

# Упругость и неупругость биоморфной керамики карбида кремния

© Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez\*,  
J. Martinez-Fernandez\*, F.M. Varela-Feria\*

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

\* Universidad de Sevilla,  
41080 Sevilla, Spain

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

(Поступила в Редакцию 11 марта 2004 г.)

Изучалось влияние амплитуды колебательной деформации при температурах 116–296 К на модуль Юнга и поглощение ультразвука (внутреннее трение) биоморфной SiC-керамики, полученной путем пиролиза эвкалипта с последующей инфильтрацией кремния. Показано, что при колебательном нагружении образцов на воздухе и в вакууме обнаруживается ряд неожиданных эффектов. В исследованной керамике проявляется по крайней мере два механизма, в значительной мере определяющих ее упругие и неупругие свойства. Один из них связан с адсорбцией–десорбцией молекул внешней среды (предположительно благодаря наличию пор и остаточного углерода), а другой — с микропластической деформацией за счет движения дислокаций или других (аналогичных) элементов структуры.

В ФТИ работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 04-03-33183); в Севильском Университете — Проектом МСУТ MAT2003-05202-C02-01.

В последнее десятилетие уделяется большое внимание изучению физико-механических свойств биоморфных керамик карбида кремния (называемых часто также экокерамиками: *ecoseamics* — *environment conscious ceramics*) [1–11]. Связано это с тем, что рассматриваемые керамики обладают высокой прочностью, хорошим сопротивлением окислению и коррозии, высокой теплопроводностью и стойкостью к тепловым ударам.

Кроме того, преимуществом экокерамик является и способ их получения на основе заранее выбранного типа дерева. Для этого заготовка будущего изделия (образца) сначала подвергается пиролизу (обугливаю), а затем инфильтрации кремния для получения карбида кремния с сохранением структуры дерева. По сравнению с другими методами получения SiC-керамик указанный метод обладает рядом преимуществ, в частности, возможностью предварительного выбора формы изделия, большой скоростью получения материала, низкой плотностью последнего и более низкой температурой изготовления. Проведенные эксперименты на биоморфных SiC-керамиках свидетельствуют об их достаточно хороших механических свойствах при высоких температурах [4–11].

Ранее [9] нами было исследовано влияние высоких температур (до 1000°C) на модуль Юнга биоморфных SiC-керамик, приготовленных из эвкалипта и дуба. В настоящей работе основное внимание уделено исследованию поведения акустических характеристик (модуля Юнга и декремента упругих колебаний) SiC-экокерамики на основе эвкалипта в широком диапазоне амплитуд колебательной деформации при температурах  $T = 116–296$  К.

## 1. Образцы и экспериментальная методика

Биоморфная керамика SiC получена путем инфильтрации в вакууме расплавленного кремния в пористое обугленное дерево (белый эвкалипт) после пиролиза в атмосфере аргона при 1000°C [5]. Окончательный продукт представлял собой вытянутую в направлении роста исходного дерева ячеистую структуру SiC, содержащую остаточный углерод, а также поры, частично заполненные кремнием [11].

Образцы, приготовленные для акустических измерений, имели форму стержней прямоугольного поперечного сечения ( $\sim 16$  мм<sup>2</sup>) длиной  $\sim 50$  мм, ориентированных вдоль направления роста дерева.

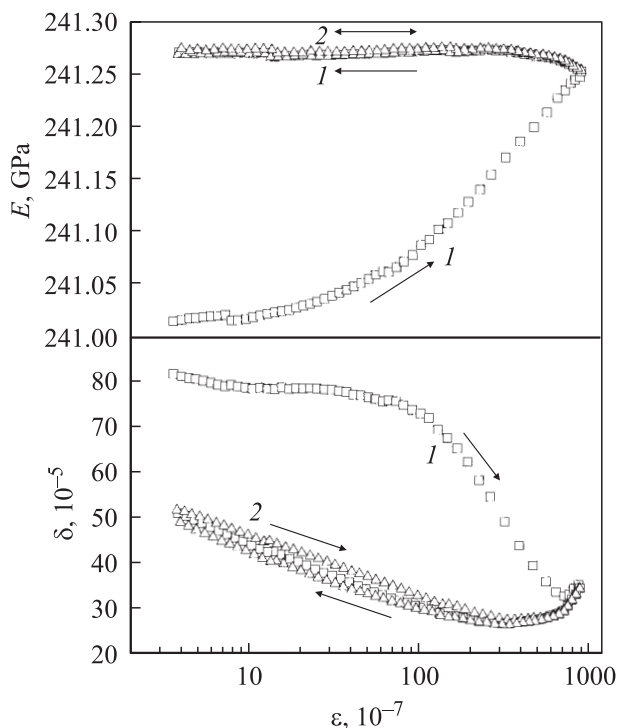
Акустические исследования проводились методом составного вибратора. Подробное описание экспериментальной методики приведено в [12]. Продольные колебания частотой  $f$  около 100 кГц возбуждались в образце с помощью кварцевого преобразователя. Измеряемыми параметрами были модуль Юнга  $E \sim f^2$  и логарифмический декремент  $\delta$ . Плотность материала  $\rho = 2.37$  г/см<sup>3</sup>, необходимая для расчета величины модуля упругости, определялась гидростатическим взвешиванием при комнатной температуре. Диапазон амплитуд колебательной деформации  $\varepsilon$  в данных опытах лежал в пределах от  $\sim 10^{-7}$  до  $3.0 \cdot 10^{-4}$ .

Процедура исследований была следующей. Сначала измерялись амплитудные зависимости  $E(\varepsilon)$  и  $\delta(\varepsilon)$  на свежеприготовленном образце, хранившемся длительное время на воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре. Затем акустическая система (кварцевый преобразователь и приклеенный к нему

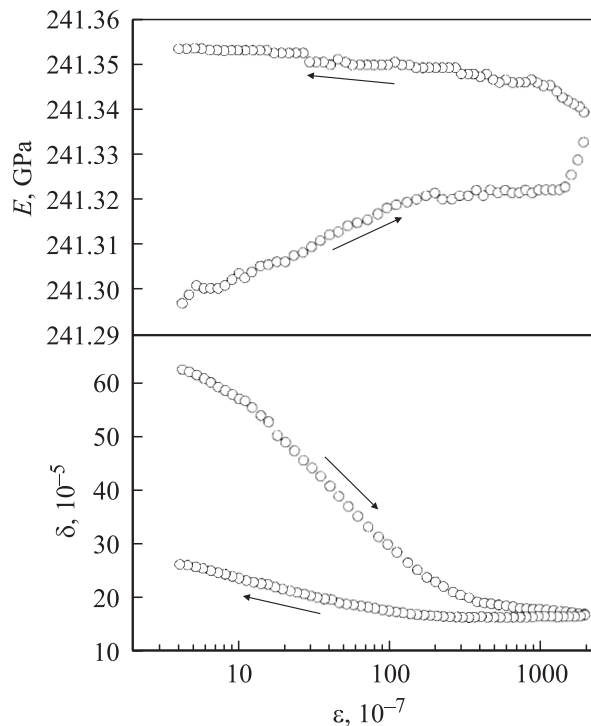
образец) помещались в вакуум порядка  $10^{-3}$  mm Hg. Дальнейшие измерения проводились в вакууме. При этом были получены данные о температурных и амплитудных зависимостях  $E$  и  $\delta$  в интервале температур 116–296 К.

## 2. Экспериментальные данные и обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости  $E(\varepsilon)$  и  $\delta(\varepsilon)$ , полученные для образца биоморфной керамики карбида кремния, который впервые после изготовления подвергался в этом опыте воздействию высоких амплитуд деформации. Из рисунка видно, что при постепенном увеличении колебательной нагрузки на образец измеряемый (действующий) модуль упругости заметно увеличивается, а затухание уменьшается (за исключением нескольких последних точек при больших  $\varepsilon$ , когда декремент несколько возрастает). Изменения модуля и декремента в значительной мере являются необратимыми: при последовательном уменьшении амплитуды величина  $E$  при малых  $\varepsilon$  оказывается больше исходной, а декремент  $\delta$ , напротив, уменьшается примерно в 1.5 раза. При повторном увеличении  $\varepsilon$  зависимости  $E(\varepsilon)$  и  $\delta(\varepsilon)$  практически совпадают с кривыми, полученными при уменьшении амплитуды, и качественно отличаются



**Рис. 1.** Амплитудные зависимости модуля Юнга  $E$  и декремента  $\delta$  образца биоморфной керамики SiC, измеренные на свежеприготовленном образце последовательно два раза (1 — первое измерение, 2 — второе) с перерывом около 1 min; измерения проводились на воздухе при атмосферном давлении; стрелки указывают направления изменения  $\varepsilon$ ;  $T = 296$  К.

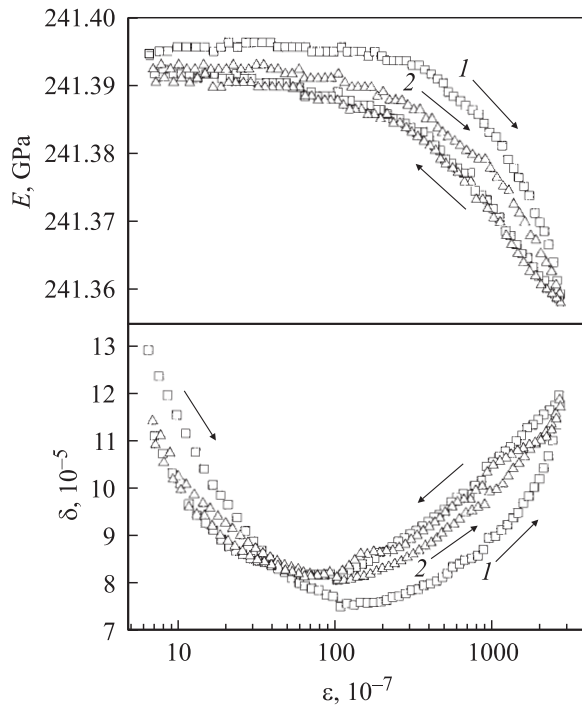


**Рис. 2.** Амплитудные зависимости модуля Юнга  $E$  и декремента  $\delta$  образца биоморфной керамики SiC, находившегося на воздухе при атмосферном давлении; данные получены через четыре недели после первого измерения амплитудных зависимостей, приведенных на рис. 1; стрелки указывают направления изменения  $\varepsilon$ ;  $T = 294$  К.

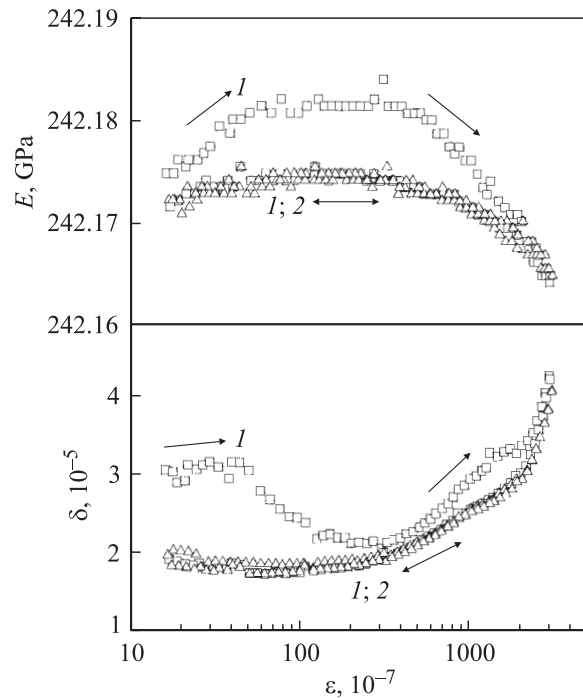
ся от первоначальных: в области больших амплитуд модуль падает, а декремент растет с ростом  $\varepsilon$  (такой эффект обычно имеет место для различных кристаллических [12] и других материалов, включая волоконные монолиты [13]). Однако и в повторных измерениях при малых и умеренных амплитудах декремент уменьшается с увеличением  $\varepsilon$ , хотя необратимость в этом случае становится едва заметной.

При хранении образца на воздухе при атмосферном давлении имеет место эффект возврата кривых  $E(\varepsilon)$  и  $\delta(\varepsilon)$  к исходному состоянию. Однако дожидаться полного возврата практически невозможно. В этом можно убедиться при сопоставлении рис. 1 и 2: данные рис. 2 были получены через 28 дней после первых измерений.

В дальнейшем подобные эксперименты были выполнены на том же образце, но при установке акустической системы в вакуумной камере. В измерениях при комнатной температуре (ср. рис. 3 с рис. 1 и 2) прежде всего обращает на себя внимание тот факт, и это весьма существенно, что в вакууме абсолютная величина модуля  $E$  возрастает, а декремент  $\delta$  значительно уменьшается. Однако качественно характер зависимостей  $E(\varepsilon)$  и  $\delta(\varepsilon)$  в вакууме практически не меняется: при первом измерении обычно наблюдается небольшой гистерезис, кривые  $\delta(\varepsilon)$  имеют минимум в области умеренных амплитуд, а модуль Юнга, пройдя через едва заметный



**Рис. 3.** Амплитудные зависимости модуля Юнга  $E$  и декремента  $\delta$  образца биоморфной керамики SiC, измеренные при комнатной температуре в вакууме последовательно два раза (1 — первое измерение, 2 — второе) с перерывом около 1 min; измерения выполнены на образце, предварительно подвергнувшись воздействию высоких амплитуд и низких температур; стрелки указывают направление изменения  $\varepsilon$ ;  $T = 296$  К.

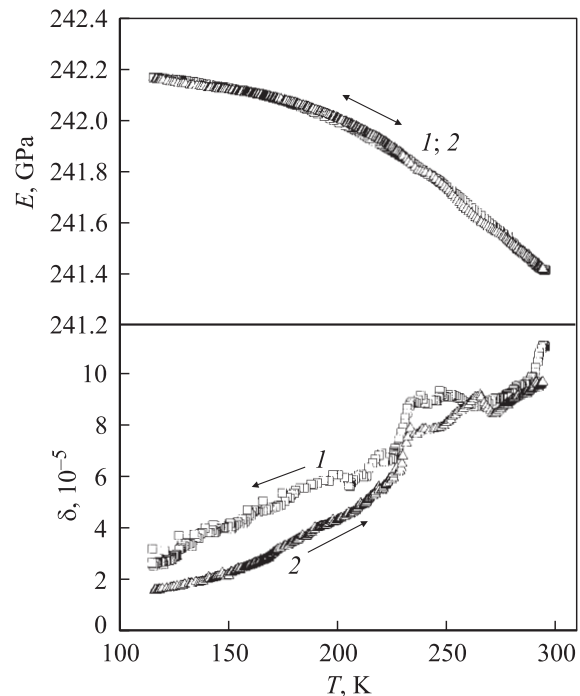


**Рис. 4.** Амплитудные зависимости модуля Юнга  $E$  и декремента  $\delta$  образца биоморфной керамики SiC, измеренные при температуре 116 К в вакууме последовательно два раза (1 — первое измерение, 2 — второе) с перерывом во времени около 1 min; измерения выполнены на образце, предварительно подвергнувшись воздействию высоких амплитуд при комнатной температуре; стрелки указывают направление изменения  $\varepsilon$ .

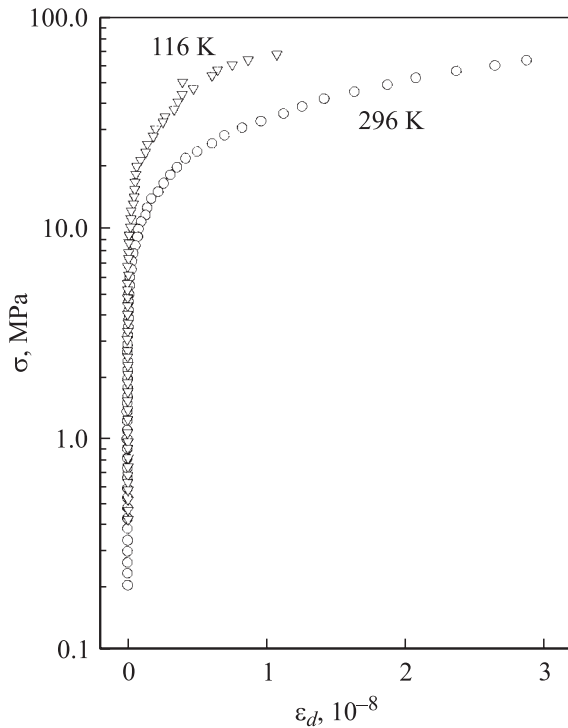
пологий максимум (лучше всего проявляющийся при первом измерении, когда  $\varepsilon$  постепенно увеличивается), затем плавно уменьшается с ростом амплитуды.

Похожее поведение  $E(\varepsilon)$  и  $\delta(\varepsilon)$  (хотя и более сложное для  $\delta(\varepsilon)$  при первом измерении) наблюдается при температуре 116 К (рис. 4). Здесь максимум на кривой  $E(\varepsilon)$  в первом измерении выражен более ярко по сравнению с комнатной температурой (ср. с рис. 3). Этот максимум хорошо виден и при повторном измерении. В то же время минимум на зависимости  $\delta(\varepsilon)$  при повторном измерении становится едва заметным.

На рис. 5 представлены температурные зависимости модуля Юнга и декремента, полученные в вакууме в интервале температур 116–296 К. Видно, что модуль упругости плавно растет с понижением температуры, и его значения с хорошей точностью совпадают при охлаждении и нагреве образца. Декремент, однако, демонстрирует небольшой широкий максимум, расположенный в интервале температур 230–280 К. При этом кривые  $\delta(T)$ , снятые при охлаждении и отогреве, не совпадают друг с другом. Это связано главным образом с воздействием высоких амплитуд: при 116 К измерялись амплитудные зависимости, представленные на рис. 4, где видно, что это воздействие уменьшает декремент примерно в 1.5 раза.



**Рис. 5.** Температурные зависимости модуля Юнга  $E$  и декремента  $\delta$  образца биоморфной керамики SiC, полученные при охлаждении (1) и отогреве (2); измерения выполнены в вакууме на образце, подвергнувшись воздействию высоких амплитуд при комнатной температуре; стрелки указывают направление изменения температуры;  $\varepsilon = 1.0 \cdot 10^{-6}$ .



**Рис. 6.** Кривые „напряжение–микропластическая деформация“, полученные по данным акустических измерений на образце биоморфной керамики SiC для двух температур — 116 и 296 К.

Необратимые изменения модуля и декремента исходного образца при помещении его в вакуум и при измерениях амплитудных зависимостей, по всей видимости, можно объяснить десорбцией молекул воздуха (несомненно имеющихся в пористом био-SiC), которая значительно усиливается под воздействием высоких амплитуд. Частичный же возврат  $E(\varepsilon)$  и  $\delta(\varepsilon)$  к первоначальному виду в результате четырехнедельного хранения образца на воздухе связан с процессом адсорбции.

Нет сомнения, что наличие пор и остаточного углерода в керамике способствует адсорбции воздуха в этот материал. Можно предположить, что при определенных внешних условиях молекулы газов и воды могут выделяться из образца. Действительно, было замечено, что сразу после установки образца в вакуумной камере, когда активизируется процесс десорбции, измеряемый модуль упругости начинает расти, а декремент при этом — непрерывно уменьшается. Похожий эффект, только еще более заметный, имеет место и при воздействии достаточно высоких амплитуд (рис. 1 и 2) в ходе первого измерения. Влияние адсорбированных молекул, хотя уже не столь значительное, наблюдается и при повторных измерениях (рис. 1 и 3), и при более низкой температуре (рис. 4). По всей видимости, сложный вид кривой  $\delta(\varepsilon)$  на рис. 4 при первом увеличении  $\varepsilon$  можно приписать присутствию в образце молекул разных газов, входящих в состав воздуха.

Эффект адсорбции–десорбции может быть частично обратимым. Об этом свидетельствуют обратимые умень-

шение декремента и увеличение модуля Юнга с ростом амплитуды (область умеренных  $\varepsilon$ ). Обратимый эффект для декремента наиболее ярко проявляется на рис. 1 и 3 (кривые 2); обратимое увеличение модуля с ростом амплитуды наиболее заметно при низкой температуре (начальный участок кривой 2 на рис. 4).

Влияние адсорбированных молекул проявилось также и на температурных зависимостях декремента (рис. 5). Наблюдаемый максимум поглощения в области температуры затвердевания воды, форма которого заметно изменилась после воздействия на образец высокой амплитуды при 116 К, свидетельствует о реальном существовании механизма поглощения ультразвука, связанного с адсорбцией посторонних для данного материала (карбида кремния) молекул.

В то же время реакция материала на внешнее силовое воздействие оказывается связанной не только с молекулами адсорбированных газов и воды. Область высоких амплитуд (рис. 1–4), где наблюдаются падение модуля и увеличение затухания с ростом амплитуды, как отмечалось выше, характерна для многих материалов, обладающих заметной пластичностью [12]. Такое поведение  $E$  и  $\delta$  исследуемой керамики свидетельствует о том, что в этом материале имеются элементы структуры, аналогичные подвижным дислокациям в кристаллах, которые обеспечивают заметную микропластическую деформацию под влиянием ультразвуковой нагрузки. Сравнение микропластических свойств SiC-экокерамики для двух температур проводится на рис. 6. Описание процедуры построения кривых „напряжение  $\sigma$ –микропластическая деформация  $\varepsilon_d$ “ из зависимостей  $E(\varepsilon)$  имеется в [14,15]. В данном случае для SiC-экокерамики использованы кривые 2, приведенные на рис. 3 и 4. Из рис. 6 видно, что понижение температуры приводит к увеличению предела упругости (примерно в 2 раза), что характерно для многих металлов и сплавов, а также для ковалентных и ионных кристаллов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в биоморфной SiC-керамике существуют по крайней мере два механизма, влияющих на ее упругие и неупругие свойства. Это механизм, связанный с адсорбцией–десорбцией молекул внешней среды (предположительно из-за наличия пор и остаточного углерода) и механизм микропластической деформации, который проявляется благодаря тому, что в материале имеются дислокации или другие (аналогичные) элементы структуры, способные совершать колебательное движение под действием ультразвуковой нагрузки и вносить свой вклад как в поглощение ультразвука, так и в нелинейную неупругую деформацию.

## Список литературы

- [1] T. Ota, M. Takahashi, M. Ozawa, H. Suzuki. J. Am. Ceram. Soc. **78**, 12, 3409 (1995).
- [2] D. Kovar, B.H. King, R.W. Trice, J.W. Halloran. J. Am. Ceram. Soc. **80**, 10, 2471 (1997).

- [3] R. Naslain. *Adv. Composite Mater.* **8**, 1, 3 (1999).
- [4] H. Sieber, C. Hoffmann, A. Kaindl, P. Greil. *Adv. Eng. Mater.* **2**, 3, 105 (2000).
- [5] M. Singh. *Ceram. Sci. Eng. Proc.* **21**, 4, 39 (2000).
- [6] J. Martinez-Fernandez, F. Varela-Feria, M. Singh. *Scripta Mater.* **43**, 813 (2000).
- [7] J. Martinez-Fernandez, F. Varela-Feria, S. Lopez Pombero, A.R. de Arellano-Lopez, M. Singh. *Ceram. Sci. Eng. Proc.* **22**, 3, 135 (2001).
- [8] F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez, M. Singh. *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 2719 (2002).
- [9] Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **45**, 3, 456 (2003).
- [10] J. Martinez-Fernandez, A. Munoz, A.R. de Arellano-Lopez, F.M. Varela-Feria, A. Dominigues-Rodrigues, M. Singh. *Acta Mater.* **51**, 3259 (2003).
- [11] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominiguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. *Intern. Journ. Appl. Ceram. Technology* **1**, 95 (2004).
- [12] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 254 с.
- [13] Б.К. Кардашев, Б.И. Смирнов, D. Singh, R.C. Goretta, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **45**, 3, 451 (2003).
- [14] V.M. Chernov, B.K. Kardashev, L.M. Krjukova, L.I. Mamaev, O.A. Plaksin, A.E. Rusanov, M.I. Solomin, V.A. Stepanov, S.N. Votinov, L.P. Zavialsky. *Journ. Nucl. Mater.* **257**, 263 (1998).
- [15] Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, D. Singh, K.C. Goretta, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **43**, 11, 2010 (2001).