат изобретения - защита материала на основе карбида кремния от окисления при температуре 1750°C не менее 500 часов. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C04B 41/87 (2006.01)
C04B 35/48 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2015145234/03, 21.10.2015

(24) Effective date for property rights:
21.10.2015

Priority:

(22) Date of filing: 21.10.2015

(45) Date of publication: 10.11.2016 Bull. № 31

Mail address:

105005, Moskva, ul. Radio, 17, FGUP "VIAM"

(72) Inventor(s):

**Kablov Evgenij Nikolaevich (RU),
Grashchenkov Denis Vjacheslavovich (RU),
Solntsev Sergej Stanislavovich (RU),
Vaganova Marija Leonidovna (RU),
Sorokin Oleg Jurevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatje "Vserossijskij nauchno-
issledovatel'skij institut aviacionnykh
materialov" (FGUP "VIAM") (RU)**

(54) **HIGH-TEMPERATURE ANTIOXIDANT COATING FOR CERAMIC COMPOSITE MATERIALS BASED ON SILICON CARBIDE**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to coating ceramic materials, particularly to ceramic coatings, and can be used for protection of ceramic materials used in aerospace engineering. High-temperature antioxidant coating for ceramic composite materials based on silicon carbide includes oxides of zirconium, hafnium, yttrium, silicon carbide and hafnium diboride in following ratio

of components, wt%: zirconium oxide 24-33, hafnium oxide 18-24, yttrium oxide 10-18, hafnium diboride 10-20, silicon carbide - balance.

EFFECT: protection of silicon carbide-based material against oxidation at temperature of 1,750 °C for not less than 500 hours.

1 cl, 1 tbl

RU 2 601 676 C 1

RU 2 601 676 C 1

Изобретение относится к области покрытий керамических материалов, в частности к керамическим покрытиям, и может быть использовано для защиты керамических материалов, применяемых в авиакосмической технике, от окисления при температурах до 1750°C.

5 Карбидокремниевые материалы, используемые для изготовления теплонагруженных деталей авиационной техники, должны работать в условиях высокотемпературной окислительной среды и эрозионного износа, причем для перспективных летательных аппаратов рабочие температуры могут превышать предельно допустимые температуры эксплуатации карбидокремниевых материалов в окислительной среде. Очевидно, 10 перспективы использования карбидокремниевых материалов в новой авиационной технике связаны с разработкой высокотемпературных антиокислительных покрытий.

Тугоплавкие оксиды в качестве компонентов антиокислительного покрытия привлекательны благодаря высокой температуре плавления, неспособностью к дальнейшему окислению, доступностью.

15 Известны покрытия по заявке US 20100129673 (прототип) для сплавов, керамики и керамоматричных материалов на основе оксидов с упрочнением SiC и/или Si₃N₄. Оксидная матрица покрытия включает хотя бы один компонент из следующей группы: оксиды алюминия, циркония, гафния, редкоземельных элементов (РЗЭ); оксид циркония, стабилизированный оксидом РЗЭ; оксид гафния, стабилизированный оксидом РЗЭ; 20 силикат РЗЭ, стеклокерамика или муллит. Оксидные покрытия являются защитными, барьерными, упрочняющие компоненты в оксидной матрице увеличивают трещиностойкость покрытия, однако свойства таких покрытий не приводятся.

Характеристики других оксидных покрытий позволяют сделать вывод, что на основе тугоплавких оксидов получены покрытия с рабочей температурой не выше 1600°C.

25 Так, известные стеклокристаллические покрытия не отличаются высокой жаростойкостью: например, образцы карбида кремния с защитным стеклокристаллическим покрытием по патенту RU 2463279, включающим следующие компоненты (мол. %): Y₂O₃ - 10-12, Al₂O₃ - 14-17, HfO₂ - 1-5, SiO₂ - остальное, после выдерживания при температуре 1600°C в течение 50 часов в атмосфере «спокойного 30 воздуха» изменяют массу на 1,5-3,5 мас. %.

Покрытие по патенту RU 2322425 из смешанных оксидов элементов IV группы (Ti, Zr, Hf, Th, U) и III группы (Al, Se, Y, все лантаноиды) под защитным стеклокристаллическим слоем при выдержке более 30 часов при температуре 1600°C снижает массу на 3,8-5,2%. Другим недостатком такого покрытия является 35 многостадийность процесса его получения и применение нанокристаллических микропорошков.

Предлагаемое самозалечивающееся покрытие на основе оксидов обеспечивает защиту изделий из карбида кремния при температурах до 1750°C, а в условиях воздействия высокоэнтальпийных потоков - кратковременно до 1950°C.

40 Высокотемпературное антиокислительное покрытие для керамических композиционных материалов на основе карбида кремния содержит оксиды циркония, гафния, иттрия и карбид кремния и отличается тем, что дополнительно включает диборид гафния при следующем соотношении компонентов, мас. %: оксид циркония 24-33, оксид гафния - 18-24, оксид иттрия - 10-18, диборид гафния - 10-20, карбид кремния 45 - остальное.

Покрытие получают из шликера, включающего мелкодисперсные порошки оксидов циркония, гафния и иттрия, диборида гафния и карбида кремния. Предпочтительно использовать порошки с частицами микронных или субмикронных размеров или

порошки с бимодальным распределением, по среднему размеру частиц отличающиеся на порядок, но не превышающие 130 мкм.

Мелкодисперсные порошки оксидов циркония, гафния и иттрия могут быть получены прокаливанием гидроксидов, осажденных из водорастворимых солей.

5 Шликерную композицию равномерно наносят на поверхность изделия, предпочтительно распылением, сушат при температуре 50-120°C, а затем обжигают при температуре 1550-1600°C в течение 1 часа или более. Операцию повторяют несколько раз до получения антиокислительного покрытия требуемой толщины, обычно в пределах 130-170 мкм.

10 Композиция оксидов циркония, гафния и иттрия образует стабильную при высоких температурах систему. Боросиликатное стекло, образующееся при окислении диборида гафния и карбида кремния, обеспечивает эффект самозалечивания покрытия при температурах до 1750°C. Покрытие обеспечивает сохранение карбидокремниевое материала подложки при изменении массы покрытия до 3% в атмосфере «спокойного
15 воздуха» при температуре 1750°C в течение не менее 500 часов. В потоке воздуха при температуре 1950°C масса карбидокремниевых образцов с покрытием снижается не более чем на 3,0% при проведении испытания на окислительную стойкость в течение 600 секунд.

Предлагаемые антиокислительные покрытия для керамических композиционных
20 материалов на основе карбида кремния могут быть получены следующим образом.

Шликерные композиции различного состава для получения покрытия на образцах керамического композиционного материала, синтезированного по патенту РФ №2530802, получают на основе оксидов гафния, циркония и иттрия, полученных при разложении гидроксидов, и порошков диборида гафния (ТУ 6-09-03-418) и карбида кремния марки
25 63С (порошок зернистостью М5). Гидраты оксидов гафния, циркония и иттрия получают осаждением из их водорастворимых солей: хлорокиси циркония (ТУ 6-09-3677), иттрия азотнокислого (ТУ 6-09-4676), хлорокиси гафния (ТУ 6-09-03-352).

Исходные соединения циркония, гафния, иттрия в расчетных количествах растворяют в воде, полученные растворы последовательно вводят при постоянном перемешивании
30 в суспензию порошков карбида кремния и борида гафния в водном растворе аммиака, который является осадителем гидроксидов циркония, гафния и иттрия из солей.

Полученную смесь фильтруют, промывают, сушат при температуре (100±20)°C в течение 1-3 часов, измельчают и прокаливают при температуре 600°C в течение 3 часов. Для получения покрытия используют фракцию порошка с размером частиц меньше
35 130 мкм.

Шликер антиокислительного покрытия получают перемешиванием приготовленного порошка в барабанном смесителе в водной среде до получения однородной массы с условной вязкостью не более 20 с. Состав шликеров (на сухое вещество) приведен в
40 таблице 1.

45

Таблица 1. Шликерные композиции для получения антиокислительного покрытия

Состав шликера, % масс. на а.с.в.	ZrO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃	HfB ₂	SiC
Шликер					
1	30	21	14	20	15
2	24	18	18	10	30
3	33	24	10	15	18

Нанесение шликера антиокислительного покрытия производят послойно три раза методом пульверизации при давлении сжатого воздуха в пульверизаторе 0,8-1,5 атм. Нанесение последующего 2-го и 3-го слоев осуществляется после сушки при температуре 70°C в течение 1 часа и обжига при температуре 1650°C в течение 1 часа предыдущего слоя. Толщина трехслойного антиокислительного покрытия предпочтительно составляет 130-170 мкм.

При испытаниях на окислительную стойкость при температуре 1750°C в течение 500 ч в атмосфере «спокойного воздуха» изменение массы всех образцов с покрытием составляло менее 3%.

Дополнительно с помощью индукционного плазмотрона были проведены высокотемпературные испытания образцов с антиокислительным покрытием из шликеров 1, 2 и 3 в условиях воздействия высокоэнтальпийных потоков при температуре 1950°C: за 600 секунд убыль массы образцов составляла не более 3,0%.

Формула изобретения

Высокотемпературное антиокислительное покрытие для керамических композиционных материалов на основе карбида кремния, содержащее оксиды циркония, гафния, иттрия и карбид кремния, отличающееся тем, что дополнительно включает диборид гафния при следующем соотношении компонентов, мас. %: оксид циркония - 24-33, оксид гафния - 18-24, оксид иттрия - 10-18, диборид гафния - 10-20, карбид кремния - остальное.