

УДК 677.523+666.9.017

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ БЕСКЕРНОВЫХ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ ВОЛОКОН

© 2020 г. В. Э. Прокип¹, *, В. В. Лозанов¹, Д. А. Банных¹, Н. И. Бакланова¹

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

*e-mail: prokipvlad@gmail.com

Поступила в редакцию 20.03.2019 г.

После доработки 12.08.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Определена механическая прочность на растяжение бескерновых карбидокремниевых волокон марок Nicalon CG и Tugapno SAK, прошедших многократную термическую обработку при температуре 900°C. Исследование зависимости прочностных характеристик волокон обеих марок от числа циклов термообработки показало, что статистическая прочность и модуль Вейбулла волокна Nicalon CG значительно уменьшаются по сравнению с параметрами волокна Tugapno SAK, что обусловлено ростом числа дефектов и их размеров на волокне Nicalon CG при увеличении количества циклов термообработки.

Ключевые слова: карбид кремния, волокно, прочность, термическая обработка, морфология

DOI: 10.31857/S0002337X2003015X

ВВЕДЕНИЕ

Перспективы развития авиационно-космической техники связаны с разработкой и модернизацией летательных аппаратов и двигательных установок. Разработанные на сегодняшний день металлические материалы и суперсплавы уже не способны удовлетворять высоким требованиям, предъявляемым к материалам, работающим в условиях знакопеременных механических нагрузок, окислительной среды и высоких температур. Керамические композиционные материалы, состоящие из керамической матрицы и керамических волокон, рассматриваются как реальная замена дорогим и тяжелым суперсплавам благодаря комплексу свойств, значительно превосходящих физико-механические показатели металлов и их сплавов [1, 2].

Важнейшим классом современных высокотемпературных композиционных материалов конструкционного назначения являются SiC/SiC_f-композиты (*f* – fiber), состоящие из карбидокремниевой матрицы и армирующих карбидокремниевых волокон [1–4]. Введение термостойких и прочных SiC-волокон позволяет SiC/SiC_f-композитам сохранять значительную долю несущей способности благодаря торможению и отклонению матричных микротрещин на границе волокно/матрица, что и обуславливает “псевдопластичный” характер разрушения композиционных материалов, в которых оба компонента хрупкие.

Неотъемлемым и ключевым компонентом керамического композита является межфазная граница, свойства которой регулируются путем нанесения многослойного наноразмерного покрытия на волокна. В процессе формирования и эксплуатации композита армирующие SiC-волокна подвергаются многократной процедуре термообработки, что может стать причиной изменения их прочностных характеристик. Так как волокна в композите выполняют армирующую (усиливающую) функцию, деградация их механических свойств может привести к падению прочности композита как целого [1, 4]. Большинство представленных на сегодняшний день марок армирующих волокон SiC характеризуется высокими механическими свойствами, однако сохранение уровня этих свойств при нанесении покрытий и многократной термообработке в значительной мере определяется составом и микроструктурой исходных волокон, а также условиями термообработки [5–8].

В качестве объекта исследования нами были использованы два типа карбидокремниевых волокон – Nicalon CG и Tugapno SAK, которые значительно отличаются составом и микроструктурой [1, 6, 9]. Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния термообработки, в том числе количества циклов термообработки, на механическую прочность на растяжение обоих типов волокон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе были использованы карбидокремниевые волокна двух марок: Nicalon CG (Nippon Carbon Co, Япония) и Tuganno SAK (Ube Industry, Япония). Согласно данным производителей, волокно Nicalon CG включает в себя нанокристаллиты β -SiC и пироуглерод размером 2–5 нм, связанные между собой аморфной фазой переменного состава $\text{SiC}_{1-x}\text{O}_{2x}$; механическая прочность на растяжение составляет 3.0 ГПа [10, 11]. Волокно марки Tuganno SAK имеет квазистехиометрический (β -SiC) состав с незначительным избытком углерода. В составе также присутствует алюминий (<2 мас. %). Механическая прочность составляет ~2.8 ГПа [10, 11]. Аппрет с поверхности волокон Tuganno SAK и Nicalon CG удаляли по методу, описанному в работе [12].

Термическую обработку обоих типов волокон проводили в вакууме при температуре 900°C (рекомендуемая температура эксплуатации волокна марки Nicalon CG), выдерживали при этой температуре 1 ч и затем охлаждали. Для каждого типа волокон такая процедура повторялась пять раз. После каждой термообработки проводили произвольный отбор волокон (100–150 филаментов) для исследования морфологии и механической прочности на растяжение. Таким образом, были получены по шесть выборок волокон марок Nicalon CG и Tuganno SAK, включая выборки исходных волокон.

Морфологию поверхности волокон исследовали с помощью сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) TM-1000 (Hitachi, Япония) и MIRA 3 LMU (TESCAN, Czech Republic). Измерение разрывной прочности исходных и n -кратно обработанных при 900°C волокон проводили при комнатной температуре на механическом испытательном комплексе Instron 5944 (США) с комбинированным программным обеспечением Bluehill 3 в соответствии со стандартом ASTM C1557-14. Погрешность измерения нагрузки составляла 0.5%. Перед испытанием диаметр каждого отдельного филамента измерялся на середине длины с помощью метода лазерной интерферометрии. Сравнение с данными, оцененными по СЭМ-снимкам, показало, что отклонение значений диаметра составило не более 2%. Зафиксированное в зажимах испытательной машины отдельное волокно подвергалось механической нагрузке на растяжение со скоростью 1 мм/мин. Испытуемая длина составила 10 мм. Массив экспериментальных значений разрывной прочности (не менее 100 значений для каждого типа образца) был обработан при помощи бимодального распределения Вейбулла с использованием программного обеспечения MathCad.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии исходного волокна Tuganno SAK после удаления аппрета. Из СЭМ-снимков видно, что на поверхности волокон отсутствуют какие-либо крупные дефекты (рис. 1а). Поверхность волокна крупнозернистая, размер кристаллитов составляет порядка 50 нм, причем они собраны в агрегаты размером 200–250 нм (рис. 1б). На отдельных филаментах можно заметить присутствие достаточно крупных дефектов, но это очень редкое явление (рис. 1в). СЭМ-снимки торцов волокон показали, что структура состоит из крупных кристаллитов размером 100–200 нм. На некоторых изломах обнаружены наноразмерные поры (рис. 1г).

Поверхность волокна марки Nicalon CG достаточно гладкая. Как ранее было установлено, шероховатость поверхности этого волокна составляет около 3 нм [12]. Однако на поверхности присутствует скопление неоднородностей (рис. 2а). Реже наблюдается присутствие достаточно крупных протяженных образований (рис. 2б). На рис. 2в представлен излом, инициированный поверхностным дефектом. Как было отмечено выше, исходные SiC-волокна, исследованные в настоящей работе, отличаются не только морфологией и составом, но и диаметром. Среднее значение диаметра волокна Nicalon CG составило 15 ± 2 мкм, а для Tuganno SAK – 7.4 ± 0.9 мкм.

Пятикратный прогрев при 900°C волокна марки Tuganno SAK не вызывает каких-либо заметных изменений морфологии поверхности за исключением редких гранулярных дефектов (рис. 3а). Поверхность излома также не отличается существенно от таковой для исходных волокон (рис. 3б). Это служит подтверждением высокой микроструктурной стабильности волокна марки Tuganno SAK. Наоборот, волокно марки Nicalon CG демонстрирует значительные изменения морфологии после 5-кратного прогрева (рис. 4). На поверхности многих волокон появляются многочисленные мелкозернистые образования размером несколько микрон (рис. 4а, 4б). Ранее было установлено, что эволюция морфологии поверхности волокна Nicalon CG в ходе нагрева является следствием глубоких изменений в составе и микроструктуре волокна, которые включают деструкцию метастабильной фазы Si–C–O и ее переход в β -SiC с образованием газообразных оксидов (SiO и CO) [5]. Данный процесс сопровождается ускоренным ростом SiC-кристаллитов и появлением пор (рис. 4в, 4г).

Присутствие концентраторов напряжений и остаточных напряжений, возникающих в процессе изготовления или функционирования волокна, определяет условия возникновения и распространения разрушающей трещины [13]. Разброс прочностных характеристик волокон является имманентно присущим свойством. Он связан с

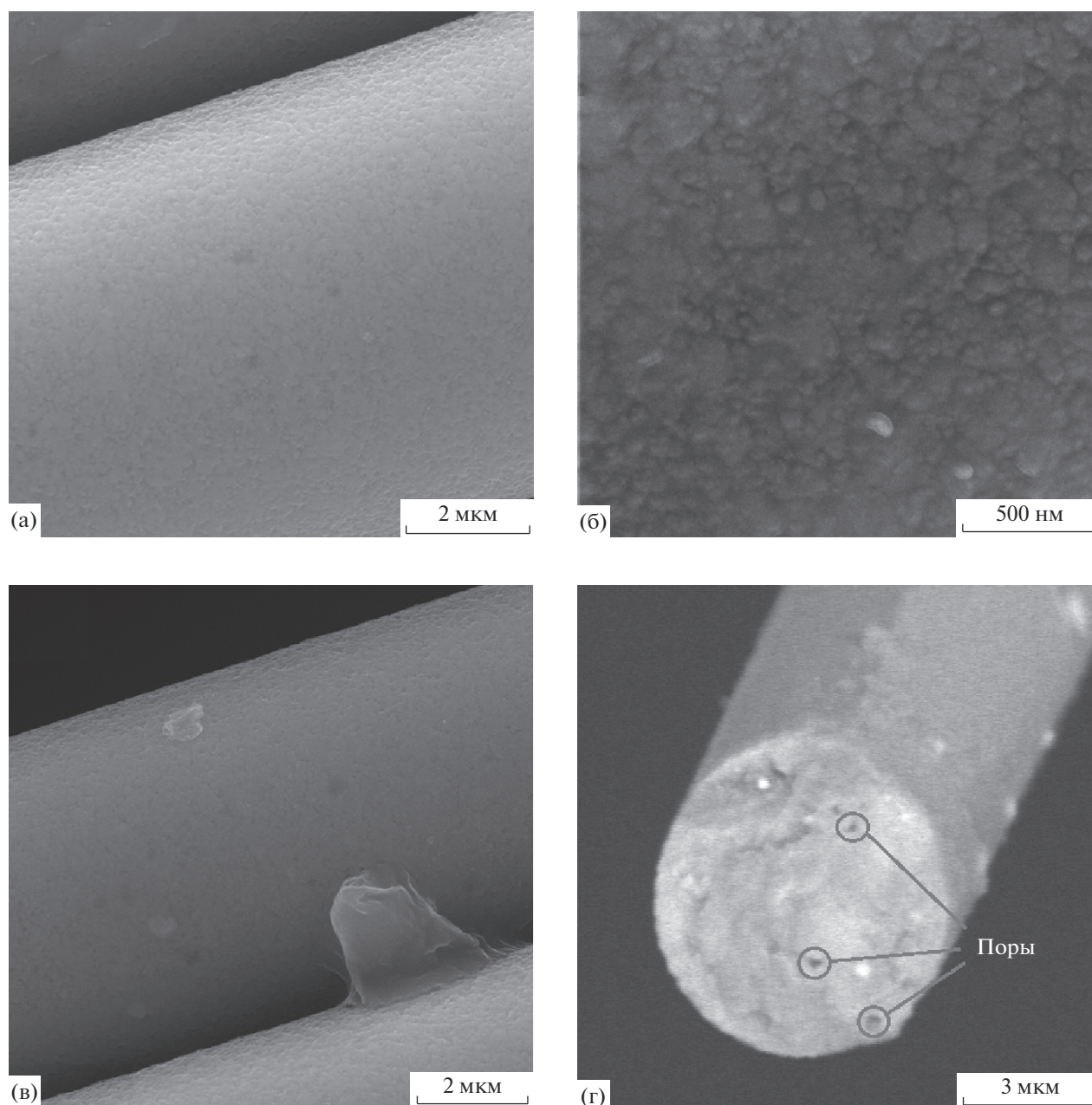


Рис. 1. Электронные микрофотографии волокна марки Turanno SAK: а – общий вид, б – морфология поверхности с типичными дефектами, в – редко встречающиеся дефекты, г – поверхность излома.

тем, что форма, размеры и распределение дефектов на поверхности и в объеме SiC-волокна подчиняются вероятностным бимодальным законам [14, 15]. Наибольшее распространение при описании прочности и надежности керамики получил критерий Вейбулла, который связывает вероятность разрушения материала со “слабым” звеном [15]. Результаты по определению прочности были обработаны с использованием бимодального распределения Вейбулла (уравнение (1)), которое предполагает наличие двух типов независимых

совокупностей дефектов, определяющих разрушение [15]:

$$P(x) = f(1 - \exp\left(-\left(\frac{x}{\sigma_1}\right)^{m_1}\right)) + (1 - f)(1 - \exp\left(-\left(\frac{x}{\sigma_2}\right)^{m_2}\right)). \quad (1)$$

Здесь P – вероятность разрушения; σ_1 и σ_2 – параметры масштаба (характеристическая прочность или напряжение, при котором 63.2% волокон бу-

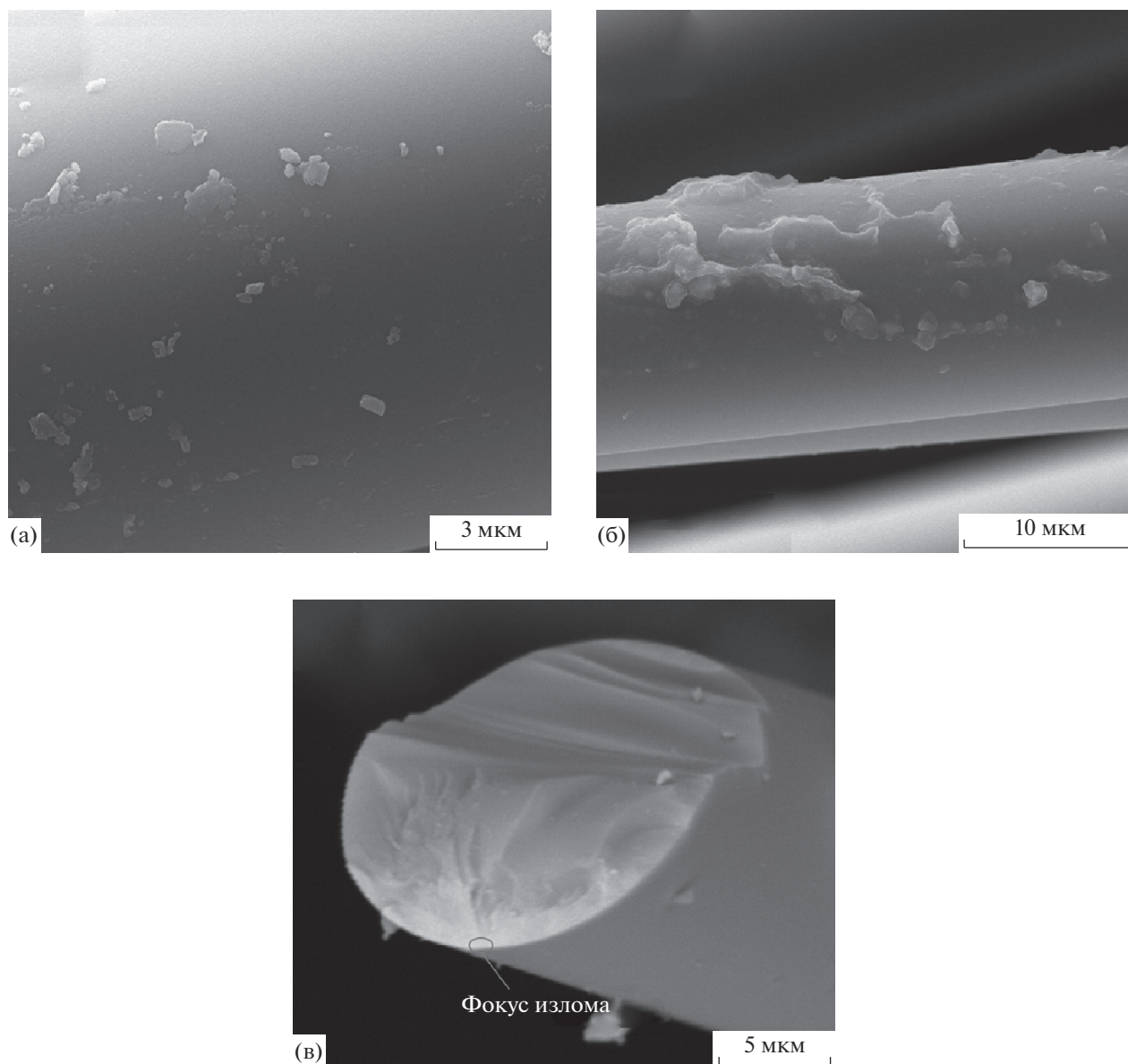


Рис. 2. Электронные микрофотографии волокна Nicalon CG: а – скопление неоднородностей, б – крупные неоднородности на поверхности, в – поверхность излома.

дуг разрушены); m_1 и m_2 – параметры формы (модули Вейбулла); f – доля волокон в выборке, содержащих совокупность дефектов только одного типа.

Данные по механической прочности обеих марок исходных волокон после снятия аппарата и многократной термообработки приведены в табл. 1. Согласно [11], группы дефектов можно условно разделить на “поверхностные”, имеющие размеры более 500 нм и соответствующие $\sigma < 2.5$ ГПа (низкопрочная часть выборки), и “внутренние” размером менее 500 нм, которым соответствуют $\sigma > 2.5$ ГПа (высокопрочная часть выборки). Наиболее часто встречающимися дефектами являются поры и крупные кристаллиты [11].

Следует отметить, что для исходных SiC-волокон доля низкопрочных волокон невелика и составляет 5% (6 филаментов, $\sigma_1 = 1.67$ ГПа) для волокна Nicalon CG и 5% (5 филаментов, $\sigma_1 = 1.76$ ГПа) для Tyranno SAK. Маленькая популяция (малое количество волокон) приводит к большой ошибке определения параметров распределения Вейбулла. Можно предположить, что увеличение размера выборки волокон в несколько раз приведет к увеличению точности определения параметров, в первую очередь для низкопрочных волокон [16].

Анализ табличных данных для волокна Tyranno SAK показывает, что первый прогрев волокон

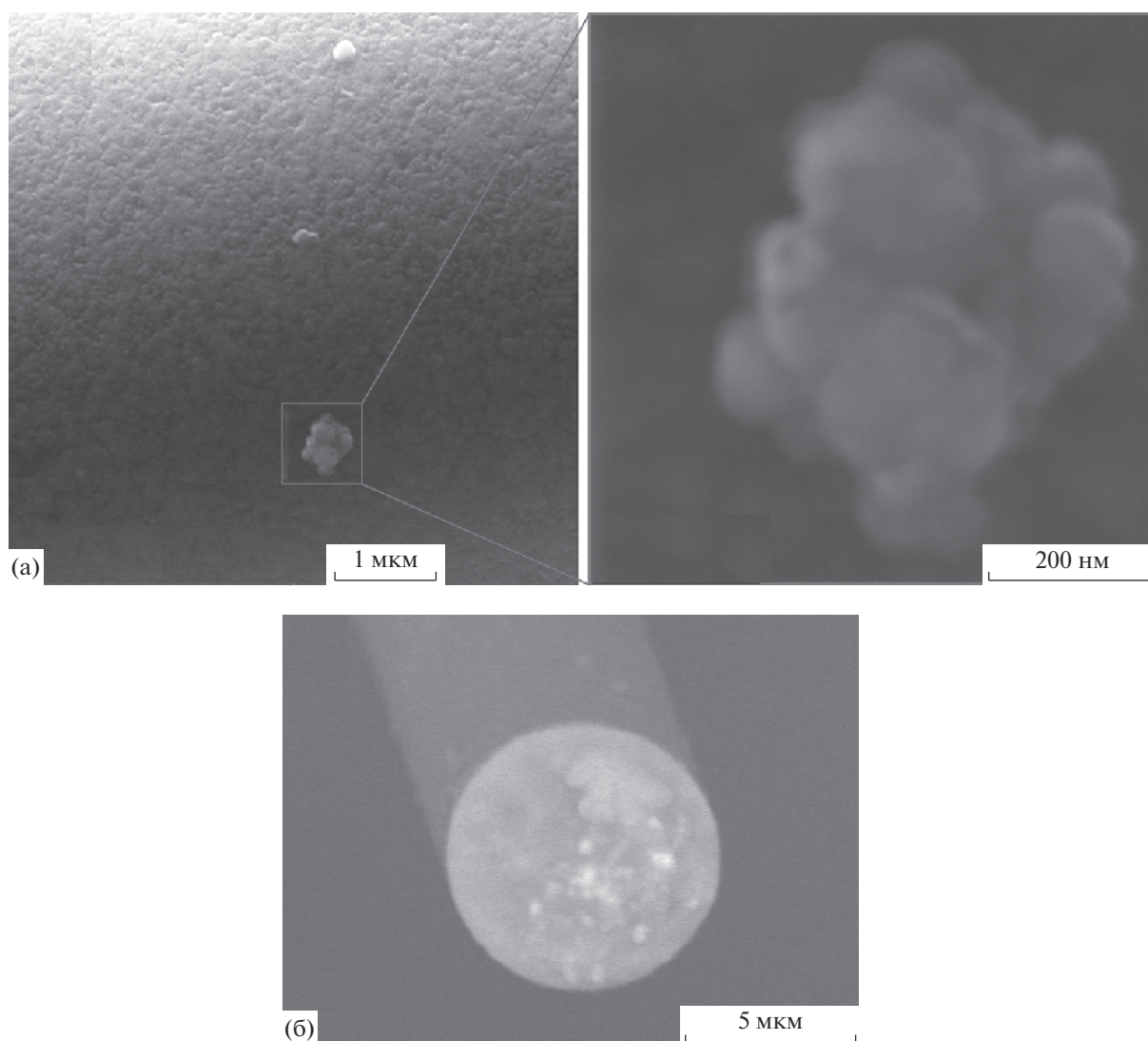


Рис. 3. Электронные микрофотографии волокна Tuganno SAK после 5-кратного прогрева при 900°C: а – мелкоразмерные неоднородности, б – поверхность излома.

при 900°C приводит к небольшому возрастанию прочности по сравнению со значениями, определенными для волокон после снятия аппрета для низкопрочной части выборки. Это можно объяснить уменьшением числа крупных поверхностных неоднородностей (рис. 1в), происхождение которых может быть связано с неполным удалением аппрета. Значение характеристической прочности для высокопрочной части волокон при этом увеличивается незначительно. Следует отметить, что характеристическая прочность как высокопрочной (σ_2), так и низкопрочной (σ_1) частей волокон не зависит от количества прогревов и составляет после пятикратного прогрева ~2.9 и 2.2 ГПа соответственно. Таким образом, волокно марки Tuganno SAK демонстрирует очень высокую термическую стабильность, в том числе в условиях многократного воздействия (рис. 5а). Из анализа

данных табл. 1 также следует, что начиная с первого прогрева наблюдается стабильное уменьшение модуля Вейбулла как для низкопрочной (m_1), так и для высокопрочной (m_2) популяции волокна Tuganno SAK, что свидетельствует о постепенном накоплении поверхностных и внутренних дефектов в волокнах с увеличением количества прогревов. При этом доля низкопрочных волокон возрастает с 5 до 18% уже после первого прогрева при 900°C, а затем плавно увеличивается до ~21% для 5-кратного прогрева.

Анализ данных для волокна Nicalon CG показывает, что первый прогрев волокон при 900°C также приводит к возрастанию прочности для низкопрочной части выборки. В то же время значение характеристической прочности для высокопрочной части волокон (σ_2) уменьшается на

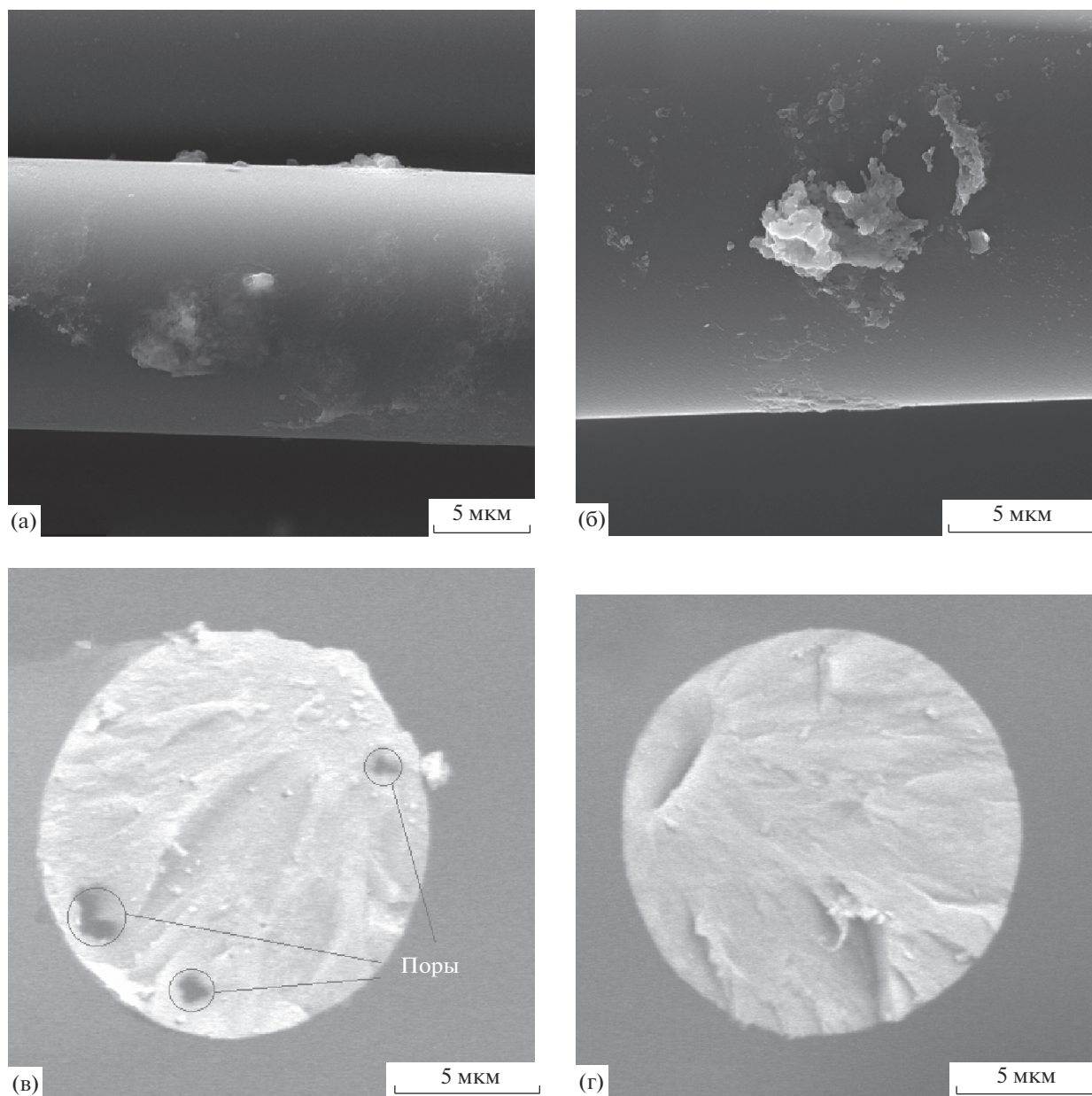


Рис. 4. Электронные микрофотографии волокна Nicalon CG после 5-кратного прогрева при 900°C: а, б – неоднородности на поверхности волокна; в, г – поверхности излома с крупными дефектами – концентраторами напряжений.

Таблица 1. Сравнение модулей Вейбулла (m_1 и m_2) и характеристической прочности (σ_1 и σ_2), а также доли низкопрочных волокон в выборке (f) для волокон Tugano SAK и Nicalon CG без и после n -кратного прогрева

n	m_1	σ_1 , ГПа	m_2	σ_2 , ГПа	f , %	$d_{ср}$, мкм	N , шт.
Tugano SAK							
0	14 ± 6	1.76 ± 0.05	13.5 ± 0.1	2.826 ± 0.001	4.8 ± 0.4	7.4 ± 0.9	104
1	11 ± 1	2.22 ± 0.02	21.1 ± 0.4	2.898 ± 0.002	18.2 ± 0.8	7.2 ± 0.9	108
2	9.6 ± 0.8	2.21 ± 0.02	18.1 ± 0.3	2.887 ± 0.002	18.4 ± 0.7	7.5 ± 0.9	118
5	5.1 ± 0.4	2.2 ± 0.1	15.2 ± 0.5	2.890 ± 0.005	21 ± 4	7.5 ± 0.9	101
Nicalon CG							
0	11 ± 3	1.67 ± 0.04	4.44 ± 0.06	3.350 ± 0.007	5.4 ± 0.6	16 ± 2	120
1	18 ± 2	2.52 ± 0.01	5.11 ± 0.07	3.250 ± 0.009	12 ± 1	15 ± 2	136
2	7.1 ± 0.9	1.95 ± 0.04	6.3 ± 0.1	3.104 ± 0.006	8 ± 1	15 ± 1	118
5	6.2 ± 0.3	2.32 ± 0.01	3.7 ± 0.2	2.7 ± 0.1	74 ± 8	15 ± 2	144

Примечание. N – объем выборки.

~4% после первого прогрева и продолжает стабильно уменьшаться на 0.10–0.15 ГПа после каждого последующего прогрева. После пяти прогревов значение σ_2 составляет 2.7 ГПа (доля волокон в выборке ~26%) против 3.35 ГПа у исходных (доля волокон в выборке ~95%). Значение σ_1 (низкопрочные волокна) сравнимо с таковым для Tuganno SAK, но доля низкопрочных волокон Nicalon CG в выборке составляет ~74%. Таким образом, волокно марки Nicalon в условиях многократного термического воздействия существенно деградирует (рис. 5б).

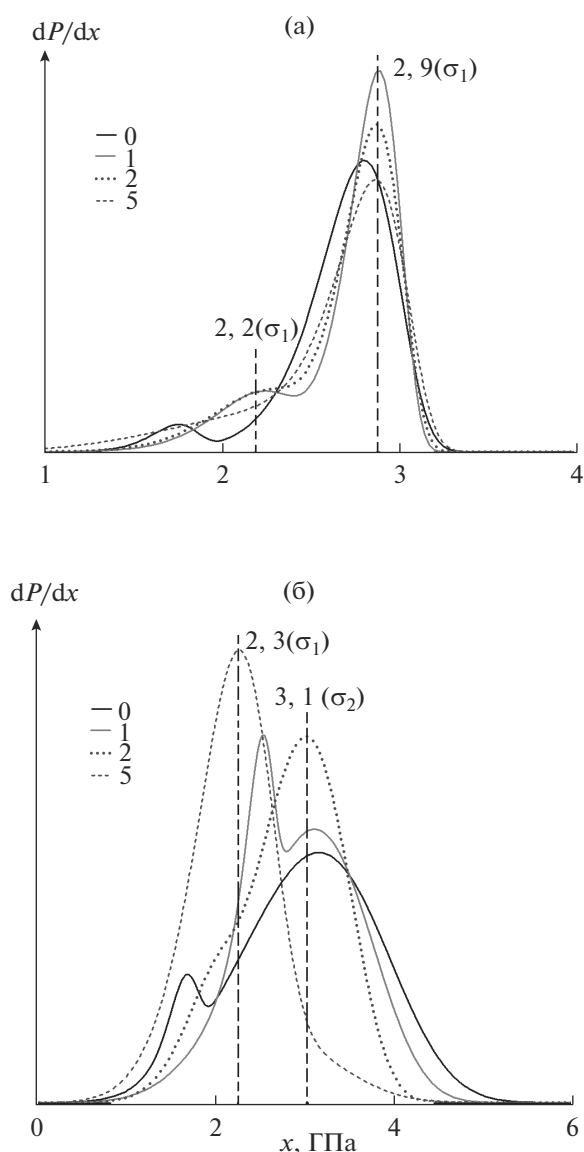


Рис. 5. Зависимости плотности вероятности разрушения от прочности для исходных SiC-волокон и прогретых 1, 2 и 5 раз: а – Tuganno SAK, б – Nicalon CG (пунктиром указаны средние величины характеристической прочности σ_1 и σ_2).

Необходимо отметить, что для SiC-волокон марки Nicalon CG наблюдается более широкое (в 3–4 раза) распределение по прочности высокопрочной части волокон, чем для марки Tuganno SAK (табл. 1). На наш взгляд, это может быть связано с большим разбросом дефектов волокна Nicalon CG по размерам и типам. При этом распределение низкопрочной части волокон Tuganno SAK и Nicalon CG отличается незначительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что исходные SiC-волокна марки Nicalon CG, имеющие однородную аморфную структуру, демонстрируют статистическую прочность на ~16% больше, чем крупнокристаллические SiC-волокна марки Tuganno SAK. Многократная термообработка при 900°C волокна Nicalon CG сопровождается эволюцией микроструктуры и образованием крупных дефектов, существенно снижающих его прочностные характеристики. Ввиду более совершенной структуры волокон Tuganno SAK процессы деградации происходят намного медленнее, при этом статистическая прочность практически остается на прежнем уровне.

После пятикратного прогрева основная доля волокон для марки Nicalon CG становится низкопрочной (~74%) ввиду образования крупных дефектов в структуре. Напротив, доля низкопрочных волокон для Tuganno SAK после пятикратного прогрева составляет только ~21%.

Эти результаты свидетельствуют о том, что SiC-волокна марки Tuganno SAK проявляют большую устойчивость и, соответственно, будут обеспечивать большую надежность изделия в условиях многократного термического воздействия, чем волокна марки Nicalon CG. Это особенно важно для разработки SiC/SiC_f-композитов, армированных подобными волокнами, и прогнозирования работоспособности композиционного материала в процессе эксплуатации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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>
2. Мэттьюс Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера. 2004. 408 с.
3. Hopkins G.R. SiC Matrix/SiC Fiber Composite: a High-Heat Flux, Low Activation, Structural Material // J. Nucl. Mater. 1986. V. 141. P. 148–151. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(86\)80025-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(86)80025-3)

4. *Evans A.G., Marshall D.B.* Mechanical Behavior of Ceramic Matrix Composites // *Fiber Reinforced Ceramic Composites* / Ed. Mazdiyani K.S. San Diego: General Atomics, 1990. P. 1–39.
5. *Simon G., Bunsell A.R.* Creep Behavior and Structural Characterization at High Temperatures of Nicalon SiC Fibers // *J. Mater. Sci.* 1984. V. 19. P. 3658–3670. <https://doi.org/10.1007/BF02396938>
6. *Schreck Ph., Vix-Guterl C., Ehrburger P., Lahaye J.* Reactivity and Molecular Structure of Silicon Carbide Fibers Derived from Polycarbosilanes // *J. Mater. Sci.* 1992. V. 27. P. 4243–4246. <https://doi.org/10.1007/BF01105134>
7. *Luthra K.L.* Thermochemical Analysis of the Stability of Continuous “SiC” Fibers // *J. Am. Ceram. Soc.* 1986. V. 69. P. 231–233. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07344.x>
8. *Bender B.A., Wallace J.S., Schrodt D.J.* Effect of Thermochemical Treatments on the Strength and Microstructure of SiC Fibres // *J. Mater. Sci.* 1991. V. 26. P. 970–976. <https://doi.org/10.1007/BF00576774>
9. *Flores O., Bordia R., Nestler D., Krenkel W., Motz G.* Ceramic Fibers Based on SiC and SiCN Systems: Current Research, Development, and Commercial Status // *Adv. Eng. Mater.* 2014. V. 16. № 6. P. 1–16. <https://doi.org/10.1002/adem.201400069>
10. *Advanced SiC/SiC Ceramic Composites: Developments and Applications in Energy Systems* / Eds Koyama A. et al. Westerville: The American Ceramic Society, 2002. 377 p. <https://doi.org/10.1002/9781118406014>
11. *Ishikawa T., Oda H.* Heat-Resistant Inorganic Fibers / *Advances in High Temperature Ceramic Matrix Composites and Materials for Sustainable Development*. Westerville: The American Ceramic Society, 2017. P. 7–18. <https://doi.org/10.1002/9781119407270.ch2>
12. *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. №8–9. P. 2724–2729. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.025>
13. *Цирилин А.М.* Непрерывные неорганические волокна для композиционных материалов. М.: Металлургия, 1992. 237 с.
14. *Lissart N., Lamon J.* Statistical Analysis of Failure of SiC Fibers in the Presence of Bimodal Flaw Populations // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32. P. 6107–6117. <https://doi.org/10.1023/A:1018600119250>
15. *Nyahumwa C.* Multiple Defect Distributions on Weibull Statistical Analysis of Fatigue Life of Cast Aluminium Alloys // *AJST.* 2010. V. 6. № 2. P. 43–54. <https://doi.org/10.4314/ajst.v6i2.55174>
16. *Thomason J.L.* On the Application of Weibull Analysis to Experimentally Determined Single Fibre Strength Distribution // *Comp. Sci. Technol.* 2013. V. 77. P. 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.01.009>