

05

©1993 г.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ НИТРИДКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

А.И.Слуцкер, А.В.Дмитриев, Е.Е.Парфенова

Измерена разрывная прочность нитридкремниевой керамики в интервале температуры 293–1873 К. На основе кинетических представлений о разрушении проведен анализ резкого спада прочности в высокотемпературной области (~1300–1900 К). Показано, что в этой области процесс разрушения контролируется термофлуктуационными разрывами напряженных связей кремний–азот. Поставлен вопрос о физической природе разрушения керамики в области пониженных температур (300–1300 К), где зависимость прочности от температуры слабая.

Термостойкие керамические материалы (в том числе и на основе нитрида кремния) все более широко используются в качестве несущих нагрузку элементов (роторные и статорные колеса газовых турбин, поршни и теплообменники двигателей внутреннего сгорания и др.), работающих в области высоких температур (~1300–1800 К). Поэтому прочностные свойства таких материалов в данном широком интервале температур являются предметом достаточно интенсивных исследований [1–5]. Суммируя имеющиеся данные, можно отметить следующие закономерности: от низких температур до ~1300 К зависимость прочности керамик (разрывного напряжения) от температуры сравнительно слабая, затем с повышением температуры прочность резко падает. Подобное поведение прочности связывают с развитием микропластической деформации [6], с изменением условий роста трещин [7]. В то же время представляется, что достаточно общего физического анализа и объяснения температурной зависимости прочности керамики все же не сделано.

Целью настоящей работы является попытка проведения такого анализа для нитридкремниевой керамики с использованием как собственных экспериментальных данных, так и литературных.

Объектом исследования служила нитридкремниевая керамика, полученная следующим образом: механическое прессование — предварительное спекание — горячее изостатическое прессование (давление 120 МПа, температура 2100 К, выдержка 60 мин). Образцы изготавливались в форме брусков размером 5 × 5 × 40 мм. Измерения разрывного напряжения выполняли по методу четырехточечного изгиба с расчетом напряжения по регистрируемому предразрывному прогибу. Нагружение велось до

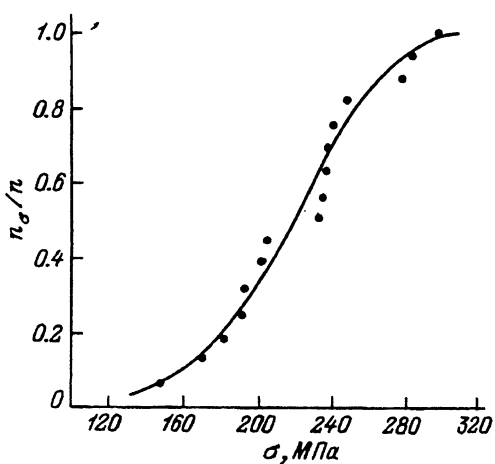


Рис. 1. Интегральное распределение образцов нитридокремниевой керамики по прочности при постоянной скорости нагружения 5 МПа/с.

Температура испытаний 1573 К. n_σ — число образцов, разрушившихся при напряжении $\leq \sigma$; n — общее число образцов.

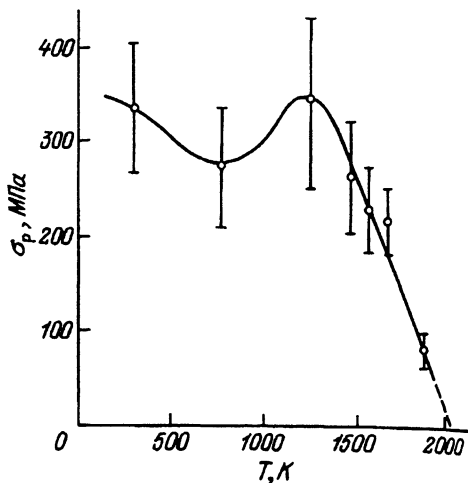


Рис. 2. Температурная зависимость разрывного напряжения нитридокремниевой керамики при постоянной скорости нагружения 5 МПа/с.

разрыва образца со скоростью нагружения $d\sigma/dt = \dot{\sigma} = 5$ МПа/с. Измерения проводили в температурном интервале 293–1873 К (20–1600° С) в форвакууме. Перед прочностными испытаниями образцы подвергали стабилизирующему отжигу в течение 5 час. при 1673 К в таком же вакууме.

Как известно, прочностные характеристики образцов из хрупкой керамики отличаются большим разбросом, вызываемым вариацией структуры и дефектности материала. Поэтому при каждом значении температуры проводили измерения разрывной прочности для серии из 10–12 образцов с последующим определением среднего значения и доверительного интервала для него.

Пример интегрального распределения образцов по разрывной прочности для одной из таких серий приведен на рис. 1. Видно, что зависимость имеет приблизительно S-образную форму, т.е. подобна нормальному распределению (интегралу вероятности). Для других температур результаты имеют такой же вид. Это позволяет использовать в расчете доверительного интервала для среднего значения метод Стьюдента. Коэффициент надежности был взят 0.68.

Зависимость разрывного напряжения σ_p от температуры T приведена на рис. 2. Видно, что для данного объекта наблюдаются две температурные области: от комнатной температуры до ~ 1300 К — слабая немотонная зависимость, от 1300 до 1900 К — резкое монотонное падение разрывной прочности.

Рассмотрим прежде всего наиболее интересную в техническом отношении область высоких температур (область резкого падения прочности).

Какова же физическая причина температурного падения разрывного напряжения в этой области? Представляется, что наиболее обоснован-

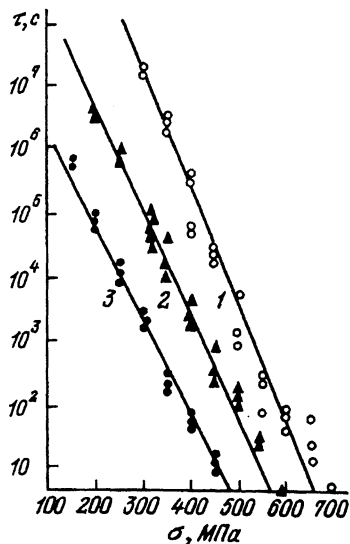


Рис. 3. Зависимость долговечности нитридокремниевой керамики от напряжения при разных температурах [9].
1 — 1373, 2 — 1473, 3 — 1573 К.

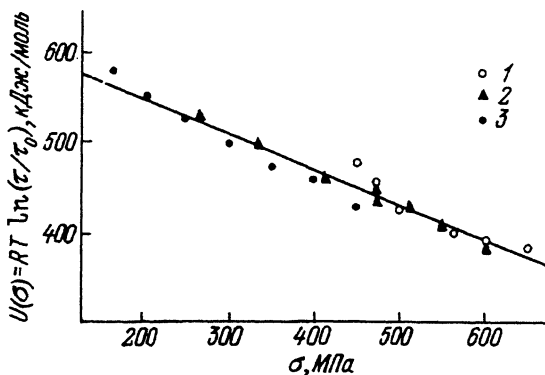


Рис. 4. Зависимость энергии активации разрушения от напряжения, найденная пересчетом данных на рис. 3.
1-3 — то же, что и на рис. 3.

ное объяснение здесь можно дать, привлекая кинетическую теорию разрушения [8]. Согласно этой теории, в основе разрушения нагруженного твердого тела лежит процесс последовательного разрыва напряженных межатомных связей флуктуационными актами. Для области достаточно высоких температур речь идет о термических энергетических флуктуациях [8].

Для обоснования того, что разрушение нитридокремниевой керамики является действительно процессом, идущем во времени с некоторой скоростью, а не критическим актом, можно привести экспериментальные данные из работы [9], показанные на рис. 3. Видно, что для объектов, очень близких исследуемым в настоящей работе (горячепрессованный Si_3N_4), имеет место так называемое «задержанное разрушение» — разрыв образца при заданном напряжении происходит не сразу, а по истечении некоторого времени τ , для которого принято название «долговечность». Как следует из рис. 3, долговечность зависит от σ и T , уменьшаясь с ростом σ и T . Данные на рис. 3 хорошо описываются известным фундаментальным выражением для долговечности [8]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right), \quad (1)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с (близко к периоду колебаний атомов в твердых телах); k — постоянная Больцмана; U_0 — энергия диссоциации (разрыва) межатомных связей, определяющих прочность тела; γ — коэффициент, включающий активационный объем разрыва связей и показатель локальных напряжений.

Из выражения (1) получаем

$$U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma = kT \ln \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (2)$$

Точки на графике рис. 3 можно пересчитать по выражению (2). Результаты пересчета представлены на рис. 4. Достаточно плотное группирование всех точек вдоль одной прямой линии и подтверждает соответствие экспериментальных данных рис. 3 зависимости (1). Из рис. 4 можем найти значение U_0 (экстраполяцией $U(\sigma)$ к $\sigma = 0$) и γ (по наклону $U(\sigma)$). Получаем $U_0 \simeq 620$ кДж/моль = 7 эВ, $\gamma \simeq 0.46$ кДж/моль·МП = 0.8 нм^3 . Физический смысл значений U_0 и γ будет обсужден ниже.

Функциональное соответствие данных по долговечности нитридокремневой керамики выражению (1) позволяет считать разрушение керамики в области высоких температур процессом термофлуктуационной природы. Если принять, что процесс разрушения керамики имеет характер накопления повреждений (что обосновано многочисленными данными для других материалов [8]), то можно на основе соотношения (1) получить выражение для зависимости разрывного напряжения от температуры, т.е. $\sigma_p(T)$, в условиях меняющейся со временем нагрузки на образце. Для этого используют правило суммирования парциальных долговечностей — критерий Бейли [10],

$$\int_0^{t_p} \frac{dt}{\tau[\sigma(t), T]} = 1, \quad (3)$$

где t_p — время наступления разрыва образца, нагружаемого изменяющимся во времени напряжением $\sigma(t)$.

Если нагружение идет с постоянной скоростью $\dot{\sigma}$, то $\sigma(t) = \dot{\sigma}t$. Это случай, отвечающий условиям нагружения в настоящей работе, и в этом случае $\sigma_p = \dot{\sigma}t_p$. Тогда из (3) при условии $\exp(\gamma\sigma_p/kT) \gg 1$, что оправдывается значениями γ , σ_p и T , получаем

$$\sigma_p(T) \simeq \frac{U_0}{\gamma} + \frac{k}{\gamma} \ln \left(\frac{\gamma \dot{\sigma}}{kT} \tau_0 \right) \cdot T. \quad (4)$$

Как видно, приближенно имеет место линейная зависимость разрывного напряжения от температуры, поскольку логарифмическая зависимость от температуры одного из сомножителей в (4) является слабой. Нетрудно видеть также, что из-за $\tau_0 \simeq 10^{-13}$ с $(\gamma\sigma/kT)\tau_0 \ll 1$. Поэтому логарифмический сомножитель в (4) является отрицательным, что дает линейное спадание σ_p с ростом температуры.

Таким образом, зависимость $\sigma_p(T)$ в выражении (4) функционально подобна экспериментальной зависимости $\sigma_p(T)$ в области высоких температур (рис. 2). Поэтому можно применить выражение (4) для анализа экспериментальной зависимости $\sigma_p(T)$.

Линейная (и весьма недалекая) экстраполяция $\sigma_p(T)$ к $\sigma_p = 0$ приводит к значению $T_{\sigma=0}$ (рис. 2) — экстраполяционной „температуре нулевой прочности“. Реально такой температуры, разумеется, не существует, поскольку при очень малых значениях σ_p зависимость $\sigma_p(T)$ перестает быть линейной и примерно асимптотически приближается к оси температуры. Это следует из экспериментально обнаруженных отклонений

от ливейности зависимостей $\ln \tau(\sigma)$ при малых напряжениях [8]. Значение же $T_{\sigma=0}$ удобно использовать для определения важнейшей прочностной характеристики твердого тела — U_0 . Из (4) при $\sigma_p(T) = 0$ получаем

$$U_0 = -k \ln \left(\frac{\gamma \dot{\sigma}}{kT} \tau_0 \right) \cdot T_{\sigma=0}. \quad (5)$$

Как уже отмечалось, зависимость логарифмического сомножителя от входящих в него величин является слабой, так как значение $\tau_0 \approx 10^{-13}$ делает несущественным влияние вариации значений γ и T . Поэтому вполне можно принять при определении U_0 значение T отвечающим середине температурного интервала спада $\sigma_p(T)$, т.е. $\sim 1.6 \cdot 10^3$ К, а значение коэффициента γ взять характерным для твердых тел средней прочности [8], т.е. ~ 1 кДж/моль·МПа. Отметим, что если назначить здесь γ на порядок больше или на порядок меньше, то существенных изменений в определяемом значении U_0 не произойдет.

Из рис. 2 находим $T_{\sigma=0} = 2.1 \cdot 10^4$ К. Тогда, согласно (5), получаем $U_0 \approx 550$ кДж/моль. Значение коэффициента γ определяем по наклону экспериментальной зависимости $\sigma_p(T)$ на рис. 2. Из выражения (4) следует

$$\gamma = k \ln \left(\frac{\gamma \dot{\sigma}}{kT} \tau_0 \right) \cdot \left(\frac{\Delta \sigma_p}{\Delta T} \right)^{-1}. \quad (6)$$

Соображения относительно логарифмического сомножителя остаются теми же, что и выше. И тогда по данным рис. 2 получаем $\gamma \approx 0.55$ кДж/моль·МПа ≈ 0.9 нм³. Отметим, что полученные по данным рис. 2 (когда разрыв образцов наступал в условиях нарастающей нагрузки) значения U_0 и γ оказались весьма близкими значениям этих же величин, найденным по данным рис. 3, 4 (когда разрыв образцов наступал при действии постоянной нагрузки по истечении того или иного времени τ). Таким образом, значения таких важных для прочностных свойств характеристик, какими являются U_0 и γ , оказались устойчивыми при двух достаточно резко различающихся режимах нагружения и разрушения нитридокремниевой керамики.

После этого можно обратиться к вопросу о физическом смысле полученных величин. Прежде всего о значении U_0 . Представляется, что полученные значения U_0 (около 600 кДж/моль) имеют четкий физический смысл. Действительно, для нитридокремниевое соединения такие значения не являются случайными, а близкими к значению фундаментальной характеристики — энергии межатомного сцепления в этом соединении. Согласно [11,12], энергия диссоциации нитридокремниевых соединений лежит в области от 520 (диссоциация молекул SiN в газовой фазе [11]) до 750 кДж/моль (энергия диссоциации Si₃N₄ по выходу кремния [12]). Таким образом, полученные при анализе температурной зависимости прочности и долговечности значения начального потенциального барьера разрушения U_0 оказались именно в области энергии диссоциации (энергии межатомного сцепления) нитридокремниевых соединений. Это означает, что, несмотря на всю сложность гетерогенной структуры керамики и наличие межзеренной фазы со своим элементарным составом, прочность керамики определяется именно межатомными связями кремний-азот. Фун-

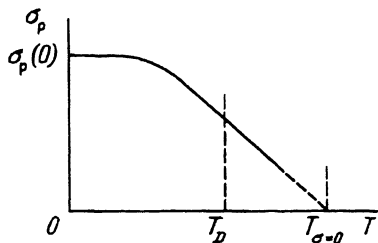


Рис. 5. Схема температурной зависимости разрывного напряжения твердых тел в широкой области температуры при постоянной скорости нагружения и стабильной структуре тел. T_D — характеристическая (дебаевская) температура.

даментальной причиной резкого падения разрывной прочности керамики с ростом температуры является кинетический характер разрушения нитридокремниевой керамики (по крайней мере в области высоких температур), заключающийся в последовательном разрыве напряженных межатомных связей термическими (энергетическими) флуктуациями. Резкая (экспоненциальная) зависимость вероятности флуктуаций от температуры [8] и определяет температурный спад прочности керамики.

О степени напряжения межатомных связей в нагруженной керамике можно судить по величине коэффициента γ . Согласно [8], $\gamma \approx V_a \cdot q$, где V_a — активационный объем разрыва связей данного атома с окружающими (активационный объем отвечает разности объема возбужденной флуктуацией энергии области вокруг атома и объема той же области в невозбужденном состоянии [8]), q — коэффициент локальных перенапряжений на разрывающихся связях. Величина активационного объема V_a соизмерима с объемом атома [8], для нитрида кремния может быть принято значение $V_a \approx 0.01 - 0.02 \text{ нм}^3$. Тогда получаем $q = \gamma/V_a \approx 50 - 100$. Такая область значений локальных перенапряжений является достаточно распространенной для гетерогенных твердых тел средней прочности [8]. Эти перенапряжения возникают за счет неоднородности структуры и дефектности тел (границы зерен, блоков; скопления, например, дислокаций; трещины и поры).

Таким образом, разрушение нитридокремниевой керамики при высоких температурах при всей сложности структуры керамики подчиняется общим закономерностям разрушения твердых тел. Полученные и взятые из литературы результаты и их анализ позволяют сделать следующие заключения.

Разрушение нитридокремниевой керамики при высоких температурах представляет собой кинетическое явление (процесс). В данном случае этот процесс контролируется термофлуктуационным разрывом напряженных межатомных связей между атомами кремния и азота.

Совпадение результатов анализа разрушения керамики при действии постоянного и нарастающего напряжения свидетельствует о накопительном характере процесса (поскольку критерий Бейли есть выражение именно накопительной ситуации).

Экстраполяционная «температура нулевой прочности» — температура, отвечающая почти полному спаду прочности и определяемая по существу значением U_0 , является достаточно устойчивой «границей», заметно изменить которую для данного соединения практически нельзя. Из этого надо исходить при оценке теоретических возможностей по работоспособности керамики в области высоких температур.

В области температур ниже $T_{\sigma=0}$ (для данной нитридикремниевой керамики эта область $\sim 1300 - 1900$ К) добиваться повышения разрывной прочности можно путем уменьшения гетерогенности и дефектности структуры керамики (т.е. путем снижения значений коэффициента γ).

В настоящей работе проведен анализ изменения прочности керамики в области высоких температур. Вопрос о прочности керамики в области более низких температур ($\sim 300 - 1300$ К), где наблюдается температурное „квазиplateau“ (рис. 2), составляет предмет отдельного анализа. Можно отметить, что фундаментальные положения флуктуационной динамики, при которых с понижением температуры происходит переход от доминирования энергетических (классических) флуктуаций к квантовым флуктуациям (туннельному захождению), предсказывают сохранение флуктуационного механизма разрыва напряженных межатомных связей и при понижении температуры, причем тогда и должно наметиться низкотемпературное плато для прочности. Такие данные получены для ряда твердых тел и обоснована квантовая природа кинетики разрушения в низкотемпературной области [13]. На рис. 5 показана схема температурной зависимости разрывной прочности твердых тел в широкой области температуры с учетом классических (высокие температуры) и квантовых (низкие температуры) закономерностей во флуктуационной кинетике разрушения. Однако выяснение степени проявления подобных фундаментальных закономерностей для керамики (для которой зависимость $\sigma_p(T)$ на рис. 2 в общем похожа на схематический график на рис. 5) ввиду температурной зависимости ее пластических свойств требует соответствующих исследований.

Список литературы

- [1] Ziegler G., Heinrich J., Wötting G. // J. Mater. Sci. 1987. Vol. 22. N 9. P. 3041-3087.
- [2] Falk L.K.L., Pompe R., Dunlop G.L. // Sci. Ceram. Proc. 12th Int. Conf. Saint-Vincent. Faenza, 1984. P. 293-298.
- [3] Knickerbocker S.H., Zangvil A., Brown S.D. // J. Amer. Ceram. Soc. 1984. Vol. 67. N 5. P. 365-368.
- [4] Гогоци Г.А., Завада В.П., Шербина О.Д. // Проблемы прочности. 1984. № 12. С. 11-15.
- [5] Гнесин Г.Г., Осипова И.И // Порошковая металлургия. 1981. № 4. С. 32-45.
- [6] Chakraborty D., Mukhopadhyay A.K. // Ceramic International. 1989. Vol. 15. N 4. P. 237-245.
- [7] Баранов С.М. // Итоги науки и техники. 1988. Т. 1. С. 72-128.
- [8] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [9] Quinn G.D., Quinn J.B. // Fracture Mechanics of Ceramics / Ed. Bradt R.C. et al. Plenum Press, 1983. Vol. 6. P. 603-636.
- [10] Bailey J. // Glass Industry. 1939. Vol. 20. P. 21-37.
- [11] Андриевский А.Р., Спивак И.И. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник. М.: Металлургия, 1986.
- [12] Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды. М.: Металлургия, 1969.
- [13] Салганик Р.Л., Слуцкер А.И., Айдаров Х. // ДАН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1362-1366.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
29 ноября 1991 г.