

Упругость и неупругость волоконных монолитов нитрид кремния/нитрид бора

© Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, D. Singh*, K.C. Goretta*, A.R. de Arellano-Lopez**

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

* Argonne National Laboratory,
60439, Argonne, Illinois, USA

** Universidad de Sevilla,
41080 Sevilla, Spain

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

(Поступила в Редакцию 4 апреля 2001 г.)

Изучено влияние температуры и амплитуды упругих колебаний на поведение модуля Юнга E и внутреннего трения керамических образцов Si_3N_4 , BN и монолитов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$, полученных горячим прессованием волокон Si_3N_4 , покрытых слоем BN. Волокна располагались вдоль, поперек или вдоль и поперек оси образца. Измерения E были выполнены при термоциклировании в интервале 20–600°C. Установлено, что высокомодульные образцы нитрида кремния обладают и высокой термостабильностью: при нагреве и охлаждении зависимости $E(T)$ хорошо совпадают друг с другом. Низкомодульная керамика BN обнаруживает значительный гистерезис, что свидетельствует об эволюции дефектной структуры под влиянием термоупругих (внутренних) напряжений. Качественно похожее поведение модуля (с гистерезисом) демонстрируют и монолиты. Такое поведение модуля упругости возможно при микропластической деформации, которая возникает под влиянием внутренних напряжений. Наличие микропластических сдвигов во всех исследованных материалах подтверждается характером амплитудных зависимостей внутреннего трения и модуля Юнга. Полученные экспериментальные данные обсуждаются в рамках модели, в которой температурные зависимости модуля упругости и их особенности объясняются как микропластической деформацией, так и нелинейными колебаниями атомов в решетке, зависящими от внутренних напряжений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-01-00482), а также НАТО (грант № PST.GLG.977016) и Департамента энергии США (контракт № W-31-109-Eng-38).

Исследование физико-механических свойств композитов на керамической основе представляет большой научный и практический интерес. Связано это прежде всего с тем, что они обладают высокими значениями прочности наряду с большим сопротивлением высокотемпературной ползучести [1,2]. С другой стороны, для них является характерным катастрофическое хрупкое разрушение, обусловленное быстрым распространением зародышевой трещины. В связи с этим постоянно предпринимаются попытки создания керамических материалов со структурой, препятствующей такому катастрофическому развитию трещин, например, за счет частичного расслоения самого материала, приводящего к ветвлению трещин [3]. Наиболее удачным вариантом, видимо, можно считать создание волоконных монолитов (FM), полученных путем прессования керамических волокон, покрытых специально подобранным связующим материалом [4]. Как оказалось [4–8], наиболее перспективным среди разных FM является волоконный монолит $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$.

В настоящей работе впервые проведены комплексные исследования модуля Юнга и внутреннего трения как отдельных составляющих этого монолита (Si_3N_4 и BN), так и самого монолита $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ с различной ориентацией волокон. Полученные результаты сопоставляются с данными по структуре FM.

1. Образцы и экспериментальная методика

Волоконные монолиты были изготовлены в США (фирма Advanced Research of Tucson, AZ) из содержащих полимерное связующее волокон $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ диаметром $\approx 325 \mu\text{m}$, представляющих собой сердцевину из Si_3N_4 (85 vol.%), покрытую слоем BN (15 vol.%). Помимо коммерческого Si_3N_4 (92 wt.%) сердцевина содержала также оксиды 6 wt.% Y_2O_3 и 2 wt.% Al_2O_3 , которые были добавлены для уплотнения материала.

На первом этапе получались монослойные листы из ориентированных параллельно волокон. Далее для изготовления пластин эти листы последовательно укладывались друг на друга и выдерживались под прессом при 160°C. При этом ориентация волокон в соседних листах могла быть как одинаковой, так и ортогональной (вариант [0°/90°]).

На следующей ступени приготовленные прямоугольные плоские пластины подвергались скрепляющему пиролизу в процессе медленного нагревания в потоке азота до 600°C в течение 42 h. Далее пластины выдерживались 1 h под одноосным давлением $\approx 28 \text{MPa}$ при 1740°C, причем в процессе прессования часть оксидных добавок из Si_3N_4 диффундировали в BN [9,10]. В результате всех процедур получались волоконные монолиты с

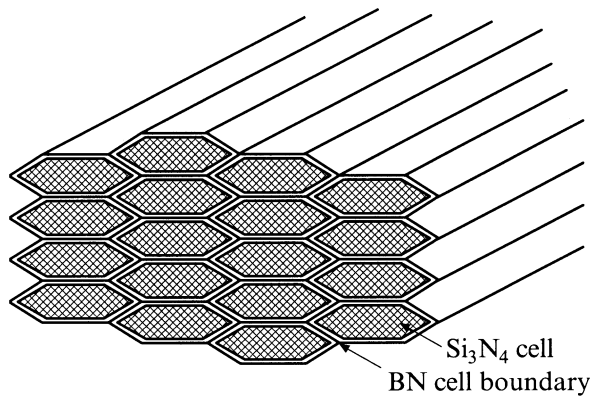


Рис. 1. Схематическое изображение структуры волоконного монолита.

плотностью более 98% от теоретической. Окончательная структура волоконных монолитов для одноосного случая схематически показана на рис. 1, а ее микрофотография в сканирующем электронном микроскопе представлена на рис. 2. Видно, что после прессования волокна имели размеры $\approx 100 \mu\text{m}$ по толщине и $\approx 220 \mu\text{m}$ по ширине.

Для последующего сопоставления результатов по такой же технологии были получены монолитные керамики Si_3N_4 и BN, причем они содержали оксиды Y_2O_3 и Al_2O_3 примерно в тех же концентрациях, что и в фазах волоконных монолитов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [9].

Образцы, приготовленные для акустических измерений, имели форму стержней прямоугольного поперечного сечения $10\text{--}20 \text{mm}^2$ длиной $l \approx 25 \text{mm}$. Такая длина обеспечивала резонансную частоту колебаний f вблизи 100kHz . Модуль Юнга E определялся резонансным методом при электростатическом возбуждении продольных колебаний в образце [11] как $E = 4\rho l^2 f^2 n^{-2}$, где n — номер возбуждаемой гармоники (в нашем случае $n = 1$), ρ — плотность образца. При этом необходимые для акустических измерений электроды на гранях и торцах образцов создавались путем приклеивания алюминиевой фольги толщиной $10 \mu\text{m}$. Величина ρ определялась гид-

ростатическим взвешиванием при комнатной температуре. Эксперименты проводились в интервале температур $T = 20\text{--}600^\circ\text{C}$ в камере, заполненной гелием. Средняя скорость нагрева составляла ≈ 2 градуса в минуту. Использовался также метод составного вибратора [12], который помимо данных о модуле Юнга позволяет исследовать поглощение ультразвука (внутреннее трение) и неупругие (микропластические) свойства исследуемых образцов. Данные о микропластичности получаются при измерениях модуля E и декремента упругих колебаний δ в широком диапазоне амплитуд колебательной деформации ε , когда при достаточно больших ε в материале образца возникает нелинейное, амплитудно-зависимое поглощение δ_n . Ранее подобные комплексные исследования E и δ были проведены на керамиках нитрида бора, приготовленных по различным технологиям [13].

В случае волоконных монолитов акустические измерения проводились на образцах с различной архитектурой, а именно: $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0] (волокна расположены вдоль оси образца), $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [90] (волокна перпендикулярны оси образца) и $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0/90] (последовательное чередование направления волокон).

2. Результаты исследований и обсуждение

Данные о плотности ρ различных материалов, а также значения модуля Юнга E и амплитудно-независимого декремента δ_i , измеренные при комнатной температуре, приведены в таблице. Значения E являются усредненными по двум методам измерения (электростатическому и составного вибратора). Видно, что величина E уменьшается, а δ_i растет в последовательности: Si_3N_4 , $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0], $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0/90], $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [90], BN.

На рис. 3 приведены результаты измерений температурных зависимостей $E(T)$ для образцов Si_3N_4 и BN при нагревании и охлаждении в области $20\text{--}600^\circ\text{C}$. Видно, что в случае Si_3N_4 модуль упругости последовательно уменьшается с повышением температуры, причем кривые $E(T)$ при нагреве и охлаждении совпадают. Такое

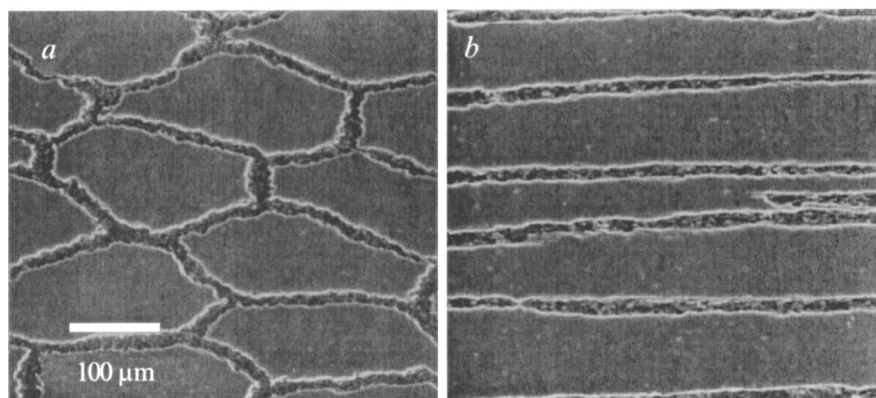


Рис. 2. Микрофотографии в сканирующем электронном микроскопе структуры $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0] поперек (a) и вдоль (b) направления волокон.

Плотность ρ , модуль Юнга E , амплитудно-независимый декремент колебаний δ_i (данные для комнатной температуры) и температурные коэффициента $\Delta E/\Delta T$ исследованных материалов

Материал	$\rho, \text{g/cm}^3$	E, GPa	$\Delta E/\Delta T, \text{MPa/K}$	$\delta_i, 10^{-5}$
Si_3N_4	3.30	314	-10.31	9.5
BN	2.25	36	3.66	902
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0]	3.09	290 (272)	-4.70 (-8.21)	93 (143)
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0/90]	3.10	228	-5.39	204 (143)
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [90]	3.08	131 (181*)	-5.96	680 (143)

Примечание. В скобках указаны значения, рассчитанные по механическому правилу смеси или (*) согласно модели [4] ("brick model").

поведение E является естественным для многих материалов, моно- и поликристаллов. В то же время для BN, как это уже отмечалось в [13], модуль Юнга с температурой изменяется необычным образом, а именно при нагревании он сначала (до $\approx 200^\circ\text{C}$) уменьшается, а затем начинает возрастать и при $T > 400^\circ\text{C}$ уже превышает исходное значение E при комнатной температуре. При охлаждении наблюдается гистерезис, и величина E все время уменьшается. Повторный опыт через 36 дней демонстрирует аналогичный гистерезис, хотя длительный отдых при комнатной температуре после первого опыта привел к некоторому повышению E .

Температурные зависимости модуля Юнга для волоконных монолитов различной архитектуры представлены

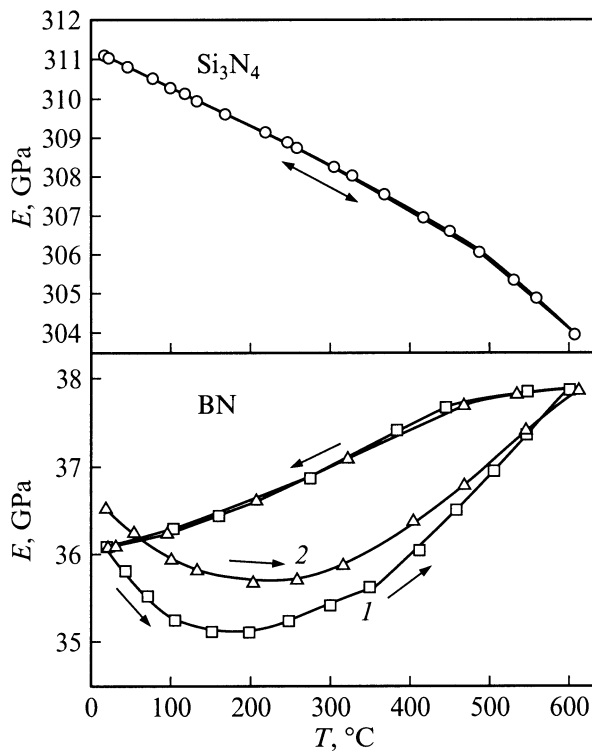


Рис. 3. Температурные зависимости модуля Юнга образцов Si_3N_4 и BN в опытах при нагревании и последующем охлаждении; стрелки указывают направление изменения температуры; номера соответствуют последовательности опытов с данным образцом; повторный опыт для BN проведен через 36 дней.

на рис. 4. Видно, что в случае $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0] (рис. 4, *a*), как и для BN (рис. 3), при нагревании наблюдается сначала понижение, а затем увеличение E . В то же время при охлаждении, хотя и наблюдается гистерезис, величина E не падает, а возрастает, как это имеет место для Si_3N_4 . При этом значение E при комнатной температуре после цикла нагрев-охлаждение несколько увеличивается. В случае повторного эксперимента зависимость $E(T)$ становится полностью обратимой.

Аналогичные картины наблюдаются и для случаев $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ с архитектурами [0/90] и [90] с той лишь разницей, что в первом случае гистерезис на зависимости $E(T)$, постепенно уменьшаясь, исчезает лишь на третьем термоцикле (рис. 4, *b*), а во втором — на

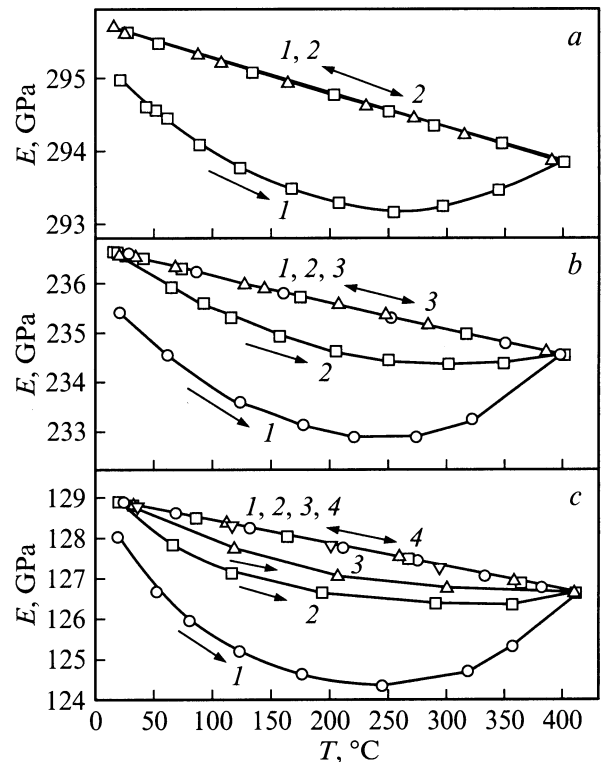


Рис. 4. Температурные зависимости модуля Юнга образцов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ с ориентацией волокон [0] (*a*), [0/90] (*b*) и [90] (*c*) в опытах при нагревании и последующем охлаждении; стрелки указывают направление изменения температуры; номера соответствуют последовательности опытов с данным образцом.

четвертом (рис. 4, *c*). Величина же E при комнатной температуре несколько возрастает для этих образцов только после первого цикла.

Интересно отметить, что при охлаждении модули E для всех материалов меняются практически по линейному закону, по крайней мере, при температурах ниже 400°C . Данные о температурных коэффициентах $\Delta E/\Delta T$ для этого случая показаны в таблице.

В таблице приведены также результаты расчетов значений модуля E , температурного коэффициента $\Delta E/\Delta T$ и декремента δ_i по механическому правилу смеси, при расчетах использованы экспериментальные значения для Si_3N_4 и BN. Расчеты для E производились по формулам, приведенным в [4]. Для монолита $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0] модуль Юнга

$$E_{[0]} = E_{\text{BN}}V_{\text{BN}} + E_{\text{SN}}(1 - V_{\text{BN}}).$$

Здесь индексы BN и SN относятся соответственно к BN и Si_3N_4 , V_{BN} — объемная доля нитрида бора (15%). Формулы для $\Delta E/\Delta T$ (архитектура [0]) и δ_i (для всех материалов) выглядят аналогичным образом

$$(\Delta E/\Delta T)_{[0]} = (\Delta E/\Delta T)_{\text{BN}}V_{\text{BN}} + (\Delta E/\Delta T)_{\text{SN}}(1 - V_{\text{BN}}),$$

$$\delta_i = (\delta_i)_{\text{BN}}V_{\text{BN}} + (\delta_i)_{\text{SN}}(1 - V_{\text{BN}}).$$

Для монолита $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [90] модуль Юнга рассчитывался по модели, использованной в [4] (brick model).

При сопоставлении рассчитанных и реально измеренных величин обращает на себя внимание их расхождение и большое влияние низко модульной компоненты BN на большинство параметров (в особенности на декремент δ_i и температурный коэффициент $\Delta E/\Delta T$). Это особенно выражено в $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [90]. Аналогичный вывод о важной роли BN можно сделать и при сопоставлении графиков на рис. 3 и 4. Здесь видно, что роль более мягкой, низко модульной компоненты BN весьма высока даже для монолита $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0], у которого абсолютное значение E лишь немного меньше модуля чистой керамики Si_3N_4 . Очевидно, что начальное изменение модуля E при нагревании для всех образцов определяется в основном поведением модуля нитрида бора.

Такое поведение E возможно при наличии внутренних напряжений и микропластической деформации "мягкой" компоненты монолита. Внутренние напряжения в монолите могут возникать в результате его упругого нагружения, а также из-за разности коэффициентов теплового расширения материалов, составляющих монолит, или их анизотропии в отдельном материале. В частности, в гексагональном нитриде бора коэффициенты расширения в направлениях a и c отличаются даже по знаку (см. обзор [14]). Указанные внутренние напряжения могут влиять на модуль Юнга через упругие постоянные высших порядков. Воздействие микропластической деформации на модуль может быть непосредственным (дополнительная колебательная неупругая деформация уменьшает измеряемый модуль) или через возникающие при этом локальные внутренние напряжения. В то

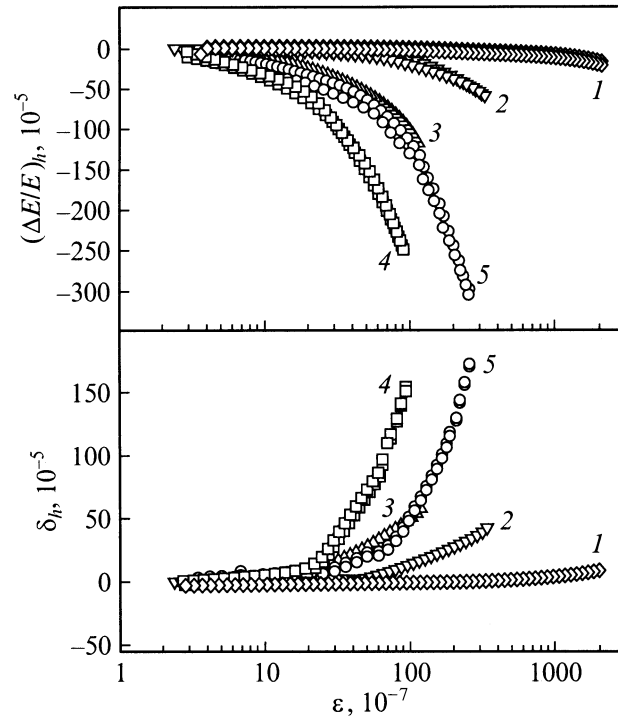


Рис. 5. Амплитудно-зависимые дефект модуля Юнга $(\Delta E/E)_h$ и декремент упругих колебаний $\delta_h = (\delta - \delta_i)$ как функции амплитуды колебательной деформации ε для образцов Si_3N_4 (1), $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0] (2), $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0/90] (3), $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [90] (4) и BN (5); измерения выполнены при комнатной температуре.

же время микродеформация (как необратимая, так и, возможно, обратимая) может вызывать релаксацию внутренних напряжений, которые могут расти или уменьшаться в образце в зависимости от температуры и предыстории образца (как тепловой, так и механической). В сумме все это и приводит к наблюдаемым эффектам для реально измеряемого модуля упругости.

Способность к неупругой (микропластической) деформации нитрида бора, приготовленного по описанной выше технологии, ярко проявилась при изучении амплитудно-зависимостей модуля Юнга и декремента [13]. Вид указанных зависимостей для этого материала практически не отличался от аналогичных кривых для пластичных металлов и сплавов. Полученные в настоящей работе амплитудно-зависимые дефект модуля Юнга $(\Delta E/E)_h$ и декремент колебаний $\delta_h = \delta - \delta_i$ как функции амплитуды колебательной деформации ε для различных образцов при комнатной температуре представлены на рис. 5. Видно, что для всех материалов с увеличением амплитуды ε в той или иной степени наблюдается проявление неупругих составляющих δ_h и $(\Delta E/E)_h$. При этом эффекты увеличения δ_h и $(\Delta E/E)_h$ с амплитудой нарастают в последовательности Si_3N_4 , $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0], BN и $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0/90], $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [90], которая отличается от последовательности изменения E и δ_i . Особенно это заметно при сопоставлении кривых (4) и (5), снятых

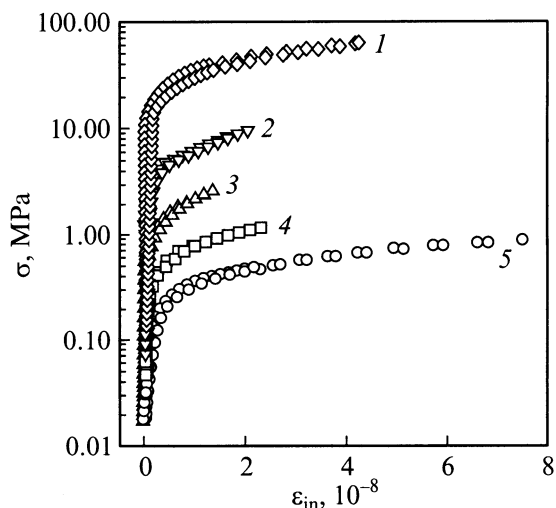


Рис. 6. Диаграммы «напряжение–неупругая деформация» при комнатной температуре для образцов Si_3N_4 (1), $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0] (2), $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0/90] (3), $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [90] (4) и BN (5), полученные на основании акустических данных.

соответственно для монолита $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [90] и керамики BN , — декремент δ_h и дефект модуля в монолите значительно превышают аналогичные величины в BN , хотя содержание BN в монолите всего 15%. Однако такая ситуация вполне возможна, если учесть упомянутую выше склонность нитрида бора к проявлению микропластичности и конкретную архитектуру волоконного монолита. Связано это, скорее всего, с тем что в $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [90] при задаваемой средней амплитуде ϵ реальная величина амплитуды в BN $\epsilon_{\text{BN}} \gg \epsilon$.

Получить представление об уровне неупругой деформации для всех материалов, исследованных в данной работе, можно из рис. 6. Акустические измерения в широком диапазоне амплитуд колебательной деформации позволяют оценить механические свойства материалов и в привычных для механических испытаний координатах «напряжение–деформация». Такие диаграммы деформирования для исследованных нами материалов представлены на рис. 6. Здесь по оси ординат отложены значения амплитуд колебательных напряжений $\sigma = E\epsilon$, а по оси абсцисс — неупругая деформация $\epsilon_{in} \approx \epsilon(\Delta E/E)_h$ (диаграммы построены на данным, приведенным на рис. 5). Видно, что уровень напряжений, необходимых для проявления одной и той же микропластической деформации, уменьшается в последовательности Si_3N_4 , $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0], $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0/90], $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [90], BN . Такая же последовательность, как отмечалось выше, характерна для модуля Юнга и для амплитудно-независимого декремента (см. таблицу).

Таким образом, в данной работе показано, что акустическая методика позволяет осуществлять контроль не только за упругими, но и микропластическими свойствами таких макроскопически хрупких объектов, какими являются волоконные монолиты $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$. Наличие мик-

ропластических сдвигов в указанных монолитах различной архитектуры подтверждается характером амплитудных зависимостей внутреннего трения и модуля Юнга и температурных зависимостей последнего.

Список литературы

- [1] J.L. Routbort, K.C. Goretta, A. Dominguez-Rodriguez, A.R. de Arellano-Lopez. *J. Hard Mater.* **1**, 221 (1990).
- [2] H.T. Lin, P.F. Becher. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1378 (1990).
- [3] W.J. Clegg, K. Kendall, N. McN. Alfoed, T.W. Button, J.D. Birchall. *Nature (London)* **347**, 455 (1990).
- [4] D. Kovar, B.H. King, R.W. Trice, J.W. Halloran. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 2471 (1997).
- [5] G.A. Danko, G.E. Hilmas, J.W. Halloran, B. King. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **18**, 3, 607 (1997).
- [6] J.L. Routbort, K.C. Goretta, E.T. Park, D. Singh, J. Finch, J. Staehler, L. Zawada, G.E. Hilmas. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **20**, 3, 427 (1999).
- [7] M. Tlustochowicz, D. Singh, W.A. Ellingson, K.C. Goretta, M. Rigali, M. Sutaria. *Ceram. Trans.* **103**, 245 (2000).
- [8] D. Singh, T.A. Cruse, D.J. Hermanson, K.C. Goretta, F.W. Zok, J.C. McNulty. *Ceram. Eng. Sci.* **21**, 3, 597 (2000).
- [9] R.W. Trice, J.W. Halloran. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2502 (1999).
- [10] R.W. Trice, J.W. Halloran. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 311 (2000).
- [11] Ю.А. Буренков, С.П. Никаноров, А.В. Степанов. *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **35**, 525 (1971).
- [12] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. *Упругость и дислокационная неупругость кристаллов.* Наука, М. (1985). 254 с.
- [13] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, В.А. Степанов, В.М. Чернов, D. Singh, K.C. Goretta. *ФТТ* **43**, 6, 1048 (2001).
- [14] В.С. Лысанов, В.С. Нешпор, Л.И. Фельдгун. *ЖВХО им. Д.И. Менделеева XXX*, 536 (1985).