

ПОКРЫТИЯ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В авиационной и космической технике все большее применение находят композиционные материалы, представляющие собой керамическую или металлическую матрицу, армированную тугоплавкими керамическими волокнами. В плотные керамические материалы волокнистый наполнитель вводится для увеличения их устойчивости к хрупкому разрушению. В металлические материалы волокна вводятся для увеличения прочности материала при высоких температурах.

Практика применения волокон тугоплавких оксидов в качестве армирующего наполнителя для композиционных материалов привела к необходимости использования различных покрытий для улучшения свойств композитов. В зависимости от целей покрытия и вида композита различают защитные и барьерные покрытия. Первые служат для предотвращения взаимодействия волокна и матрицы (применяются в металлических композитах), вторые – для диссипации энергии развития трещины и ее остановки и, как правило, применяются в керамических композитах. Создание покрытия, обладающего необходимым комплексом свойств, является достаточно сложной технической задачей, что подтверждается и зарубежными исследованиями: пат. 5227199 (General Atomics, США); пат. 4312911 (Kennecott Corporation, США); пат. 5759632 (The United States of America as represented by the Secretary of the Air Force Research Laboratory, США); пат. 5567518 (Volvo Aero Corporation, Швеция; Rolls Royce PLC, Англия).

Нанесение покрытий. В ВИАМ совместно с рядом других научных институтов проведены исследования по нанесению покрытий на непрерывные волокна на основе оксида алюминия. Для эксперимента было выбрано волокно состава 85% Al_2O_3 –15% SiO_2 (присутствовали фазы δ - Al_2O_3 и муллит). Нанесение покрытий на волокна осуществлялось следующими способами в зависимости от материала покрытия:

- осаждение из газовой фазы;
- напыление в вакууме;
- нанесение из растворов (жидкофазное осаждение).

В качестве материалов покрытий использовались Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , Al , Ni , W и пироуглерод.

Осаждение из газовой фазы проводилось в трубчатых газонаполненных печах. Нанесение углеродного покрытия на поверхность волокна осуществлялось в интервале температур 1000–1100°C в инертной атмосфере, что обеспечивает разложение метана с высвобождением элементарного углерода и его осаждение на поверхность волокна. Проведенные эксперименты показали, что оптимальной температурой нанесения углеродного покрытия является диапазон температур 1000–1050°C, при котором наблюдается приемлемая скорость осаждения пироуглерода и не происходит заметного роста зерна оксида алюминия, приводящего к деградации волокна. Покрытия имели 100%-ную сплошность (при толщине от 0,2 до 1 мкм) и слоистую структуру (рис. 1, е), что говорит о возможности регулирования толщины покрытия методом послойного нанесения (работа проведена совместно с ГИПХ, г. С.-Петербург).

Покрытие карбида кремния наносилось при температуре 1200–1250°C. Следует отметить, что указанный температурный интервал является критическим для данного типа волокна вследствие значительного роста зерна оксида алюминия в этом температурном диапазоне. Покрытие представляет собой «шубу» из тонких хаотично закрученных нитей (рис. 1, д). Средний диаметр нитей карбида кремния, образующих покрытие, составляет приблизительно 0,3–0,5 мкм, при этом покрытие демонстрирует довольно хорошее сцепление с поверхностью волокна (работа проведена совместно с ГИПХ, г. С.-Петербург).

Также из газовой фазы наносились покрытия вольфрама и алюминия. Вольфрам наносился с использованием гексафторида вольфрама. Покрытие представляет собой бугристую поверхность с размером бугорков 0,2–0,6 мкм и имеет достаточно прочное сцепление с волокном. Алюминий наносился методом испарения–конденсации. Покрытия, полученные этим методом, были гладкими, равномерными (рис. 1, б). Толщина

покрытия, в зависимости от режимов процесса, составляла 0,2–1,5 мкм, дефекты поверхности отсутствовали (работа по нанесению вольфрама проведена совместно с ГИПХ, г. С.-Петербург).

Из жидкой фазы наносились покрытия оксида алюминия и оксида циркония. Покрытия наносились методом окунания волокон в растворы золь соответствующих гидроксидов. Исследовались условия покрытия волокон при концентрации оксидов в золе 0,5; 1; 3 и 10%. После окунания волокон излишки золь удалялись путем обдувания волокон струей воздуха, затем волокна сушили при температуре 100°C на воздухе и обжигали при температурах от 700 до 1000°C. Наибольшей проблемой явилось слипание волокон при высыхании пучка, вследствие чего, при механических манипуляциях с пучком, волокна отламывались с повреждением покрытия. Как было установлено в результате экспериментов, эффекта слипания можно избежать, используя растворы золь низкой концентрации – порядка 0,5%. При этом образованное покрытие было ровным, не имело дефектов и достигало толщины 0,1–0,3 мкм. Имеющиеся повреждения покрытия, скорее всего, возникают в результате манипуляций с волокном, что свидетельствует о непрочной связи волокна и покрытия (рис. 1, в).

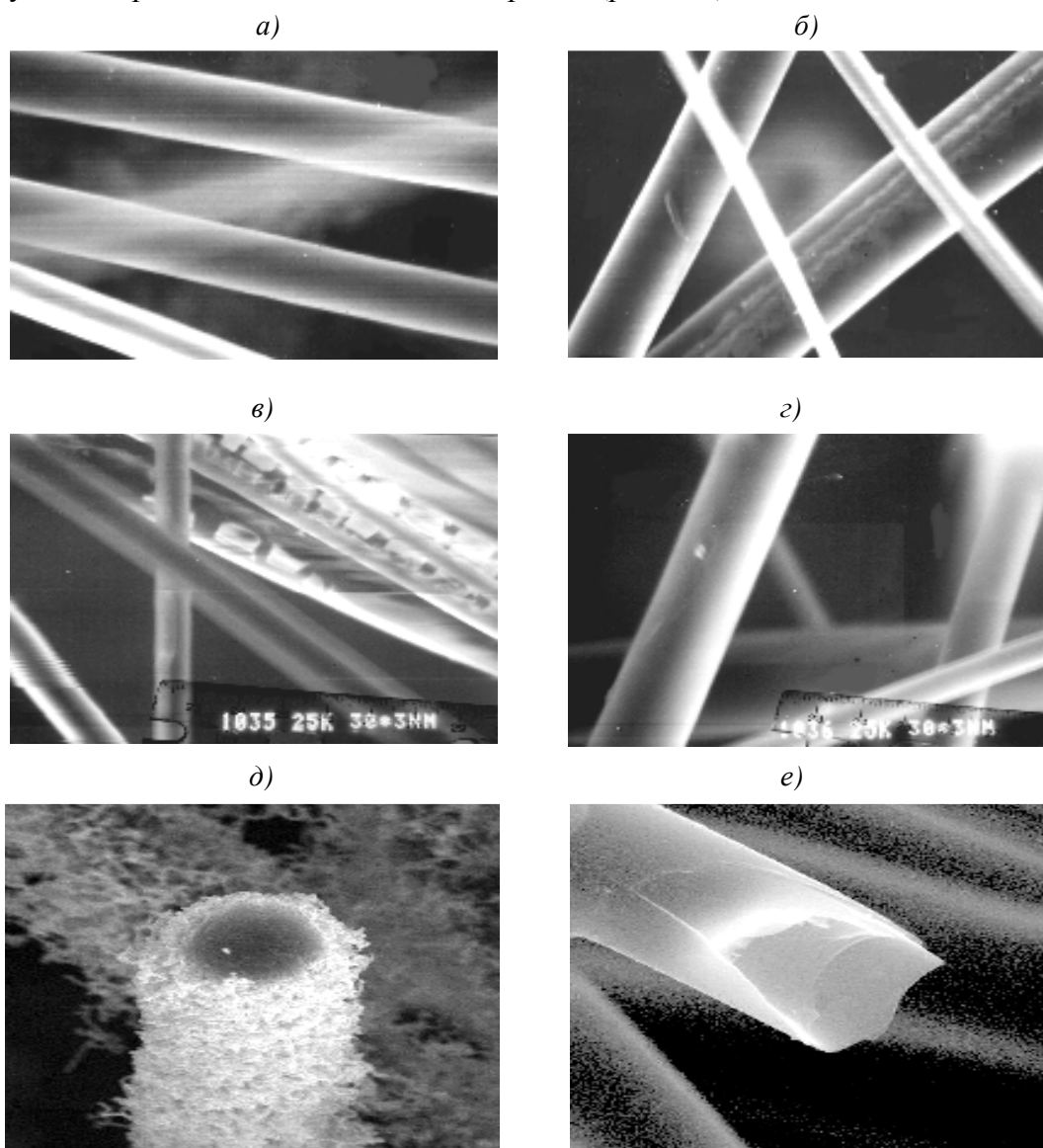


Рис. 1. Внешний вид ($\times 1500$) волокон с покрытием:
a – без покрытий; *б* – покрытие ВУП; *в* – Al_2O_3 (из жидкой фазы);
г – ZrO_2 (из жидкой фазы); *д* – SiC; *е* – пироуглерод

Другим применявшимся методом получения покрытий являлось напыление металлов в вакууме. Для напыления использовался вакуумный универсальный пост (ВУП) марки HUS-5GB (фирма «Hitachi», Япония). Небольшое количество металла (0,3–0,5 г) закреплялось между двумя тоководами и разогревалось током 14–16 А. Таким образом были нанесены покрытия алюминия и никеля. В ходе напыления волокна вращали, для того чтобы избежать перекрытия и эффекта «тени». Толщина покрытия зависела от продолжительности напыления, покрытие не имело внешних дефектов и было гладким.

Влияние покрытий на прочность волокон. Исходные волокна, используемые для нанесения покрытий, имели прочность на разрыв 800–1200 МПа. Проведенные испытания показали снижение прочности для всех типов покрытий, при этом для покрытий, нанесенных газофазным методом и методом напыления в вакууме, снижение прочности составило 5–10%, а для покрытий, нанесенных жидкофазным способом, снижение составило 20–30%. Снижение прочности в двух первых случаях, скорее всего, было вызвано возможной деградацией волокон при нанесении покрытий. Большее снижение прочности в случае с жидкофазным нанесением, возможно, вызвано расклинивающим действием жидкой фазы, попадающей в дефекты поверхности волокна при высыхании (эффект Ребиндера). Следует отметить, что поскольку при нанесении покрытий диаметр волокон увеличивается, то получаемые значения прочности несколько занижены.

Взаимодействие волокна с материалом керамической матрицы. Исследование совместимости различных барьерных покрытий с используемыми волокнами и матричными материалами проводилось как путем изготовления различных КМ на основе волокон с покрытием, так и исследованием образцов покрытых волокон методами ДТА, ТГА и СЭМ поверхности (исследования по ДТА и ТГА проводились совместно с ИНЭП ХФ РАН).

Установлено, что покрытия на основе углерода и оксидов вольфрама при нагреве в окислительной среде подвергаются разрушению по существенно различающимся механизмам. Так, покрытие на основе углерода при нагреве на воздухе теряло значительное количество массы при температуре 560–960°C из-за выгорания, что подтверждается появлением при этих температурах экзотермических эффектов. Заметных изменений морфологии поверхности образцов, покрытых углеродом, после его выгорания не замечено, как не было выявлено и следов коррозии матрицы на границе с подобным покрытием после его выгорания. Отмечается значительная толщина покрытия, сравнимая у некоторых образцов с диаметром волокон, что является следствием недостаточной на данный момент отработанности технологии нанесения покрытия. Кроме этого, у некоторых образцов заметна дополнительная потеря массы при низких температурах, что может быть объяснено присутствием в составе покрытий некоторого количества термически нестабильных органических соединений, причем этот эффект повышается с увеличением толщины покрытия. Для покрытий на основе карбида кремния начиная с температуры 600°C отмечен рост кривых ДТА при постоянстве поведения кривых ДТГ, что связано, по мнению авторов, с окислением карбида кремния и образованием оксида кремния на поверхности покрытия.

При исследовании волокон с покрытиями на основе вольфрама и его оксидов было отмечено, что покрытия имеют существенно лучшее, чем углеродные, сцепление с основой и более склонны к образованию каркасных структур вследствие срачивания

волокон по точкам соприкосновения. Это может быть объяснено технологией осаждения, при которой используются фторсодержащие соединения, вызывающие подтравливание поверхности волокон, что обеспечивает хорошую адгезию, но снижает прочность волокна.

Исследованиями по совместимости волокон с покрытием с керамической матрицей выявлены следующие закономерности:

– для покрытий на основе углерода практически не выявлено заметного взаимодействия с матрицами на основе оксидов алюминия, циркония и муллита при температурах до 1350°C. Отмечено выгорание углерода в местах, доступных для контакта с воздушной атмосферой. Разрушение при сдвиге и отрыве происходит, как правило, по границе раздела покрытие–матрица и покрытие–волокно;

– покрытия на основе вольфрама и его оксидов при нагреве в окислительной атмосфере образуют с компонентами разрабатываемых КМ легкоплавкие эвтектики, появление которых на границе раздела при температурах 1100–1200°C вызывает катастрофическую деградацию материала вследствие перекристаллизации волокон и коррозии матрицы;

– покрытия на основе карбида кремния практически не вызывают снижения характеристик контактирующих с ними компонентов КМ, а их достаточно высокая стойкость к окислению обеспечивает надежную работу материалов в окислительной среде.

Влияние покрытий на поведение волокон в алюминиевой матрице. После нанесения на непрерывные волокна защитных покрытий была произведена их пропитка расплавом алюминия (в работе принимали участие специалисты лаборатории «Металлические композиционные материалы» ВИАМ). Технологические параметры пропитки: температура расплава алюминия 700 или 800°C с охлаждением на воздухе или в воде.

Из полученного модельного композиционного материала изготовляли шлифы, затем для удаления деформированных (при обработке тонким абразивом) слоев Al их протравливали в HCl и изучали на сканирующем электронном микроскопе S-405A (при увеличениях $\times 100$ – $\times 2000$). Поскольку оксиды алюминия и циркония являются непроводящим материалом, для обеспечения стока электронов на изготовленный шлиф напыляли золото.

Результаты исследования.

Пропитка расплавом при 700°C с охлаждением на воздухе.

– *Алюминий, армированный волокнами с покрытием ВУП.*

Исследования показали (рис. 2, а), что волокна хорошо сохранили свою форму, не деградировали. То же можно сказать и об основной массе наблюдавшихся волокон.

– *Алюминий, армированный волокнами с покрытием Al_2O_3 , нанесенным из жидкой фазы.*

На рис. 2, в видна боковая поверхность двух волокон. Дефектов покрытия в данном случае не наблюдается, и целостность волокон сохранилась. Дефекты покрытия, возникшие, по-видимому, в процессе его нанесения, приведены на рис. 2, б. Поверхность волокна в местах нарушения покрытия утратила гладкость, что свидетельствует о начале процесса разрушения. Микрофотографии торцов волокон приведены на рис. 2, в, г, причем на рис. 2, в торец бездефектный, на рис. 2, г видно начало разрушения волокна, связанное с нарушением сплошности покрытия.

– Алюминий, армированный волокнами с покрытием ZrO_2 , нанесенным из жидкой фазы.

Волокна в основном сохранились хорошо, однако на торце одного из волокон (рис. 2, д) видны признаки разрушения. Скорее всего, это связано с локальной несплошностью покрытия. На рис. 2, е приведена фотография боковой поверхности волокна, сохранившего свою целостность.

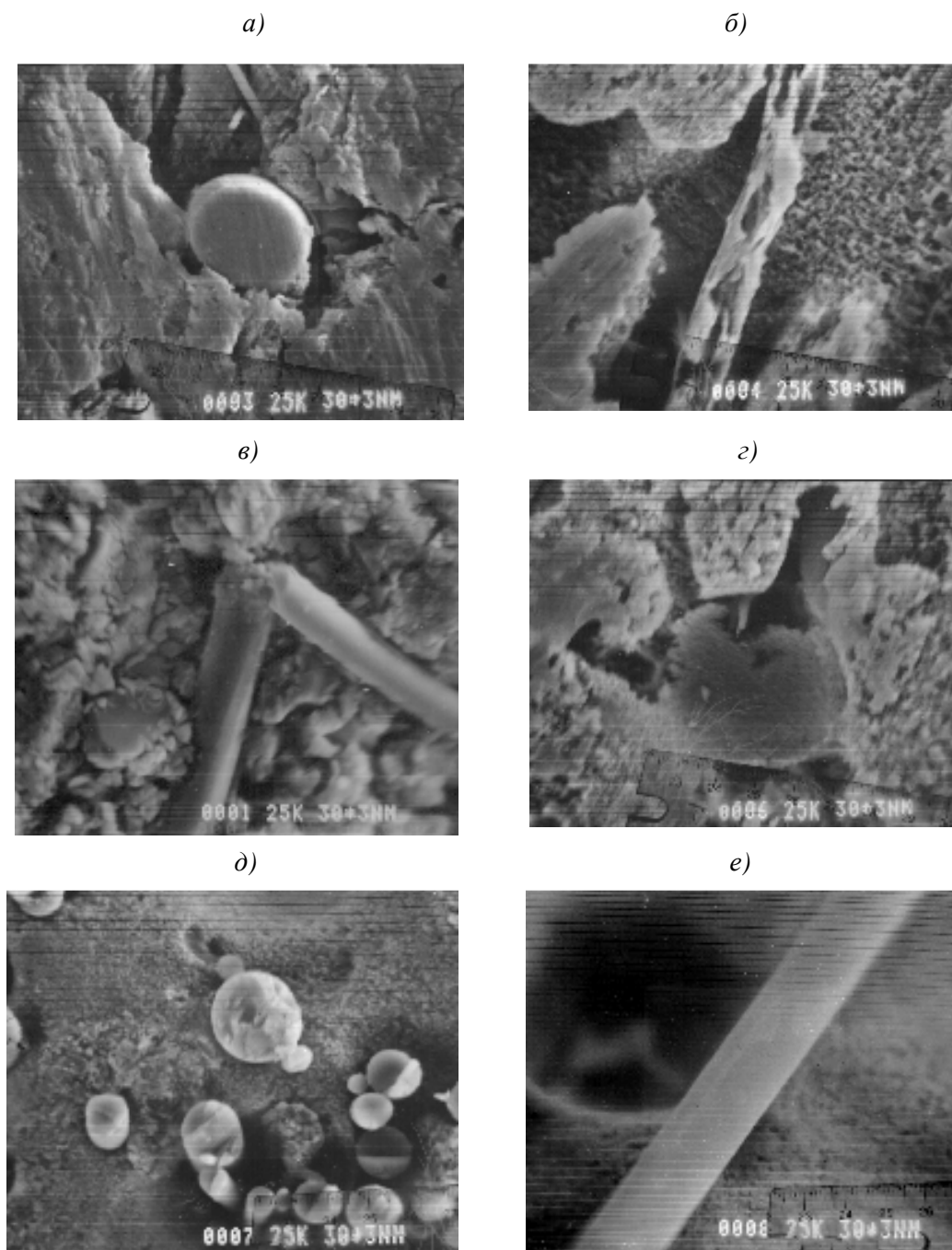


Рис. 2. Волокна с защитным покрытием ВУП (а) и с покрытиями Al_2O_3 (б, в, г), ZrO_2 (д, е), нанесенными жидкофазным способом, в Al матрице, залитой при $700^{\circ}C$ с воздушным охлаждением (СЭМ, $\times 1000$)

Пропитка расплавом при 700°C с охлаждением в воде.

– *Алюминий, армированный волокнами с покрытием ВУП.*

Волокно сохранилось хорошо (рис. 3, а), следов разрушения не наблюдается. На рис. 3, б видны несколько бездефектных волокон со стороны боковой поверхности. Кроме того, можно различить несколько торцов с признаками начала деградации (см. рис. 3, б).

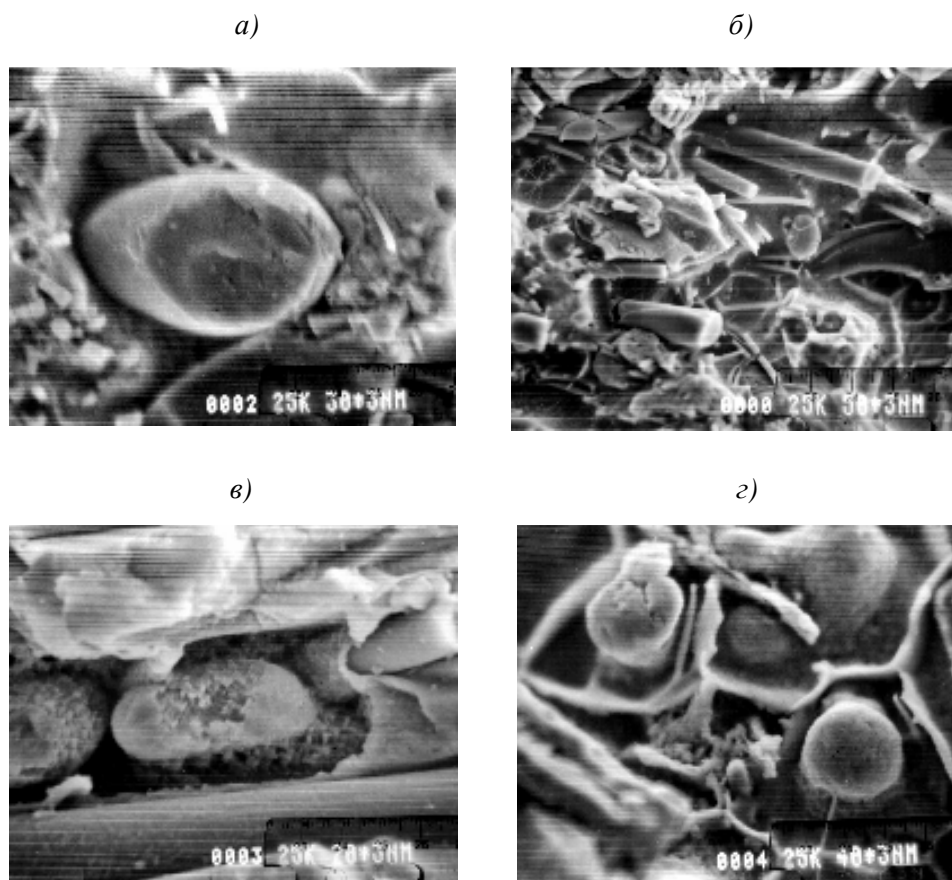


Рис. 3. Волокна с защитным покрытием в алюминиевой матрице, залитой при 700°C с водяным охлаждением (СЭМ):

а, б – покрытие ВУП (а – $\times 1000$; б – $\times 600$); в – покрытие Al_2O_3 (из жидкой фазы; $\times 1000$); з – покрытие ZrO_2 (из жидкой фазы; $\times 750$)

– *Алюминий, армированный волокнами с покрытием Al_2O_3 .*

На рис. 3, в приведена микрофотография нескольких волокон, на двух из них видны признаки деградации, связанной с нарушением целостности их покрытия или его отслоением. Отслоение покрытия можно наблюдать на волокне в правой части кадра, однако разрушения волокна в данном случае не обнаруживается. Возможно, этот дефект возник при изготовлении шлифа.

– *Алюминий, армированный волокнами с покрытием ZrO_2 .*

В образце достаточно часто встречаются деградировавшие, а в отдельных случаях и полностью распавшиеся волокна (рис. 3, з). На концах некоторых волокон видно отсутствие покрытия, вызванное, скорее всего, механическим воздействием при изготовлении шлифа. Такой эффект можно объяснить относительно слабым сцеплением покрытия и волокна.

Из сравнения результатов, полученных при исследовании КМ, охлажденных с разной скоростью (на воздухе и в воде) с температуры 700°C, можно сделать предварительный вывод, что быстрое охлаждение способствует дополнительному разрушению целостности покрытия и тем самым – большому разрушению волокон. Весьма существ-

венная степень деградации волокон с покрытием ZrO_2 при удовлетворительном его качестве в исходном состоянии может быть связана с его разрушением при термоударах вследствие различия ТКР материалов волокон и покрытия.

Пропитка расплавом при 800°C с охлаждением на воздухе.

– *Алюминий, армированный волокнами с покрытием ВУП.*

На рис. 4, а – волокна с дефектами, связанными как с технологией их получения (поры), так и с нарушением сплошности покрытия. Наблюдаются торцы волокон как без видимых следов разрушения, так и со следами деградации. Поры, наблюдаемые на торцах некоторых волокон, с точки зрения авторов, связаны с неоптимальным режимом термообработки в ходе изготовления волокон.

– *Алюминий, армированный волокнами с покрытием Al_2O_3 .*

Практически все волокна (рис. 4, б) в большей или меньшей степени деградировали. При рассмотрении боковой поверхности волокон видно, что защитное покрытие практически полностью разрушилось и началась деградация волокна.

– *Алюминий, армированный волокнами с покрытием ZrO_2 .*

На рис. 4, в видны остатки практически полностью деградировавшего волокна, причем можно предположить, что разрушение покрытия началось от дефекта, возникшего при нанесении покрытия. На рис. 4, г – волокно, сохранившее свое исходное состояние, но сломанное в ходе механической обработки при изготовлении шлифа. Наблюдаются торцы как разрушенных, так и хорошо сохранившихся волокон, что свидетельствует о связи деградации волокон с нарушением сплошности защитного покрытия.

Пропитка расплавом при 800°C с охлаждением в воде.

– *Алюминий, армированный волокнами с покрытием ВУП.*

На рис. 4, д видны торцы как деградировавших, так и сохранивших свою целостность волокон. Поскольку одновременно наблюдается настолько различная степень разрушения, можно считать, что оно связано с технологическими дефектами покрытия.

– *Алюминий, армированный волокнами с покрытием Al_2O_3 .*

Незначительная часть волокон (рис. 4, е) деградировала, остальные сохранили свою сплошность и, соответственно, прочностные свойства. На рис. 4, ж хорошо видны два отлично сохранившихся волокна, однако внизу слева видна ямка с остатками разрушившегося волокна. Как и в предыдущем случае, причиной такого разброса могут быть только разрывы в защитном покрытии.

– *Алюминий, армированный волокнами с покрытием ZrO_2 .*

На рис. 4, з видны торцы трех волокон, слипшихся в процессе нанесения покрытия, в результате чего защитная поверхность у них общая. Разрушение центрального волокна началось в месте неплотного прилегания покрытия.

Таким образом, определено, что в качестве барьерных покрытий для волокон, применяемых в керамоматричных композитах, возможно использование пироуглеродных покрытий (в материалах, не предназначенных для использования в окислительной атмосфере), карбидокремниевых покрытий и покрытий оксидов алюминия и циркония. Функционирование покрытия в качестве барьерного во многом будет зависеть от технологии изготовления композита.

Для металлических композитов с алюминиевой матрицей достаточные защитные свойства продемонстрировали покрытия из оксидов алюминия и циркония. При этом защитные свойства покрытия существенно зависят от наличия дефектов на его поверхности.

Среди исследованных вариантов наилучшими защитными свойствами обладало покрытие из оксида алюминия, полученное вакуумным напылением алюминия на поверхность волокна с последующим его (Al) окислением. Однако процесс пока малопроизводителен. В случае его применения для нанесения защитных покрытий на непрерывные волокна, необходима аппаратурная доработка.

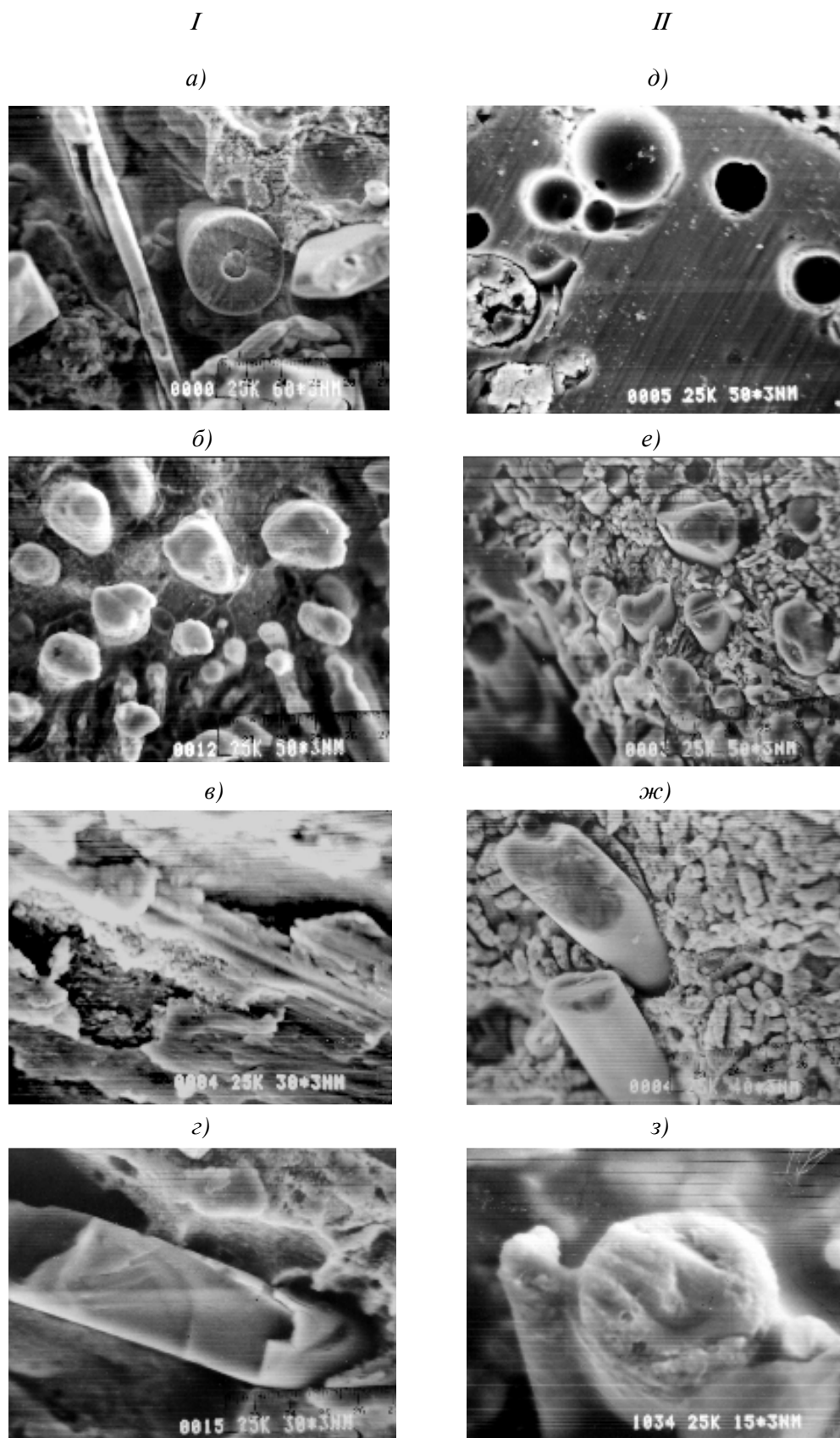


Рис. 4. Волокна с защитным покрытием в алюминиевой матрице, залитой при 800°C с воздушным (*a–z*) (I) и водным охлаждением (*д–з*) (II); СЭМ: *a, д* – покрытие ВУП (*a* – $\times 500$; *д* – $\times 600$); *б, е, ж* – Al_2O_3 из жидкой фазы (*б, е* – $\times 600$; *ж* – $\times 750$); *в, з, з* – ZrO_2 (из жидкой фазы; $\times 1000$)

Покрyтия из оксидов алюминия и циркония, нанесенные из жидкой фазы, также показали наличие защитных свойств. Кроме того, следует отметить, что по сравнению с напылением покрытий в вакууме нанесение их из жидкой фазы является более технологичным процессом. Двумя основными недостатками этого процесса на данном этапе являются снижение прочности волокон (влияние эффекта Ребиндера) и нарушение сплошности покрытия при слипании волокон и механическом манипулировании с ними. Первый недостаток в большей степени зависит от наличия дефектов на поверхности волокна, а второй – от технологии нанесения покрытий.

Необходимо отметить, что наилучшие результаты получены при пропитке металлом с относительно небольшой температурой и при медленном остывании (700°С, охлаждение на воздухе).

Дальнейшие исследования планируется проводить в направлении усовершенствования технологии нанесения покрытий и уменьшения дефектов волокон.

*Б.В. Щетанов, Т.М. Щеглова,
Е.В. Тинякова, В.Г. Максимов*

ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ ЖЕСТКОГО ВОЛОКНИСТОГО ПРОСТРАНСТВЕННОГО КАРКАСА

Целью данной работы является изучение характера разрушения при сжатии жесткого волокнистого пространственного каркаса (ЖВПК) из дискретных волокон, в частности алюмосиликатных, скрепленных в местах контакта связующим. Дискретные алюмосиликатные волокна имеют диаметр 1–5 мкм при длине 100 мкм и более. Количество вводимого связующего для ЖВПК с низкой плотностью предельно мало, в ЖВПК с плотностью выше 0,8 г/см³ связующее присутствует в значительном количестве и, кроме основной функции, играет роль наполнителя.

Изучение механических характеристик ЖВПК различной плотности из дискретных алюмосиликатных волокон проводили на установке для механических испытаний Instron 1195 при скорости движения захвата 2 мм/мин. В этих испытаниях образцы представляют собой куб со стороной ~20 мм (размеры проверяют штангенциркулем с точностью 0,01 мм) и с фиксированным направлением вектора силы тяжести при формовании. За значение нагрузки разрушения принимали величину, соответствующую перегибу на кривой деформация–нагрузка. При дальнейшем увеличении нагрузки начинаются хрупкое разрушение индивидуальных дискретных волокон каркаса и стадия неупругой деформации каркаса в целом.

Следует отметить, что материалы ЖВПК из алюмосиликатных волокон в диапазоне плотностей 0,15–0,8 г/см³ (при отношении длины волокна к его диаметру $l/d \approx 100 \div 50$) обладают сильно выраженной анизотропией свойств, обусловленной наличием преимущественной ориентации укладки волокон в процессе вакуумного формования. При этом различают «сильное» и «слабое» направления, соответственно перпендикулярное и параллельное вектору силы тяжести в процессе формования.

Для материалов из дискретных волокон Al₂O₃–SiO₂ с плотностью 0,9 г/см³ и выше (низкое значение $l/d < 30$) анизотропия свойств выражена не столь явно.

С учетом вышесказанного, все испытания проводили на образцах, ориентированных как в «сильном», так и в «слабом» направлении, причем следует отметить, что полученные значения различались в 2–3 раза.

Прочность ЖВПК при сжатии $\sigma_{сж}$ определяли как отношение P/S , где P – нагрузка, соответствующая перегибу на диаграмме разрушения (рис. 1), S – площадь поперечного сечения образца. Отметим, что для ЖВПК существенная доля площади приходится на поры между волокнами.