

Температурные зависимости модуля упругости биоморфных керамик карбида кремния

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

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 21 июня 2002 г.)

Резонансным методом электростатического возбуждения продольных колебаний изучались температурные зависимости модуля Юнга E биоморфных SiC-керамик на основе дерева, полученных путем пиролиза эвкалипта и дуба с последующей инфильтрацией кремния. Оказалось, что уменьшение величины E с ростом температуры в интервале 20–1000°C для SiC-эвкалипт сопровождается рядом скачков (расщеплений) резонансной частоты, которые сохраняются и после нагрева образца до 1000°C. В случае керамики SiC-дуб наблюдается лишь один скачок, который пропадает после нагрева до 1000°C.

Наблюдаемые аномалии связываются с наличием в исследованных материалах различных дефектов (в том числе пор).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-01-00482).

Исследование физико-механических свойств современных композиционных керамик представляет большой научный и практический интерес, поскольку они обладают высокими значениями прочности наряду с большим сопротивлением высокотемпературной ползучести [1–3]. С другой стороны, наличие указанных свойств приводит и к значительным технологическим трудностям при изготовлении и механической обработке конкретных изделий. Особенно остро этот вопрос стоит, если указанные материалы не обладают достаточной электрической проводимостью, позволяющей использовать способ электроискровой резки.

В то же время упомянутого недостатка лишены так называемые биоморфные керамики карбида кремния на основе дерева, которые в последнее время привлекают все большее внимание [4–9].

Указанные керамики получают посредством быстрой и контролируемой минерализации структуры выбранного дерева в два этапа, а именно: сначала оно подвергается пиролизу (обугливаю), а затем инфильтрации кремния для получения карбида кремния с сохранением структуры дерева. Природа предлагает широкий спектр различных структур дерева с разной плотностью и анизотропией свойств для выбора объекта исследования.

По сравнению с другими методами получения SiC-керамик указанный метод обладает рядом преимуществ, в частности, возможностью приготовления заранее выбранной формы изделия, большой скоростью получения материала, низкой плотностью последнего и более низкой температурой изготовления. Проведенные на данный момент эксперименты на указанных SiC-материалах свидетельствуют об их очень хороших механических свойствах при высоких температурах [4–9].

В настоящей работе впервые проведены исследования модуля Юнга биоморфных SiC-керамик в широкой области температур (до 1000°C). Полученные результаты сопоставляются с данными по их структуре.

1. Образцы и экспериментальная методика

Биоморфный SiC был получен путем инфильтрации в вакууме расплавленного кремния в пористое обугленное дерево (белый эвкалипт и испанский дуб) после пиролиза последнего в атмосфере аргона при 1000°C [7]. Окончательный продукт представлял собой ячеистую структуру SiC, вытянутую в направлении роста используемого дерева. После инфильтрации образцы вырезались параллельно и перпендикулярно оси роста и полировались для металлографических исследований. Микроструктурные наблюдения производились на образцах с помощью сканирующего электронного микроскопа (Philips XL30, Microscopy Service, University of Seville, Spain). Плотность образцов ρ определялась гидростатическим взвешиванием при комнатной температуре.

В исходном состоянии эвкалипт и дуб имели плотности 0.84 и 0.88 g/cm³, а после пиролиза — 0.67 и 0.78 g/cm³ соответственно. В случае полной реакции углерода дерева с расплавленным кремнием и отсутствия избытка последнего ожидаемые плотности биоморфного SiC на разной основе соответственно равнялись бы 2.23 и 2.6 g/cm³. На опыте же оказалось, что $\rho = 2.37$ g/cm³ для образцов SiC-эвкалипт и 2.28 g/cm³ для SiC-дуб. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в эвкалиптовых образцах содержится избыточ-

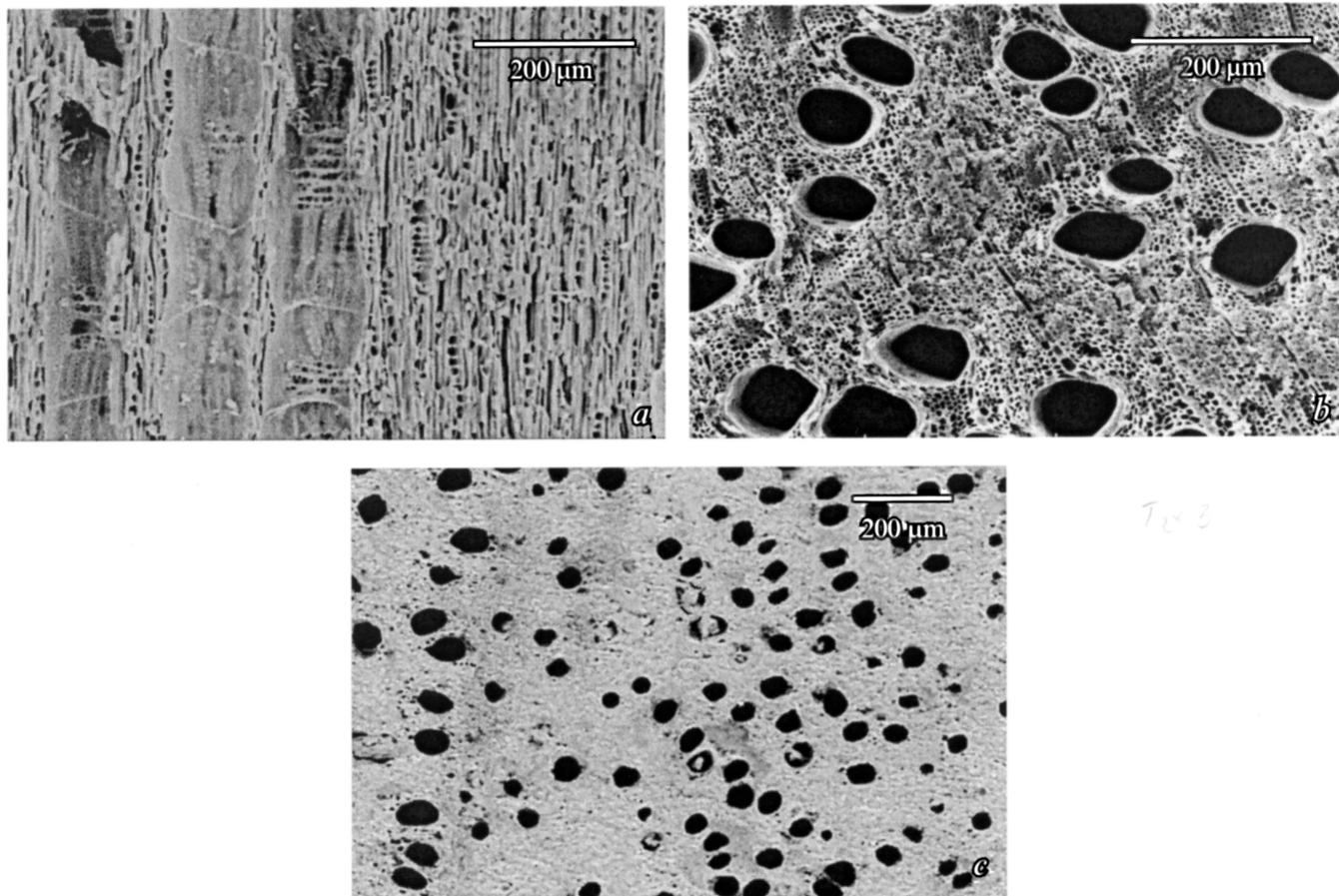


Рис. 1. Микрофотографии в сканирующем электронном микроскопе структур белого эвкалипта после пиролиза (*a, b*) и биоморфного SiC-эвкалипт (*c*) вдоль (*a*) и поперек (*b, c*) направления роста дерева.

ный кремний ($\approx 6 \text{ vol.}\%$), а в образцах из дуба — непрореагировавший углерод. Наличие Si в первых образцах подтверждается рентгеноструктурными данными. Кроме того, из данных по плотности следует, что те и другие образцы являются пористыми на уровне 15–20 vol.%.

На рис. 1 представлены микрофотографии в сканирующем электронном микроскопе структур эвкалипта после пиролиза и биоморфного SiC-эвкалипт. На рис. 1, *a* видна четко выраженная ячеистая структура, вытянутая в аксиальном направлении, а на рис. 1, *b, c* — отдельные поры размером до $100 \mu\text{m}$.

Образцы, приготовленные для акустических измерений, имели форму стержней прямоугольного поперечного сечения $10\text{--}20 \text{ mm}^2$ длиной $l \approx 20\text{--}40 \text{ mm}$, ориентированных вдоль направления роста дерева. Модуль Юнга определялся резонансным методом при электростатическом возбуждении продольных колебаний в образце [10,11] как $E = 4\rho l^2 f^2 n^{-2}$, где f — резонансная частота колебаний, n — номер возбуждаемой гармоники (в нашем случае $n = 1$). Эксперименты проводились в интервале температур $T = 20\text{--}1000^\circ\text{C}$ в камере, наполненной гелием. Средняя скорость нагрева составляла ~ 2 градуса в минуту.

2. Результаты исследований и обсуждение

На рис. 2 приведены результаты двух последовательных измерений температурных зависимостей резонансной частоты стержневого образца в координатах $f^2(T)$ для биоморфной керамики SiC-эвкалипт в области $20\text{--}1000^\circ\text{C}$. Первое измерение (рис. 2, *a*) выполнено на свежеприготовленном образце, второе (рис. 2, *b*) — после выдержки при 1000°C в течение двух часов. Видно, что наряду с последовательным уменьшением f по мере увеличения температуры на зависимости $f^2(T)$ наблюдаются скачки резонансной частоты образца, обозначенные на графиках вертикальными линиями.

Важным экспериментальным фактом здесь является расщепление резонансной частоты, т.е. наличие в ряде температурных интервалов для одного и того же образца двух близко расположенных резонансных частот. Вторая (дополнительная) частота f_2 возникает при некотором значении T , и ее амплитуда ε (интенсивность резонансной линии) постепенно растет с повышением температуры. В то же самое время амплитуда колебаний образца

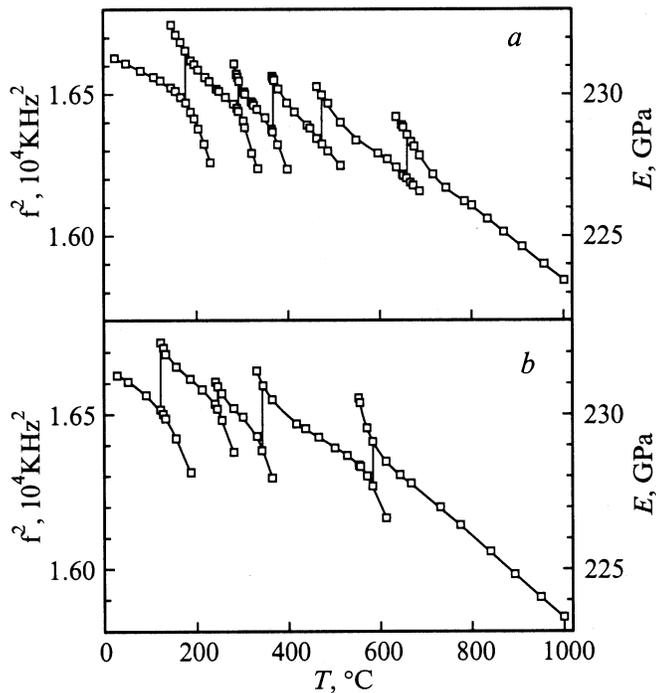


Рис. 2. Температурные зависимости квадрата резонансной частоты и расчетного модуля Юнга образца SiC-эвкалипт для двух измерений: до (a) и после (b) отжига при 1000°C в течение двух часов.

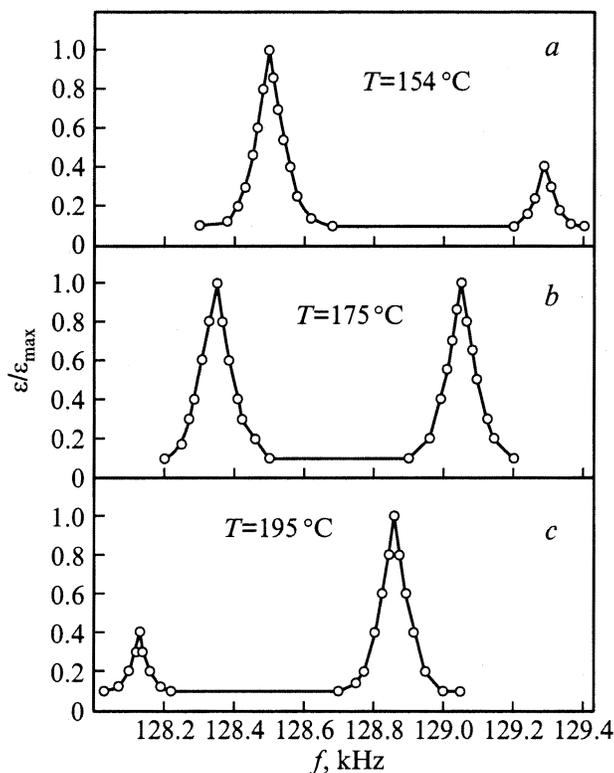


Рис. 3. Изменение амплитудно-частотной характеристики образца SiC-эвкалипт при его нагревании в области расщепления резонансной частоты.

на частоте f_1 , которая была основной при более низкой температуре, постепенно уменьшается и максимум на зависимости $\epsilon(f)$ при f_1 полностью исчезает. Этот процесс для одного из скачков наглядно демонстрируется на рис. 3, где показана динамика изменений амплитудно-частотной характеристики образца SiC-эвкалипт при температурах от 154 до 195°C . Температуры скачков, обозначенные на рис. 2 вертикальными линиями, соответствуют моментам, когда интенсивности обеих линий резонанса (рис. 3, b) становятся равными друг другу. Расщепление резонансной частоты при скачке наблюдается в интервале $\Delta T > 40^\circ\text{C}$.

Положение и количество скачков резонансной частоты стержня данного материала оказались чувствительными к выдержке образца при 1000°C (ср. рис. 2, a и b). Это указывает на то, что наблюдаемые явления определяются дефектной структурой материала, которая претерпевает заметные изменения после соответствующего отжига. По всей видимости, указанные эффекты носят динамический характер и возникают вследствие динамического (ультразвукового) метода измерения модуля упругости. Значения E , показанные на рис. 2 по оси ординат справа, дают представление о величине модуля Юнга для тех температур, где скачков не наблюдается. Абсолютное значение $E \approx 230$ GPa для SiC-эвкалипт при комнатной температуре ниже, чем величина $E \approx 297$ GPa для керамики SiC.

Аналогичные закономерности обнаружены и для биоморфной керамики SiC-дуб (рис. 4). Особенностью этого материала по сравнению с биоморфной керамикой

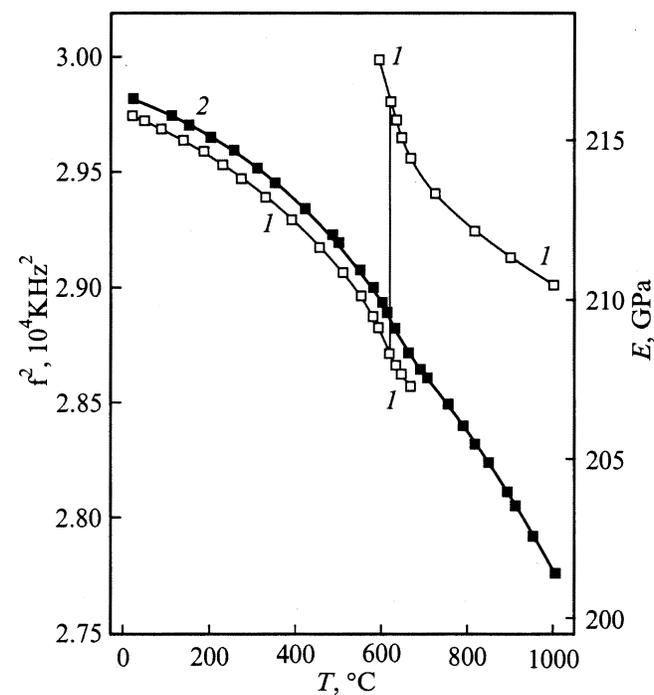


Рис. 4. Температурные зависимости квадрата резонансной частоты и расчетного модуля Юнга образца SiC-дуб для двух измерений: до (1) и после (2) отжига при 1000°C .

SiC-эвкалипт является то, что на нем наблюдался лишь один скачок резонансной частоты, который после отжига при 1000°C трансформировался в едва заметный перегиб примерно при той же температуре (около 600°C).

Большое количество скачков резонансной частоты при нагревании образца можно объяснить присутствием в том или ином материале целого спектра дефектов. Наличие полостей и/или слабой связи структурных элементов, составляющих материал образца, может приводить к возбуждению дополнительных степеней свободы исследуемой колебательной системы при тех или иных внешних условиях (при наличии двух степеней свободы можно наблюдать два максимума на амплитудно-частотных характеристиках резонатора [12]). В частности, при различных температурах могут активизироваться различные по своей природе дефекты, что и отражается на результатах измерений.

Расщепление резонансной частоты колебательной системы при измерениях температурных зависимостей упругих постоянных и внутреннего трения различных материалов резонансным методом отмечалось и ранее [13–15]. Так, в [13,14] при исследовании нитрита калия показано, что температура расщепления резонансной частоты соответствует температуре фазового перехода $\text{KNO}_2\text{III} \rightarrow \text{KNO}_2\text{II}$, и авторы полагали, что эффект обусловлен сосуществованием структурных форм III и II данного нитрита. В [15] такое проявление дополнительных степеней свободы колебательной системы связывалось с особенностями структуры исследованных материалов ($\text{Y}(\text{Er})\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_{7-\delta}$ ВТСП керамик). Авторы [16] наблюдали скачок резонансной частоты в процессе нагружения (деформирования) кремнистой бронзы и объясняли этот эффект наличием в исследованных образцах частиц второй фазы.

При сравнении двух материалов, исследованных в данной работе, очевидно, что керамика SiC-эвкалипт является более дефектной и менее стабильной, поскольку в ней проявилось гораздо больше особенностей на кривых $f(T)$. Это может быть связано с присутствием в материале избыточного кремния. Кроме того, на склонности к проявлению эффекта расщепления резонансной частоты в SiC-керамике могут сказываться и особенности ячеистой структуры самого исходного дерева, в частности его пористости.

Таким образом, в данной работе динамическим ультразвуковым методом изучено поведение упругих характеристик новых керамических материалов — биоморфных керамик карбида кремния. Показано, что дефектная структура материалов в значительной мере определяет характер полученных температурных зависимостей амплитудно-частотных характеристик. Однако в настоящее время невозможно определить, какие конкретные структурные элементы несут ответственность за те или иные особенности на кривых, получаемых в эксперименте. Для этого необходима дальнейшая работа, сочетающая акустические, технологические и структурные исследования.

Список литературы

- [1] J.B. Wachtman. Mechanical Properties of Ceramics. John Wiley and Sons, N. Y. (1996). 472 с.
- [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] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. J. Eur. Ceram. Soc. **18**, 1961 (1998).
- [5] H. Sieber, C. Hoffmann, A. Kaindl, P. Greil. Adv. Eng. Mater. **2**, 3, 105 (2000).
- [6] J. Martinez-Fernandez, F. Varela-Feria, M. Singh. Scripta Mater. **43**, 813 (2000).
- [7] M. Singh. Ceram. Eng. Sci. Proc. **21**, 4, 39 (2000).
- [8] J. Martinez-Fernandez, F. Varela-Feria, S. Lopez Pombero, A.R. de Arellano-Lopez, M. Singh. Ceram. Eng. Sci. Proc. **22**, 3, 135 (2001).
- [9] F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. J. Eur. Ceram. Soc. (2002), in press.
- [10] Ю.А. Буренков, С.П. Никаноров, А.В. Степанов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **35**, 525 (1971).
- [11] Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, D. Singh, K.C. Goretta, A.R. de Arellano-Lopez. ФТТ **43**, 11, 2010 (2001).
- [12] Ф. Крауфорд. Волны. Наука, М. (1974) 528 с.
- [13] В.Н. Беломестных. Неорган. материалы **29**, 2, 210 (1993).
- [14] В.Н. Беломестных, Ю.И. Паскаль. Изв. вузов. Физика **38**, 6, 22 (1995).
- [15] В.А. Мелик-Шахназаров, Н.Л. Арабаджян, В.М. Тавхелидзе. Сверхпроводимость **3**, 9, 2054 (1990).
- [16] К.В. Сапожников, С.Б. Кустов, П. Копаня, Ш. Пилецки. ФТТ **35**, 1, 83 (1993).