

ФОРМИРОВАНИЕ И ДИЗАЙН ZrO₂ ИНТЕРФАЗЫ ДЛЯ SiC/SiC КОМПОЗИТОВ

Уткин А.В.

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова
г. Барнаул

В современном высокотемпературном материаловедении большой интерес вызывают керамические композиционные материалы на основе карбида кремния, армированные карбидокремневыми волокнами (SiC/SiC - композиты). Они обладают высокими прочностными характеристиками, а также устойчивостью к агрессивной внешней среде (высокие температуры, влажность, окислительная атмосфера). На механические свойства композитов влияет множество факторов, однако ключевыми являются процессы, происходящие на границе волокно-матрица. Введение в композит интерфазы, промежуточного слоя между волокном и матрицей, позволяет контролировать данные процессы [1].

Интерфазы получают в виде тонких покрытий на волокне с помощью различных методов. При создании композита на модифицированных таким образом волокнах формируется карбидокремневая матрица с помощью CVD-метода или из предкерамических прекурсоров.

В настоящее время разработано несколько типов интерфейсных покрытий на SiC волокнах, включая такие интерфазы, как нитрид бора и системы чередующихся C/SiC слоев. Все они обладают недостаточной окислительной устойчивостью и рядом других недостатков. Поэтому, проблема создания новой интерфазы с улучшенными свойствами остается крайне актуальной.

Среди большого количества окислительно-устойчивых материалов большой интерес для использования в качестве интерфейсного покрытия вызывает тетрагональный диоксид циркония. Отличительной особенностью тетрагональной фазы диоксида циркония является возможность перехода в моноклинную модификацию под действием растягивающих механических напряжений. Данный процесс позволяет «залечивать» трещины, попадающие в материал, а также понизить энергию распространения трещины. Также диоксид циркония обладает высокой окислительной устойчивостью и стабильностью при высоких температурах.

Среди способов формирования ZrO₂ в виде покрытий наиболее привлекательным является золь-гель метод, позволяющий наносить равномерные покрытия на подложки сложной геометрической формы и являющийся наиболее простым в исполнении. Метод также позволяет эффективно контролировать фазовый состав и морфологию получаемого покрытия [2].

Целью данной работы было формирование и исследование интерфейсного покрытия на основе тетрагонального диоксида циркония на карбидокремневом волокне, определение влияния полученной интерфазы на свойства, как волокна, так и композитов, а также оптимизация свойств интерфазы.

Экспериментальная часть

1. Формирование покрытия

Объектом нанесения покрытия было выбрано карбидокремневое волокно Nicalon™ (ceramic grade, Nippon Carbon Co., Japan). Перед нанесением покрытия волокно было помещено в смесь ацетон-этанол (1:1) на 24 часа для удаления аппрета, после чего высушено при комнатной температуре и прогето при 450°C на воздухе в течение 1 часа.

Далее волокно помещали в золь на 1 мин и прокаливали в вакууме при 950°C в течение 1 часа. Исходный золь готовили растворением октагидрата оксохлорида циркония в смеси этанол-вода с добавлением солей редкоземельных элементов (Y, Yb, Sm) в качестве допантов. Для увеличения толщины покрытия описанная процедура повторялась несколько раз.

2. Формирование матрицы

Для формирования карбидокремневой матрицы в качестве прекурсора использовали полиметилсилэтин. Исходные и модифицированные волокна помещались в суспензию полимера в хлороформе. Образцы высушивали при комнатной температуре, после чего проводили пиролиз полимера в вакууме при 1000°C в течение 1 часа. Для заполнения пространства между волокнами эта процедура была повторена. Объемная доля наполнителя однонаправленных мини-композитов составила ~ 40%.

3. Характеризация покрытия

Морфология и микроструктура покрытий были изучены методами сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения SEM LEO 1430VP (Oxford), энергодисперсионного анализа (EDS спектрометр, Oxford). Топография поверхности была изучена с помощью атомно-силовой микроскопии (SolverP47Bio, НТ-МДТ, Россия) в контактом и полуконтактном режиме. В полуконтактном режиме осуществлялась одновременно регистрация амплитуды и фазы колебаний кантилевера.

4. Измерение прочности волокон на растяжение

Прочность при растяжении исходных и модифицированных волокон марки Nicalon испытывали на разрывной машине FM-27 (Венгрия) при комнатной температуре. Испытуемая длина составляла 10 мм. Диаметр каждого волокна был измерен на середине длины с помощью лазерной интерферометрии. Средний диаметр составил $15 \pm 0,5$ мкм на основании измерений 100 филаментов. После определения диаметра боковые стороны рамки разрезали с помощью разогретой проволоки и прикладывали нагрузку с постоянной скоростью 1.3 мм/мин.

5. Микроиндентирование

Полученные мини-композиты были залиты эпоксидной смолой. После отверждения смолы, был изготовлен срез образцов в направлении, перпендикулярном направлению пучка волокон. Образцы были механически отшлифованы до толщины 3 мм и тщательно отполированы алмазной пастой.

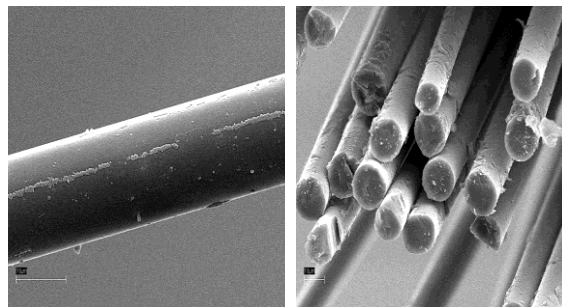
Измерение микротвердости по Виккерсу были выполнены при комнатной температуре с помощью алмазного микроиндентора MPN 100 оптического микроскопа NEOPHOT-21 (Carl Zeiss, Jena). Измерение напряжения сдвига волокон осуществляли по методу, описанному Маршаллом [3]. К волокну прикладывали напряжение вдавливанием в него алмазной пирамидки индентора. При нагрузке, превышающей критическую, волокно отделялось от матрицы и скользило внутрь композита. Анализ отпечатков пирамидки на волокне и матрице позволил оценить критическое напряжение, при котором происходит отделение волокна от матрицы.

Результаты и обсуждение

1. Анализ модифицированных волокон

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была исследована морфология полученного покрытия. Анализ СЭМ снимков показал, что покрытие однородно по длине всего волокна (рис.1а), не наблюдает-

ся связывания волокон между собой посредством покрытия (рис.1б), а также отслаивания или скалывания покрытия, что свидетельствует о прочном связывании покрытия с волокном. увеличивают толщину примерно на 30-50 нм.



а) б)
Рисунок 1 – Топография поверхности карбидокремниевое волокна Nicalon

Однако следует отметить появление крупных (~ 1 мкм) поверхностных дефектов при увеличении числа циклов нанесения покрытия. Появление дефектов обусловлено спецификой способа нанесения покрытия, а именно тем, что осаждение покрытия проводится одновременно на пучок волокон (~ 500 шт.). Золь задерживается между близкорасположенными филаментами и после прокаливания волокон оставляет крупные следы на поверхности филаментов. Энергодисперсионная спектроскопия подтверждает наличие циркония в покрытии. Первый цикл нанесения даёт покрытие толщиной 250 нм, все последующие циклы.

Для более детального исследования морфологии и нанорельефа поверхности был использован метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения проводились на произвольно выбранных участках поверхности различных филаментов. Анализ АСМ снимков (рис.2) показал, что покрытие состоит из плотно упакованных кристаллов размером 20-30 нм, преимущественно ориентированных вдоль оси волокна.

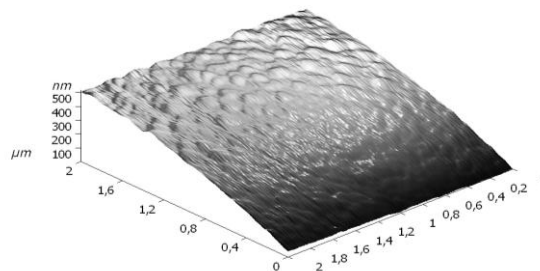


Рисунок 2 – Анализ АСМ снимков

Нами были рассчитаны средние значения амплитуды, шероховатости и размера зерна поверхности исходных и модифицированных волокон. Так, средняя амплитуда и шероховатость исходного волокна составили 16 и 3,1 нм, соответственно. Те же величины для волокна с тремя циклами нанесения покрытия составили 19 и 2,9 нм. Эти данные свидетельствуют о том, что полученные значения амплитуды и шероховатости для исходного и модифицированного волокна различаются незначительно. Увеличение циклов нанесения покрытия приводит к уширению распределения по амплитуде, однако средние значения амплитуды, шероховатости и размера зерна увеличиваются незначительно (при расчете не учитывались крупные поверхностные дефекты, упомянутые выше).

Нами было проведено также измерение сил адгезии поверхности исходного и модифицированного волокна к кантиливеру из нитрида кремния. Средняя сила адгезии исходного волокна составляет 28 нН, для модифицированного волокна данное значение несколько ниже, и составляет 22-25 нН. Также стоит отметить, что распределение адгезионных сил модифицированного волокна более узкое по сравнению с исходным, что свидетельствует об однородности поверхности покрытия.

Для определения влияния полученного покрытия на механические свойства волокна была измерена механическая прочность волокна на растяжение. Согласно литературным данным, прочность исходного волокна (без термообработки) составляет 2,0 ГПа, а прошедшего термообработку - 1,6-1,9 ГПа. В результате исследования было показано, что прочность модифицированного волокна практически не зависит от количества циклов нанесения покрытия и составляет ~ 1,6 ГПа. Снижение прочности, вероятно, вызвано процессами, протекающими в материале волокон при первом цикле термообработки, а также появлением на поверхности новых источников разрушения в виде дефектов, упомянутых выше.

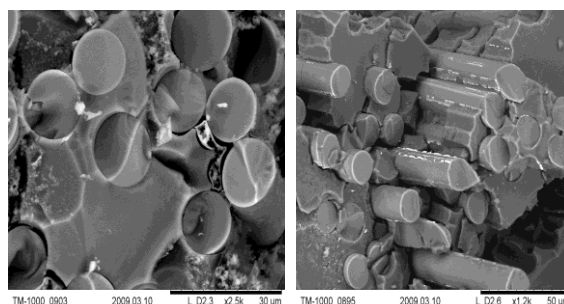
2. Исследование влияния интерфазы на механические свойства композита

На рисунке 3 представлены электронно-микроскопические снимки поверхности излома однонаправленных мини-композитов.

Для композитов, полученных без использования интерфазы (рис.3а), наблюдается хрупкий характер излома. Отслаивания волокон от матрицы и скольжения под дейст-

вием механической нагрузки не происходит. Это свидетельствует о крайне прочном связывании между волокном и матрицей. Такой материал не показывает характерных свойств композита и ведёт себя как монолитная керамика. Напротив, для композитов, полученных с использованием модифицированных волокон, особенно с тремя слоями интерфейсного покрытия, наблюдается отслаивание волокна и вытягивание из SiC матрицы (рис.3б), что свидетельствует о «вязком» разрушении композита. В конечном счёте, именно такое поведение композита обеспечивает целостность материала при критических механических нагрузках.

Из анализа СЭМ снимков видно, что после отделения волокон целостность покрытия не нарушается и не наблюдается отслаивания покрытия от волокна. Этот результат позволяет предположить, что покрытие прочно связано с поверхностью волокна, а отделение волокна от матрицы происходит либо на границе покрытие-матрица, либо внутри самой интерфазы.



а)

б)

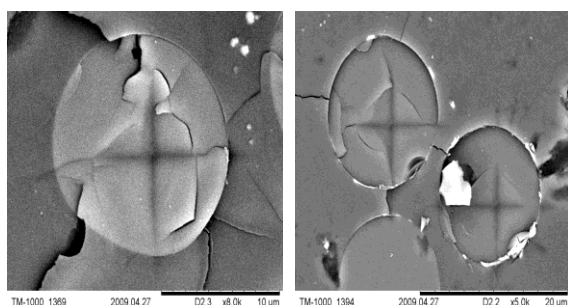
Рисунок 3 – Электронно-микроскопические снимки поверхности излома однонаправленных мини-композитов, полученных без использования интерфазы (а) и с интерфейсным покрытием (б)

Такой механизм разрушения является наиболее благоприятным для функционирования композита в агрессивной внешней среде. Сохранение покрытия на волокне позволяет повысить окислительную устойчивость волокон и сохранить ее высокий уровень на протяжении всего срока службы материала.

Для качественной и полуколичественной оценки влияния полученной интерфазы на механические свойства композитов было проведено измерение напряжения сдвига волокон в композите с помощью метода микроиндентирования. Результаты проведенного анализа показывают, что в композитах без интерфазы, а также в композитах с одним слоем интерфейсного покрытия, отделение

волокон от матрицы не происходит даже при использовании максимально допустимой нагрузки. Из-за прочного связывания между волокном и матрицей происходит растрескивание самого волокна (рис.4а), причем образующиеся трещины беспрепятственно распространяются из волокна в матрицу.

В композите с двухслойным интерфейсным покрытием при использовании максимально допустимой нагрузки преимущественно наблюдается неполное отделение волокна от матрицы. При этом растрескивание самого волокна также происходит, однако в некоторых случаях интерфаза препятствует дальнейшему распространению трещины.



а)
б)
Рисунок 4 – Анализ воздействия индентора на композит

Анализ воздействия индентора на композит, полученный с использованием трёх циклов нанесения покрытия (рис.4б), показал, что сдвиг волокон происходит при существенно более низкой нагрузке. При этом практически не наблюдается растрескивания материала волокна.

Результаты микроиндентирования SiC/Nicalon и SiC/ZrO₂/Nicalon мини-композитов позволяют сделать вывод о том, что использование модифицированных волокон с одним циклом нанесения покрытия не приводит к необходимому уменьшению силы связывания волокна с матрицей. Интерфаза прочно связана как с волокном, так и с матрицей. Увеличение числа циклов нанесения, т.е. количества потенциальных поверхностей разрушения внутри самой интерфазы, позволяет существенно снизить напряжение сдвига волокон и изменить механизм распространения матричной трещины. Отделение волокна от матрицы происходит преимущественно между слоями самой интерфазы.

Выводы

В данной работе было наглядно продемонстрировано, что золь-гель метод является одним из наиболее удобных и, одновременно, эффективных методов нанесения покрытий на изделия сложной геометрической формы. Благодаря возможности масштабирования, а также возможности непрерывного проведения процесса, данный способ может быть внедрен в существующие технологические схемы производства композиционных материалов без их принципиального изменения.

Нанесение покрытия на основе тетрагонального диоксида циркония не приводит к значительному падению прочности волокна, что позволяет не только сохранить армирующую функцию волокна в композите, но и усилить её, благодаря эффективному механизму защиты волокна от проникновения микро-трещин. Необходимая сила связывания волокна и матрицы может быть достигнута с помощью выбора оптимального количества слоев интерфейсного ZrO₂ покрытия.

В ходе исследования было установлено, что покрытие остаётся прочно связано с волокном даже после разрушения композита. Этот результат свидетельствует о том, что использование данного покрытия в производстве композитов позволит повысить окислительную устойчивость волокон и сохранить ее высокий уровень на протяжении всего срока службы материала.

Разработанный подход позволяет в широких пределах влиять на механические свойства композиционных материалов, а значит, может быть применен при создании керамических композитов различного назначения.

Грант И-5.2.1 ОХНМ РАН

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kerans, R.J. Interface Design for Oxidation-Resistant Ceramic Composites // Journal of American Ceramic Society. 2002. № 85 [11]. 2599-2632
2. Matsui, K., Ohgai, M. Formation Mechanism of Hydrous-Zirconia Particles Produced by Hydrolysis of ZrOCl₂ Solutions // Journal of American Ceramic Society. 1997. № 80 [8]. 1949-1956
3. Marshall, D.B. An Indentation Method for Measuring Matrix-Fiber Frictional Stresses in Ceramic Composites // Journal of American Ceramic Society. 1984. 67 [12]. 259-260