

# Внутреннее трение и модуль Юнга волоконных монолитов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ при различных уровнях амплитуд колебательной деформации

© Б.К. Кардашев, Б.И. Смирнов, 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: b.kardashev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 30 мая 2002 г.)

Изучалось влияние температуры и амплитуды колебательной деформации на модуль Юнга и поглощение ультразвука (внутреннее трение) керамических образцов нитрида бора и волоконных монолитов нитрид кремния/нитрид бора. В результате показано, что модули упругости и декремент упругих колебаний низко модульной керамики BN и высоко модульных монолитов  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ , измеренные при малых амплитудах (в области амплитудно-независимого внутреннего трения), обнаруживают заметный температурный гистерезис. Температура оказывает наименьшее влияние на амплитудно-независимый декремент, а также на амплитудно-зависимые поглощение и дефект модуля Юнга для монолита, в котором волокна расположены как вдоль, так и поперек оси стержневого образца. Наиболее сложный вид эти параметры имеют для образца, в котором все волокна ориентированы вдоль оси стержня. Наблюдаемые закономерности объясняются структурными особенностями монолитов и значительным влиянием поперечной деформации на эволюцию дефектной структуры исследованных материалов.

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

Настоящая работа продолжает исследования [1,2], посвященные изучению упругих и неупругих характеристик керамических образцов нитрида бора (BN) и волоконных монолитов нитрид кремния/нитрид бора ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ). Публикация [1] в основном связана с изучением при высоких температурах упругих свойств керамик нитрида бора, приготовленных по различным технологиям. В [2] аналогичные исследования выполнены на волоконных монолитах  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ . Указанные монолиты, получаемые путем прессования керамических волокон, покрытых специально подобранным связующим материалом, выгодно отличаются от обычных высокопрочных композитов на керамической основе тем, что обладают структурой, препятствующей катастрофическому распространению трещин при повышенных напряжениях [3–7].

В данной работе основное внимание уделено исследованию поведения акустических характеристик (модуля Юнга  $E$  и декремента колебаний  $\delta$ ) нитрида бора и волоконных монолитов  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  в широком диапазоне амплитуд колебательной деформации при умеренных температурах (100–390 K).

## 1. Экспериментальная методика

Волоконные монолиты были изготовлены в США (фирма Advanced Research of Tucson, AZ) из содержащих полимерное связующее волокон  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  диамет-

ром  $\sim 325 \mu\text{m}$ , представляющих собой сердцевину из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (85 vol.%), покрытую слоем BN (15 vol.%). Подробные сведения о технологии приготовления и структуре материалов, исследовавшихся в данной работе, приведены в [2] и в цитируемой там литературе, в частности [8,9]. Здесь лишь отметим, что после скрепляющего пиролиза и прессования монолитов размеры поперечного сечения отдельных волокон в них были приблизительно равны  $100 \times 200 \mu\text{m}^2$ . Кроме того, для последующего сопоставления результатов по аналогичной технологии получены и монолитные керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN.

Акустические измерения проводились на образцах в виде стержней прямоугольного поперечного сечения ( $\sim 10\text{--}20 \text{mm}^2$ ) длиной около 25 mm. Использовались три вида стержней с различным размещением (архитектурой) волокон. Они располагались вдоль (условное обозначение такого образца [0]), поперек [90] и вдоль и поперек [0/90] главной оси стержня. В последнем случае имело место послышное чередование взаимно перпендикулярных направлений размещения волокон. Схематическое изображение структуры волоконных монолитов и примеры их микрофотографий в сканирующем электронном микроскопе приведены в [2].

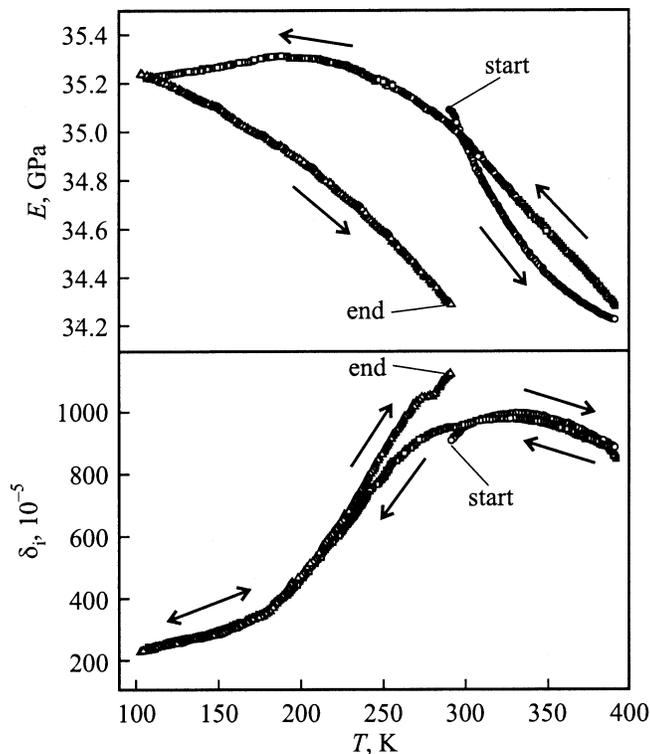
Исследования поведения акустических характеристик при разных температурах  $T$  и амплитудах колебательной деформации  $\epsilon$  проводились резонансным методом составного пьезоэлектрического вибратора при продольных колебаниях образца на частотах около 100 kHz. Подробное описание метода можно найти в [10]. Метод

позволяет проводить акустические измерения в широком диапазоне амплитуд (около трех порядков), включая область амплитудно-независимого поглощения ультразвука, где материал ведет себя линейно, и область нелинейного, амплитудно-зависимого поглощения, где становится заметной неупругая (микропластическая) деформация материала.

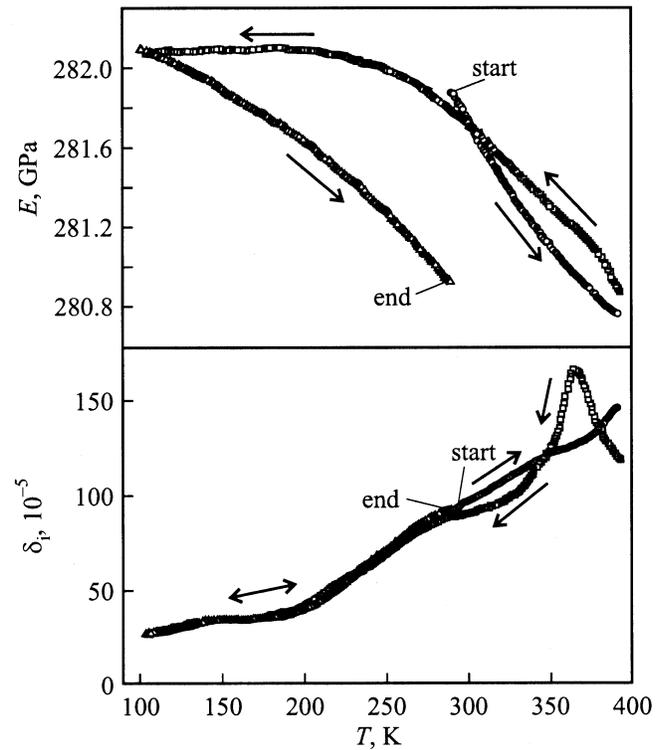
Неупругие свойства проявляются при достаточно больших амплитудах. Мерой неупругости служит амплитудно-зависимый дефект модуля Юнга  $(\Delta E/E)_h = [E(\varepsilon) - E_1]/E_1$ , где  $E_1$  — модуль, измеряемый в амплитудно-независимой области при наименьшей  $\varepsilon$ , которая использовалась в данном опыте. Дефект модуля упругости  $(\Delta E/E)_h$  примерно равен отношению неупругой деформации к упругой [10]. Уровень амплитудно-зависимого декремента  $\delta_h = \delta(\varepsilon) - \delta_i$  также отражает нелинейное поведение материала (здесь  $\delta_i$  — декремент, измеряемый при малой амплитуде в амплитудно-независимой области).

## 2. Результаты исследований и обсуждение

На рис. 1 и 2 в качестве примера приведены экспериментальные данные о температурных зависимостях модуля Юнга  $E(T)$  и декремента упругих колебаний  $\delta_i(T)$  при  $\varepsilon = 1.0 \times 10^{-6}$  (область амплитудно-независимого



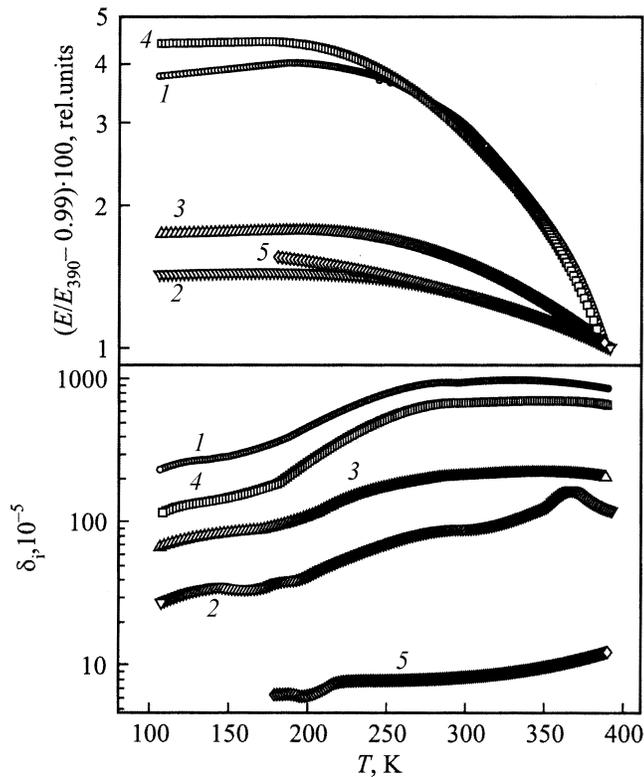
**Рис. 1.** Модуль Юнга  $E$  и декремент упругих колебаний  $\delta_i$  образца BN в диапазоне температур 100–390 К; измерения выполнены при амплитуде  $\varepsilon = 1.0 \times 10^{-6}$ , стрелки указывают направление изменения температуры.



**Рис. 2.** Модуль Юнга  $E$  и декремент упругих колебаний  $\delta_i$  образца волоконного монолита  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0] в диапазоне температур 100–390 К; измерения выполнены при амплитуде  $\varepsilon = 1.0 \times 10^{-6}$ , стрелки указывают направление изменения температуры.

поглощения) для образцов керамики BN и монолита  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0] при термоциклировании в диапазоне 100–390 К. Измерения начинались нагреванием от комнатной температуры до  $\sim 390$  К, затем образец охлаждался примерно до 100 К и вновь нагревался до 290 К. Скорости нагрева и охлаждения были около 2 К/min. Из рисунков видно, что для обоих образцов наблюдается температурный гистерезис как для модуля упругости, так и для декремента. Волоконные монолиты с архитектурой [90] и [0/90] в аналогичных экспериментах демонстрируют зависимости, качественно похожие на  $E(T)$  и  $\delta_i(T)$  для нитрида бора (рис. 1). Для архитектуры [0] (рис. 2) поведение модуля Юнга также качественно неотличимо от  $E(T)$  для BN (рис. 1), несмотря на различия в абсолютных значениях модуля почти на порядок. Данный факт указывает на то, что основной вклад в характер изменений модуля Юнга при термоциклировании вносит низко модульная компонента нитрида бора.

Поведение декремента в этих опытах также определяется главным образом затуханием в нитриде бора. Это хорошо видно на рис. 3, где проводится сопоставление уровня декремента  $\delta_i$  и относительного изменения модуля  $E$  при охлаждении от 390 до 100 К для всех образцов, исследованных в данной работе. Затухание



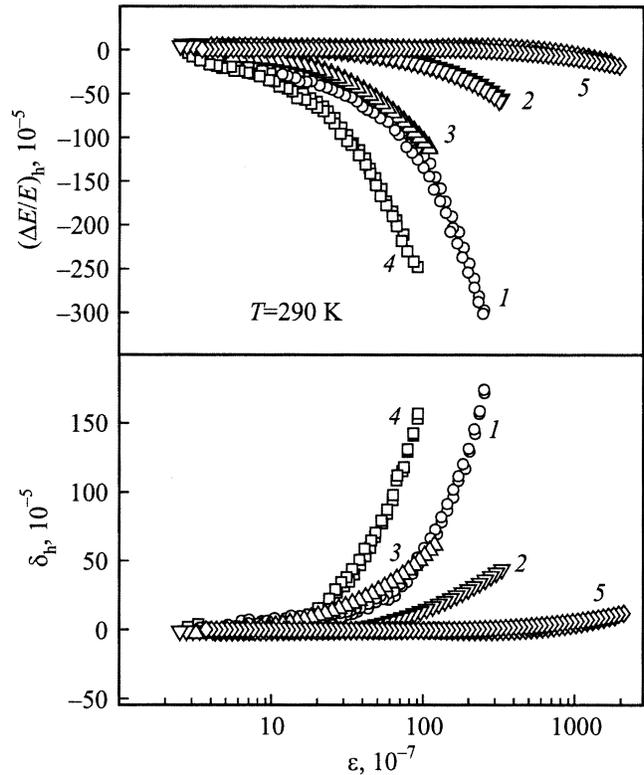
**Рис. 3.** Температурные зависимости модуля Юнга  $E$  и декремента  $\delta_i$  образцов BN (1),  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (5) и волоконных монолитов  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  с ориентацией волокон [0] (2), [0/90] (3) и [90] (4); измерения выполнены при охлаждении от 390 до 100 К, амплитуда колебаний  $\varepsilon = 1.0 \times 10^{-6}$ .

в образце  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , в котором отсутствует нитрид бора, весьма мало (кривая 5 на рис. 3). Наличие волокон  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в монолите заметно уменьшает уровень декремента, причем самое значительное падение  $\delta_i$  наблюдается для образца с архитектурой [0], где волокна расположены вдоль оси стержня. Однако в этом образце, как видно из рис. 2 и 3, весьма ярко проявляется пик поглощения при 365 К, который для образцов с архитектурой [90] и [0/90], а также для матрицы BN либо отсутствует, либо является очень широким. Интересно отметить, что наименьшее влияние температура оказывает на декремент  $\delta_i$  образца с архитектурой [0/90].

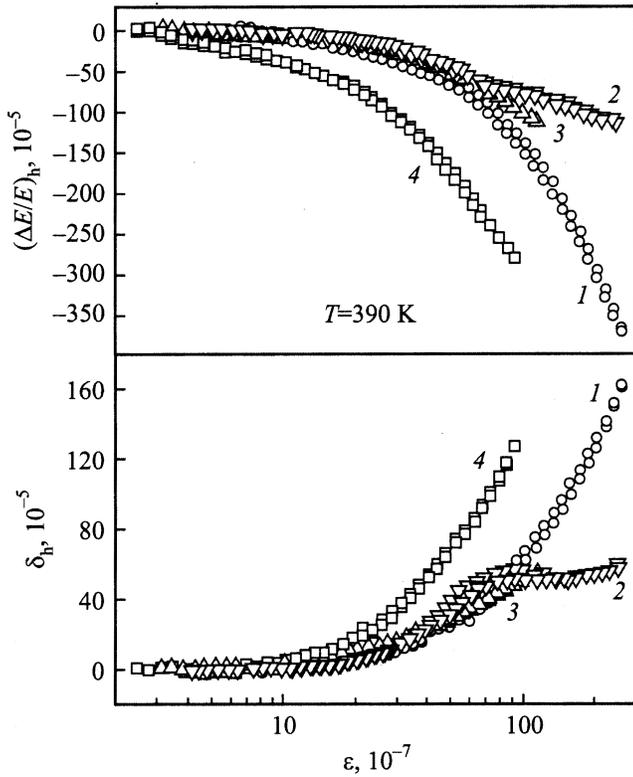
Исследования неупругих свойств проводились двумя способами: 1) измерялись амплитудные зависимости модуля  $E(\varepsilon)$  и декремента  $\delta(\varepsilon)$  при некоторых фиксированных температурах и 2) определялись зависимости  $E(T)$  и  $\delta(T)$  при двух фиксированных амплитудах, одна из которых находилась в области амплитудно-независимого ( $\varepsilon = 1.0 \times 10^{-6}$ ), другая — в области амплитудно-зависимого поглощения ультразвука; в этом опыте образец в основном подвергался воздействию большой амплитуды и лишь на короткое время (около 1 с) устанавливалась малая амплитуда (этого времени было достаточно для стабилизации выбранной  $\varepsilon$  и проведения измерений). Такая постановка эксперимента поз-

воляла получать подробные сведения о температурных спектрах для амплитудно-зависимых дефекта модуля Юнга  $(\Delta E/E)_h$  и декремента  $\delta_h$ .

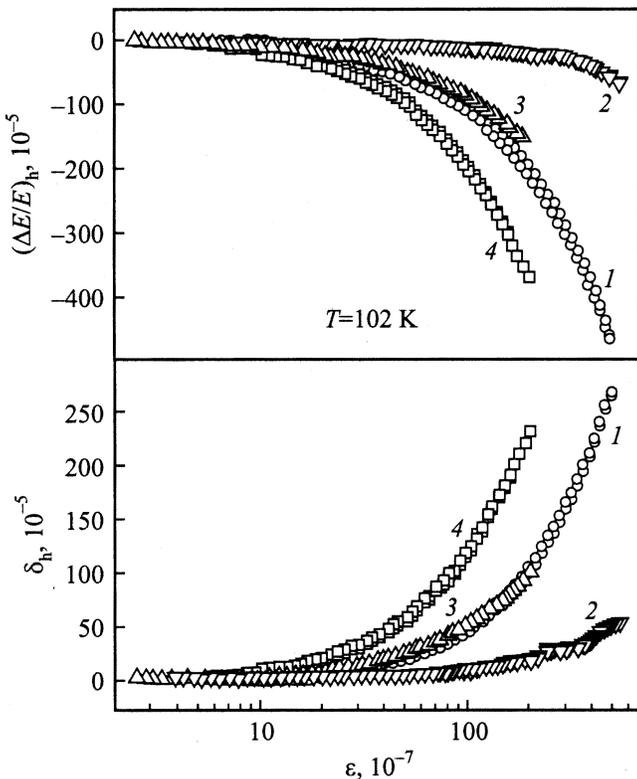
На рис. 4–6 приведены результаты измерений амплитудно-зависимых декремента и дефекта модуля Юнга для трех фиксированных температур: 290, 390 и 102 К. Измерения показали, что экспериментальные кривые при увеличении и при последующем уменьшении амплитуды совпадают друг с другом, что указывает на хорошее качество полученных материалов. Эти кривые отражают способность того или иного образца к неупругой (микропластической) деформации. Имея данные по  $(\Delta E/E)_h$  (рис. 4–6), можно получить сведения об уровне неупругой деформации для исследованных материалов путем построения диаграмм „напряжение–неупругая деформация“. Такая работа проделана для данных, полученных при комнатной температуре [2]. Было показано, что уровень напряжений, необходимых для проявления одной и той же микропластической деформации, уменьшается в последовательности  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0],  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0/90],  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [90], BN, а неупругая деформация в акустических экспериментах при самых больших амплитудах для всех материалов не превышает значения  $10^{-7}$ . Данные рис. 5 и 6, полученные при 390 и 102 К, также указывают на то, что микропластическая



**Рис. 4.** Амплитудно-зависимые дефект модуля Юнга  $(\Delta E/E)_h$  и декремент упругих колебаний  $\delta_h = (\delta - \delta_i)$  как функции амплитуды колебательной деформации при увеличении и уменьшении  $\varepsilon$  для образцов BN (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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (5);  $T = 290$  К.

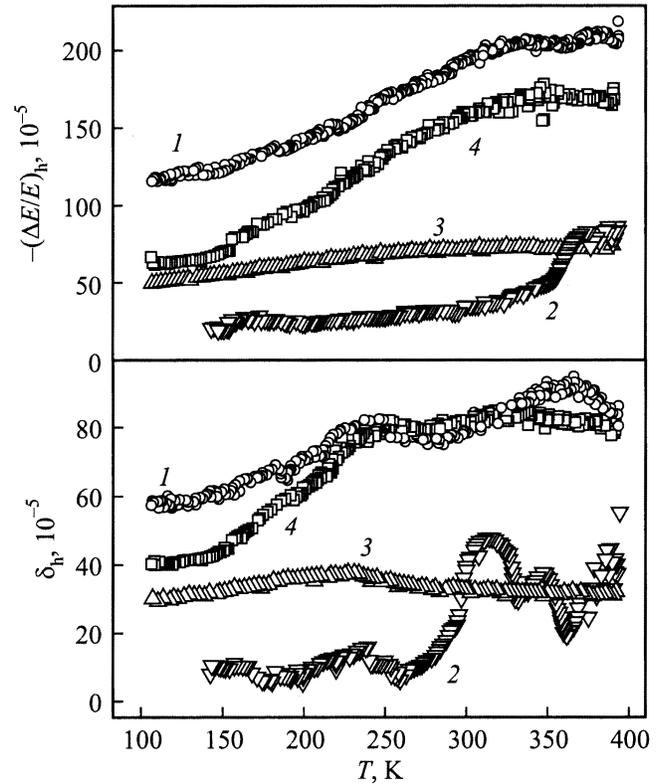


**Рис. 5.** Амплитудно-зависимые дефект модуля Юнга  $(\Delta E/E)_h$  и декремент упругих колебаний  $\delta_h = (\delta - \delta_i)$  как функции амплитуды колебательной деформации при увеличении и уменьшении  $\varepsilon$  для образцов BN (1),  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0] (2),  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0/90] (3),  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [90] (4);  $T = 390$  К.



**Рис. 6.** То же, что на рис. 5, но при  $T = 102$  К.

деформация и для температур выше и ниже комнатной не меняет ни этой последовательности, ни уровня  $10^{-7}$ . Единственная особенность в виде максимума на кривой  $\delta_h(\varepsilon)$ , полученной при 390 К, наблюдается на рис. 5 для образца  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0] (кривая 2); кроме того, кривые 2 и 3 для  $(\Delta E/E)_h$  на рис. 5 находятся гораздо ближе друг к другу по сравнению с аналогичными кривыми на рис. 4 и 6, полученными соответственно при комнатной температуре и при 102 К.



**Рис. 7.** Амплитудно-зависимые дефект модуля Юнга  $(\Delta E/E)_h$  и декремент упругих колебаний  $\delta_h = (\delta - \delta_i)$  в зависимости от температуры для образцов BN (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) при охлаждении от 390 до 100 К; амплитуда колебаний  $\varepsilon$  в каждом опыте автоматически поддерживалась постоянной и была равна  $1.3 \times 10^{-5}$  (1),  $1.5 \times 10^{-5}$  (2),  $0.70 \times 10^{-5}$  (3) и  $0.50 \times 10^{-5}$  (4).

Более подробно воздействие температуры на нелинейные характеристики образцов BN и  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  демонстрируется на рис. 7. При проведении этих экспериментов амплитуда стабилизации для каждого образца была разной. Она выбиралась на основе данных, приведенных на рис. 4–6, и была такой, чтобы, с одной стороны, уровень измеряемых  $\delta_h$  и  $(\Delta E/E)_h$  был достаточно велик и определялся с приемлемой точностью во всем интервале температур, а с другой — был бы не очень большой, так чтобы технические возможности позволяли обеспечить стабилизацию выбранной  $\varepsilon$  (для этого амплитуда стабилизации должна находиться, как правило, в средней части амплитудных зависимостей). Из рис. 7 видно,

что по характеру поведения измеряемых параметров образцы BN и  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [90] мало отличаются друг от друга (кривые 1 и 4). Однако кривые 2 и 3, отражающие поведение  $\delta_h$  и  $(\Delta E/E)_h$  для двух других образцов, качественно отличаются от кривых 1 и 4 и друг от друга. В образце с архитектурой [0] проявляются хорошо различимые пики амплитудно-зависимого внутреннего трения при сравнительно высоких температурах. Образец с архитектурой [0/90] обращает на себя внимание в связи с весьма слабой зависимостью от температуры как декремента (имеется слабо выраженный максимум в районе 240 К), так и дефекта модуля.

Особенности наблюдаемых экспериментальных закономерностей для различных волоконных монолитов, по всей видимости, обусловлены качеством связи сердцевинных волокон ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) с оболочкой (BN) и отличиями в напряженном состоянии волокон в образцах с различной архитектурой.

По-видимому, для образца с архитектурой [0] дефекты связи волокон, вытянутых вдоль главной оси стержня, хорошо проявляются при данных условиях опыта на фоне сравнительно низкого уровня  $\delta_h$ . Когда волокна расположены поперек оси образца (архитектура [90]), этот фон весьма высок (кривая 4 на рис. 7) и особенности в виде максимумов и минимумов проявляются не так ярко. Кроме того, в этом случае имеет место заведомо другое напряженное состояние, и дефекты связи могут привести к появлению аналогичных пиков для  $\delta_h$  при других (более высоких) температурах. Из рис. 7 (кривые 2) можно сделать вывод, что имеется целый спектр дефектов, что проявляется в виде хорошо различимых температурных максимумов для амплитудно-зависимого декремента  $\delta_h$  и повышенных (по абсолютной величине) значений дефекта модуля  $(\Delta E/E)_h$  при температурах выше комнатной. Наличие дефектов, активных при температурах 300 К и выше, для образца с архитектурой [0] приводит к появлению хорошо выраженного максимума и для амплитудно-независимого декремента (рис. 2 и 3). Нет сомнений в том, что особенности в поведении  $\delta_i$  и  $\delta_h$  связаны друг с другом. Однако чувствительность нелинейных неупругих эффектов к присутствию дефектов и возможной эволюции дефектной структуры, как видно, оказывается значительно выше.

В связи с приведенными наблюдениями следует отметить структурное совершенство образца с архитектурой [0/90], что отражается в весьма слабых температурных зависимостях  $\delta_i$ ,  $\delta_h$  и  $(\Delta E/E)_h$ . Помимо практического отсутствия подвижных дефектов важную роль в этом материале может играть и затрудненная поперечная деформация (для продольных колебаний), что должно иметь место при наличии высокомодульных волокон, расположенных поперек главной оси стержня.

Таким образом, проведенные исследования наглядно показали, что поперечные волокна играют важную стабилизирующую роль в композите. В образце с архитектурой [0/90], по-видимому, обеспечено необходимо совершенство связи  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN, т. е. небольшое количество

и малая подвижность дефектов. Опыт данной работы позволяет сделать вывод, что нелинейные акустические параметры наиболее полно характеризуют дефектную структуру и могут быть использованы для изучения и оценки качества связи волокна и матрицы в композиционном материале.

## Список литературы

- [1] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейсман, В.А. Степанов, В.М. Чернов, D. Singh, K.C. Goretta. ФТТ **43**, 6, 1048 (2001).
- [2] Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, D. Singh, K.C. Goretta, A.R. de Arellano-Lopez. ФТТ **43**, 11, 2010 (2001).
- [3] D. Kovar, B.H. King, R.W. Trice, J.W. Halloran. J. Am. Ceram. Soc. **80**, 10, 2471 (1997).
- [4] G.A. Danko, G.E. Hilmas, J.W. Halloran, B. King. Ceram. Eng. Sci. Proc. **18**, 3, 607 (1997).
- [5] J.L. Routbort, K.C. Goretta, E.T. Park, D. Singh, J. Finch, J. Staehler, L. Zawada, C.E. Hilmas. Ceram. Eng. Sci. Proc. **20**, 3, 427 (1999).
- [6] M. Tlustochowicz, D. Singh, W.A. Ellingson, K.C. Goretta, M. Rigali, M. Sutaria. Ceram. Trans. **103**, 245 (2000).
- [7] D. Singh, T.A. Cruse, D.J. Hermanson, K.C. Goretta, F.W. Zok, J.C. McNulty. Ceram. Eng. Sci. **21**, 3, 597 (2000).
- [8] R.W. Trice, J.W. Halloran. J. Am. Ceram. Soc. **82**, 2502 (1999).
- [9] R.W. Trice, J.W. Halloran. J. Am. Ceram. Soc. **83**, 311 (2000).
- [10] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 254 с.