

Упругость и неупругость биоморфной металлокерамики SiC/Al–13Si–9Mg

© Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, Т.Е. Wilkes*, К.Т. Faber*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Northwestern University,
IL60208-3108 Evanston, USA

E-mail: smir.bi@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2008 г.)

Проведены акустические исследования упругих (модуль Юнга) и микропластических свойств композиционного материала — биоморфной металлокерамики SiC/Al–13Si–9Mg. Керамика была приготовлена путем инфильтрации расплава Al–13Si–9Mg в пористый карбид кремния, полученный на основе двух пород дерева — бука и сапели. Измерения проводились резонансным методом составного пьезоэлектрического вибратора при продольных колебаниях стержневых образцов с частотой около 100 kHz в широком диапазоне амплитуд колебательной деформации, включающем линейную (амплитудно-независимую) и нелинейную (микропластическую) области. Показано, что модуль Юнга и микропластические свойства композита анизотропны и существенно зависят от породы дерева, в особенности когда продольные колебания возбуждаются в образцах, вырезанных вдоль волокон роста исходного дерева.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-91353ННФ_а) и Программы Президума РАН (П-03_02).

The financial support for T.E.W. and K.T.F. from the U.S. National Science Foundation under grant DMR-0710630 is gratefully acknowledged.

PACS: 62.20.Fe, 62.20.Dc, 81.40.Jj

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется исследованию физико-механических свойств биоморфных керамик карбида кремния, приготовленных на основе различных пород дерева [1–4]. Эти керамики „конструируются“ путем инфильтрации расплавленного кремния в „канальные“ углеродные матрицы, получаемые после пиролиза (обугливания) выбранного типа дерева (эвкалипта, бука, сосны, сапели и др.). После химической реакции кремния с углеродом образуется композит SiC/Si, в котором могут оставаться островки углерода, не вступившего в реакцию с кремнием. Таким образом, основная масса композита состоит из SiC, а вытянутые вдоль направления роста дерева каналы частично или полностью заполнены Si. В зависимости от породы дерева и технологических условий получаются различные SiC/Si-композиты.

После удаления химическим способом из SiC/Si избыточного кремния формируется пористый биоморфный SiC и появляется возможность заполнения опустевших каналов расплавами различных металлов или сплавов. В результате из хрупкого композита получаются достаточно прочные металлокерамики, обладающие заметной пластичностью. Данные о механических свойствах и микроструктурных характеристиках полученных таким способом композитов биоморфный SiC–алюминиевые сплавы опубликованы в [5].

Настоящая работа представляет результаты акустических исследований упругих и микропластических

свойств композитов био-SiC/Al–13Si–9Mg, приготовленных на основе двух пород дерева — бука и сапели (sapele).

2. Образцы и экспериментальная методика

Технологический процесс получения металлокерамических био-композитов включает в себя несколько стадий. Сначала производится пиролиз выбранного дерева при 1000°C в течение 1 h в атмосфере аргона, в результате чего образуется пористая углеродная матрица. Затем в эту матрицу в вакууме осуществляется инфильтрация кремния при 1550°C. В результате химической реакции углерода с кремнием образуется кубический карбид кремния. При этом, как правило, в канальных порах остается избыточный кремний. Так формируется композит SiC/Si, который, как и углеродная матрица, обладает некоторой остаточной пористостью [1]. Далее избыточный кремний удаляется из композита SiC/Si путем химического травления. В качестве травителя используется смесь концентрированных азотной и плавиковой кислот в соотношении 50/50 vol.%. В итоге образуется пористая био-SiC-керамика, которая в дальнейшем служит матрицей (precursor) для инфильтрации металлического сплава.

В настоящей работе процесс инфильтрации алюминиевого сплава в био-SiC осуществлялся в герметичной камере специальной печи при 750°C в атмосфере ультрачистого аргона под давлением 3.5 МПа. Инфильтрация

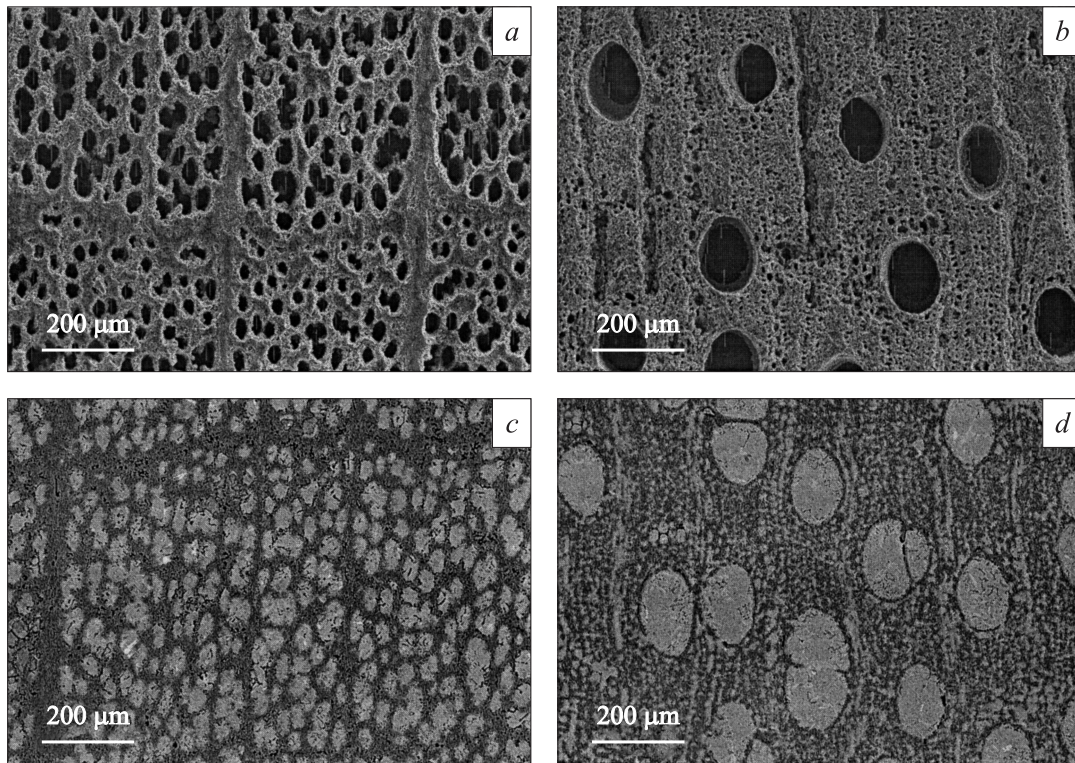


Рис. 1. Поперечные сечения (перпендикулярные направлению роста дерева) пористых образцов био-SiC (*a, b*) и композитов био-SiC/Al (*c, d*), полученных на основе бука (*a, c*) и сапели (*b, d*).

производилась вдоль канальных пор. Материалом для инфильтрации служил сплав Al–13 wt.% Si–9 wt.% Mg. Такой состав, как показывает опыт [6], позволяет достичь оптимального смачивания карбида кремния. В итоге были получены образцы композита SiC/Al–13Si–9Mg, в котором наполнитель (алюминиевый сплав) располагался в основном в канальных порах. Более полные сведения о технологии получения композитов био-SiC/Al–13Si–9Mg опубликованы в [5].

Как было упомянуто выше, в настоящей работе для получения пористой биоморфной матрицы карбида кремния использовались два типа дерева: бук и сапель. В дальнейшем биоморфную керамику SiC, полученную из бука, обозначаем как BE-SiC, а композит на ее основе как BE-SiC/Al; для сапели — соответственно SA-SiC и SA-SiC/Al.

Плотность и открытая пористость промежуточных био-SiC-матриц и композитов SiC/Al, полученных на их основе, определялись при помощи стандартных процедур гидростатического взвешивания. Их значения приведены в таблице.

Из таблицы следует, что пористость керамик био-SiC, полученных из бука и сапели, практически одинакова, хотя по данным [7] для биоуглеродных матриц на основе этих же двух типов дерева она сильно различается (соответственно 46.8 и 66.1 vol.%). Изменение пористости, по всей видимости, может происходить в процессе инфильтрации за счет закрытия пор малого диаметра образующимся карбидом кремния [5]. Кроме того,

следует иметь в виду, что пористость, приведенная в таблице, относится только к открытой пористости, тогда как в [7] значения пористости определялись методами оптической и электронной микроскопии. Эти методы в отличие от гидростатического взвешивания позволяют оценить общую, в том числе и закрытую, пористость материала.

Для композитов SiC/Al, полученных из сапели и бука, несмотря на близкие значения пористости (см. таблицу), распределение пор по размерам сильно различается (рис. 1). В BE-SiC имеются главным образом большие поры размером 20–50 μm, в то время как ма-

Плотность ρ , открытая пористость $P_{\text{открыт}}$, модуль Юнга E , логарифмический декремент δ_i , измеренный в амплитудно-независимой области амплитуд, и условный предел микротекучести σ_s при неупругой деформации $\varepsilon_d = 0.5 \cdot 10^{-8}$

Материал	ρ , g/cm ³	$P_{\text{открыт}}$, %	E , GPa	δ_i , 10 ⁻⁵	σ_s , MPa
BE-SiC	3.14 ± 0.02	50 ± 3	144.0	40	4.6
SA-SiC	3.18 ± 0.03	51 ± 3	—	—	—
BE-SiC /Al	2.84 ± 0.02	4 ± 2	220.3	61	21.8
SA-SiC /Al	2.82 ± 0.07	5 ± 3	185.3	35	14.7
BE-SiC⊥/Al	2.84 ± 0.02	4 ± 2	153.0	154	2.2
SA-SiC⊥/Al	2.82 ± 0.07	5 ± 3	149.0	143	2.7
Al–13Si–9Mg	2.49 ± 0.04	5 ± 3	75.2	39	2.7

Примечание. Знаки || и ⊥ показывают направление, в котором был вырезан образец, соответственно вдоль и поперек роста исходного дерева.

лые поры занимают незначительный объем (рис. 1, *a*). В SA-SiC (рис. 1, *b*), наоборот, на большие поры величиной 100–160 μm приходится всего 10–12 vol.% материала, а остальная пористость обеспечивается небольшими порами 5–10 μm . Поэтому структуры композитов BE-SiC/Al и SA-SiC/Al, полученные после инфильтрации сплава Al–13Si–9Mg в поры этих матриц, также значительно различаются (ср. рис. 1, *c* и *d*). Следует отметить, что композиты SiC/Al после инфильтрации также обладают некоторой остаточной пористостью, которая в среднем составляет ~ 5 vol.% (см. таблицу).

Образцы металлокерамик SiC/Al для акустических измерений имели форму стержней с квадратным поперечным сечением 3.0×3.0 mm и длиной $l = 35.0$ mm. Размеры контрольного образца сплава Al–13Si–9Mg были $3.0 \times 3.0 \times 27.8$ mm. Ориентация главной оси металлокерамических стержней была как вдоль, так и поперек волокон (направления роста) исходного дерева. Выбранные длины обеспечивали резонанс продольных колебаний образцов, приготовленных из того или иного материала, на частотах $f \approx 100$ –120 kHz.

Акустические измерения проводились методом составного пьезоэлектрического вибратора при комнатной температуре (~ 293 K). Подробное описание экспериментальной методики можно найти в [8]. Продольные колебания на резонансной частоте f возбуждались в образце с помощью кварцевого преобразователя. Изучаемыми параметрами были модуль Юнга $E = 4\rho l^2 f^2$ и логарифмический декремент δ , характеризующий поглощение (затухание) ультразвука в образце. Плотность материала ρ , необходимая для расчета величины модуля упругости, определялась, как отмечалось выше, гидростатическим взвешиванием при комнатной температуре.

Метод составного вибратора помимо данных о модуле Юнга и внутреннем трении (декремент δ) позволяет получать сведения и о неупругих (микропластических) свойствах материала. Данные по неупругим свойствам получаются из измерений модуля E и декремента δ в широком диапазоне амплитуд колебательной деформации ε , когда при достаточно больших ε в материале образца возникают нелинейное, амплитудно-зависимое поглощение $\delta_h = \delta - \delta_i$ и амплитудно-зависимый дефект модуля Юнга $(\Delta E/E)_h = (E - E_i)/E_i$. Здесь E_i и δ_i — значения модуля Юнга и декремента, измеряемые при малых амплитудах, где модуль E и декремент δ еще не зависят от ε . Диапазон амплитуд колебательной деформации ε в наших опытах находился в пределах от $\sim 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}$. В результате были получены данные об амплитудных зависимостях $E(\varepsilon)$ и $\delta(\varepsilon)$ как для металлокерамик, приготовленных из бука и сапели, так и для контрольного образца сплава Al–13Si–9Mg.

3. Экспериментальные данные и обсуждение

На рис. 2 приводятся зависимости $E(\varepsilon)$ и $\delta(\varepsilon)$, полученные на образце алюминиевого сплава Al–13Si–9Mg. Из рисунка видно, что при увеличении и последующем

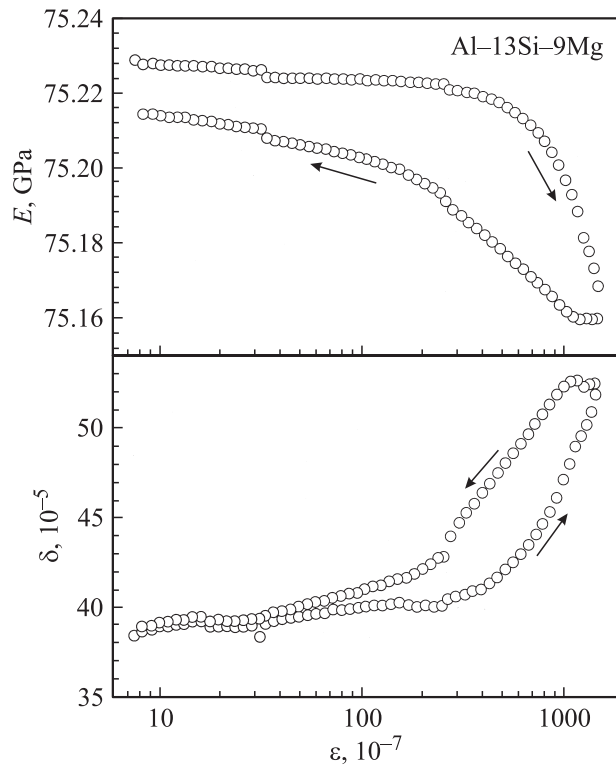


Рис. 2. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ образца сплава Al–13Si–9Mg, измеренные последовательно при увеличении и уменьшении амплитуды ε (стрелки указывают направления изменения ε).

уменьшении амплитуды ε кривые не совпадают друг с другом. Имеет место так называемый амплитудный гистерезис. Рис. 3–6 демонстрируют аналогичные данные для образцов биоморфных металлокерамик BE-SiC/Al и SA-SiC/Al, вырезанных вдоль и поперек волокон исходного дерева. Как видно из рисунков, общим для всех материалов является наличие амплитудного гистерезиса. Характерные признаки наблюдаемого гистерезиса — это присутствие амплитудно-независимой области (малые амплитуды) при первоначальном увеличении ε , а затем (при достаточно больших амплитудах) — падение модуля, сопровождаемое ростом декремента. Форма амплитудного гистерезиса, однако, оказывается различной для разных образцов. Иногда уменьшение ε сразу же приводит к плавному увеличению E и уменьшению δ (см. рис. 5 для SA-SiC||Al). В ряде случаев при уменьшении ε наблюдается немонотонное, через максимум, изменение декремента, что тем не менее сопровождается плавным увеличением модуля. Такое поведение гистерезиса наиболее ярко проявилось на образцах BE-SiC \perp /Al и SA-SiC \perp /Al, где главная ось стержня перпендикулярна волокнам исходного дерева (рис. 4 и 6). Подобный эффект имеет место, но менее заметен и на чистом сплаве Al–13Si–9Mg (рис. 2). Здесь следует отметить, что в SiC/Al в отличие от биоморфного SiC и композитов SiC/Si [9] отсутствует эффект падения декремента δ и увеличения модуля E при первоначальном увеличении ε ,

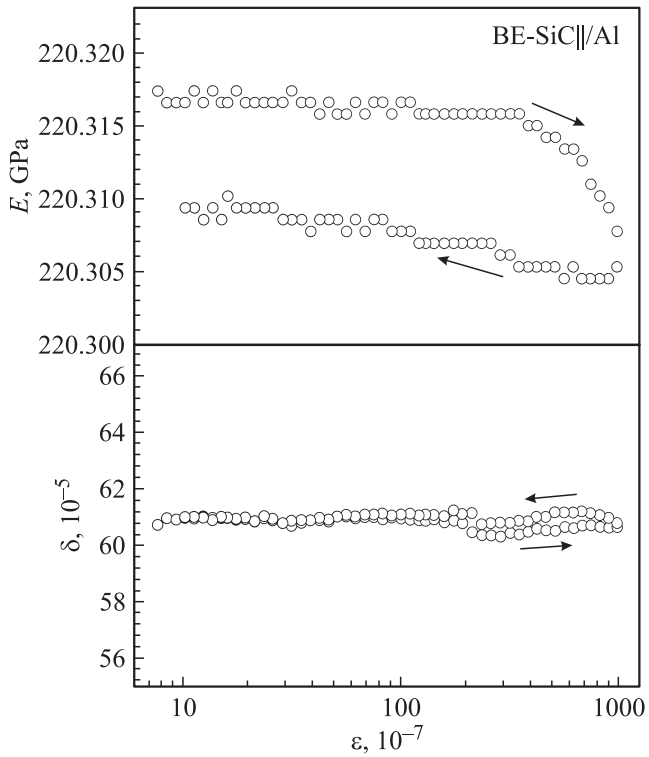


Рис. 3. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для BE-SiC//Al. Измерения выполнены последовательно при увеличении и уменьшении амплитуды ϵ (стрелки указывают направления изменения ϵ).

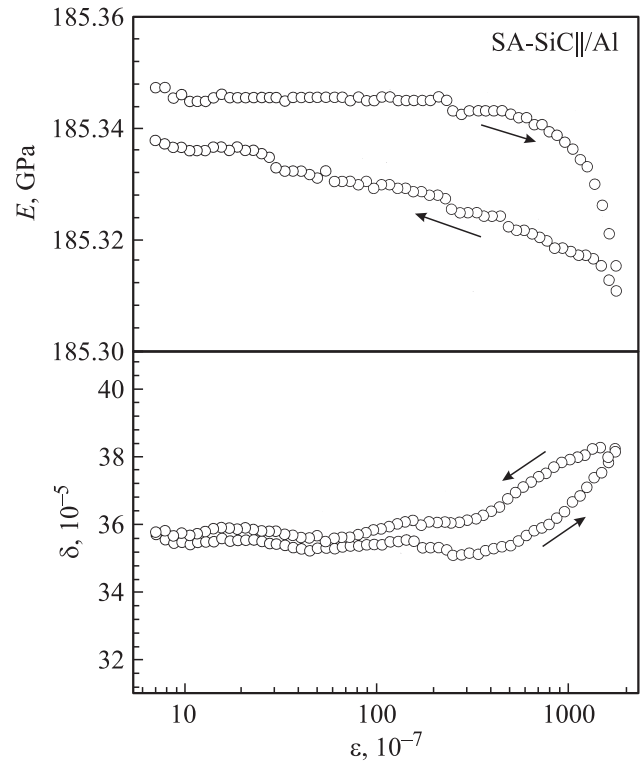


Рис. 5. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для SA-SiC//Al. Измерения выполнены последовательно при увеличении и уменьшении амплитуды ϵ (стрелки указывают направления изменения ϵ).

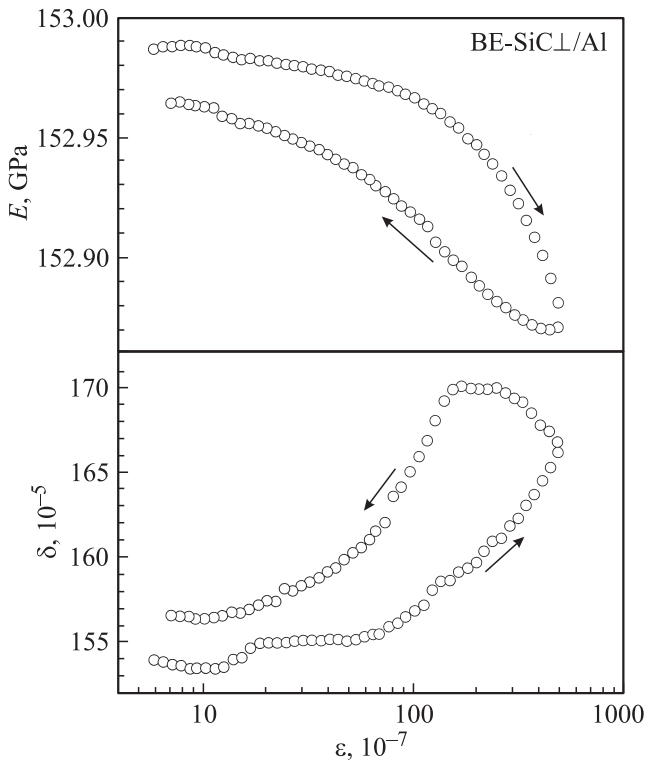


Рис. 4. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для BE-SiC \perp /Al. Измерения выполнены последовательно при увеличении и уменьшении амплитуды ϵ (стрелки указывают направления изменения ϵ).

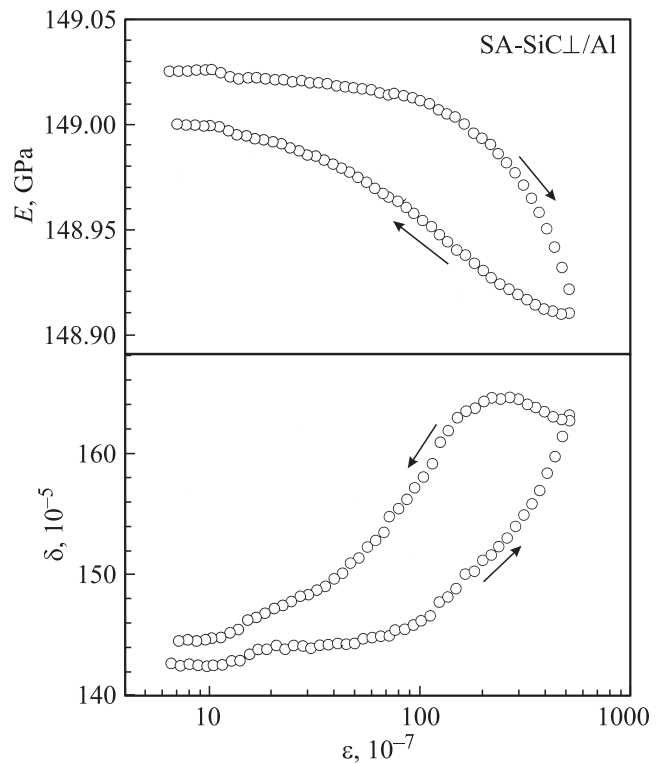


Рис. 6. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для SA-SiC \perp /Al. Измерения выполнены последовательно при увеличении и уменьшении амплитуды ϵ (стрелки указывают направления изменения ϵ).

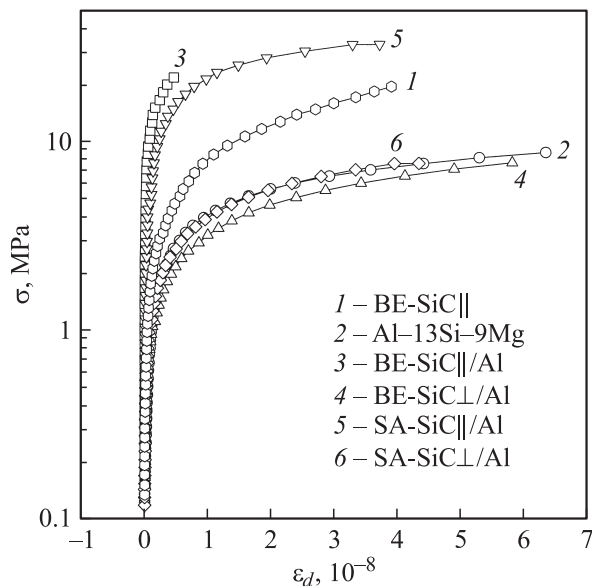


Рис. 7. Кривые напряжение–микропластическая деформация, полученные по данным акустических измерений на образцах биоморфной керамики SiC (бук), сплава Al–13Si–9Mg и композитов SiC/Al.

связанный с десорбцией молекул воздуха из имеющихся пор. По всей видимости, адсорбированных молекул воздуха в металлокерамике SiC/Al практически нет.

Данные акустических измерений в широком диапазоне амплитуд, представленные на рис. 2–6, позволяют оценить механические (микропластические) свойства материалов в обычных для механических испытаний координатах напряжение σ –неупругая деформация ε_d , когда по оси ординат откладываются значения амплитуд колебательных напряжений $\sigma = E\varepsilon$, а по оси абсцисс — нелинейная неупругая деформация $\varepsilon_d = \varepsilon(\Delta E/E)_h$ [9–11]. Рис. 7 дает возможность сравнить диаграммы акустического деформирования $\sigma(\varepsilon_d)$, которые получены из зависимостей $E(\varepsilon)$ при первоначальном увеличении амплитуды ε на всех материалах, исследованных в настоящей работе. На этом же рисунке показана кривая $\sigma(\varepsilon_d)$ для BE-SiC||. Из рис. 7 видно, что диаграммы микропластического деформирования металлокерамик, в которых акустическая нагрузка растяжения–сжатия приложена поперек волокон роста исходного дерева, практически совпадают с диаграммой для чистого сплава и почти не зависят от породы дерева. Из этого совпадения можно сделать вывод о том, что основные черты амплитудного гистерезиса формируются благодаря наличию во всех образцах металлического алюминиевого сплава. И зависимое от амплитуды затухание ультразвука, и амплитудно-зависимый дефект модуля упругости при первоначальном увеличении акустической нагрузки возникают из-за неупругих деформаций (по-видимому, дислокационного происхождения) в достаточно пластичном металлическом сплаве.

Различия в поведении амплитудного гистерезиса, а также разница в величинах модуля Юнга и декремента

для разных образцов металлокерамик могут быть объяснены особенностями структуры образцов, приготовленных из сапели и бука, и особенностями напряженного состояния на границах раздела карбид кремния–металлический сплав в образцах, вырезанных вдоль и поперек волокон исходного дерева.

Значения модуля E , амплитудно-независимого декремента δ_i , а также значения условного предела микротекучности σ_s при деформации $\varepsilon_d = 0.5 \cdot 10^{-8}$ для всех исследованных в настоящей работе образцов для наглядности приведены в таблице. Из нее на примере материала, приготовленного из бука, видно, что добавление алюминиевого сплава в BE-SiC|| значительно увеличивает модуль упругости и почти в 5 раз значение σ_s . Очевидно, это связано с тем, что пустые поры заполняются металлическим сплавом. Из таблицы также видно, что модули E и $\sigma_{s||}$ для металлокерамики, приготовленной из бука, заметно больше по величине, чем эти же параметры для металлокерамики из сапели. Упругие свойства материала из бука более анизотропны: отношение модулей $E_{||}/E_{\perp}$ для бука — 1.44, для сапели — 1.24. Различия для неупругой анизотропии еще больше: $\sigma_{s||}/\sigma_{s\perp} = 9.9$ для бука и 5.4 для сапели. Такую анизотропию для E и σ_s можно объяснить тем, что каркас био-SiC из бука является более жестким. Поэтому он способен принимать на себя большую нагрузку в композите BE-SiC||/Al (по сравнению с SA-SiC||/Al), оставляя менее нагруженным металлический сплав.

В то же время граница раздела карбид кремния–сплав в металлокерамике, приготовленной из сапели, по всей видимости, более совершенна, о чем свидетельствует более высокое значение $\sigma_{s\perp}$ для SA-SiC \perp /Al. Это подтверждается и данными по декременту δ_i . Поглощение ультразвука в образцах, несомненно, должно существенно зависеть от структурного совершенства границы металл–карбид кремния. Действительно, затухание δ_i в SA-SiC||/Al равно (и даже чуть меньше) δ_i для чистого сплава и намного меньше, чем δ_i в металлокерамике BE-SiC||/Al, приготовленной из бука.

При рассмотрении данных по δ_i и σ_s (см. таблицу) обращает на себя внимание высокий уровень декремента и низкий уровень $\sigma_{s\perp}$ в образцах, вырезанных поперек волокон исходного дерева. Очевидно, что в этих образцах при продольных колебаниях границы раздела испытывают большие нагрузки растяжения–сжатия перпендикулярно границам, так что движение носителей микропластической деформации оказывается там более интенсивным, чем в образцах, вырезанных вдоль волокон. Разный уровень и характер напряжений на границах в тех и других образцах являются, очевидно, и причиной различных по форме петель амплитудного гистерезиса.

Таким образом, проведенные исследования на примере композиционных материалов био-SiC/Al–13Si–9Mg, приготовленных из двух пород деревьев, показали принципиальную возможность подробного изучения анизотропии механических (упругих и микропластических) свойств биоморфных металлокерамических материалов

с использованием методов физической акустики. По характеру поведения модуля упругости и декремента может быть выявлена роль породы исходного дерева в формировании механических свойств металлокерамики и получена информация о совершенстве границ раздела матрица–наполнитель в том или ином композиционном материале.

Список литературы

- [1] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1961 (1998).
- [2] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Domingez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Cer. Technol.* **1**, 95 (2004).
- [3] V.S. Kaul, K.T. Faber, R. Sepulveda, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *Mater. Sci. Eng. A* **428**, 225 (2006).
- [4] B.K. Kardashev, B.I. Smirnov, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *Mater. Sci. Eng. A* **442** 444 (2006).
- [5] T.E. Wilkes, M.L. Young, R.E. Sepulveda, D.C. Dunand, K.T. Faber. *Scripta Mater.* **55**, 1083 (2006).
- [6] M.I. Pech-Canul, R.N. Katz, M.M. Makhlof. *Metall. Mater. Trans. A* **31**, 565 (2000).
- [7] F.M. Varela-Feria. Ph. D. Thesis. Universidad de Sevilla (2004).
- [8] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 254 с.
- [9] Б.К. Кардашев, А.С. Нефагин, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. *ФТТ* **48**, 1617 (2006).
- [10] V.M. Chernov, B.K. Kardashev, L.M. Krjukova, L.I. Mamaev, O.A. Plaksin, A.E. Rusanov, M.I. Solonin, V.A. Stepanov, S.N. Votinov, L.P. Zaviatsky. *J. Nucl. Mater.* **257**, 263 (1998).
- [11] Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, D. Singh, K.C. Goretta, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **43**, 2010 (2001).