

Упругость и неупругость биоморфных углерода, карбида кремния и композита SiC/Si, полученных на основе микродревесной фибры MDF

© Б.К. Кардашев¹, Т.С. Орлова¹, Б.И. Смирнов¹, A.R. de Arellano-Lopez², J. Martinez-Fernandez²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Universidad de Sevilla,
Sevilla, Spain

E-mail: b.kardashev@mail.ioffe.ru, smir.bi@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 11 марта 2010 г.)

В интервале температур 100–293 К на воздухе и в вакууме исследованы амплитудные и температурные зависимости модуля Юнга и внутреннего трения (поглощения ультразвука) биоморфных углерода, карбида кремния и композита SiC/Si, приготовленных на основе прессованной микродревесной фибры (MDF — medium density fiberboard) средней плотности путем пиролиза (карбонизации) с последующей инфильтрацией расплавленного кремния в полученную углеродную матрицу. Измерения выполнены акустическим резонансным методом составного вибратора при продольных колебаниях на частотах около 100 kHz. По данным акустических измерений амплитудных зависимостей модуля упругости произведена также оценка микропластических свойств изученных образцов. Показано, что модуль Юнга, декремент упругих колебаний и условный предел микротекучести MDF-образцов отличаются от аналогичных данных для исследованных ранее подобных материалов, изготовленных из натурального дерева эвкалипта, бука, сапели и сосны. В частности, в MDF-образцах практически отсутствует эффект десорбции молекул внешней среды при малых амплитудах колебаний, характерный для биоморфных материалов на основе натурального дерева. Полученные результаты объясняются различной структурой, влиянием пор и других дефектов, которые в значительной мере определяют механические характеристики изученных биоматериалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-91353_ННФ_a), программы Президиума РАН (П-03) и Министерства науки и технологии Испании (проекты MAT 007-30141-E и PET 2006-0658).

1. Введение

В последнее время пристальное внимание ученых и инженеров привлекают новые пористые биоморфные SiC-керамики, полученные на основе натурального дерева [1]. Такие керамики обладают низкой плотностью и при этом демонстрируют достаточно высокие прочность и вязкость разрушения при комнатной и повышенных температурах. В результате они рассматриваются как перспективные материалы для широкого применения в аэро-, космо- и автомобилестроении, а также в качестве легких конструкционных материалов. Биоморфная SiC-керамика и композиты SiC/Si на ее основе получают в несколько последовательных этапов (см., например, [1,2]). Сначала производится пиролиз прекурсора из натурального дерева в инертной атмосфере. При этом получается пористая биоуглеродная матрица, в которую затем в вакууме инфильтруется расплавленный кремний. Путем химической реакции формируется биоморфный SiC, а часть непрореагировавшего кремния остается в канальных порах, образуя таким образом композит SiC/Si. Биоморфный пористый SiC получается путем химического вытравливания оставшегося кремния [3].

Другим претендентом на углеродный прекурсор для получения биоморфного SiC является искусственный материал, который исходно изготавливается также на основе

дерева. Это так называемые прессованные материалы из микродревесной фибры. В научной литературе для них используется термин „wood artificial fiberboards“. Для применения их в качестве исходного прекурсора для получения биоморфного SiC рассматриваются материалы средней плотности — MDF (Medium Density Fiberboards). Обычно они производятся из древесной фибры сосны (иногда дуба) путем прессования при определенной температуре и давлении с использованием формальдегидных смол в качестве скрепляющей адгезионной основы. Плотности MDF-материалов при этом лежат в пределах 0.5–0.8 g/cm³. Технология получения биоуглерода и соответствующих биоморфных SiC-керамик и SiC/Si-композитов из MDF-материалов подобна таковой для случая исходных прекурсоров из натурального дерева. Несомненным преимуществом био-SiC на основе MDF является его дешевизна, а также возможность получения более однородной и воспроизводимой структуры, формируемой в контролируемых условиях по сравнению со структурой дерева, находящейся под влиянием природных условий (годовые кольца, сердцевина и т.д.). Относительно однородная структура биоуглерода из MDF позволяет легче обрабатывать его механически по сравнению с биоуглеродами из натурального дерева для получения деталей сложной формы перед последующей инфильтрацией кремния.

Ранее нами было проведено изучение акустическим методом механических свойств биоморфных материалов, изготовленных из натурального дерева [4–9]. При температурах от комнатной и ниже (до ~ 100 К) исследовалось влияние амплитуды колебаний и температуры на модуль Юнга E и логарифмический декремент δ образцов на основе белого эвкалипта, бука, сапели и сосны. Было показано, что в них при высоких амплитудах проявляется заметная нелинейная неупругая микропластическая деформация. Кроме того, было обнаружено, что благодаря наличию пор и остаточного углерода адсорбция-десорбция молекул внешней среды (воздуха) оказывает влияние как на модуль упругости, так и на затухание ультразвуковых колебаний.

В настоящей работе проведены исследования акустических свойств нового класса биоматериалов (биоуглерода, композита SiC/Si и пористого SiC) на основе MDF. Проводится сравнение результатов акустических исследований этих материалов с данными, полученными для упомянутых выше аналогичных, существенно анизотропных биоматериалов из дерева эвкалипта, бука, сапели и сосны.

2. Экспериментальная методика и характеристика образцов

Исследовались образцы биоморфных материалов: биоуглерода (MDF-C), композита SiC/Si (MDF-SiC/Si) и пористого SiC (MDF-SiC), полученных на основе искусственного материала — прессованный микродревесной фибры MDF. Для приготовления MDF-C коммерческий MDF-материал был карбонизирован путем пиролиза при температуре 1050° в токе аргона с последующим охлаждением со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Таким образом формировалась высокопористая биоуглеродная матрица био-C.

Затем из этого биоуглеродного материала вырезались образцы заданных размеров, в часть из которых производилась инфильтрация кремния в условиях избытка его содержания для осуществления полной химической реакции $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$. В результате образовывался композит MDF-SiC/Si, в котором избыточный непрореагировавший кремния располагался в порах. Технология получения данных материалов подробно представлена в [10,11] и является в целом подобной технологии получения биоморфных композитов SiC/Si на основе натурального дерева (см., например, [1,2]). В нашем случае избыток кремния при его инфильтрации определялся соотношением $P_{\text{Si}} = 3.5P_{\text{C}}$ для весовых долей кремния P_{Si} и углерода P_{C} , что обеспечивало содержание кремния ~ 30 vol.% в композите MDF-SiC/Si.

Пористость углеродной матрицы на основе MDF определялась гидростатическим взвешиванием и составляла примерно 50 vol.%. В отличие от биоуглеродных матриц, полученных на основе натурального дерева (эвкалипта, бука, сапели) и имеющих преимущественно

канальный тип пор, вытянутых вдоль направления роста дерева, пористая структура MDF-C имеет более однородный характер. Микрофотографии, характеризующие пористую структуру подобного биоуглерода на основе MDF, приведены в [10]. Из них следует, что углеродные фибры длиной ~ 300 и диаметром ~ 30 μm ориентированы произвольно в плоскости, перпендикулярной направлению прессования MDF.

Образцы чистого пористого MDF-SiC материала были получены путем химического вытравливания кремния из композита MDF-SiC/Si смесью плавиковой и азотной кислот [3].

Образцы для акустических исследований имели форму прямоугольных стержней сечением $\sim 3 \times 3$ мм с длиной 14 мм для MDF-C, 50 мм для композита MDF-SiC/Si и 40 мм для MDF-SiC. При этом продольная ось образца была ориентирована перпендикулярно направлению прессования MDF. Измерения проводились методом составного пьезоэлектрического вибратора (сведения о методике можно найти в [12]). В образце испытуемого материала, приклеенном к пьезокварцу, возбуждалась продольная стоячая волна. Длины полуволновых стержней исследуемого образца и кварцевого преобразователя подбирались такими, чтобы резонансная частота колебаний равнялась ~ 100 kHz. Измерения модуля Юнга E и декремента δ проводились последовательно при увеличении и уменьшении амплитуды колебательной деформации ε в диапазоне от $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ до $\sim 3 \cdot 10^{-4}$.

Процедура акустических измерений, как и в [4–9], была следующей. Вначале на свежеприготовленном образце, находившемся длительное время после изготовления на воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре, измерялись амплитудные зависимости $E(\varepsilon)$ и $\delta(\varepsilon)$. Затем акустическая система (склеенные образец и пьезокварц) помещались в вакуумную камеру. Все последующие измерения $E(\varepsilon)$ и $\delta(\varepsilon)$ проводились в вакууме ($\sim 10^{-3}$ mm Hg) как при комнатной (~ 293 К), так и при низкой (~ 100 К) температуре. При охлаждении измерялись температурные зависимости $E(T)$ и $\delta(T)$. Из зависимостей $E(\varepsilon)$, измеренных в вакууме, по схеме, предложенной в [13,14], строились кривые напряжение—микропластическая деформация ($\sigma - \varepsilon_d$). Подобные построения позволяют проводить наглядное сравнение механических характеристик различных материалов в области нелинейной микропластической деформации.

3. Экспериментальные данные и обсуждение

Результаты исследований упругих и неупругих (микропластических) свойств биоуглерода MDF-C, карбида кремния MDF-SiC и композита MDF-SiC/Si, исследованных в настоящей в работе, демонстрируются на

Плотность ρ , модуль Юнга E , амплитудно-независимый декремент δ_i и условный предел микротекучности σ_y при величине неупругой деформации $\varepsilon_d = 1.0 \cdot 10^{-8}$ для биоморфных углерода, композита SiC/Si и карбида кремния, приготовленных на основе натурального дерева и MDF, при комнатной температуре

Материал	ρ , g/cm ³	E , GPa	δ_i , 10 ⁻⁵	σ_y , МПа	Литературная ссылка
Eu-C-along	0.68	15.1	152	1.1	[5]
Eu-C-across	0.68	11.6	490	0.32	[5]
PI-C-along	0.40	7.85	251	0.71	[9]
PI-C-across	0.40	4.70	3300	0.046	[9]
MDF-C	0.64	4.90	187	0.10	Наст. раб.
Eu-SiC/Si-along	2.28	235	2.2	73*	[7]
BE-SiC/Si-along	2.01	217	12.1	39	[7]
SA-SiC/Si-along	2.04	193	13.9	21	[8]
MDF-SiC/Si	2.60	261	15.3	46	Наст. раб.
Eu-SiC-along	2.00	183	28	9.2	[7]
BE-SiC-along	1.64	144	58	7.9	[7]
MDF-SiC	2.26	152	103	5.3	Наст. раб.

* $\varepsilon_d = 0.4 \cdot 10^{-8}$.

рис. 1–6. Рис. 1–3 представляют амплитудные зависимости $E(\varepsilon)$ и $\delta(\varepsilon)$, измеренные при комнатной (293 К) и низкой (100 К) температурах. На рис. 4 и 5 показаны температурные зависимости E и δ . На рис. 6 приведены диаграммы микропластического деформирования. Основные параметры, характеризующие тот или иной материал, такие как плотность ρ , модуль Юнга E , амплитудно-независимый декремент δ_i и условный предел микротекучности σ_y , сведены в таблице.

На рис. 1 приводятся амплитудные зависимости $E(\varepsilon)$ и $\delta(\varepsilon)$ для свежеприготовленного из MDF образца исходной биоуглеродной матрицы, рис. 2 представляет аналогичные данные для MDF-SiC и композита MDF-SiC/Si. Качественно кривые для MDF-C и MDF-SiC напоминают полученные в [4–9] аналогичные зависимости для подобных материалов, приготовленных на основе натурального дерева эвкалипта, бука, сапели и сосны. В указанных материалах при первом увеличении амплитуды в области малых ε модуль упругости заметно возрастает, а декремент уменьшается у всех образцов, включая композит SiC/Si. В материалах же на основе MDF, однако, в отличие от данных, приведенных в [4–9], эффект уменьшения декремента выражен очень слабо. При этом рост модуля (рис. 1 и 2, область малых ε) не наблюдается. Для композита MDF-SiC/Si (рис. 2) и модуль, и декремент при малых амплитудах в достаточно широком диапазоне не проявляют никакой зависимости от ε . При низкой температуре (рис. 3) влияния амплитуды в области малых ε не наблюдается ни в MDF-SiC, ни в MDF-SiC/Si.

В то же время при высоких амплитудах эффект уменьшения модуля и роста декремента появляется на материалах, полученных из MDF, уже при первом

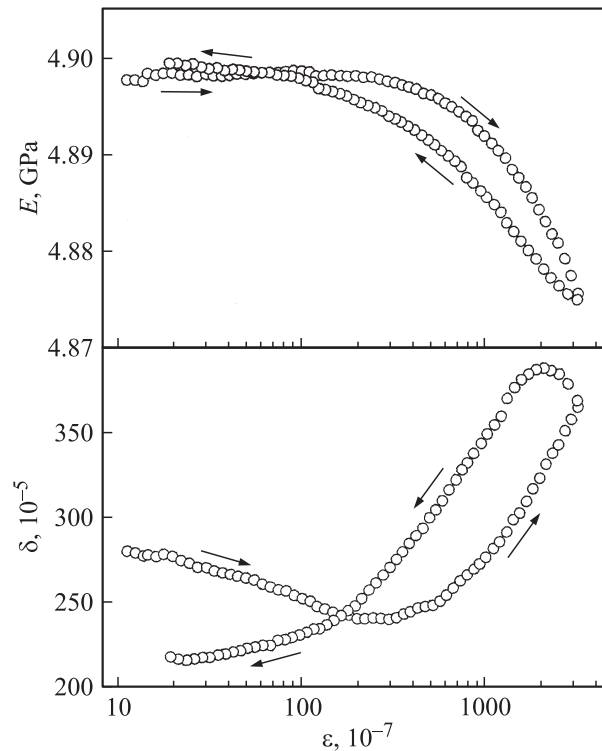


Рис. 1. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для образцов MDF-C. Измерения выполнены на воздухе при атмосферном давлении на свежеприготовленном образце. Стрелки указывают направление изменения ε . $T = 293$ К.

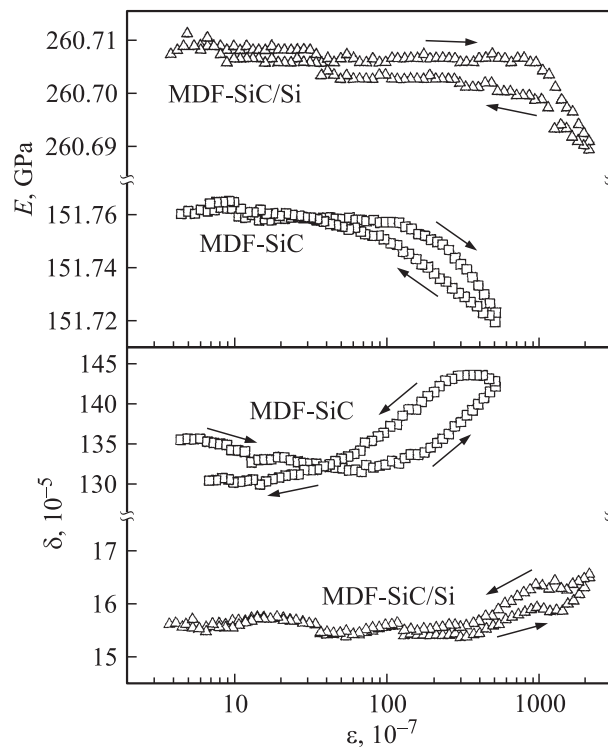


Рис. 2. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для образцов MDF-SiC/Si и MDF-SiC. Измерения выполнены на воздухе при атмосферном давлении на свежеприготовленных образцах. Стрелки указывают направление изменения ε . $T = 293$ К.

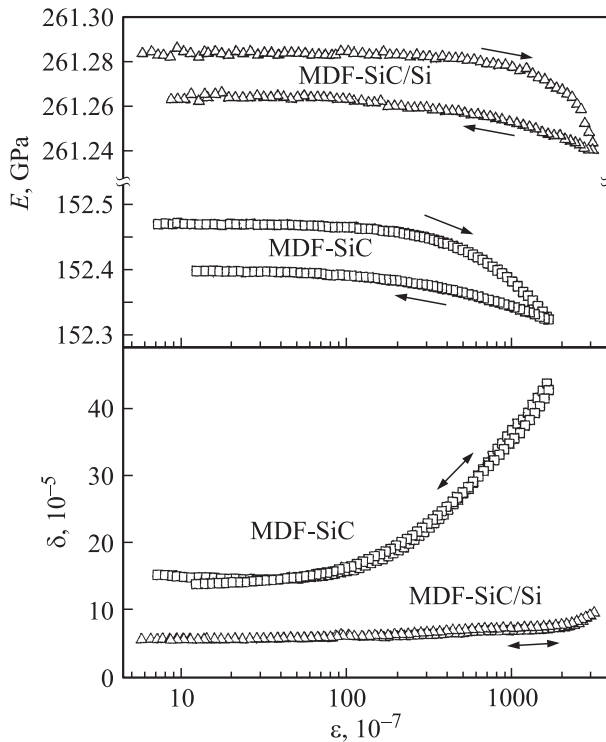


Рис. 3. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для образцов MDF-SiC/Si и MDF-SiC. Измерения выполнены в вакууме на образцах, подвергавшихся воздействию высоких амплитуд при комнатной температуре. Стрелки указывают направление изменения ϵ . $T = 100$ К.

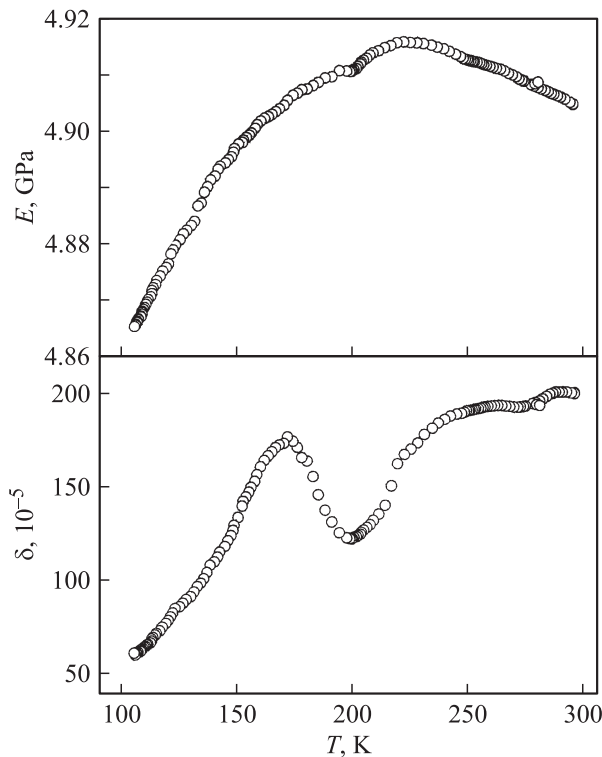


Рис. 4. Температурные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для образца MDF-C. Измерения выполнены в вакууме на образце, подвергавшемся воздействию высоких амплитуд при комнатной температуре. $\epsilon = 5 \cdot 10^{-6}$.

измерении на воздухе (рис. 1, 2). При низкой температуре (рис. 3) это явление, связанное с микропластической деформацией испытуемых образцов при воздействии высоких ϵ , проявляется особенно ярко.

В [4–9] было показано, что эффекты в области малых амплитуд связаны с десорбцией адсорбированных молекул воздуха. В отличие от биоморфных углерода и карбида кремния, полученных на основе натурального дерева с открытым канальным типом пор, распределение и взаимосвязанность пор в материалах на основе MDF, включая дополнительные границы между фибрами, имеют более сложный характер. По-видимому, в связи с этим процессы адсорбции-десорбции молекул воздуха и оказывают заметно меньшее влияние на E и δ по сравнению с биоматериалами, приготовленными из натурального дерева.

Рис. 4 и 5 представляют температурные зависимости модуля и декремента для материалов на основе MDF. На рис. 4 необычное поведение демонстрирует модуль Юнга углеродной матрицы, который при понижении температуры вначале растет, а затем уменьшается. Имеются особенности и в поведении декремента, на температурной зависимости которого ярко выражен максимум при 170 К. Менее заметный максимум находится в районе 220–250 К. У MDF-SiC/Si и MDF-SiC (рис. 5) также имеет место небольшое уменьшение модуля в области низких температур. Что касается декремента,

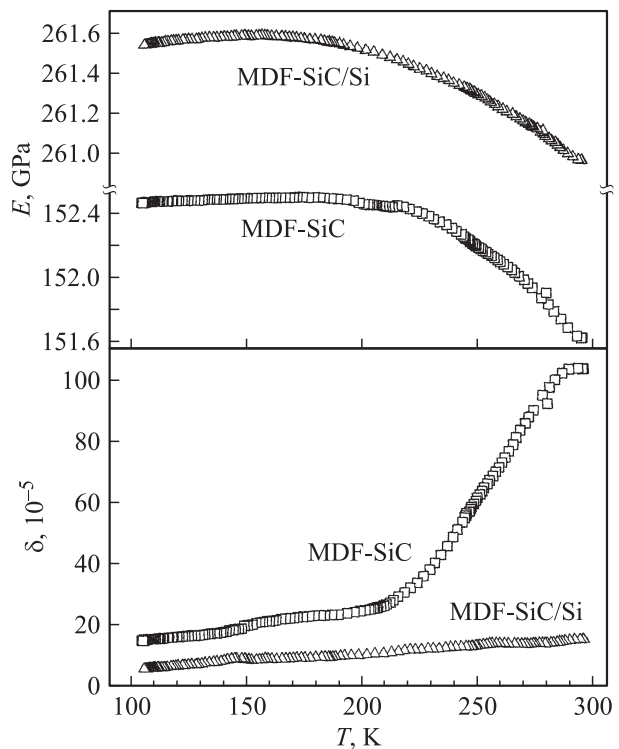


Рис. 5. Температурные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для образцов MDF-SiC/Si и MDF-SiC. Измерения выполнены в вакууме на образцах, подвергавшихся воздействию высоких амплитуд при комнатной температуре. $\epsilon = 1.0 \cdot 10^{-6}$.

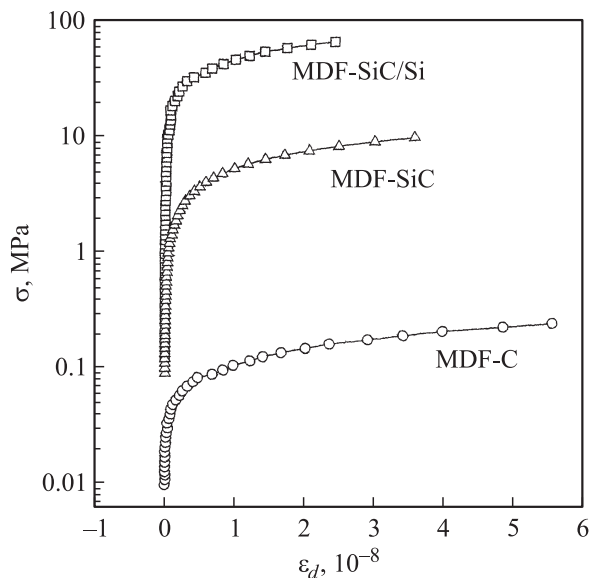


Рис. 6. Кривые напряжение–микропластическая деформация, полученные по данным акустических измерений в вакууме на образцах MDF-C, композита MDF-SiC/Si и MDF-SiC. $T = 293$ К.

то в этих материалах он при охлаждении монотонно уменьшается.

Наличие дублетного пика внутреннего трения вблизи температуры сублимации двуокиси углерода (194.5 К) наблюдалось для углеродной биоматрицы, приготовленной из натурального дерева эвкалипта [5,6]. Очевидно, и в MDF-C имеет место тот же эффект, связанный с наличием адсорбированных молекул CO_2 . Аномальное уменьшение действующего модуля упругости (модуля Юнга) при понижении температуры, по всей видимости, можно приписать возможному влиянию внутренних напряжений, которые через упругие постоянные высших порядков могут влиять на измеряемый действующий модуль упругости как в сторону увеличения, так и в сторону его уменьшения в зависимости от того, растут или уменьшаются эти напряжения с температурой.

У исследованных в настоящей работе MDF-материалов проявились также и их микропластические свойства. На рис. 6 приведены диаграммы напряжение–микропластическая деформация, полученные по результатам акустических измерений в вакууме.

Общие механические (упругие и микропластические) характеристики материалов из MDF, исследованных в настоящей работе, представлены в таблице. Там же для сравнения показаны полученные ранее данные для подобных материалов, приготовленных на основе натурального дерева эвкалипта (EU), бука (BE), сапели (SA) и сосны (PI), вырезанных как вдоль (along), так и поперек (across) ростовых каналов дерева.

Из таблицы видно, что материалы из MDF обладают весьма высокой плотностью. Для MDF-SiC/Si высокая плотность способствует появлению самых высоких зна-

чений модуля Юнга. Условный предел микротекучести σ_y , как видно из таблицы, уступает аналогичному материалу из эвкалипта, но превосходит значения для SiC/Si из бука и сапели. Следует заметить, что декремент δ_i , т.е. затухание ультразвука, при этом оказывается самым высоким. Это свидетельствует о том, что композит MDF-SiC/Si в принципе при достаточно высоких деформирующих напряжениях может выдерживать более высокие деформации до разрушения, чем аналогичные материалы на основе натурального дерева.

Для MDF-SiC высокая плотность, по всей видимости, также дает достаточно высокие значения E . Хотя в этом случае его величина лежит в промежутке между эвкалиптом и буком. Здесь нужно иметь в виду, что биоморфный SiC — это пористый материал, и данные по модулю должны сильно зависеть от величины пористости. В этом материале, так же как и в MDF-SiC/Si, обращает на себя внимание высокий уровень декремента. Значения σ_y для MDF-SiC оказались самыми низкими по сравнению с био-SiC из бука и эвкалипта.

Модуль Юнга и условный предел микротекучести образцов MDF-C оказались близкими к подобным характеристикам для образца биоуглерода из сосны, вырезанного поперек направления роста дерева (это может указывать на то, что используемый MDF-материал изготовлен из микрофибры сосны). Однако полученные значения декремента образцов MDF-C невелики и близки по значению к δ_i для образца био-C из сосны, вырезанного вдоль направления роста исходного дерева.

Таким образом, в настоящей работе показано, что технология получения биоморфных керамик SiC/Si на основе достаточно рыхлого искусственного материала — прессованной микрофибры MDF — в значительной степени меняет упругие и микропластические свойства в сторону улучшения механических характеристик, приближая их к наиболее прочным образцам, приготовленным из эвкалипта. Существенным преимуществом MDF-материалов по сравнению с биоморфными материалами на основе натурального дерева является и значительное уменьшение (или даже отсутствие) в них эффекта адсорбции-десорбции молекул внешней среды, влияющего на модуль Юнга и внутреннее трение.

Список литературы

- [1] A.R. de Arellano-López, J. Martínez-Fernández, P. González, C. Domínguez, V. Fernández-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Ceram. Techn.* **1**, 95 (2004).
- [2] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1975 (1998).
- [3] H. Robbins, B. Schwartz. *J. Electrochem. Soc.* **106**, 505 (1959).
- [4] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **46**, 1811 (2004).

- [5] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, А.Р. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. *ФТТ* **47**, 860 (2005).
- [6] 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).
- [7] Б.К. Кардашев, А.С. Нефагин, Б.И. Смирнов, А.Р. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R. Sepulveda. *ФТТ* **48**, 1617 (2006).
- [8] Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, А.Р. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *ФТТ* **51**, 712 (2009).
- [9] Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, Т.Е. Wilkes, К.Т. Faber. *ФТТ* **51**, 2320 (2009).
- [10] M.A. Bautista, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, A. Bravo-Leon, J.M. Lopez-Cepero. *Int. J. Refractory Met. Hard Mater.* **27**, 431 (2009).
- [11] M.A. Bautista. Master Degree Thesis. Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain (2006).
- [12] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 254 с.
- [13] 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. Votiov, L.P. Zaviatsky. *J. Nucl. Mater.* **257**, 263 (1998).
- [14] Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, D. Singh, K.C. Goretta, A.R. de Arellano-Lopez. *ФТТ* **43**, 2010 (2001).