

УДК 669.018.95:677.53

О.И. Гришина<sup>1</sup>, В.М. Серпова<sup>1</sup>**ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА ВОЛОКОН КАРБИДА КРЕМНИЯ  
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-55-63

*Приведен обзор основных керновых волокон карбида кремния, используемых для армирования металлических композиционных материалов на основе титановых сплавов. Показаны основные типы армирующих волокон и способы их получения. Представлен подробный обзор керновых волокон, выпускаемых фирмой Specialty Materials Inc. В работе содержатся результаты исследований, направленных на изучение влияния диаметра армирующего волокна в металлическом композиционном материале на механические свойства. Показаны также результаты смешанного армирования металлического композиционного материала в различном процентном соотношении.*

**Ключевые слова:** *металлический композиционный материал, титановые композиционные материалы, интерметаллид титана, карбид кремния, волокна SiC, механические свойства.*

О.И. Grishina<sup>1</sup>, V.M. Serpova<sup>1</sup>**INFLUENCE OF DIAMETER OF FIBERS OF SILICON CARBIDE  
ON MECHANICAL PROPERTIES  
OF THE METAL-MATRIX COMPOSITE (review)**

*The overview of the main core fibers of the silicon carbide used for reinforcing of titanium alloys provided in work. Results of the researches which are carried out by foreign scientists, in area are shown mechanical behavior of fibrous metal matrix composite, reinforced by fibers of different diameter, including mixed reinforcing. It is established that composite materials reinforced by fiber of smaller diameter have durability at bend more. It is in addition shown that at partial replacement of fibers of bigger diameter with fibers with smaller diameter mechanical properties of composite material increase. At further increase in fibers of smaller diameter of property of material also have increased.*

**Keywords:** *metal-matrix composite, titanium-matrix composites, titanium intermetallic, silicon carbide, SiC fiber, mechanical properties.*

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

В настоящее время для разработки конструкций авиационной техники нового поколения активно проводятся работы по созданию и внедрению конструкционных материалов, сочетающих малую плотность и высокие прочностные характеристики при повышенных рабочих температурах. Решением данной проблемы является применение в конструкциях перспективной техники волокнистых композиционных материалов на основе жаропрочных титановых сплавов, армированных волокнами карбида кремния,

которые в настоящее время находят широкое применение [1–4]. Одной из ключевых проблем создания перспективной авиационной техники является разработка и внедрение новых газотурбинных двигателей (ГТД), обладающих высоким уровнем тяги, весом и эксплуатационным совершенством, уменьшенной номенклатурой деталей при обеспечении более высокого ресурса, надежности и экономичности, совершенствование лётно-тактических характеристик самолетов и снижение их радиолокационной заметности [5–7].

Для реализации задач по комплексному научному направлению 12. «Металломатричные и полиматричные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1] проведен обзор зарубежной научно-технической литературы в области исследований, направленных на разработку металлических композиционных материалов (МКМ) на основе титановых сплавов, армированных волокнами тугоплавких соединений различного диаметра.

Разработка современных волокнистых композиционных материалов, армированных волокнами карбида кремния, стала возможной с середины 1960-х годов. Появление высокопрочных высокомодульных волокон, обладающих низкой плотностью, и создание композиционных материалов на их основе позволило изменить многие конструкции в авиастроении [8]. Первые исследования в этом направлении вели фирмы Texaco Experiment, General Technologies, United Research Aircraft Laboratory, Dow Corning (США).

В настоящее время за рубежом ведущую позицию в области создания новых композиционных материалов на основе титановых сплавов, армированных волокнами SiC, проектирования и изготовления изделий из них занимает компания FMW Composite Systems Inc. [9]. Аналогичные исследования проводятся в рамках программы ИРТЕТ по созданию материалов для дисков компрессора ГТД – МКМ на основе титановых сплавов, таких как Ti-64, Ti-1100, Ti-6242S и C-сплав, а также интерметаллидные соединения, известные как орторомбические титановые сплавы (Ti<sub>2</sub>AlNb), упрочненные волокнами SiC ([www.acronymfinder.com](http://www.acronymfinder.com)).

### Материалы и методы

Существует два основных способа получения и, соответственно, типа волокон карбида кремния. Бескьерновые волокна диаметром от 12 до 18 мкм получают из кремнийорганических полимеров (поликарбосиланов) путем экструзии при температуре 350°C с одновременной вытяжкой, отверждением и последующей термической обработкой от 1200 до 1300°C. Помимо высокой прочности и модуля упругости, высокой термоокислительной стойкости (до 1700°C), эти волокна отличаются тем, что пригодны к переработке в различные текстильные структуры (жгуты, ленты). Основное применение этих волокон связано с созданием SiC/SiC композиционных материалов, способных длительное время сохранять работоспособность при температурах до 1300°C. Для металлических композиционных материалов, получаемых методами пропитки, такие волокна пригодны лишь для армирования алюминиевых и магниевых сплавов. В этом случае технология их производства должна обеспечивать совместимость волокон с металлическим расплавом.

Второй способ получения волокон карбида кремния основан на осаждении карбида кремния из газовой смеси алкилсиланов (метилтрихлорсилан CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> и метилдихлорсилан CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, иногда добавляют диметилхлорсилан (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>) и водорода на углеродную или вольфрамовую подложку. В данной технологии также присутствует процесс очистки – выделение и удаление продуктов олигомеризации силанов [10, 11].

Структура волокон карбида кремния зависит от нескольких факторов: от состава газовой фазы, скорости продувки, давления и температуры подложки. При низких температурах волокна имеют аморфную структуру и высокую прочность; при температуре >1300°C структура становится кристаллической, а прочность понижается.

Текстура поверхности керновых волокон SiC как на вольфрамовом, так и на углеродном керне, очень гладкая. Наличие шероховатостей свидетельствует о неравномерности структуры и приводит к снижению прочности. Как правило, волокна на вольфрамовом керне имеют больше дефектов, связанных с неравномерностью структуры основы – вольфрамовой нити. Волокна SiC на углеродном керне, помимо более высокой степени однородности структуры, имеют еще одно преимущество – способность сохранять свои свойства при высокотемпературных воздействиях в процессе получения МКМ. Волокна карбида кремния на углеродном керне имеют более мелкозернистое строение, однако углеродный керн слабо связан с карбидом кремния из-за отсутствия зоны диффузионного взаимодействия. В волокнах карбида кремния на вольфрамовом керне под действием высоких температур происходит диффузия углерода из карбида кремния в вольфрамовую основу с образованием карбида вольфрама, что приводит к потере прочности волокон. Кроме того, волокна на вольфрамовом керне имеют бóльшую плотность ( $\sim 1940 \text{ кг/м}^3$ ), чем волокна на углеродном керне. Однако срок службы волокон на вольфрамовом керне при высоких температурах выше, чем у волокон на углеродном керне. Однозначного преимущества ни одному из видов керновых волокон пока не отдано, все производящие их зарубежные фирмы выпускают волокна с обоими видами кернов и с разными видами покрытий – графитовым, углеродно-кремниевым, а также из борида титана.

Рядом зарубежных фирм: Specialty Materials Inc. (SMI – ранее Textron (Avco), США), TISICS Ltd (DERA, QinetiQ, Великобритания), FMW Composite Systems Inc., США – активно разрабатывается и производится в промышленном масштабе большая номенклатура армирующих волокон.

Фирмой Specialty Materials Inc. выпускаются керновые волокна карбида кремния марок SCS-0, SCS-6 и SCS-ultra.

Волокна карбида кремния марки SCS-6 получают осаждением SiC из газовой фазы путем разложения хлорсиланов на углеродном керне диаметром 30 мкм. Диаметр таких волокон составляет 140 мкм, прочность 3500–4000 МПа, жесткость 380 ГПа [12], что позволяет изготавливать анизотропные МКМ со свойствами в направлении укладки волокон, намного превышающими свойства традиционных титановых сплавов. С целью улучшения совместимости волокон с титановой матрицей поверхностный слой волокон SiC ( $\sim 3 \text{ мкм}$ ) обогащен углеродом с добавлением частиц Si (по данным производителя) – покрытие 3C+Si (рис. 1).



Рис. 1. Волокно марки SCS-6 на углеродном керне с покрытием 3C+Si

Фирма TISICS Ltd выпускает волокна карбида кремния марки Sigma на вольфрамовом и углеродном кернах с покрытиями из углерода и борида титана диаметром 0,1 и 0,14 мм, а также без покрытия (рис. 2).

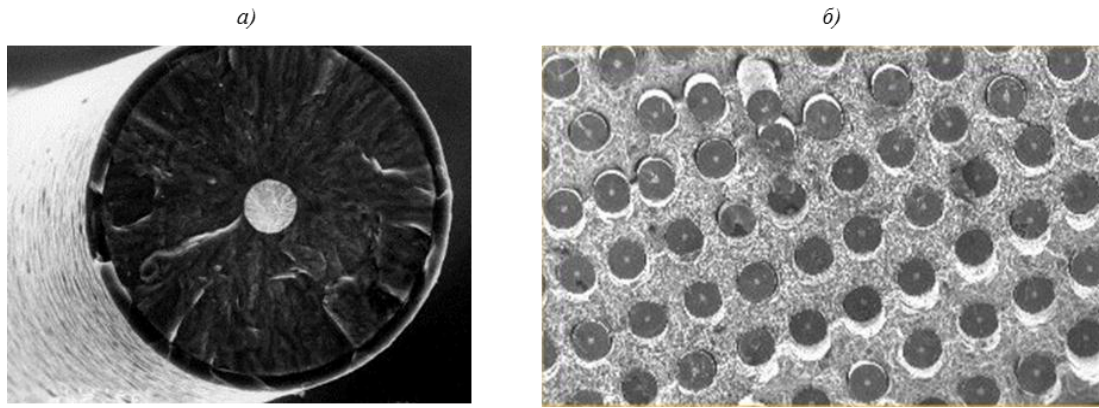


Рис. 2. Волокно марки Sigma 1240 на вольфрамовом керне с покрытием из борида титана (а) и МКМ на его основе с титановой матрицей (б)

В табл. 1 представлены свойства керновых волокон из карбида кремния различных марок.

Таблица 1

Свойства керновых волокон из карбида кремния [12]

| Фирма-производитель        | Торговая марка | Диаметр, мкм | Предел прочности при растяжении | Модуль упругости | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Диаметр керна, мкм/тип | Толщина покрытия, мкм/тип |
|----------------------------|----------------|--------------|---------------------------------|------------------|------------------------------|------------------------|---------------------------|
|                            |                |              | ГПа                             |                  |                              |                        |                           |
| TISICS Ltd                 | Sigma 1140+    | 100          | 3,4–4,1                         | 400–410          | 3,4                          | 14/W                   | (3–5) С                   |
|                            | Sigma 1240     | 100          | 3,4–4,1                         | 400–410          | 3,4                          | 14/W                   | 1С+1TiВ                   |
| Specialty Materials Inc.   | SCS-0          | 140          | 1,7                             | 400              | 3,2                          | 33/С                   | Без покрытия              |
|                            | SCS-6          | 142          | 3,4–4,0                         | 400              | 3,0                          | 33/С                   | 3С+Si                     |
|                            | SCS-ultra      | 142          | ≥6,2                            | 415              | 3,0                          | 33/С                   | (градиентное)             |
| FMW Composite Systems Inc. | Trimarc        | 126          | 3,5                             | 427              | 3,3                          | 12,5W/С                | 3С (Н-S-Н)*               |

\* Н-S-Н – Hard-Soft-Hard – трехслойное покрытие на основе углерода.

### Результаты и обсуждение

Прочностные характеристики волокнистых МКМ в существенной мере зависят от макро- (объемная доля, диаметр, тип укладки) и микроструктуры (плотность очагов схватывания на границе раздела «волокно–матрица», дефектность переходного слоя от волокна к матрице, толщина межфазного слоя).

Механические свойства волокнистых композиционных материалов в равной степени зависят от свойств матрицы, армирующего волокна (объемной доли, диаметра, типа укладки) и межфазной границы (плотность очагов схватывания на границе раздела «волокно–матрица», дефектность переходного слоя от волокна к матрице, толщина межфазной границы). Существует ряд теоретических исследований, показывающих, что волокна меньшего диаметра должны приводить к повышению прочности при растяжении композиционных материалов [13, 14].

В работе [15] исследовалось механическое поведение композиционного материала на основе интерметаллидного титанового сплава  $Ti_3AlC_2$ , армированного волокнами карбида кремния двух диаметров (волокна марок SCS-6 диаметром 140 мкм и SCS-9A диаметром 80 мкм производства Specialty Materials Inc. (Avco, США). Композиционный материал получали методом горячего прессования при температуре 950°C, давлении 20 МПа и выдержке 30 мин. По данной технологии изготавливали образцы с объемным содержанием армирующего наполнителя 20% при соотношении волокон SCS-6/SCS-9A: 70/30 и 40/60. На рис. 3 показана структура полученных композиционных материалов.

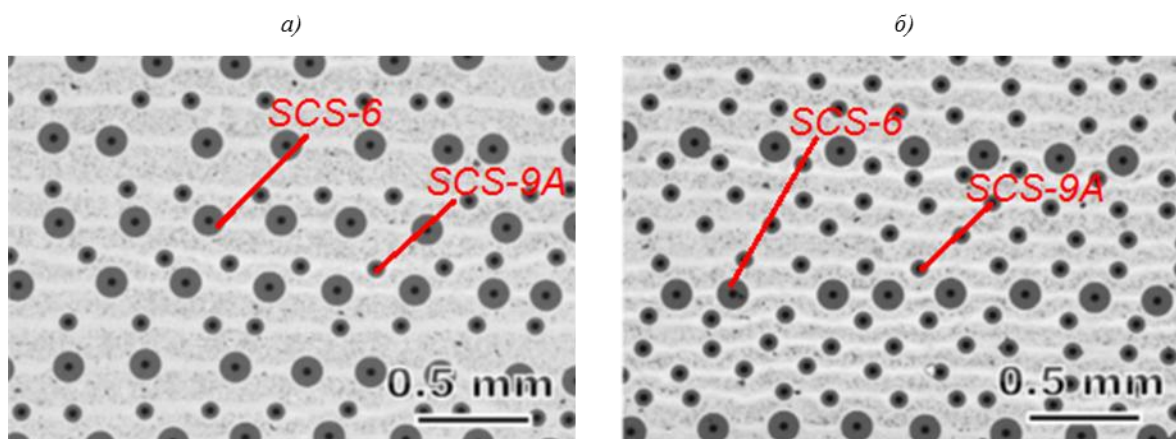


Рис. 3. Микроструктура образцов композиционного материала [15] с различным соотношением волокон SCS-6 и SCS-9A различного диаметра: 70/30 (а) и 40/60 (б)

На рис. 4 показаны кривые удлинения, полученные во время испытаний при изгибе образцов из композиционных материалов с различным соотношением волокон. Для сравнения показаны результаты испытаний при изгибе матричного сплава и композиционных материалов  $Ti_3AlC_2/SCS-6$  и  $Ti_3AlC_2/SCS-9A$ .

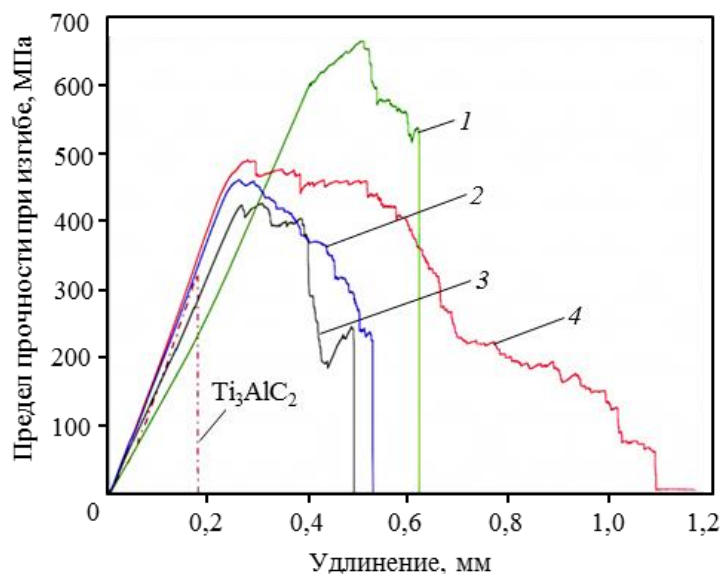


Рис. 4. Результаты испытаний на прочность при изгибе при комнатной температуре [15] композиционных материалов SCS-9A (1), SCS-6 (2), SCS-6/SCS-9A с матричным сплавом  $Ti_3AlC_2$  при соотношении волокон 70/30 (3) и 40/60 (4)

Результаты исследований показали, что образец из титанового сплава  $Ti_3AlC_2$  имеет линейный характер зависимости вплоть до хрупкого разрушения. Остальные образцы показали характерные для композиционных материалов кривые – в частности, образцы SCS-9A (1) и SCS-6/SCS-9A с соотношением волокон 40/60 (4) проявили бóльшую устойчивость к разрушению. Кроме того, установлено, что с увеличением количества волокон SCS-9A растет количество трещин в матрице. Установлено также, что при армировании волокнами различного диаметра происходит постепенное снижение прочности. Так, прочность при изгибе ориентировочно составила:

| Композиционный материал     | Предел прочности при изгибе, МПа |
|-----------------------------|----------------------------------|
| Матричный сплав $Ti_3AlC_2$ | От 350 до 400                    |
| SCS-6                       | 450                              |
| SCS-9A                      | 610                              |
| SCS-6/SCS-9A 70/30          | 470                              |
| SCS-6/SCS-9A 40/60          | 510                              |

На рис. 5 показана фрактография поверхности излома образцов композиционного материала, армированного волокнами SCS-6 и SCS-9A, при различном увеличении. Аналогичный характер разрушения наблюдался и для образцов, исследованных в работе [16], из-за слабого межфазного взаимодействия.

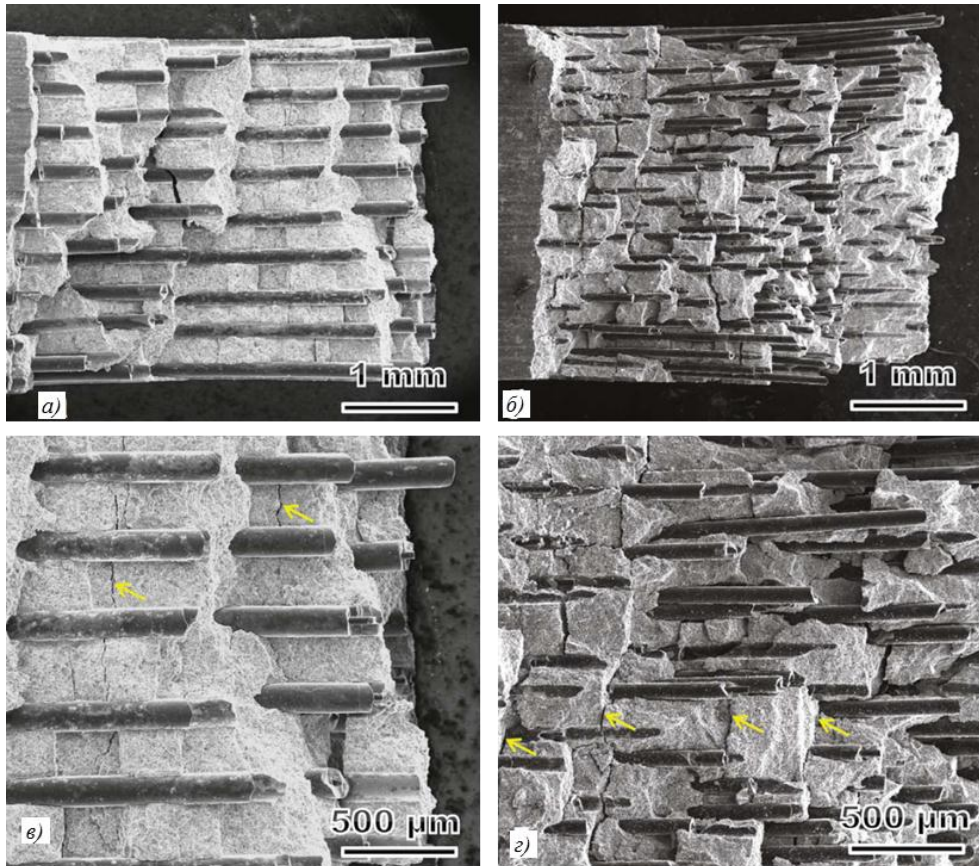


Рис. 5. Фрактография поверхности изломов образцов из композиционных материалов [15] после испытаний на прочность при изгибе:

*а, в* – SCS-6; *б, г* – SCS-9A (стрелками указаны поперечные трещины в матрице)

Китайскими учеными [17] проводились аналогичные исследования. В качестве армирующего волокна при создании композиционных материалов применяли три типа волокон: непрерывное волокно карбида кремния на углеродном керне SCS-6 и два типа волокна диаметром 110 мкм на вольфрамовом керне. Различие этих двух волокон в том, что волокно типа 1 не имело углеродного покрытия, а волокно типа 2 имело углеродное покрытие толщиной 2 мкм. В качестве матрицы использовали фольгу из титанового сплава  $Ti-6Al-4V$  толщиной 100 мкм. Композиционный материал получали горячим прессованием чередующихся слоев матричного сплава в виде фольги и волокон карбида кремния по следующему режиму: давление прессования 50 МПа, температура 910°C, продолжительность 40 мин. Объемная доля армирующих волокон составила 30%. Структура полученных образцов показана на рис. 6.

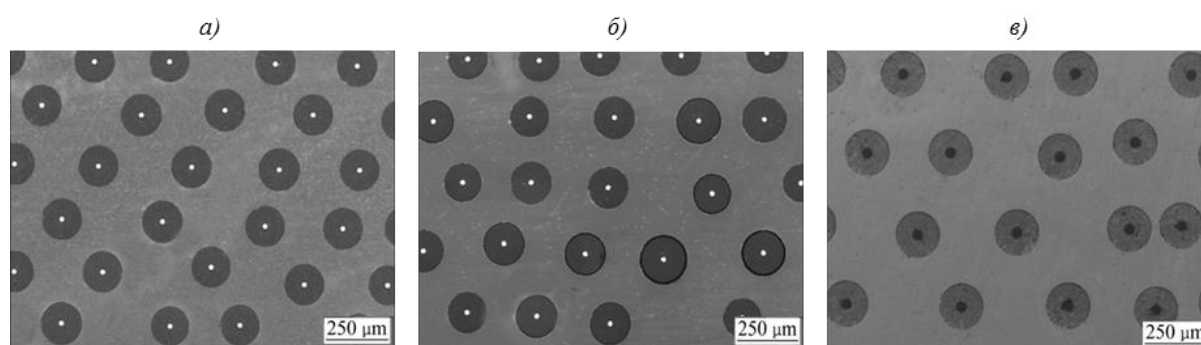


Рис. 6. Структура образцов из металлического композиционного материала с волокнами типа 1 (а), типа 2 (б) и SCS-6 (в)

Проведены исследования по определению прочности при растяжении, результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты исследования прочности композиционных материалов**

| Сплав Ti–6Al–4V, армированный волокнами | $\sigma_B$ , МПа |
|---|------------------|
| Типа 1                                  | 1036             |
| Типа 2                                  | 1260             |
| SCS-6                                   | 1521             |

Результаты исследований показывают, что композиционные материалы, армированные волокнами типа 1 и 2, уступают по прочности при растяжении композиционному материалу, армированному волокном SCS-6.

В случае использования в качестве матрицы титановых сплавов, весьма реакционноспособных по отношению к карбиду кремния и имеющих высокое сопротивление горячей деформации при температурах  $<900^\circ\text{C}$ , происходит интенсивное взаимодействие волокна и матрицы с образованием хрупкого межфазного слоя ( $\text{TiC}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ), снижающего прочностные свойства композита. Снижение прочности растет по мере роста межфазного слоя, который, в свою очередь, тем больше, чем выше температура обработки материала и чем дольше продолжительность ее воздействия. Вследствие этого прочность таких композиционных материалов может составлять не более 90% от теоретической. Для предотвращения разупрочнения армирующих волокон карбида кремния используют защитные покрытия, позволяющие сохранить свойства армирующих волокон при их заключении в матрицу в процессе изготовления материала. На рис. 7 показана структура межфазной границы трех образцов композиционных материалов.

Волокна определяют свойства волокнистых композиционных материалов в целом при условии их совместимости с матрицей и сохранении исходных характеристик в процессе изготовления и эксплуатации. Свойства волокон существенно зависят от внутренних и поверхностных дефектов, поэтому при сравнении свойств необходимо учитывать базу испытаний; по этой же причине при увеличении диаметра волокна прочностные характеристики волокон снижаются, а разброс значений увеличивается.

Наибольшая поверхность разрушения, соответствующая зонам растяжения, наблюдалась в композиционных материалах, армированных волокнами большего диаметра, в том числе по границе раздела «волокно–матрица». Кроме того, покрытие на волокнах SCS-6 и SCS-9A оставалось нетронутым [18, 19]. Следовательно, можно сделать заключение, что максимальная прочность и большая устойчивость к повреждениям присуща композиционным материалам, армированным волокнами меньшего диаметра.

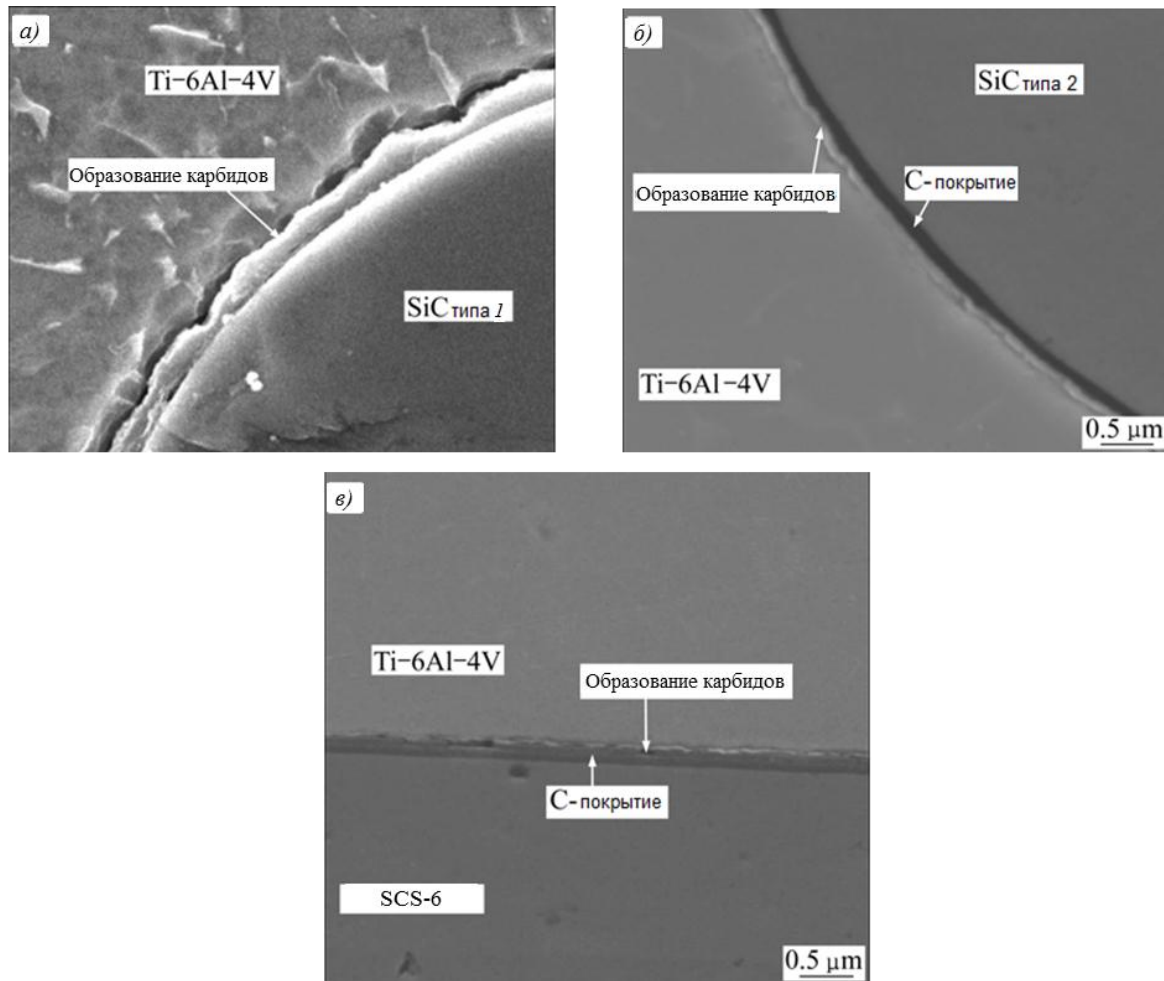


Рис. 7. Микроструктура образцов из металлического композиционного материала с волокнами типа 1 (а), типа 2 (б) и SCS-6 (в)

Следует отметить, что композиционные материалы, армированные волокнами карбида кремния с защитным покрытием, менее подвержены разупрочнению вследствие образования хрупких продуктов реакции на границе раздела «волокно–матрица».

### Заключения

Приведен обзор по армирующим керновым волокнам карбида кремния различных марок. Показаны результаты зарубежных исследований в области механического поведения композиционных материалов, армированных волокнами различного диаметра. Установлено, что с увеличением диаметра волокна растет поверхность разрушения. Композиционные материалы с волокном меньшего диаметра более устойчивы к разрушению. В случае смешанного армирования прочность при изгибе и устойчивость к разрушению лучше по сравнению с композиционными материалами, армированными волокнами большего диаметра.

Показаны также работы по исследованию прочности при растяжении композиционных материалов, армированных волокнами с различным керном. Экспериментально установлено, что материал, армированный волокнами на углеродном керне, имеет повышенные значения прочности по сравнению с композиционными материалами, армированными волокнами на вольфрамовом керне. Следует отметить, что защитное углеродное покрытие на волокне предотвращает образование карбидов на границе раздела двух фаз и тем самым увеличивает значения механических характеристик.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
3. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // *75 лет. Авиационные материалы*. М.: ВИАМ, 2007. С. 20–26.
4. Оспенникова О.Г. Итоги реализации стратегических направлений по созданию нового поколения жаропрочных литейных и деформируемых сплавов и сталей за 2012–2016 гг. // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 17–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-17-23.
5. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
6. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
7. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.
8. Изотова А.Ю., Гришина О.И., Шавнев А.А. Композиционные материалы на основе титана, армированные волокнами (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2017. №5 (53). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.04.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-5-5.
9. Гришина О.И., Кочетов В.Н., Шавнев А.А., Серпова В.М. Аспекты применения высокопрочных и высокомодульных волокнистых металлических композиционных материалов авиационного назначения (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2014. №10. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.04.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-10-5-5.
10. Silicon Carbide Filaments and Method: pat. US 4127659; filed 26.01.1977; publ. 28.11.78.
11. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов. М.: Радиотехника, 2001. 191 с.
12. Peters P.W.M. Mono filament reinforced metals (MFRM) in MMC-ASSESS // *MMC VIII-Metallic Composites and Foams*. (London, UK, November 26–27, 2001). URL: <https://www.yumpu.com/en/document/view/37676872/kein-folientitel-the-world-of-mmc-assess-metal-matrix-composites.html> (дата обращения: 23.04.2018).
13. Budiansky B., Hutchinson J.W., Evans A.G. Matrix fracture in fiber-reinforced ceramic // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 1986. No. 34. P. 167–189.
14. Curtin W.A. Theory of mechanical properties of ceramic-matrix composite // *Journal of the American Ceramic Society*. 1991. No. 74. P. 2837–2845.
15. Shuqi Guo. Fiber size effects on mechanical behaviours of SiC fibres-reinforced Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> matrix composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2017. Vol. 37. No. 15. P. 5099–5104. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.023.
16. Bermejo R., Torres Y., Sanchez-Herencia A.J. et al. Residual stresses, strength and toughness of laminates with different layer thickness ratios // *Acta materialia*. 2006. No. 54. P. 4745–4757.
17. Juhong Lou, Yanqing Yang, Shenquan Liu. Effect of properties of SiC fibers on longitudinal tensile behavior of SiC<sub>f</sub>/Ti-6Al-4V composites // *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*. 2017. Vol. 32. No. 2. P. 278–283.
18. Guo S.Q., Hu C.F., Gao H. et al. SiC (SCS-6) fibre-reinforced Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> matrix composites: interfacial characterization and mechanical behavior // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. No. 35. P. 1375–1384.
19. John A. McElman. Continuous silicon carbide fibre MMCs // *Engineered Materials Handbook*. Ohio: ASM International, Metal Park, 1987. Vol. 1: Composites. P. 858–866.