

УДК 677.523: 677.017.42+677.019.35

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО ВОЛОКНА

© 2024 г. Д. В. Валяев<sup>1,2</sup>, М. А. Голосов<sup>1</sup>, В. В. Лозанов<sup>1,2</sup>, \*, Н. И. Бакланова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,  
Россия, 630090 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 1

\*e-mail: lozanov.25@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 19.04.2024 г.

Принята к публикации 19.04.2024 г.

Исследовано влияние термообработки в окислительной среде и в вакууме на свойства карбидокремниевое волокна отечественного производства. Исходные и прогретые в вакууме и на воздухе волокна были исследованы комплексом физико-химических методов, включая сканирующую электронную микроскопию, КР- и ИК-спектроскопию, рентгенофазовый анализ. Изучена кинетика окисления волокна на воздухе в интервале 900–1000 °С. Энергия активации реакции окисления составила  $72.0 \pm 7.8$  кДж/моль. Определены прочность на растяжение исходных и прошедших термообработку в разных средах волокон. Установлено, что термообработка в вакууме и окислительной среде приводит к существенной деградации свойств волокна.

**Ключевые слова:** карбид кремния, волокно, окисление, прочность

**DOI:** 10.31857/S0002337X24050034, **EDN:** MXDSRN

### ВВЕДЕНИЕ

Керамические композиционные материалы, армированные карбидокремниевыми волокнами, в частности, SiC/SiC-композиции, обладают высокой окислительной и термической стойкостью, благодаря чему могут использоваться в окислительной среде при высоких температурах. Они находят применение в авиакосмической промышленности, ядерной энергетике и других областях и признаны одними из наиболее перспективных материалов для высокотемпературных приложений [1–3].

Композиционный материал, армированный волокнами, может проявлять повышенную по сравнению с монокристаллической керамикой трещиностойкость и псевдопластичный характер разрушения за счет отклонения матричных трещин на границе матрица/волокно и вытягивания волокон [2]. Карбидокремниевые волокна влияют не только

на механические свойства композиционных материалов, но и на их жаростойкость и жаропрочность. Известно, что окисление и воздействие высоких температур приводят к ухудшению прочностных свойств SiC-волокон, что в конечном счете может негативно отразиться на свойствах композита как целого [2,4–7]. Деградация прочности волокон сильно зависит от их состава и микроструктуры, которые в свою очередь напрямую зависят от технологических параметров производства волокон. Именно поэтому важно исследовать влияние высоких температур и окислительной среды на разные марки SiC-волокон, полученных различными производителями [2].

Существует множество работ, посвященных исследованию окисления и деградации прочности зарубежных SiC-волокон, таких как Nicalon (Nippon Carbon, Япония), Tyranno (Ube Industries, Япония), KD

(National University of Defense Technology, Китай) и другие [7–12]. Было показано, что воздействие высоких температур может приводить к изменению микроструктуры волокон, включая их окисление, рост зерен SiC и частиц свободного углерода, разложение аморфной  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ -фазы, входящей в состав волокна [2,6]. Эти и другие факторы в совокупности приводят к уменьшению прочности волокна.

Данная работа направлена на исследование влияния температурного воздействия и окислительной среды на свойства карбидокремниевых волокон отечественного производства (АО “Композит”). Для выполнения этой цели, во-первых, была получена зависимость прочности волокна от времени выдержки при температуре 1000 °C на воздухе и в вакууме; во-вторых, были рассчитаны кинетические параметры окисления волокна в интервале 900–1000 °C. Исходные волокна и волокна, подвергшиеся воздействию температуры и окислительной среды, были охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были использованы карбидокремниевые волокна производства АО “Композит”. Волокна получены путем пиролиза кремнийорганического полимера. Количество филаментов в пучке – 450 шт. Перед исследованием кинетики окисления, с SiC-волокон предварительно удаляли ап-прет выдерживанием их в  $\text{CCl}_4$  в течение суток с последующей сушкой на воздухе. Далее волокна нарезали на отрезки по 10 см, укладывали в кварцевую лодочку и помещали в кварцевый трубчатый реактор. Прогрев волокон со скоростью 600 °C/ч до 1000 °C осуществляли при непрерывном вакуумировании (~1.6 Торр) в течение 2–28 ч. После каждого прогрева в вакууме измеряли диаметр элементарных волокон и их прочность на растяжение. Окисление карбидокремниевых волокон проводилась на воздухе при 900, 950 и 1000 °C в течение 2 ч и от 4 до 28 ч с интервалом в 4 ч. Волокна помещали в предварительно нагретый до необходимой температуры реактор. После каждого про-

грева на воздухе измеряли изменение массы образца для дальнейшего расчета кинетических параметров окисления. Скорость нагрева составляла 600 °C/ч.

Кинетические параметры окисления были рассчитаны по двум моделям: Zhu et al. [8] и Deal & Grove [13], разработанным для цилиндрических SiC-волокон и плоских образцов кремния соответственно.

Модель Zhu et al. [8] представлена следующим уравнением:

$$2F\left(2 - \frac{x}{R}\right)x + E\left[(2R - x)x + 2(R - x)^2 \ln\left(1 - \frac{x}{R}\right)\right] + 4x = Gt. \quad (1)$$

Здесь  $x$  – толщина оксидного слоя,  $t$  – время;  $E, F, G$  – параметры, постоянные при данной температуре. Параметры  $E, F$  и  $G$  определяются следующим образом:  $E = \frac{k}{D}$ , где  $k$  – константа скорости реакции;  $D$  – коэффициент диффузии кислорода через оксидный слой;  $F = \frac{k}{h}$ , где  $h$  – коэффициент газопереноса;  $G = \frac{4kC}{N}$ , где  $C$  – равновесная концентрация кислорода,  $N$  – количество молекул кислорода, необходимое для формирования единицы объема слоя оксида ( $1/\text{см}^3$ ).

Модель Deal & Grove [13] представлена следующим уравнением:

$$x^2 + Ax = B(t + \tau). \quad (2)$$

Здесь  $B$  – параболическая константа скорости,  $\frac{B}{A}$  – линейная константа скорости,  $\tau = \frac{x_0^2 + A \times x_0}{B}$  – сдвиг по времени, учитывающий начальную толщину оксидного слоя  $x_0$ .

При большом времени окисления  $t \gg \frac{A^2}{4B}$  и  $t \gg \tau$  формула (2) сводится к параболическому виду [13]:

$$x^2 = Bt. \quad (3)$$

В обеих моделях в качестве экспериментальных данных выступает толщина оксидного слоя, которая может быть оценена посредством измерения изменения массы волокна в процессе окисления и последующего пересчета в толщину оксидного слоя по формуле [5]

$$x = \frac{\Delta m \times \frac{M_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}}}{\Delta M \times S}. \quad (4)$$

Здесь  $\Delta m$  – изменение массы образца,  $M_{\text{SiO}_2}$  – молярная масса  $\text{SiO}_2$ ,  $\Delta M$  – изменение молярной массы при образовании одного моля  $\text{SiO}_2$ ,  $S$  – площадь поверхности волокна,  $\rho_{\text{SiO}_2}$  – плотность  $\text{SiO}_2$ . Важно отметить, что величина  $\Delta M$  напрямую зависит от стехиометрии реакции, другими словами – от состава волокна.

Пренебрегая окислением концов волокна, данную формулу можно переписать в следующем виде:

$$x \approx \frac{\Delta m}{m} \times \frac{M_{\text{SiO}_2}}{\Delta M} \times \frac{\rho_{\text{SiC}}}{\rho_{\text{SiO}_2}} \times \frac{R}{2}. \quad (5)$$

Здесь  $m$  – изначальная масса волокна,  $\rho_{\text{SiC}}$  – плотность волокна,  $R$  – радиус волокна. Такое приближение оправдано тем, что боковая поверхность волокна на несколько порядков превышает площадь торцов волокна [8]. Кинетические параметры окисления рассчитывались исходя из изменения массы волокна при нагреве на воздухе при 900, 950 и 1000 °С.

Диаметр волокон измеряли методом лазерной интерферометрии на длине волны излучения 640 нм (ГОСТ 32666–2 014). Прочность на растяжение определяли на испытательной машине Instron 5944 (США) в соответствии с ГОСТ Р 57603–2 017. Вклеенное в рамку волокно фиксировалось в зажимах испытательной машины и подвергалось растяжению. Испытуемая длина волокна – 10 мм, скорость растяжения – 1 мм/мин. Экспериментальные данные по прочности элементарных волокон были статистически обработаны бимодальным распределением Вейбулла.

Морфология исходных и окисленных волокон была исследована с использованием

сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA3 (Tescan, Чехия). Спектры комбинационного рассеяния (КР) были записаны с использованием спектрометра, совмещенного с оптическим микроскопом LabRam HR Evolution (Horiba Scientific, Япония). Длина волны лазерного возбуждения – 633 нм. ИК-спектры волокон, растертых в порошок и смешанных с KBr, снимали на спектрометре Tensor II (Bruker, США). Дифрактограммы измельченных в агатовой ступке волокон были записаны на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, США) с характеристическим излучением  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda_1=1.54056 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2=1.54439 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta = 15^\circ - 110^\circ$ . Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда проводился с использованием программного обеспечения Topas 4.2 и кристаллографических файлов из базы данных ICSD (2006 г.) для  $\alpha$ -кварца (#73071),  $\beta$ -SiC (#28389), графита (#66465).

Элементный микроанализ волокон проводили на сканирующем электронном микроскопе SU8220 (Hitachi Ltd., Япония), оснащенном энергодисперсионными (ЭДС) детекторами QUAD и Quantax 60 (Bruker, USA) при ускоряющем напряжении 6 кВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) было измерено соотношение элементов в исходных карбидокремниевых волокнах в двух различных конфигурациях: точечное измерение для одиночных SiC-волокон (6 измерений) и измерение с области из нескольких волокон (3 измерения). Среднее значение состава SiC-волокон по всем измерениям при 6 кВ составило  $\text{Si}_{0.365}\text{C}_{0.509}\text{O}_{0.126}$ . Принимая во внимание более высокое значение содержания кислорода, чем заявленное производителем, для дальнейших расчетов был использован средний состав, полученный методом ЛРСА. На рис. 1 представлены сводные литературные данные элементных составов (ат. %) наиболее известных марок карбидокремниевых волокон [14, 15]. Видно, что состав волокна производства АО “Композит” наиболее близок к составам волокон мар-

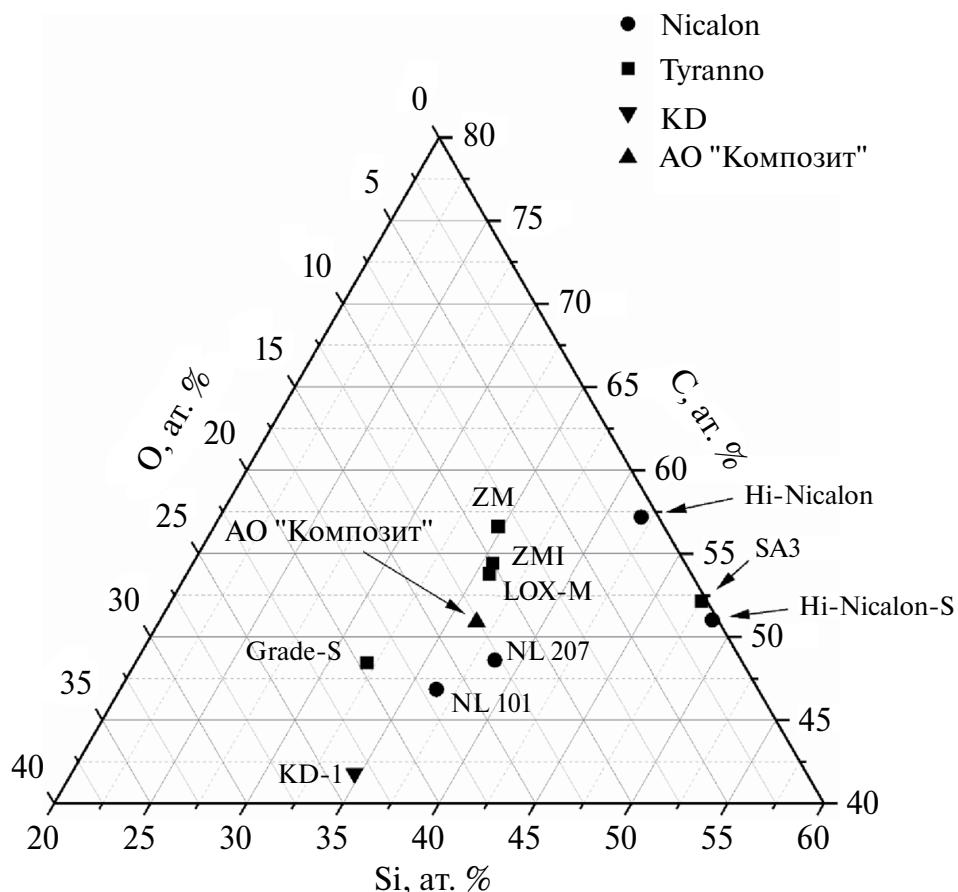


Рис. 1. Диаграмма Si–C–O атомного состава карбидокремниевых волокон [14, 15].

ки Tyranno Lox-M (Ube Industries, Япония) и Nicalon NL207 (Nippon Carbon, Япония).

По данным РФА (рис. 2а), в составе исходного волокна присутствует фаза  $\beta$ -SiC. Дополнительно на дифрактограмме наблюдается узкий рефлекс при  $2\theta \sim 26.7^\circ$ , который можно отнести к примесной фазе  $\text{SiO}_2$  (агат), появившейся в образце после измельчения волокна в агатовой ступке. Определенный по формуле Шеррера размер кристаллитов  $\beta$ -SiC составил  $\sim 2.80$  нм. В КР-спектре (рис. 2б) исходных волокон наблюдаются пики  $D$ ,  $G$  и  $2D$  ( $1323$ ,  $1600$  и  $2623$   $\text{см}^{-1}$  соответственно), относящиеся к углеродной фазе, а также пик  $861$   $\text{см}^{-1}$ , относящийся к SiC-фазе [16–18]. В ИК-спектре исходного волокна наблюдается несколько полос, среди прочих относящихся к деформационным и валентным колебаниям связей Si–O и Si–O–Si (рис. 2в), что подтверждает наличие кислорода в составе исходного волокна. В спектре также присутствуют полосы, относящиеся

к валентным и деформационным колебаниям C–H-связей [19–22]. Их присутствие может быть связано, например, с остатками кремнийорганического прекурсора.

На рис. 3а представлен СЭМ-снимок исходных карбидокремниевых волокон. Видно, что поверхность волокон гладкая, крупные дефекты редки. Диаметры исходных волокон, взятых из разных катушек, в двух выборках по 121 и 124 штуки элементарных волокон составили  $12.6 \pm 0.4$  мкм и  $13.5 \pm 0.5$  мкм соответственно. Различие может быть связано с некоторой нестабильностью экспериментальных параметров получения волокон. Таким образом, по фазовому и элементному составу, по морфологическим особенностям поверхности, а также диаметру карбидокремниевое волокно, разработанное отечественными производителями, наиболее близко стоит к волокнам первого поколения зарубежных производителей (рис. 1).

Для определения влияния времени термообработки на свойства карбидокремниевых волокон были найдены значения прочности волокон в зависимости от времени воздействия. Для изучения поведения волокон в ходе термообработки была выбрана температура 1000°C как максимальная температура эксплуатации SiC-волокон первого поколения, рекомендованная зарубежными производителями. По данным РФА, кроме фазы  $\beta$ -SiC, ранее обнаруженной в составе исходного волокна, после прогрева волокна при 1000°C в вакууме в течение 28 ч никаких новых кристаллических фаз не наблюдается (рис. 2а). Размер кристаллитов  $\beta$ -SiC составил 2.77 нм. В ИК-спектре прогретого волокна наблюдается исчезновение полос, относящихся к колебаниям C–H-связей, однако полосы, относящиеся к колебаниям Si–O–Si-связей, сохраняются (рис. 2в). На рис. 3б представлен СЭМ-снимок прогретого в вакууме волокна. После прогрева на поверхности волокна наблюдаются новообразования в виде крупных зерен, появление которых, возможно, связано с частичным окислением поверхности волокна из-за недостаточно высокого вакуума.

Одним из наиболее чувствительных к воздействию температуры свойств карбидокремниевых волокон является их прочность на растяжение [12]. В настоящей работе были получены экспериментальные данные по прочности на растяжение элементарных волокон, обработанных при 1000°C в вакууме в течение разного времени. Экспериментальные данные хорошо описываются бимодальным распределением Вейбулла по следующему уравнению [23]:

$$F(\sigma) = a \left( 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_1}\right)^{m_1}} \right) + (1-a) \left( 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_2}\right)^{m_2}} \right). \quad (6)$$

Здесь  $F$  – вероятность разрушения образца при заданном напряжении  $\sigma$ ;  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  – масштабные параметры (в ГПа), т.е. напряжения, при которых разрушаются 63.2% образцов;  $m_1$ ,  $m_2$  – модули Вейбулла (меры дисперсии данных),  $a$  – доля образцов, содержащих только один тип дефектов.

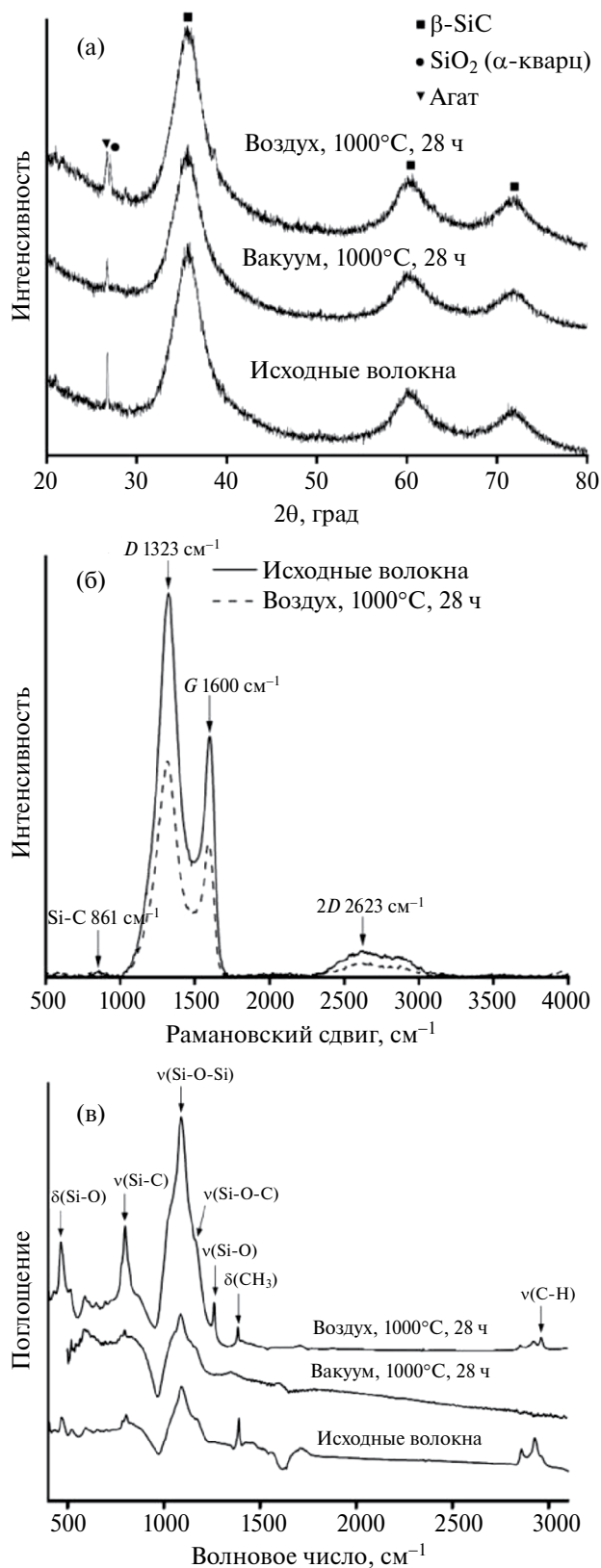


Рис. 2. Дифрактограммы (а), КР-спектры (б) и ИК-спектры (в) исходных, прогретых в вакууме (1000 °С, 28 ч) и окисленных (1000 °С, 28 ч) карбидокремниевых волокон.

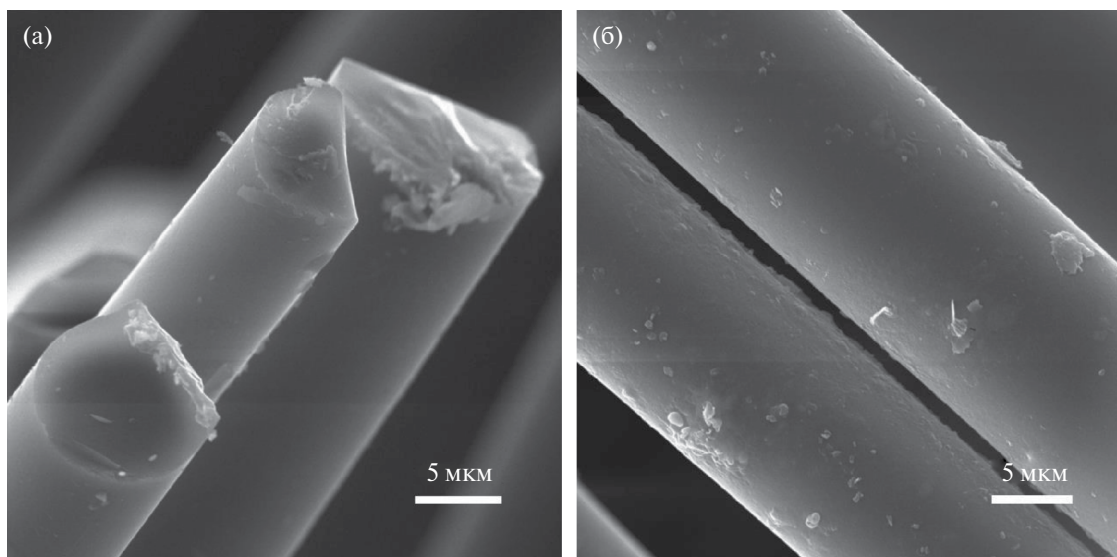


Рис. 3. СЭМ-снимки исходных (а) и прогретых в вакууме (1000°C, 28 ч) (б) карбидокремниевых волокон.

В табл. 1 приведены средние диаметры, объем выборки исходных и прогретых при 1000°C в вакууме волокон (средний диаметр 13.5 мкм) в зависимости от времени выдержки, а также статические параметры бимодального распределения Вейбулла. Анализ данных показывает, что при обработке в вакууме диаметр волокон меняется в пределах погрешности. Средняя прочность исходных волокон составила  $1.43 \pm 0.08$  ГПа, что гораздо ниже, чем у зарубежных аналогов первого поколения, прочность которых составляет  $\sim 3$  ГПа [14]. С увеличением времени выдержки, во-первых, увеличивается доля низкопрочных волокон  $a$ ; во-вторых, уменьшаются модули Вейбулла  $m_1$  и  $m_2$ , что говорит об увеличении дисперсии прочности

вследствие образования дополнительных дефектов; в-третьих, уменьшается характеристическая прочность  $\sigma$ . Большая погрешность некоторых параметров может быть объяснена недостаточно большим размером выборки, при увеличении которого погрешность уменьшается [24]

Остаточная прочность (в процентах от исходной величины) после прогрева в течение 28 ч составила 70%. Основными факторами, снижающими прочность волокна, считаются рост зерен  $\beta$ -SiC, разложение аморфной фазы  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  и возникновение термического напряжения из-за несоответствия коэффициентов термического расширения (КТР) SiC, графита и  $\text{SiO}_2$  [2,7]. Из литературных данных следует, что рост зерен  $\beta$ -SiC и раз-

Таблица 1. Модули Вейбулла ( $m_1$  и  $m_2$ ), характеристические прочности ( $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ ), а также доли низкопрочных волокон в выборке ( $f$ ) для SiC-волокон, обработанных в вакууме при 1000°C, в зависимости от времени

Время прогрева, ч	N, шт.	Средний диаметр*, мкм	Средняя прочность**, ГПа	$m_1$	$m_2$	$\sigma_1$ , ГПа	$\sigma_2$ , ГПа	$a$ , %
0	92	$13.5 \pm 0.5$	$1.43 \pm 0.08$	$11.5 \pm 1.3$	$3.93 \pm 0.09$	$1.518 \pm 0.008$	$1.584 \pm 0.004$	$15.7 \pm 2.9$
4	89	$12.8 \pm 0.2$	$1.32 \pm 0.10$	$18 \pm 3$	$3.12 \pm 0.03$	$1.011 \pm 0.008$	$1.502 \pm 0.005$	$8.7 \pm 0.9$
12	84	$13.2 \pm 0.3$	$1.26 \pm 0.09$	$7.1 \pm 0.9$	$2.98 \pm 0.05$	$1.180 \pm 0.018$	$1.442 \pm 0.010$	$16 \pm 3$
24	92	$13.7 \pm 0.3$	$1.13 \pm 0.07$	$7.8 \pm 0.5$	$4.29 \pm 0.11$	$0.780 \pm 0.005$	$1.344 \pm 0.006$	$18.0 \pm 1.3$
28	85	$13.7 \pm 0.3$	$1.00 \pm 0.07$	$4.06 \pm 0.20$	$2.37 \pm 0.24$	$1.040 \pm 0.009$	$1.33 \pm 0.12$	$77 \pm 10$

\*Среднее арифметическое значение.

\*\*Среднее арифметическое значение прочности элементарных волокон.

ложение фазы  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  обычно происходят при температурах выше  $1200^\circ\text{C}$ , поэтому вкладом данных процессов в снижение прочности можно пренебречь [2]. Таким образом, наибольший вклад в снижение прочности после термической обработки при  $1000^\circ\text{C}$ , по-видимому, вносит несоответствие КТР, а также частичное окисление волокна.

Для определения влияния окислительной среды на карбидокремниевые волокна была изучена кинетика окисления и определены значения прочности волокон в зависимости от времени воздействия. По данным РФА, кроме фазы  $\beta\text{-SiC}$ , обнаруженной в составе исходного волокна, после окисления волокна на воздухе при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 28 ч появляется также фаза  $\alpha$ -кварца (рис. 2а). Оценка размера кристаллитов (2.81 нм) показала отсутствие роста зерен SiC при

окислении при  $1000^\circ\text{C}$ . В КР-спектре окисленных волокон также наблюдаются пики, относящиеся к углеродной фазе (1323, 1600 и  $2623\text{ см}^{-1}$  – пики *D*, *G* и 2*D* соответственно) и к SiC-фазе (рис. 2б). Отличительной особенностью КР спектра окисленного волокна ( $1000^\circ\text{C}$ , 28 ч) является падение интенсивности пиков углеродной фазы, что можно объяснить окислением углерода с образованием летучих компонентов. В ИК-спектрах окисленного волокна наблюдаются те же полосы, что и в спектре исходного, однако их интенсивность выше по сравнению с исходным (рис. 2в). Падение интенсивности полос в области  $2800 - 3000\text{ см}^{-1}$  предсказуемо и связано с окислением C–H-связей. Согласно данным СЭМ, окисление волокна на воздухе ( $1000^\circ\text{C}$ , 28 ч) приводит к формированию сплошного оксидного слоя (рис. 4).

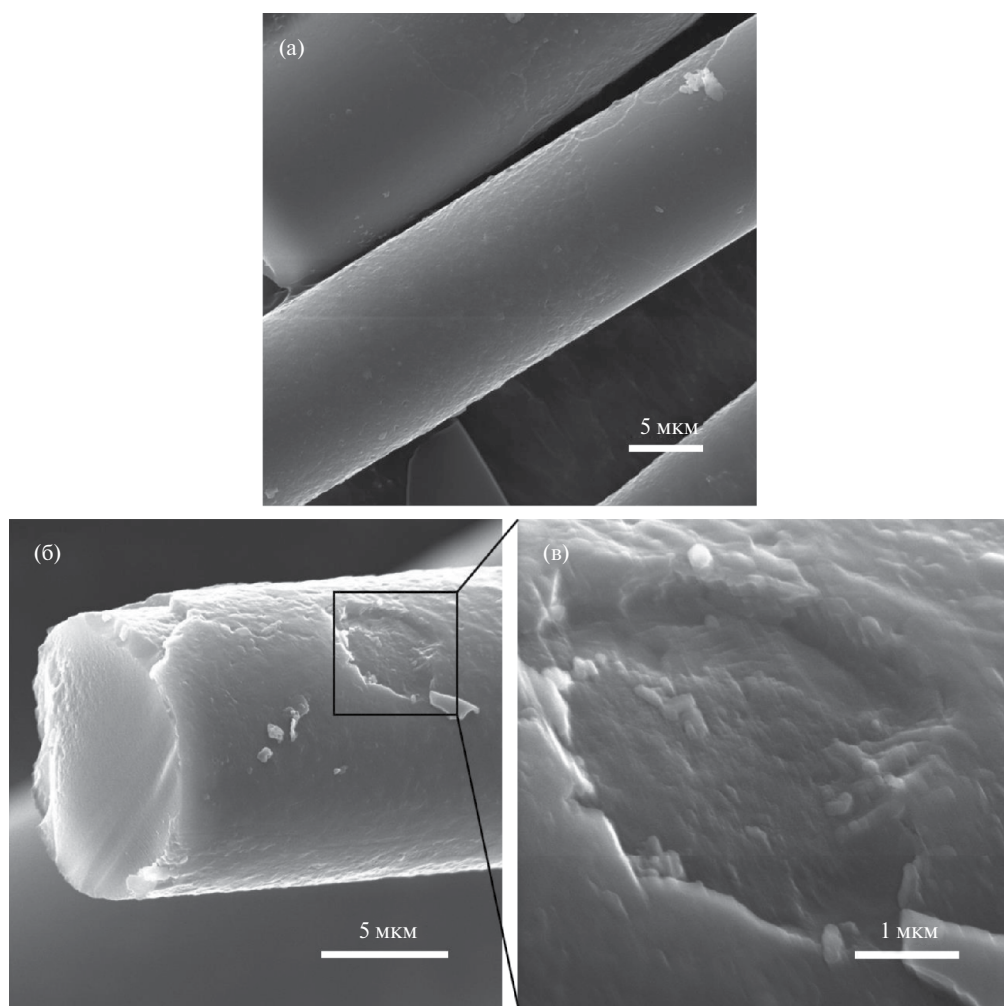


Рис. 4. СЭМ-снимки окисленных ( $1000^\circ\text{C}$ , 28 ч) волокон: (а) – общий вид, (б) – поверхность, (в) – детали окисленного слоя.

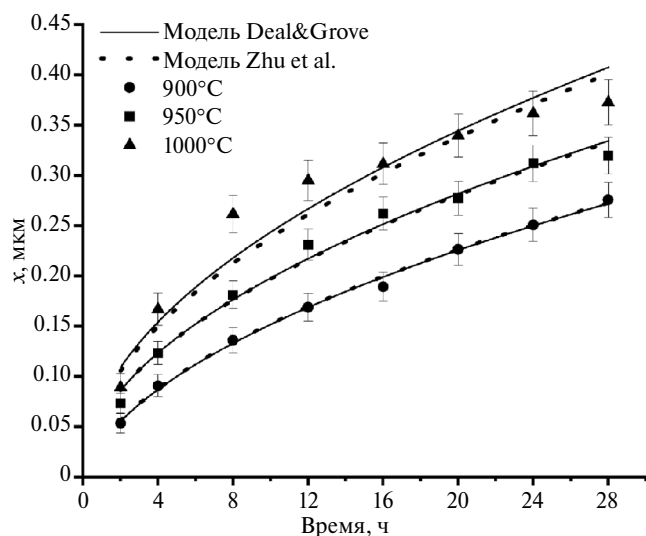


Рис. 5. Аппроксимация зависимости толщины окисленного слоя от времени уравнениями Zhu et al. и Deal & Grove.

В некоторых местах можно наблюдать его отслоение (рис. 4б). На сколе можно видеть, что оксидный слой состоит из округлых зерен диаметром 100–200 нм (рис. 4в).

Нами были определены кинетические параметры реакции окисления волокна. Начальные массы пучков волокон были равны 0.6148 г (900°C), 0.6566 г (950°C) и 0.4211 г (1000°C). Зависимости изменения массы от времени выдержки при окислении на воздухе при температурах 900, 950 и 1000°C были переведены в изменение толщины оксидного слоя в соответствии с формулой (5). Плотности SiC и SiO<sub>2</sub> принимались равными 3.2 и 2.65 г/см<sup>3</sup> соответственно. Полученные зависимости толщины оксидного слоя были аппроксимированы кинетическими моделями Zhu et al. [8] и Deal & Grove [13]. График представлен на рис. 5, а полученные кинетические параметры приведены в табл. 2. Видно, что обе модели хорошо описывают

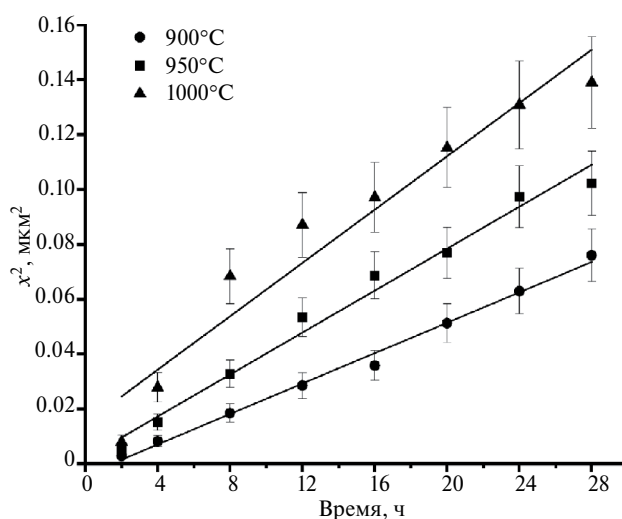


Рис. 6. Аппроксимация параболическим законом зависимости толщины оксидного слоя от времени.

экспериментальные данные. Согласно данным [4], это справедливо до тех пор, пока толщина оксидного слоя не будет превышать ~4 мкм при диаметре волокна 12 мкм, что достигается при окислении в течение нескольких тысяч часов. Наиболее важным кинетическим параметром является  $B$ , параболическая константа скорости, используемая для расчета энергии активации. При аппроксимации зависимости толщины оксидного слоя от времени при 1000°C было установлено не имеющее физического смысла значение параметра  $A$ , поэтому полученные данные были также аппроксимированы параболическим законом по уравнению (3) (рис. 6). Видно, что полученные данные хорошо укладываются на прямые линии. Были также определены параболическая константа скорости  $B$  и энергия активации. Полученные из параболического закона роста константы  $B$  приведены в табл. 3.

Таблица 2. Кинетические параметры окисления SiC-волокна по моделям Zhu et al. [8] и Deal & Grove [13] ( $R^2$  – коэффициент детерминации)

$t, ^\circ\text{C}$	$A, \mu\text{m}$	$B \times 10^3, \mu\text{m}^2/\text{ч}$	$E, \mu\text{m}^{-1}$	$G, \mu\text{m}/\text{ч}$	$F$	$R^2_{Zhu}$	$R^2_{D\&G}$
900	0.063	$3.26 \pm 0.20$	109	0.69	2.16	0.996	0.997
950	0.010	$4.1 \pm 0.4$	964	7.62	1.51	0.983	0.987
1000	$1 \times 10^{-10}$	$5.93 \pm 1.18$	1208	13.66	0.58	0.928	0.932



**Таблица 3.** Константа скорости  $B$ , рассчитанная по параболическому закону ( $R^2$  – коэффициент детерминации)

$t, ^\circ\text{C}$	$B \times 10^3, \text{мкм}^2/\text{ч}$	$R^2$
900	$2.77 \pm 0.09$	0.994
950	$3.82 \pm 0.20$	0.984
1000	$4.9 \pm 0.5$	0.942

На рис. 7 показаны графики, по которым рассчитывались энергии активации окисления волокна. Значения энергии активации, полученные аппроксимацией уравнениями (2) и (3), составили  $74 \pm 11$  и  $69.9 \pm 4.1$  кДж/моль соответственно. Полученные значения близки друг к другу и сравнимы с энергиями активации реакции окисления, приведенными в литературе для зарубежных аналогов SiC-волокон первого поколения. Например, энергия активации для волокон марки Nicalon составила  $77\text{--}80$  кДж/моль [5], для Tyranno Grade S –  $43$  кДж/моль [25]. Исходя из полученных нами величин было определено среднее значение энергии активации окисления карбидокремниевое волокна, равное  $72.0 \pm 7.8$  кДж/моль.

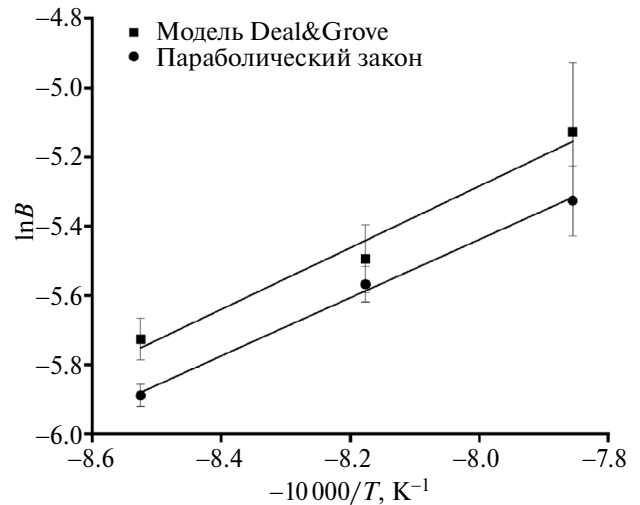
Для оценки влияния среды на прочность карбидокремниевое волокна, выдержанного различное время на воздухе при  $1000^\circ\text{C}$ , были измерены диаметры окисленных волокон и значения напряжений их разрыва. Для корректного определения прочности на растяжение элементарных волокон из полученных данных вводилась поправка в значение диаметра на величину толщины

**Таблица 4.** Модули Вейбулла ( $m_1$  и  $m_2$ ) и характеристические прочности ( $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ ), а также доли низкопрочных волокон в выборке ( $f$ ) для SiC-волокон в зависимости от времени воздействия окислительной среды при  $1000^\circ\text{C}$

Время прогрева, ч	$N$ , шт.	Средний диаметр*, мкм	Средняя прочность, ГПа	$m_1$	$m_2$	$\sigma_1$ , ГПа	$\sigma_2$ , ГПа	$a$ , %
0	114	$12.6 \pm 0.4$	$1.49 \pm 0.06$	$54 \pm 10$	$5.11 \pm 0.04$	$1.356 \pm 0.006$	$1.637 \pm 0.002$	$5.5 \pm 0.5$
4	104	$12.2 \pm 0.3$	$1.65 \pm 0.08$	$125 \pm 75$	$4.84 \pm 0.03$	$1.462 \pm 0.005$	$1.830 \pm 0.003$	$3.8 \pm 0.5$
12	89	$12.9 \pm 0.4$	$1.54 \pm 0.08$	$11 \pm 2$	$4.04 \pm 0.16$	$1.635 \pm 0.012$	$1.699 \pm 0.006$	$20 \pm 7$
24	100	$12.4 \pm 0.2$	$1.36 \pm 0.05$	$10.1 \pm 0.2$	$7.2 \pm 0.4$	$1.264 \pm 0.003$	$1.670 \pm 0.013$	$55 \pm 2$
28	90	$12.1 \pm 0.2$	$1.18 \pm 0.07$	$2.7 \pm 0.8$	$6.0 \pm 0.8$	$1.21 \pm 0.05$	$1.327 \pm 0.021$	$35 \pm 20$

\*Среднее арифметическое значение.

\*\*Среднее арифметическое значение прочности элементарных волокон.



**Рис. 7.** Определение энергии активации окисления карбидокремниевое волокна в интервале температур  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ .

окисленного слоя  $x$ . Полученные данные были статистически обработаны с помощью бимодального распределения Вейбулла, результаты представлены в табл. 4. Видно, что при окислении на воздухе прочность сначала увеличивается, а затем начинает падать. Увеличение прочности на начальном этапе окисления может объясняться заживлением поверхностных дефектов вследствие покрытия волокна оксидным слоем [6]. На рис. 8 представлена зависимость средней прочности волокна от времени выдержки на воздухе и в вакууме при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Можно полагать, что причиной снижения прочности окисленного волокна от времени является та же совокупность факторов, которая была обозначена для волокна, обрабо-

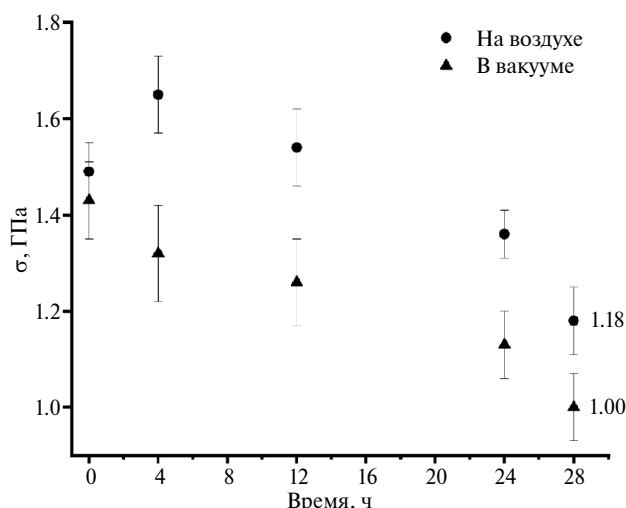


Рис. 8. Зависимости средней прочности волокон от времени обработки при 1000°C в вакууме и на воздухе.

танного при 1000°C в вакууме [2, 7]. Отметим, что остаточная прочность (в процентах от исходной величины) после прогрева волокна на воздухе в течение 28 ч составила 79%. Для сравнения прочность волокон Nicalon первого поколения падает уже на 36% после окисления на воздухе при 1000°C в течение 1 ч [1]. Такое различие в сохранении прочности может быть связано с меньшим содержанием кислорода в составе исследуемого волокна (рис. 1).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексом физико-химических методов исследованы фазовый и элементный состав, морфология непрерывного карбидокремниевое волокна отечественного производителя. В составе волокна присутствуют фаза кристаллического  $\beta$ -SiC, Si–O-содержащая фаза (возможно, в виде рентгеноаморфной  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ -фазы), а также углерод. Показано, что карбидокремниевые волокна по элементному составу близки к зарубежным SiC-волокнам марки Tyranno (Ube Industries, Япония). Средняя прочность исходных SiC-волокон составляет  $1.46 \pm 0.07$  ГПа. Термическая обработка в вакууме приводит к появлению множественных крупных дефектов на поверхности волокон. Изменение микроструктуры приводит к заметному падению прочностных характеристик волокна, и после 28 ч термической обработки при 1000°C остаточная прочность составляет 70%.

Исследована кинетика окисления карбидокремниевое волокна на воздухе в интервале температур 900–1000°C. Установлено, что скорость окисления волокна контролируется диффузией через слой продукта. Величина энергии активации процесса окисления составила  $72.0 \pm 7.8$  кДж/моль. Прочность окисленных волокон с увеличением времени окисления сначала несколько увеличивается, а потом начинает уменьшаться. После 28 ч выдерживания волокна на воздухе при 1000°C остаточная прочность волокна составляет 79%.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что термообработка, особенно в окислительной среде, приводит к существенной деградации свойств карбидокремниевое волокна отечественного производства.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Ю.С. Мясникову за измерение КР-спектров, Е.А. Крапивину за измерение ИК-спектров, Т.А. Борисенко, А.В. Ухину за измерение рентгенограмм, А.Т. Титова за получение СЭМ-снимков, а также Т.А. Гаврилову и Центр коллективного пользования “Наноструктуры” Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН за проведение анализа методом ЭДС.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23–19–00212.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li L., Jian K., Wang Y. Oxidation Behavior of Continuous SiC Fibers in Static Air // 4th Int. Conf. on Sensors, Measurement and Intelligent Materials (ICSMIM 2015). 2016. P. 526–530. <https://doi.org/10.2991/icsmim-15.2016.97>
2. Yang C., Wu J., Ditta A., Wei L., Zhao Z., Wu S. Effects of Temperature and Atmosphere on Microstructural Evolution and Mechanical

- Properties of KD-II SiC Fibers // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 15. P. 24424–24434. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.225>
3. *Naslain R., Christin F.* SiC-Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines // *MRS Bull.* 2003. V. 28. № 9. P. 654–658. <https://doi.org/10.1557/mrs2003.193>
  4. *Hay R.S., Chater R.J.* Oxidation Kinetics and Strength of Hi-Nicalon™-S SiC Fiber after Oxidation in Dry and Wet Air // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. № 9. P. 4110–4130. <https://doi.org/10.1111/jace.14833>
  5. *Wilson M., Opila E.* A Review of SiC Fiber Oxidation with a New Study of Hi-Nicalon SiC Fiber Oxidation // *Adv. Eng. Mater.* 2016. V. 18. № 10. P. 1698–1709. <https://doi.org/10.1002/adem.201600166>
  6. *Hay R.S., Mogilevsky P.* Model for SiC Fiber Strength after Oxidation in Dry and Wet Air // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. № 1. P. 397–415. <https://doi.org/10.1111/jace.15907>
  7. *Cao S., Wang J., Wang H.* Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Tensile Strength of KD-II SiC Fibers // *Mater. Sci. Eng., A.* 2016. V. 673. P. 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.07.066>
  8. *Zhu Y.T., Taylor S.T., Stout M.G., Butt D.P., Lowe T.C.* Kinetics of Thermal, Passive Oxidation of Nicalon Fibers // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. № 3. P. 655–660. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02386.x>
  9. *Hay R.S., Fair G.E., Bouffloux R., Urban E., Morrow J., Hart A., Wilson M.* Hi-Nicalon-S SiC Fiber Oxidation and Scale Crystallization Kinetics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 11. P. 3983–3991. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04647.x>
  10. *Gauthier W., Pailler F., Lamon J., Pailler R.* Oxidation of Silicon Carbide Fibers during Static Fatigue in Air at Intermediate Temperatures // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 9. P. 2067–2073. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03180.x>
  11. *Sha J.J., Nozawa T., Park J.S., Katoh Y., Kohyama A.* Effect of Heat Treatment on the Tensile Strength and Creep Resistance of Advanced SiC Fibers // *J. Nucl. Mater.* 2004. V. 329–333. P. 592–596. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.123>
  12. *Прокип В.Э., Лозанов В.В., Банных Д.А., Бакланова Н.И.* Влияние термообработки на механическую прочность бескерновых карбидокремниевых волокон // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56. № 3. С. 253–260. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2003015X>
  13. *Deal B.E., Grove A.S.* General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon // *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36. № 12. P. 3770–3778. <https://doi.org/10.1063/1.1713945>
  14. *Mazerat S., Lacroix J., Rufino B., Pailler R.* Carbon Derived from Silicon Carbide Fibers, a Comparative Study // *Mater. Today Commun.* 2019. V. 19. P. 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.01.013>
  15. *Zu M., Zou S.M., Han S., Liu H.T.* Effects of Heat Treatment on the Microstructures and Properties of KD-I SiC Fibres // *Mater. Res. Innovations.* 2015. V. 19. Supl. №1. P. S1–4 37--S1–4 41. <https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001587>
  16. *Lee Y.* The Second Order Raman Spectroscopy in Carbon Crystallinity // *J. Nucl. Mater.* 2004. V. 325. № 2–3. P. 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.12.005>
  17. *Kim J., Tlali S., Jackson H.E., Webb J.E., Singh R.N.* A Micro-Raman Investigation of the SCS-6 SiC Fiber // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. № 1. P. 407–412. <https://doi.org/10.1063/1.365828>
  18. *Malard L.M., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Raman Spectroscopy in Graphene // *Phys. Rep.* 2009. V. 473. № 5–6. P. 51–87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>
  19. *Yajima S., Okamura K., Hayashi J., Omori M.* Synthesis of Continuous SiC Fibers with High Tensile Strength // *J. Am. Ceram. Soc.* 1976. V. 59. № 7–8. P. 324–327. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10975.x>
  20. *Wang H., Gao S., Peng S., Zhou X., Zhang H., Zhou X., Li B.* KD-S SiC<sub>f</sub>/SiC Composites with BN Interface Fabricated by Polymer Infiltration and Pyrolysis Process // *J. Adv. Ceram.* 2018. V. 7. № 2. P. 169–177. <https://doi.org/10.1007/s40145-018-0268-2>
  21. *Zakirov A.S., Navamathavan R., Jang Y.J., Jung A.S., Lee K.-M., Choi C.K.* Comparative Study on the Structural and Electrical Properties of Low-*k* SiOC(-H) Films Deposited by Using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // *J. Korean Phys. Soc.* 2007. V. 50. № 6. P. 1809–1813. <https://doi.org/10.3938/jkps.50.1809>

22. *Kopáni M., Jergel M., Kobayashi H., Takahashi M., Brunner R., Mikula M., Imamura K., Jurečka S., Pinčík E.* On Determination of Properties of Ultrathin and Very Thin Silicon Oxide Layers by FTIR and X-ray Reflectivity // *MRS Proc.* 2008. V. 1066. <https://doi.org/10.1557/PROC-1066-A07-03>
23. *Nyahumwa C.* Multiple Defect Distributions on Weibull Statistical Analysis of Fatigue Life of Cast Aluminium Alloys // *African J. Sci. Technol.* 2005. V. 6. № 2. P. 43–54. <https://doi.org/10.4314/ajst.v6i2.55174>
24. *Thomason J.L.* On the Application of Weibull Analysis to Experimentally Determined Single Fibre Strength Distributions // *Compos. Sci. Technol.* 2013. V. 77. P. 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.01.009>
25. *Mazerat S., Pailler R.* Oxidation Behavior of Si-C-O-(Ti) Fibers from 450° to 1140°C: Comparing the Kinetic of Oxide Scale Growth to the Slow Crack Growth // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2024. V. 44. № 2. P. 760–775. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.09.070>