НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 3, с. 286–292

УДК 677.523+666.9.017+621.793.16

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА КАРБИДОКРЕМНИЕВОМ ВОЛОКНЕ МЕТОДОМ MOCVD

© 2021 г. В. Э. Прокип[1, *], В. В. Лозанов[1], Д. А. Банных[1], Н. Б. Морозова[2], Н. И. Бакланова[1]

[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: prokipvlad@gmail.com

Поступила в редакцию 07.09.2020 г.
После доработки 15.10.2020 г.
Принята к публикации 16.10.2020 г.

Предложен метод получения тонких интерфейсных покрытий диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), на волокнах SiC Tyranno-SAK методом MOCVD. Однородность покрытия была достигнута путем оптимизации параметров осаждения, таких как температура, продолжительность и общий расход газа. Исследования по оптимизации параметров эксперимента показали, что однородные покрытия YSZ с высокой адгезией к SiC-волокну могут быть получены при температуре 600°C в течение короткого периода времени (1 ч) без ухудшения прочности волокон на разрыв.

Ключевые слова: карбид кремния, волокно, прочность, химическое осаждение из газовой фазы, морфология

DOI: 10.31857/S0002337X21030143

ВВЕДЕНИЕ

Композиты с керамической матрицей (**ККМ**) обладают большим потенциалом благодаря высокой прочности, ударной вязкости и устойчивости к воздействию окружающей среды при повышенных температурах. Области применения ККМ включают авиационные двигатели и компоненты наземных газовых турбин, теплообменники, фильтры горячего газа и т.д. [1–3]. Волокна из карбида кремния являются ключевыми компонентами ККМ с матрицей из карбида кремния (SiC/SiC_f) и обеспечивают механизмы упрочнения за счет отделения волокна от матрицы, скольжения и вытягивания волокна. Эти механизмы в значительной степени зависят от свойств границы волокно/матрица. Для обеспечения оптимального механического поведения композита как целого необходимо контролировать процессы на границе волокно/матрица. С этой целью на поверхность каждого отдельного волокна диаметром 7–13 мкм наносят тонкие субмикронные покрытия – интерфазу [4–6]. Как правило, стадия нанесения интерфазы предшествует стадии формирования карбидокремниевой матрицы. Установлено, что дизайн межфазной границы играет решающую роль в обеспечении псевдопластического механического поведения ККМ как целого.

Диоксид циркония, особенно стабилизированный оксидом иттрия, считается перспективным материалом для межфазной границы ККМ из-за присущей ему стойкости к окислению, высокой температуры плавления, ударной вязкости и химической стабильности [7, 8]. Способность тетрагонального диоксида циркония претерпевать мартенситное превращение под воздействием напряжения также может вносить вклад в увеличение трещиностойкости композита [7–9]. Однако эта способность во многом зависит от микроструктуры керамики YSZ, которая в свою очередь определяется условиями осаждения. Во многих случаях интерфейсные покрытия из YSZ на SiC-волокнах получают золь–гель-методом [7–12]. Однако полученные этим методом покрытия имеют протяженные дефекты в виде наростов на поверхности волокна, которые возникают при высыхании излишков золя, задерживающегося в промежутке между близкорасположенными отдельными волокнами в жгуте. Как следствие, эти протяженные дефекты являются источником напряжений в SiC-волокне и сильно ухудшают его прочность на разрыв. Кроме того, прочность волокна на разрыв может сни-

жаться из-за коррозионного воздействия выделяющихся газов на стадии приготовления интерфейсного покрытия золь–гель-методом. Так, например, последняя стадия формирования YSZ-интерфейсного покрытия на SiC-волокне из водно-спиртовых золей включает термообработку при 1000°C, что близко к предельной температуре эксплуатации некоторых марок SiC-волокон [7, 8, 10]. Следовательно, существует острая необходимость в разработке альтернативных низкотемпературных методов нанесения межфазных покрытий на жгуты, состоящие из SiC-волокон.

Целью данной работы является разработка подхода, основанного на химическом осаждении из газовой фазы металлоорганических соединений-предшественников (MOCVD), к нанесению YSZ-покрытий на SiC-волокна нового поколения и определение зависимости прочности SiC-волокон от экспериментальных условий формирования YSZ-покрытий. Изучение свойств модифицированных волокон как армирующего компонента особенно важно для понимания общего механического поведения композита SiC/SiC_f. Основным преимуществом использования метода MOCVD является очень низкая температура осаждения тугоплавких соединений, что исключает травление волокна агрессивными газами и способствует глубокой инфильтрации газа в пространство между близко расположенными SiC-волокнами внутрь пористых подложек.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложки использовалось квазистехиометрическое SiC-волокно марки Tyranno SAK (Ube Industries, Япония). Перед нанесением покрытий жгуты Tyranno SAK промывали в горячей (90°C) воде для снятия аппрета, сушили и нагревали до 900°C в вакууме. Покрытия YSZ наносили MOCVD-методом. В качестве металлоорганических прекурсоров для нанесения тонких покрытий YSZ на волокно SiC использовались летучие тетракис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато) цирконий(IV) ($Zr(thd)_4$) и трис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато) иттрий(III) ($Y(thd)_3$). Синтез летучих предшественников проводили в соответствии с методикой, описанной в работе [13]. Кислород и аргон использовались в качестве газов-реагентов и газов-носителей. Экспериментальные параметры MOCVD представлены в табл. 1.

С целью определения диапазона температур осаждения методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследованы особенности термического разложения паров $Zr(thd)_4$ и $Y(thd)_3$ с регистрацией состава газовой фазы. Согласно масс-спектрометрическим данным, для $Zr(thd)_4$ уменьшение интенсивности пиков металлсодержащих ионов происходит в вакууме при температуре 310–320°C, что свидетельствует о начале термического разложения соединения. Изменения в спектре в области частиц, не содержащих металл, указывают на то, что основными продуктами термического разложения являются дипивалоилметан и фрагменты его разложения. При температуре 600°C пик молекулярного иона $[Zr(thd)_4]^+$ практически исчезает. В присутствии кислорода термическое разложение паров происходит до 550°C. Для $Y(thd)_3$ термическое разложение паров в присутствии кислорода происходит в интервале 95–400°C. Основными газообразными продуктами термического разложения являются диоксид углерода CO_2 ($m/z = 44$) и монооксид углерода CO ($m/z = 28$). На основании данных высокотемпературной масс-спектрометрии паров прекурсоров для осаждения YSZ был выбран температуратурный интервал 600–650°C.

Таблица 1. Параметры MOCVD-экспериментов по осаждению YSZ-покрытий на SiC-волокна

№ эксперимента	Время, ч	Температура, °C
1	1	600
2	1	650
3	2	650

Предел прочности на разрыв SiC-филаментов после удаления аппрета и после нанесения YSZ-покрытий на SiC-волокна определяли с помощью механического испытательного комплекса Instron 5944. Подробно процедура описана в [14]. Для каждого типа волокон было испытано не менее ста отдельных филаментов при комнатной температуре. Морфология и элементный состав образцов были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) с использованием микроскопов S3400N и TM-1000 (оба Hitachi Ltd., Япония), оснащенных приставками для энергодисперсионной спектроскопии (**ЭДС**, OXFORD INCA Energy 200) и SwiftED – TM (Hitachi Ltd., Япония) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и элементный состав SiC-волокон без покрытия и с YZS-покрытием. СЭМ-изображения волокна Tyranno SAK после удаления аппрета представлены на рис. 1а. Видно, что волокна име-

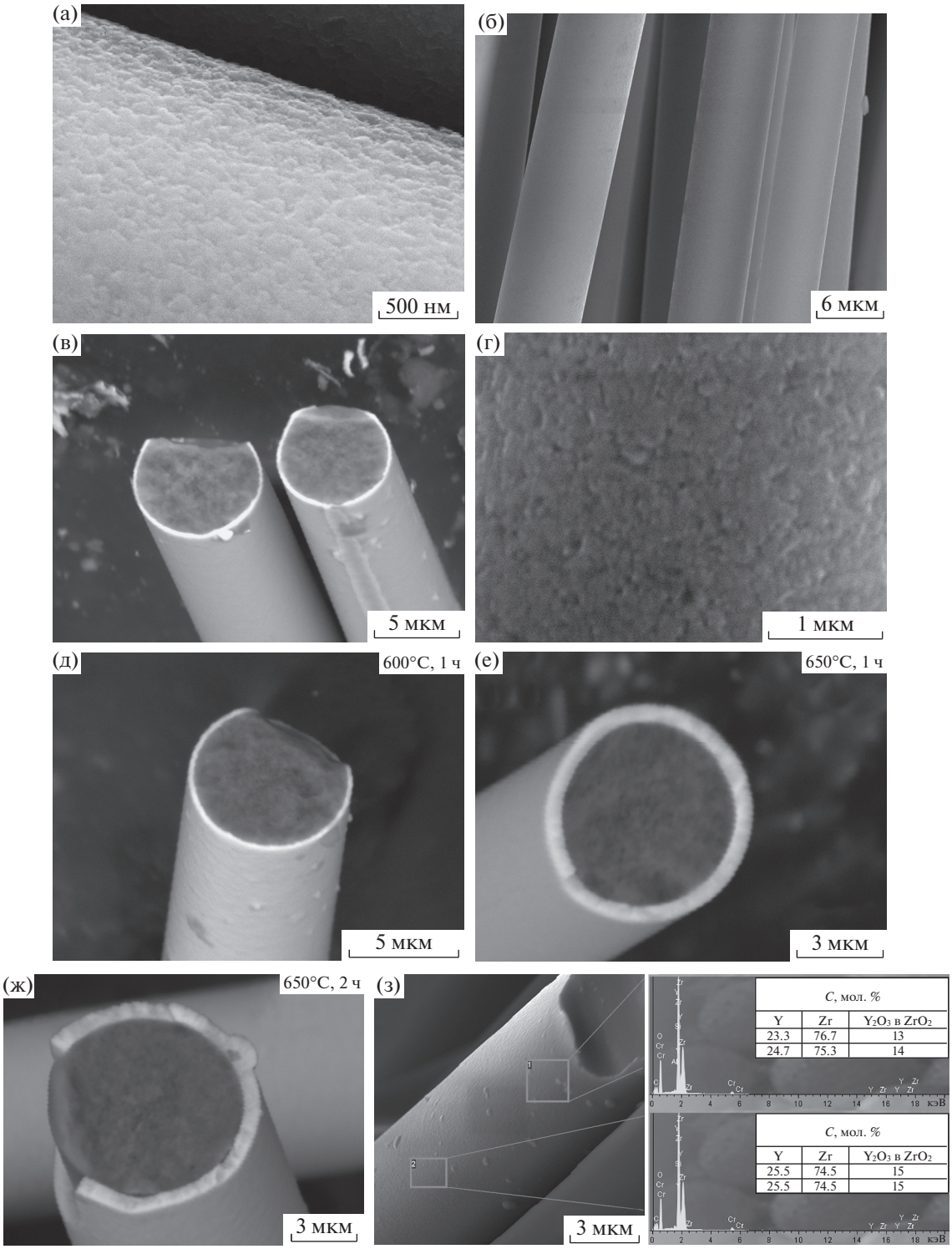

Рис. 1. Электронные микрофотографии волокна марки Tyranno SAK без и с YSZ-покрытием: а – волокно после снятия аппрета; б–г – морфология поверхности образца *1*, демонстрирующая однородное покрытие на всей поверхности волокон (б, в) и детали микроструктуры (г); снимки д–ж демонстрируют изменение толщины покрытия от параметров MOCVD, з – ЭДС-анализ состава покрытия (хром использован в качестве токопроводящего слоя для СЭМ/ЭДС-исследований).

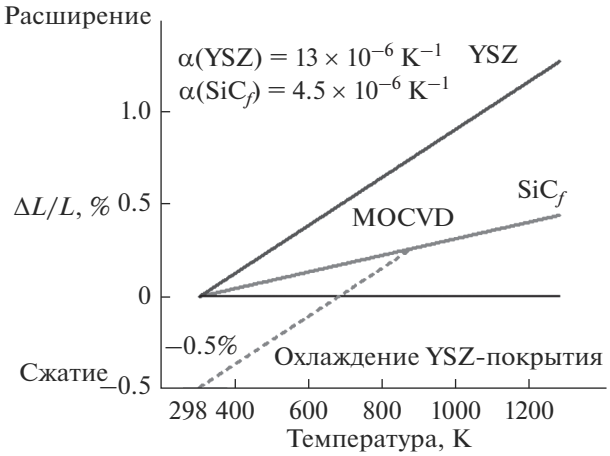

Рис. 2. Термическое расширение YSZ и SiC-волокна (пунктирная линия – сжатие YSZ-покрытия при охлаждении).

ют довольно однородную поверхность. Волокно состоит из зерен округлой формы (50 нм), собранных в плотные агрегаты размером 200–250 нм. На некоторых поверхностях излома наблюдаются нанопоры. Средний диаметр волокна Tyranno SAK после удаления аппрета, определенный методом лазерной интерферометрии, составил 7.2 ± 0.9 мкм.

Особенности покрытия YSZ на волокнах SiC представлены на рис. 1б–1з. Как можно заметить, на СЭМ-снимках покрытие и волокно отчетливо различимы (рис. 1д–1ж). Тщательный анализ серии СЭМ-снимков позволяет сделать вывод, что каждый филамент окружен покрытием. Это подтверждает правильность выбора MOCVD-метода для нанесения покрытий. Действительно, довольно низкая температура осаждения и пониженное давление обеспечивают хорошую инфильтрацию газообразных прекурсоров глубоко внутрь жгута волокна. Диаметр SiC-волокна с YSZ-покрытием (600°C, 1 ч) составил 7.4 ± 0.9 мкм. Таким образом, средняя толщина покрытия составляет около 100 нм. Повышение температуры до 650°C приводит к увеличению толщины покрытия до 400–450 нм (рис. 1е, 1ж). ЭДС-анализ подтвердил наличие YSZ-покрытия на SiC-волокнах. Среднее содержание Y_2O_3 составило ~14 мол. %, что указывает на образование фазы кубического ZrO_2 (рис. 1з) [11, 12, 15]. На некоторых волокнах SiC, обработанных при 650°C в течение 2 ч, наблюдались трещины и отслаивание покрытий.

Сравнение СЭМ-снимков SiC-волокон с покрытием YSZ, полученных MOCVD- и золь–гель-методами [8, 10], показывает, что MOCVD-метод обеспечивает формирование более равномерного покрытия. По крайней мере, протяженные неоднородности, которые обычно присутствуют на поверхности волокон при использовании золь–гель-метода, не наблюдаются.

На некоторых нитях были обнаружены трещины. Вероятной причиной их появления может быть различие в коэффициентах термического расширения (**КТР**) YSZ и SiC (рис. 2) [16]. Как следует из рис. 2, после нанесения покрытия на SiC-волокно при температуре 600–650°C дальнейшее охлаждение до комнатной температуры приводит к накоплению напряжений растяжения в покрытии YSZ и, как следствие, к его растрескиванию.

Исследование прочности на разрыв SiC-волокон без и с покрытием. Поскольку волокна SiC являются армирующим компонентом ККМ, их прочность на разрыв не должна ухудшаться в процессе осаждения. Испытания прочности на разрыв SiC-волокон после удаления с них аппрета показали, что распределение значений прочности на разрыв можно удовлетворительно описать одномодальным распределением Вейбулла. Если использовать бимодальное распределение, тогда доля низкопрочной части волокон составит всего лишь ~5%, при этом их характеристическая прочность будет σ = 1.76 ГПа. Подавляющее большинство волокон (95%) имеют характеристическую прочность, равную 2.83 ГПа (рис. 3а, 3б).

После нанесения покрытия при 600°C распределение значений прочности можно корректно описать только бимодальным распределением Вейбулла, указывающим на два типа не взаимодействующих дефектов (рис. 3а). Как следует из рис. 3в, доля низкопрочной (σ = 1.71 ГПа) части волокон увеличилась до 14%. Характеристическая прочность и модуль Вейбулла высокопрочной части волокон также несколько снизились, что свидетельствует о росте и увеличении числа

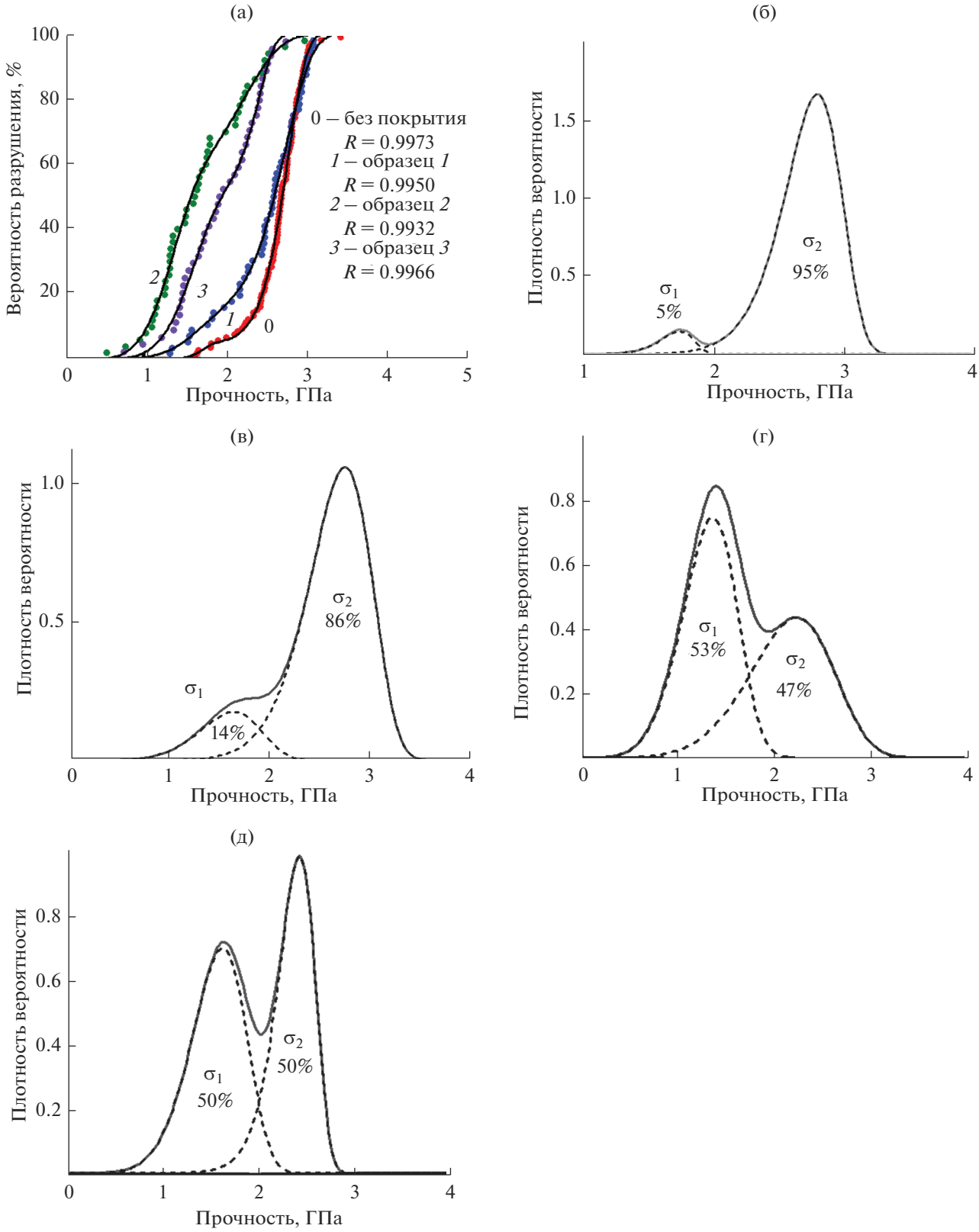

Рис. 3. Механические свойства SiC-волокон: а – вероятность разрушения SiC-волокон марки Tyranno SAK без покрытия и с покрытием, полученным в различных условиях; б – функция плотности вероятности для волокон без покрытия; в–д – функция плотности вероятности для образцов с покрытием: образец *1* (в), *2* (г), *3* (д).

Таблица 2. Характеристическая прочность и модуль Вейбулла функции бимодального распределения Вейбулла для волокон Tyranno SAK без и с YSZ-покрытием

Образец	σ_1, ГПа	σ_2, ГПа	m_1	m_2	f, %
Без покрытия	1.76 ± 0.05	2.826 ± 0.001	14 ± 6	13.5 ± 0.1	4.8 ± 0.4
1	1.71 ± 0.08	2.809 ± 0.007	6 ± 1	9.4 ± 0.3	14 ± 2
2	1.42 ± 0.04	2.31 ± 0.07	5.3 ± 0.3	6 ± 1	53 ± 7
3	1.68 ± 0.03	2.46 ± 0.01	6.2 ± 0.3	13 ± 1	50 ± 3

Примечание. Номера образцов соответствуют номерам эксперимента в табл. 1; σ_1 и σ_2 – характеристическая прочность, m_1 и m_2 – модуль Вейбулла, f – доля волокон с низкой прочностью в выборке.

дефектов в волокнах. При повышении температуры до 650°C изменения прочностных характеристик (предел прочности, модуль Вейбулла, доля высокопрочной части) становятся более очевидными (табл. 2, рис. 3а, 3г, 3д). При этом высокопрочная часть волокон имеет характеристическое значение на 13–17% ниже, чем у исходных волокон. Сравнение результатов оценки прочности на разрыв для волокон SiC после удаления аппрета и с YSZ-покрытием, полученным MOCVD-методом, показало, что осаждение при низкой температуре (600°C) позволяет практически полностью сохранить механические свойства волокон (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен MOCVD-метод получения тонких покрытий диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), на волокнах SiC Tyranno. Однородность покрытия была достигнута путем оптимизации параметров MOCVD, таких как температура осаждения, длительность и скорость потока газа. Исследования по оптимизации температуры показали, что равномерные, с хорошей адгезией покрытия YSZ могут быть получены при более низких температурах в течение короткого периода времени без ухудшения прочности на разрыв SiC-волокон.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ “мк” № 18-29-17013.

Авторы благодарят А.Т. Титова и А.А. Матвиенко за проведение СЭМ/ЭДС-анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *DiCarlo J.A., Yun H.M., Morscher G.N., Bhatt R.T.* SiC/SiC Composites for 1200°C and Above // Handbook of Ceramic Composites / Ed. Bansal N.P. Boston: Springer, 2005. P. 77–98. https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3_4
2. *Kohyama A., Singh M., Lin H.-T., Katoh Y.* Advanced SiC/SiC Ceramic Composites: Developments and Applications in Energy Systems. Westerville: The American Ceramic Society, 2002. 377 p. https://doi.org/10.1002/9781118406014
3. Ceramic Fibers and Coatings. Advanced Materials For the Twenty-First Century. *National Research Council.* Washington: Nat. Acad. Press, 1998. 95 p. https://doi.org/10.17226/6042
4. *Naslain R.R.* The Design of the Interfacial Zone in Ceramic Matrix Composites // Compos. Part A. 1998. V. 29A. P. 1145–1155. https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00128-0
5. *Kerans R.J., Hay R.S., Parthasarathy T.A., Cinibulk M.K.* Interface Design for Oxidation-Resistant Ceramic Composites // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 2599–2632. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00505.x
6. *Singh S., Singh V., Kumari S., Udayakumar A., Bhanu Prasad V.V.* A Comparative Study of Tensile Strength of C_f/SiC Composites Having Single Layer and Multilayer Interphases // Ceram. Int. 2015. V. 45. P. 21193–21199. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.099
7. *Utkin A.V., Matvienko A.A., Titov A.T., Baklanova N.I.* Multiple Zirconia Interphase for SiC/SiC_f Composites // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 205. P. 2724–2729. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.025
8. *Baklanova N.I., Matvienko A.A., Titov A.T.* The Effect of ZrO_2 Interphase on Interfacial Frictional Stresses in SiC/ZrO_2/SiC_f Composites // Compos. Interface. 2010. V. 17. P. 383–393. https://doi.org/10.1163/0922764410X495306
9. *Wang Y., Xu F., Gauvin R., Kong M., Khan M., Liu Z., Zeng Y.* Growth Modes for Monoclinic Yttria-Stabilized

Zirconia During the Martensitic Transformation // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. P. 4874–4883. https://doi.org/10.1111/jace.15004

10. *Prokip V., Lozanov V., Morozova N., Baklanova N.* The Zirconia-Based Interfacial Coatings on SiC Fibers Obtained by Different Chemical Methods // Mater. Today: Proc. 2019. V. 19. P. 1861–1864. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.028

11. *Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.* Получение тонких пленок 8% Y_2O_3–92% ZrO_2 (8YSZ) с применением золь–гель технологии // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. С. 878–886. https://doi.org/10.7868/S0044457X15070168

12. *Морозова Л.В., Калинина М.В., Ковалько Н.Ю., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А.* Получение нанокерамики на основе диоксида циркония с высокой степенью тетрагональности // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. С. 462–468.

13. *Гельфонд Н.В., Бобренок О.Ф., Предтеченский М.Р., Морозова Н.Б., Жерикова К.В., Игуменов И.К.* Осаждение из газовой фазы тонких пленок электролитов на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 6. С. 718–725.

14. *Прокип В.Э., Лозанов В.В., Банных Д.А., Бакланова Н.И.* Влияние термообработки на механическую прочность бескерновых карбидокремниевых волокон // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 3. С. 253–260. https://doi.org/10.31857/S0002337X2003015X

15. *Asadikiya M., Sabarou H., Chen M., Zhong Y.* Phase Diagram for a Nano-Yttria-Stabilized Zirconia System // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 17438–17445. https://doi.org/10.1039/C5RA24330K

16. *Ushakov S.V., Navrotsky A., Weber R.J.K., Neuefeind J.C.* Structure and Thermal Expansion of YSZ and $La_2Zr_2O_7$ above 1500°C from Neutron Diffraction on Levitated Samples // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. P. 3381–3388. https://doi.org/10.1111/jace.13767