

Особенности микроструктуры покрытия карбида кремния на вольфрамовой нити

Г. С. Олейник, П. М. Силенко, А. В. Котко, А. Н. Шлапак

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, e-mail: oleynik@ipms.kiev.ua

На примере исследования методами металлографии и электронной микроскопии модельных образцов в виде волокон композиционного состава (вольфрамовой проволоки с покрытием из карбида кремния кубической модификации) установлено, что микроструктура образцов SiC состоит из следующих прослоек: слоя, примыкающего к вольфрамовой проволоке, — это зона диффузии W в SiC, и последующих двух зон — прослойка осажденного SiC, состоящих из радиально расположенных удлинённых сдвойникованных зерен. Поверхность наружного слоя составлена сростками микрокристаллов SiC. С увеличением элементов микроструктуры покрытия прочность волокон уменьшается. Выявлено также, что в волокнах с пониженной прочностью имеет место укрупнение выделений состава W—Si—C в зоне диффузии W в SiC.

Ключевые слова: карбид кремния, покрытие, вольфрамовая нить, слой, микроструктура, зерна, кристаллы.

В настоящее время карбид кремния в виде монокристаллов анизометричной формы (усы, пластины), поликристаллических волокон, а также волокон композиционного состава (в виде покрытий на длинноразмерных подложках металлов и углерода различного структурного состояния) широко используется для армирования различных материалов (металлов, керамики, пластмассы). Для получения высокопрочных керамик композиционного состава чаще всего применяются такие волокна, полученные осаждением карбида кремния на графит, молибден, вольфрам [1].

Метод пароголового осаждения наиболее часто используется для получения компактных слоев, поскольку в этом случае такие слои могут быть получены практически на любом материале. Существует много разновидностей этого метода осаждения SiC в зависимости от использования исходных компонентов и развития процессов их взаимодействия или разложения. Например, в качестве исходных веществ применяются летучие соединения углерода и кремния и летучие кремнийорганические соединения. В качестве газа-носителя и восстановителя в первом случае применяется водород, во втором — либо чистый водород или в смеси с аргоном, азотом или метаном.

О механических свойствах волокон карбида кремния (как осадков на металлических проволоках) имеется много данных, однако они крайне неоднозначны, поскольку микроструктурные характеристики во всех случаях практически не изучены [1—3]. Наиболее детальное исследование методами рентгенографии структурного состояния волокон, характера его

изменения при постотжиге, фазообразования в системе W—SiC представлено в работе [3]. В этой же работе однозначно выявлена роль внутренних напряжений в осадках SiC на вольфрамовой проволоке, а также взаимодействия в поверхности сопряжения SiC—W на прочность волокон. После отжига волокон имеет место снижение величины внутренних напряжений, что и способствует их разупрочнению. Однако микроструктурные характеристики (параметры зеренной и субзеренной структуры), а также особенности свободной поверхности волокон не были изучены.

В данной работе представлены результаты микроструктурных исследований трех групп модельных образцов волокон SiC (W), полученных в двухкамерном реакторе в условиях разложения метилтрихлорсилана при $T = 1100$ °С. Волокна отличались величиной прочности при растяжении (таблица). Проведенные исследования были направлены на установление взаимосвязи характеристик структуры объема осадков SiC, микрорельефа их свободной поверхности, а также зоны поверхности сопряжения SiC—W и прочности волокон.

Исследования проведены методами металлографии (по естественным и травленным шлифам) и электронной микроскопии по репликам от травленных шлифов, естественных изломов и свободных поверхностей SiC в волокнах. Объектами исследования выбраны пучки волокон (содержащие до 30 единичных волокон), которые находились в монолитной матрице алюминия. Травление шлифов осуществляли электролитически в 20%-ном водном растворе едкого калия.

Рассмотрим выявленные особенности микроструктуры волокон в указанных трех различных областях, а также механизмы разрушения волокон при комнатной температуре в условиях действия ударной нагрузки.

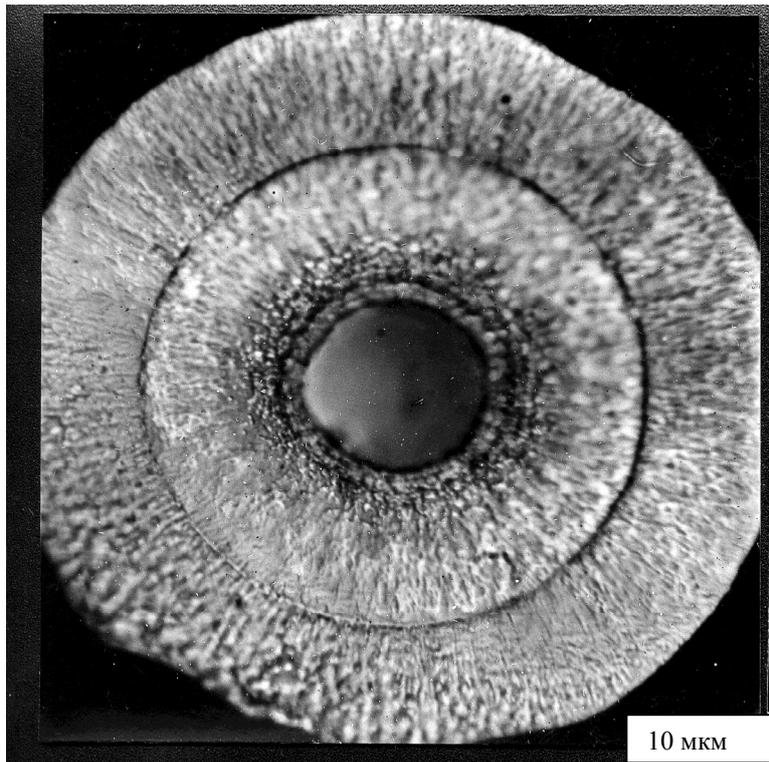
Микроструктура объема осадков SiC

Диаметр вольфрамовой нити в волокнах всех типов составлял 10 ± 2 мкм, толщина осадков SiC макрослоев не превышала 35—40 мкм. Рентгеновскими исследованиями установлено, что карбид кремния в волокнах представлен только кубической (3С) модификацией.

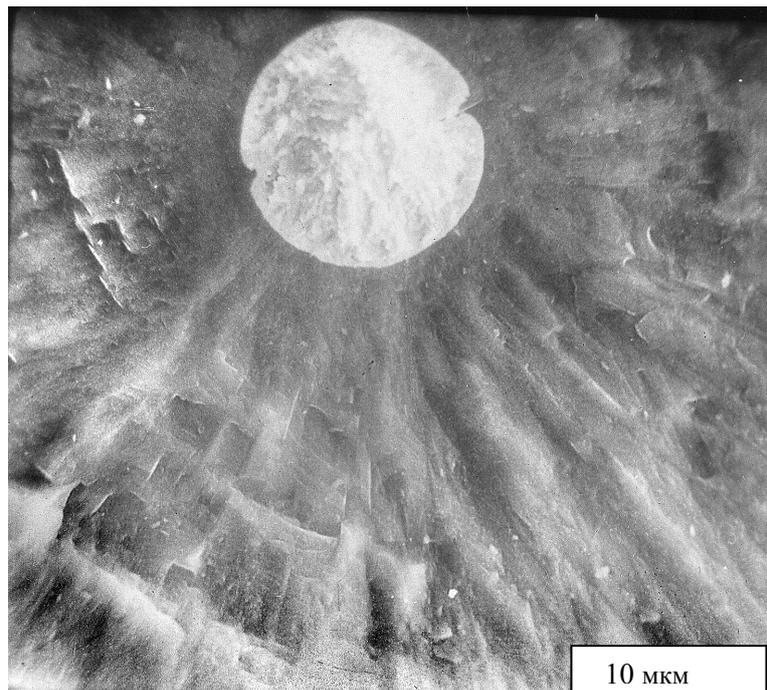
Как металлографическими, так и электронно-микроскопическими исследованиями микроструктур изломов волокон выявлено, что все волокна имеют отчетливо выраженное двухслойное макростроение, при глубоком травлении в слоях иногда наблюдается микрослойность. Для обоих слоев SiC в волокнах характерна радиальная направленность (текстура) удлиненных кристаллов (рис. 1). В кристаллах имеются множественные параллельные двойники как по их длине, так и по поперечному сечению (рис. 2). Приведенные на рисунке микроструктуры скола являются типичными для кристаллов 3С SiC, что ранее показано в работе [4]. Для волокон, отличающихся прочностью, выявлено также некоторое различие величин поперечных сечений удлиненных кристаллов и толщины двойниковых прослоек в этих сечениях (таблица).

Микроструктура поверхности осадков SiC в волокнах

Электронно-микроскопическими исследованиями реплик от поверхности установлено, что составляющими микрорельефа поверхности

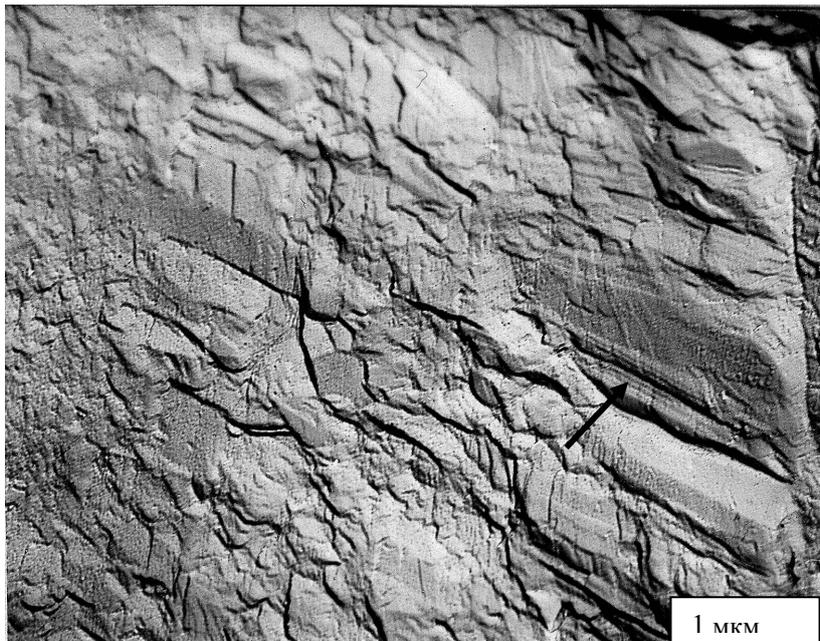


a

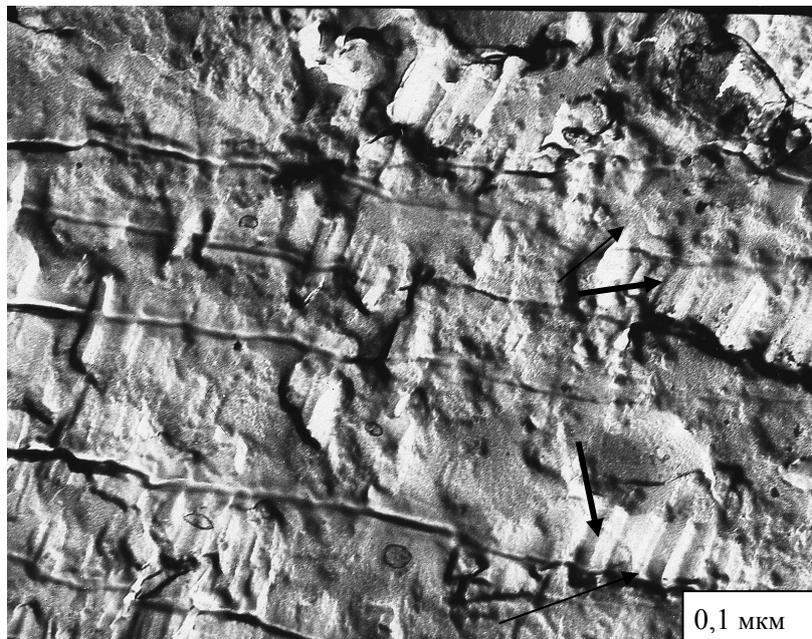


б

Рис. 1. Типичные микроструктуры единичного волокна W—SiC в поперечном сечении: *a* — обычный режим травления; *б* — микроструктура излома волокна.



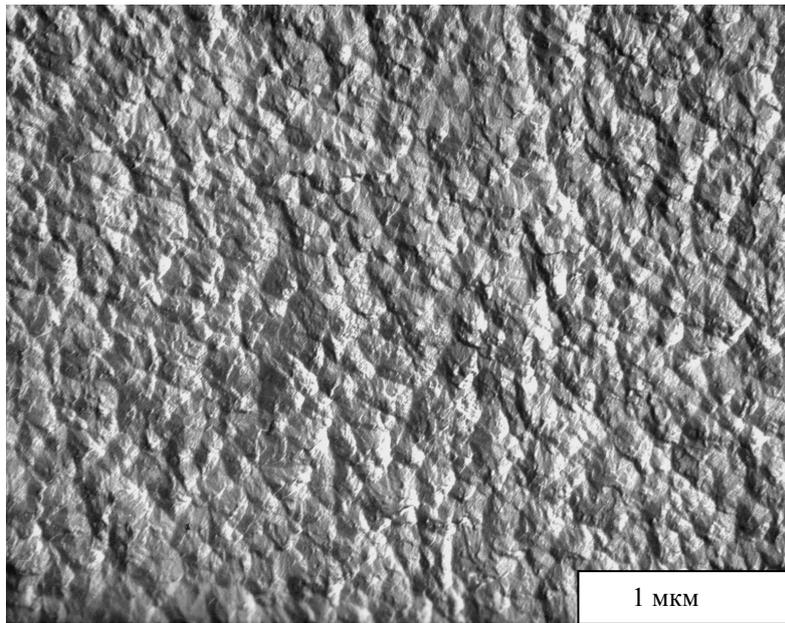
a



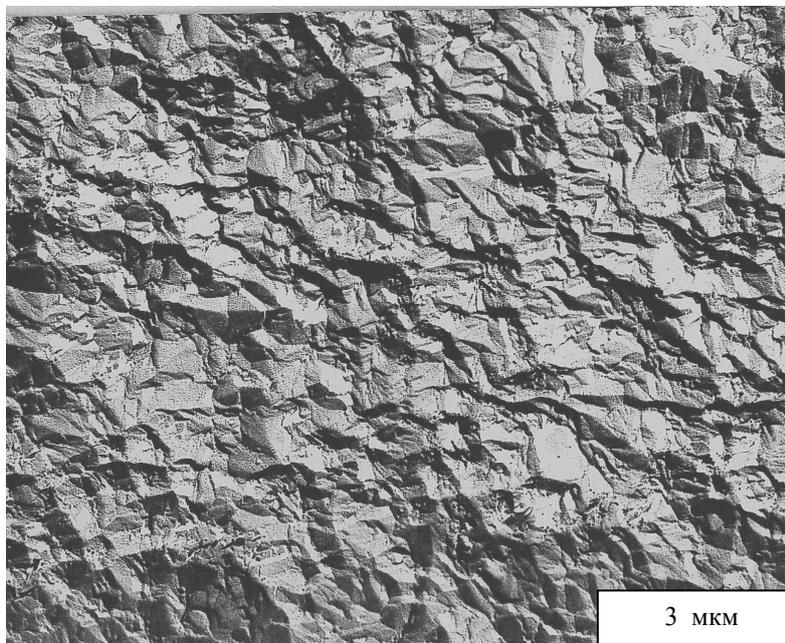
б

Рис. 2. Изображения фрагментов поверхности разрушения второго слоя покрытия SiC: стрелками отмечены двойники по длине кристаллов (*a*) и в поперечном сечении (*б*).

волокон являются элементы в форме многогранных пирамид с морфологически плоскими поверхностями огранки. Наиболее отчетливо такие поверхности видны у наименее прочных волокон (рис. 3). Сечения указанных элементов структуры поверхности отличаются для волокон различной прочности (таблица). Отметим, что величины сечений многогранников



a



б

Рис. 3. Изображения микрорельефа на свободной поверхности осадка SiC первого (*a*) и третьего (*б*) типов волокон.

определяли в результате анализа микроструктур микрорельефа методом случайных секущих.

Микроструктура волокна в области сопряжения вольфрам—слой SiC

Исследованные волокна отличаются особенностями микроструктуры в этой области. Для первого типа волокон электронно-микроскопическими исследованиями реплик от травленных шлифов выявлено

формирование прослойки толщиной до 5—7 мкм, состоящей из нанодисперсных (50—70 нм) зерен. Причем наблюдается также слоистость распределения таких зерен (рис. 4). Прослойка находится между поверхностью волокна вольфрама и областью первого слоя карбида кремния с радиальной направленностью кристаллов.

На электронных микрофрактограммах от волокон второго и третьего типов выделяется зона в области, примыкающей к вольфрамовой нити. Эта зона ограничена мелкозернистыми выделениями, распределение которых отчетливо повторяет морфологию поверхности нити W (рис. 5). Размеры выделений в этих зонах отличаются (таблица). Состав этих выделений нами не идентифицирован. Однако, основываясь на данных работы [3], можно предполагать, что эти выделения имеют элементный состав W—C—Si. Учитывая локализацию выделений, а именно их нахождение в слое карбида кремния, непосредственно примыкающем к вольфрамовой нити, можно полагать, что их формирование обусловлено распадом твердого раствора W в SiC.

Микроструктуры разрушения волокон

Для первого типа волокон характерно межзеренное разрушение в слое нанозеренного строения (рис. 4) и полностью внутризеренное разрушение сдвойникованных кристаллов в макрослоях с радиальным распределением зерен (рис. 2). Разрушение вольфрамовой нити происходит по границам зерен, как и в случае волокон второго типа (рис. 5, а). В волокнах третьего типа разрушение зерен SiC во втором слое проходит преимущественно по границам, а в объеме вольфрамовой нити по границе ее сопряжения с карбидом кремния формируются трещины. Наличие трещин в нити вольфрама и определяет тот факт, что ее разрушение проходит не по границам зерен, а по границам монолитных агрегатов (рис. 5, б).

Анализ данных, приведенных на рис. 1—5 и в таблице, позволяет выделить три основных фактора, влияющих на прочность волокон: а) шероховатость (масштаб и морфология элементов микрорельефа)

Характеристики микроструктуры и прочности при растяжении волокон SiC (W) различных типов

Тип волокон	Параметры зеренной структуры во втором слое осадков SiC		Размеры* элементов микрорельефа поверхности покрытия SiC, мкм	Размеры* выделений в области контакта W—SiC, мкм	σ , ГПа
	Поперечные сечения* удлиненных зерен, мкм	Толщина* двойников в поперечных сечениях зерен, мкм			
1	0,15—0,3	0,03—0,15	0,06—0,15	—	2,0
2	0,25—0,4	0,07—0,25	0,1—0,3	0,1—0,3	1,7
3	0,35—0,5	0,1—0,3	0,15—0,4	0,35—0,5	1,5

*Указан основной диапазон размеров.

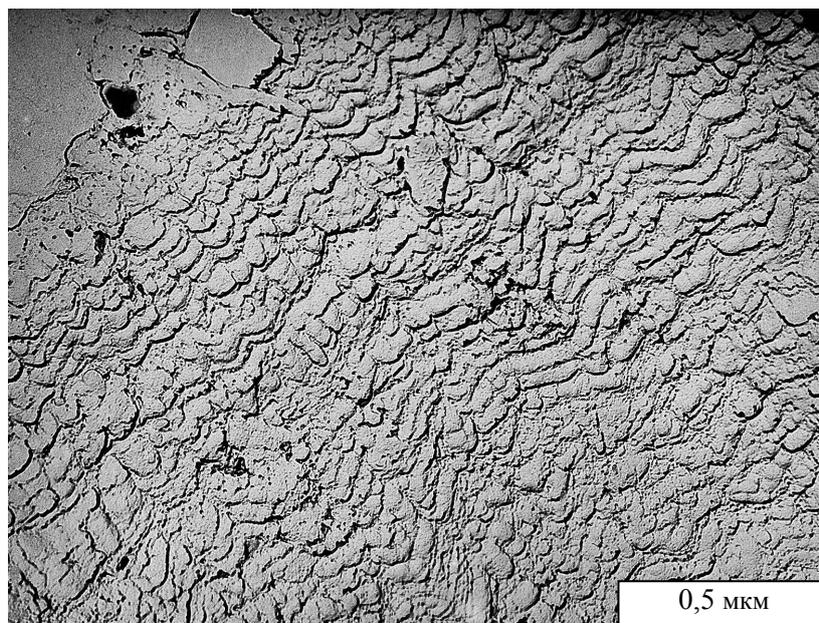


Рис. 4. Нанозеренная микроструктура подслоя первого макрослоя осадка SiC (первый тип волокна, изображение на реплике от травленного шлифа) на нити вольфрама.

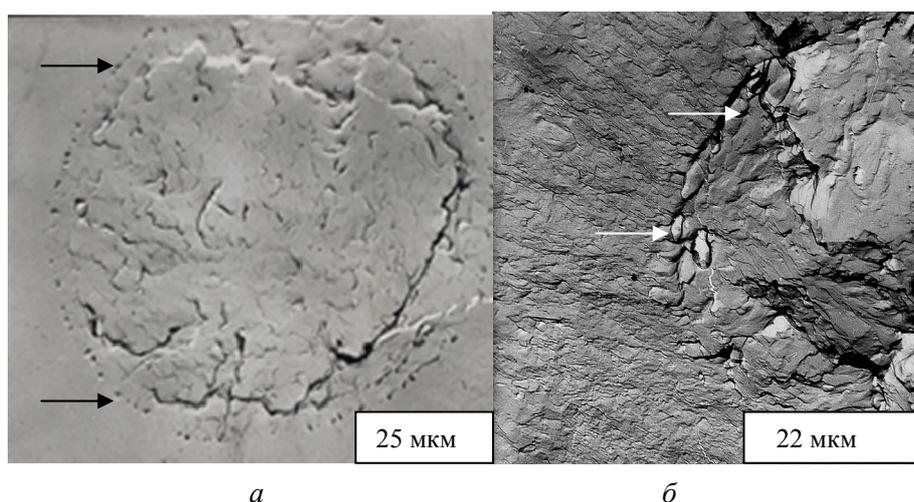


Рис. 5. Выделения (указаны стрелками) в зоне взаимодействия SiC—W второго (*а*) и третьего (*б*) типов волокон (изображение реплики от излома единичного волокна).

свободной поверхности осадка SiC на вольфрамовой подложке (волокне); б) размеры поперечных сечений сдвойникованных анизометричных зерен; в) взаимодействие в области сопряжения W—SiC с образованием мелкозернистых выделений. Данные таблицы свидетельствуют о том, что некоторое увеличение сечений зерен и размера элементов микрорельефа на свободной поверхности осадков SiC приводит к снижению прочности. Как видно на электронных микрофрактограммах (рис. 5), укрупнение выделений в зоне взаимодействия W—SiC способствует трещинообра-

зованию и обусловленному этим изменению характера разрушения нитей W, что также может приводить к разупрочнению.

Выводы

Впервые аттестовано структурное состояние покрытий SiC, полученного методом пиролитического осаждения на вольфрамовом волокне, и зоны поверхности сопряжения W—SiC.

Микроструктура покрытия имеет многоуровневый характер: покрытие состоит из двух макрослоев, составленных кристаллами удлиненной формы, которые в пределах каждого слоя формируют радиальную текстуру.

В кристаллах имеется высокая плотность микродвойников как по их длине, так и в поперечных сечениях.

Выявлены особенности микрорельефа поверхности осадков SiC: он формируется выходами растущих кристаллов SiC на свободную поверхность, где проходит осаждение SiC из реакционной газовой среды.

Впервые обнаружено, что взаимодействие в области сопряжения W—SiC сопровождается образованием мелкозернистых выделений. Это указывает на формирование твердого раствора W в SiC и его последующий распад.

1. *Ляхин А. В.* Процессы получения композиционных материалов и покрытий на основе карбида кремния химическим газофазным осаждением из метилсилана при относительно низких температурах и давлениях: Дис. ... канд. техн. наук. — М. : ГОУ ИПО Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет ОАО “Композит”, 2006. — 140 с.
2. *Перекатова Е. К.* Влияние изотермического отжига на структуру, фазовый состав и прочность волокон карбида кремния / [Е. К. Перекатова, В. К. Иванов, В. И. Шулепов и др.] // Физика и химия обработки материалов. — 1983. — № 2. — С. 126—131.
3. *Гриневич Г. П.* Рентгенографическое исследование волокон карбида кремния / [Г. П. Гриневич, Н. И. Захаренко, В. С. Копань, П. М. Силенко] // Порошковая металлургия. — 1990. — № 9. — С. 72—76.
4. *Пилянкевич А. Н.* Особенности разрушения сдвойникованных кристаллов карбида кремния кубической модификации / А. Н. Пилянкевич, Г. С. Олейник // Там же. — 1978. — № 6. — С. 93—98.

Особливості мікроструктури покриття карбиду кремнія на вольфрамовій нитці

Г. С. Олейник, П. М. Силенко, А. В. Котко, А. М. Шлапак

На прикладі вивчення методами металографії по травлених шліфах та електронної мікроскопії по вугільних репліках модельних зразків у вигляді волокон композиційного складу (вольфрамова проволочка з покриттям карбиду кремнію кубічної модифікації) встановлено, що мікроструктура зразків SiC містить наступні складові у вигляді шарів: шар, який прилягає до поверхні вольфрамової проволочки — це зона дифузії W в SiC, послідовні дві складові являють собою прошарки покриття SiC, котрі складаються з радіально розташованих подовжених здвійникованих зерен. Поверхня зовнішнього шару (мікрорельєф) складена зростками мікрокристалів SiC. Зі зростанням величини елементів мікроструктури покриття міцність на розтяг волокон зменшується.

Виявлено також, що в волокнах з пониженою міцністю проходить укрупнення утворень складу $W-Si-C$ в зоні дифузії W в SiC .

Ключові слова: карбід кремнію, покриття, вольфрамова нитка, шар, мікроструктура, зерна, кристали.

Features of the microstructure of the silicon carbide coating on a tungsten filament

G. S. Oleynik, P. M. Sylenko, A. V. Kotko, A. M. Shlapak

The study of metallography and electron microscopy of samples of composite fibers (tungsten wire with a coaxial silicon carbide coating) showed that the microstructure of the SiC samples contains the following components in the form of layers: the layer adjacent to the W-wire surface is the diffusion zone W in SiC, the following two components are the layers of the SiC coating, which consist of radially positioned elongated twinned grains. The surface of the outer layer (microrelief) is composed of the growth of SiC microcrystals. As the size of the elements of the microstructure of the coating increases, the tensile strength of the fibers decreases. It was also found that in fibers with reduced strength there was an enlargement of the formations of the composition of $W-Si-C$ in the diffusion zone $W-SiC$.

Keywords: silicon carbide, coating, tungsten wire, layer, microstructure, grains.