

# Теплопроводность и теплоемкость волоконных монолитов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$

© Л.С. Парфеньева, Н.Ф. Картенко, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, D. Singh\*, K.C. Goretta\*,  
H. Misiorek\*\*, J. Mucha\*\*, D. Wlosewicz\*\*, A. Jezowski\*\*, A.I. Krivchikov\*\*\*

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

\* Argonne National Laboratory,  
Argonne, Illinois, USA

\*\* Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research,  
Polish Academy of Sciences,  
Wroclaw, Poland

\*\*\* Institute for Low Temperature Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Kharkov, Ukraine

E-mail: igor.smirnov@mail.ioffe.ru, smir.bi@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2009 г.)

В интервале температур 5–300 К измерена теплопроводность поликристаллических керамических образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN и волоконных монолитов (FM)  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  с различной „архитектурой“ расположения в них волокон: [0], [90] и [0/90], когда волокна располагаются соответственно вдоль и поперек оси образца и когда соблюдается послойное чередование волокон [0] и [90]. В интервале 3.5–300 К измерены теплоемкость при постоянном давлении, а при 77 К — скорость звука в поликристаллических образцах  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0]. Показано, что с достаточной степенью достоверности, но для некоторых составов с небольшими допущениями, можно утверждать, что в случае FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  для определения расчетных значений их теплопроводностей и теплоемкостей можно в определенных температурных интервалах использовать простые модели для смесей компонентов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN с соответствующими вкладками их в формирование FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ . Установлено, что в области низких температур (5–25 К) в FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0], [90] и [0/90] преимущественное рассеяние фононов происходит на дислокациях. Такой эффект отсутствует в керамических образцах  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN. С помощью полученных экспериментальных данных для теплопроводности, теплоемкости и скорости звука вычислены длины свободных пробегов фононов в поликристаллических образцах  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN и эффективная длина свободного пробега в FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0].

Работа выполнена при поддержке гранта НШ 2184.2008.2 и научного гранта ПАН.

D.S. and K.C.G. are grateful for support of this work by the U.S. Department of Energy, under Contract DE-ACO2-06CH11357 with Argonne National Laboratory, managed by UChicago Argonne, LLC.

PACS: 65.60.+a, 65.90.+i

## 1. Введение

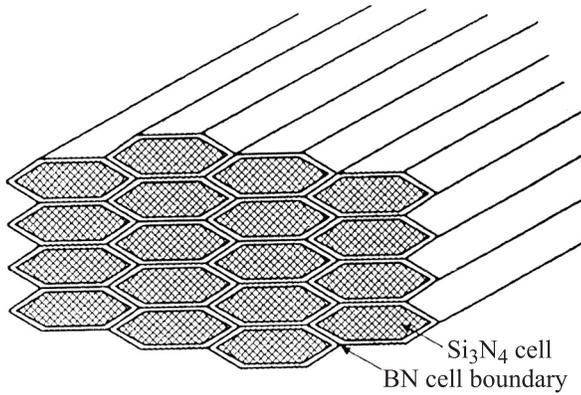
Исследование физико-механических свойств композиций на керамической основе представляет большой научный и практический интерес. Связано это прежде всего с тем, что они обладают высокими значениями прочности наряду с большим сопротивлением высокотемпературной ползучести. Однако отрицательной стороной таких композитов является катастрофическое хрупкое разрушение, обусловленное быстрым распространением зародышевой трещины. Для уменьшения этого неблагоприятного явления были разработаны керамические композиционные материалы — волоконные монолиты (FM), получаемые путем прессования керамических волокон, покрытых специально подобранным связующим материалом. Как было показано [1–4], наиболее перспективным среди различных FM является волоконный монолит  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ .

Настоящая работа продолжает проводимый ее авторами цикл исследований физических свойств волоконных монолитов  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [5–10], в котором ранее основное внимание было уделено изучению их механиче-

ских свойств. В настоящей работе в области низких температур (5–300 К) впервые измерены теплопроводность  $\chi$  и теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$  FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ .

## 2. Образцы, методика измерений

Методика приготовления FM подробно рассмотрена в [6,8]. Поликристаллические образцы волоконного монолита  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  были приготовлены в США на фирме Advanced Research of Tucson, AZ. Волокна состояли из сердцевины  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (85 vol.%), покрытой слоем BN (15 vol.%). Помимо коммерческого  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (92 wt.%) сердцевина содержала также оксиды 6 wt.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и 2 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые были добавлены для уплотнения материала. Сначала были получены монослойные листы из ориентированных параллельно волокон. Далее эти листы последовательно укладывались друг на друга и выдерживались под прессом при 160° С. Были приготовлены образцы с различной „архитектурой“:  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0] (волокна располагаются вдоль оси



**Рис. 1.** Схематическое изображение структуры волоконного монолита  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [6].

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] (соблюдается послойное чередование волокон [0] и [90]).

На следующей стадии листы подвергались скрепляющему пиролизу в процессе медленного нагревания в потоке азота до  $600^\circ\text{C}$  в течение 42 ч. Далее они выдерживались 1 ч под одноосным давлением  $\approx 28\text{ MPa}$  при  $1740^\circ\text{C}$ , причем в процессе прессования часть оксидных добавок из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  диффундировали в BN [11]. В результате таких процедур получались волоконные монолиты с плотностью более 98% от теоретической. Окончательная структура волоконных монолитов для одноосного случая схематически показана на рис. 1. Волокна имеют размеры  $\sim 100\ \mu\text{m}$  по толщине и  $\sim 220\ \mu\text{m}$  по ширине [6]. Толщина слоя BN составляет  $\sim 15\text{--}25\ \mu\text{m}$  [1]. Микрофотографии в сканирующем электронном микроскопе для FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  с различной „архитектурой“: [0], [90] и [0/90] приведены почти во всех цитированных выше работах (см., например, [1,6,8]). Для анализа и сопоставления полученных результатов по такой же технологии были приготовлены поликристаллические образцы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN, которые содержали оксиды  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  примерно в тех же концентрациях, что и в фазах волоконных монолитов  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [11].

Мы провели рентгеноструктурные исследования керамических образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0]. Образцы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  содержали высокотемпературную гексагональную модификацию  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 7.621(2)\ \text{\AA}$  и  $c = 2.919(2)\ \text{\AA}$ , которые оказались несколько выше справочных данных для  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ( $a = 7.6044(2)\ \text{\AA}$  и  $c = 2.9075(1)\ \text{\AA}$ ). Параметры  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  в FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0] оказались немного ниже, чем в керамическом образце:  $a = 7.619(2)\ \text{\AA}$ ,  $c = 2.915(1)\ \text{\AA}$ , что может быть связано с незначительным уменьшением в нем количества примесей.

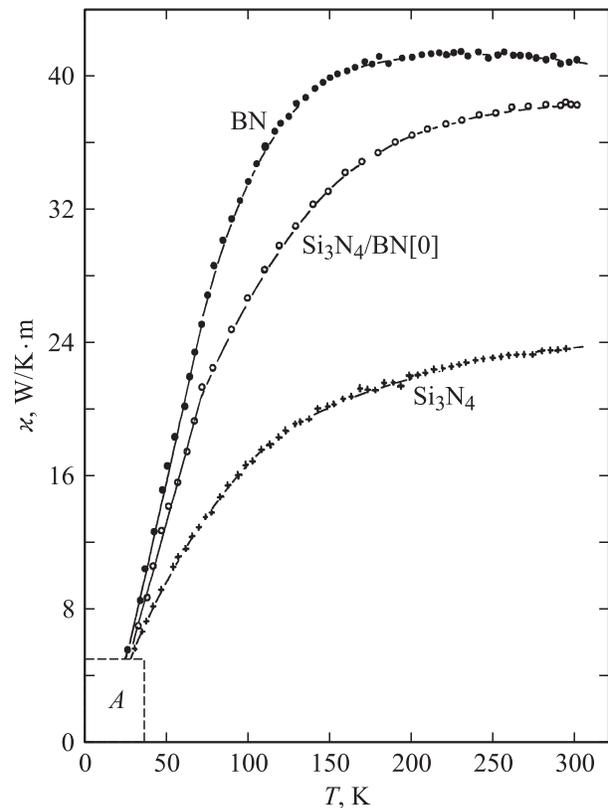
Параметры гексагональной элементарной ячейки, определенные для образцов BN ( $a = 2.505(1)\ \text{\AA}$  и  $c = 6.661(2)\ \text{\AA}$ ) хорошо согласовались со справочными данными:  $a = 2.5044(7)\ \text{\AA}$  и  $c = 6.6562(4)\ \text{\AA}$ . Параметры BN в FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0] в пределах ошибки оста-

ются неизменными. В керамических образцах и в FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0] у BN наблюдалась сильная текстура по (001). Наличие текстуры в BN (в образцах и волокнах) отмечалось и в работах [1,8–10,12–15].

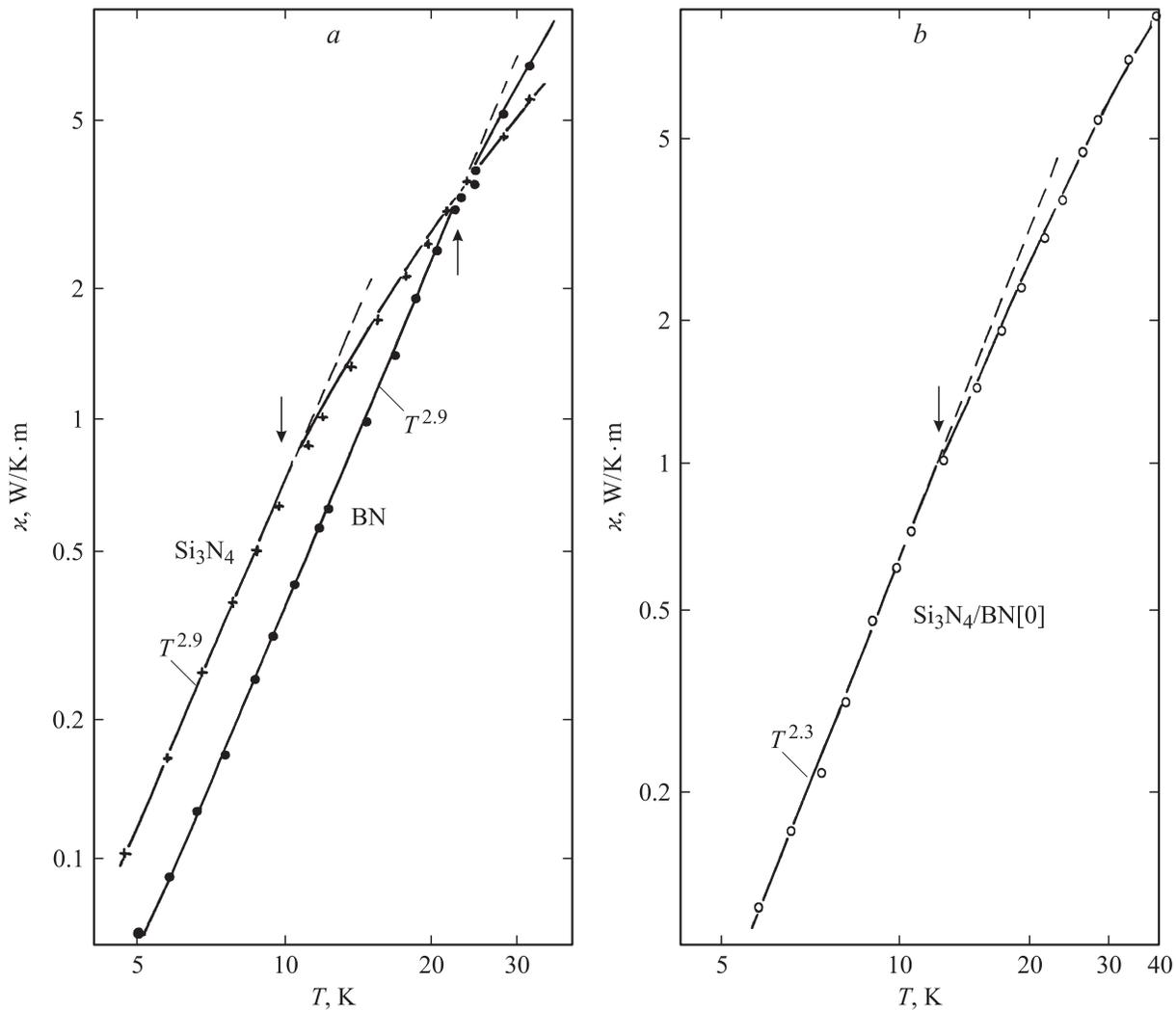
Для измерения  $\kappa$ ,  $C_p$  и скорости звука  $v$  использовались образцы FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  прямоугольного сечения  $\sim 10\text{--}20\ \text{mm}^2$  и длиной  $12\text{--}15\ \text{mm}$  из той же партии, на которых ранее исследовались их механические свойства [6,7]. Измерение  $\kappa$  проводилось в интервале  $5\text{--}300\ \text{K}$  в вакууме  $\sim 10^{-5}\ \text{mm Hg}$  на установке, аналогичной [16]. Измерение  $C_p$  осуществлялось в интервале  $3.5\text{--}65\ \text{K}$  с помощью импульсного квазиадиабатического метода [17], а при  $80\text{--}300\ \text{K}$  — на автоматическом адиабатическом калориметре [18]. Для ультразвуковых измерений (при  $77\ \text{K}$ ) использовалась установка, представляющая собой компенсационную схему, работающую в импульсном режиме, что позволяло надежно разделить различные звуковые моды [19].

### 3. Экспериментальные результаты

На рис. 2–5 представлены данные для  $\kappa(T)$  керамических образцов BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  с различной „архитектурой“ расположения волокон: [0], [90] и [0/90], полученные для температур  $5\text{--}300\ \text{K}$ . На рис. 6 и 7 приведены данные для  $C_p(T)$  образцов BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$



**Рис. 2.** Теплопроводность керамических образцов BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0].



**Рис. 3.** Низкотемпературные участки теплопроводности  $A$  (рис. 2) для BN и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (a) и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}[0]$  (b). Стрелками отмечены границы отступления  $\kappa(T)$  от линейных зависимостей.

и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}[0]$ , измеренные в интервале температур 3.5–300 К. И наконец, на рис. 8 представлены температурные зависимости длин свободного пробега фононов в BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}[0]$ , вычисленные по формуле

$$l = 3\kappa/C_p v, \quad (1)$$

где  $v = (v_l + v_t)/3$ ,  $v_l$  и  $v_t$  — соответственно продольная и поперечная скорости звука (табл. 1).

**Таблица 1.** Продольные и поперечные скорости звука в исследованных керамических образцах BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и волоконном монолите  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}[0]$  при 77 К

Материал	$v_l \cdot 10^{-5}$ , cm/s	$v_t \cdot 10^{-5}$ , cm/s
BN	4.14	2.22
$\text{Si}_3\text{N}_4$	8.9	6.1
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}[0]$	9.8	6.1

#### 4. Обсуждение экспериментальных результатов

4.1. Теплопроводность  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ . Теплопроводность поликристаллических керамических материалов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN достаточно подробно исследовалась ранее (см., например, [20–26]). Величины их  $\kappa$  могут существенно различаться в зависимости от способа приготовления образцов для исследований. Оба материала, как отмечалось выше, имеют гексагональную кристаллическую структуру, и поэтому их теплопроводности сильно анизотропны. Особенно anomalously большая анизотропия  $\kappa$  обнаружена у BN [23]. У поликристаллических образцов величина  $\kappa$  зависит от размеров кристаллитов и их ориентации относительно направления теплового потока, а также от температуры отжига образцов, величин давлений, при которых проводилась прессовка, и процента их пористости. Полученные нами значения  $\kappa$  для  $\text{Si}_3\text{N}_4$

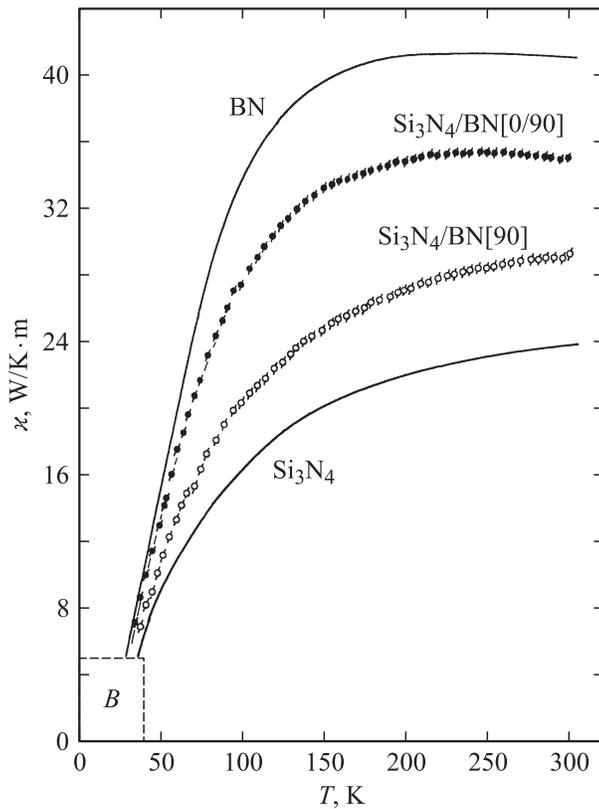


Рис. 4. Теплопроводность BN и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  по данным рис. 2 и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0/90] и [90].

и BN, представленные на рис. 2–5, лежат в интервале значений теплопроводностей, опубликованных в литературе. Однако нельзя забывать, что в нашем эксперименте измерения  $\kappa$  (а также  $C_p$  и  $\nu$ ) проводились не на чистых беспримесных образцах BN и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а, как отмечалось ранее, на достаточно сильно легированных образцах с добавками  $\sim 6 \text{ wt.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  и  $2 \text{ wt.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ .

При анализе поведения теплопроводности полученных нами экспериментальных данных для  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0], [90], [0/90]<sup>1</sup> нас интересовали два вопроса: 1) как ведет себя теплопроводность этих материалов при низких температурах (5–25 К); 2) можно ли описать поведение  $\kappa(T)$  для FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  в рамках простой модели для смеси теплопроводностей  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN [27], которые формируют различные конфигурации в FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ .

На рис. 3 и 5 приведены низкотемпературные значения  $\kappa$  BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и образцов FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  с различной „архитектурой“ расположения в них волокон. Для BN (в интервале 5–24 К) и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (5–10 К)  $\kappa \sim T^{2.9}$ , что близко к классической зависимости  $\kappa$  для твердых тел [28]. Иначе ведет себя  $\kappa$  у образцов FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0], [90] и [0/90] (рис. 3, 5). Для них в интер-

<sup>1</sup> Поскольку эти материалы являются изоляторами, измеренная в эксперименте величина их теплопроводности является чисто фоновой.

вале 5–13 К для состава [0] и 5–25 К для составов [90] и [0/90]  $\kappa \sim T^{2.3}$ ,  $T^{2.05}$  и  $T^{2.15}$  соответственно. Такая температурная зависимость  $\kappa$  чаще всего характерна для рассеяния фононов на дислокациях. Согласно теории,  $\kappa$  в области низких температур в этом случае должна быть  $\sim T^2$  [28].

Посмотрим теперь, как будет работать простая модель для смеси теплопроводностей в применении к FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ . Рассмотрим сначала более простой объект — FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0]. Расчет будем проводить по формуле

$$\kappa_{\text{calc}}(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN} [0]) = 0.85\kappa(\text{Si}_3\text{N}_4) + 0.15\kappa(\text{BN}). \quad (2)$$

В табл. 2 приведены расчетные величины  $\kappa_{\text{calc}}(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN} [0])$ , определенные по (2) с использованием значений для  $\kappa(T)$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN из рис. 2 и полученные экспериментально ( $\kappa_{\text{exp}}$ ), также взятые из рис. 2 для  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0].

Как видно из табл. 2, совпадения расчетных и экспериментальных значений для  $\kappa$  не наблюдается. Экспериментальные величины  $\kappa$  превышают расчетные. Возможно два объяснения обнаруженного факта: 1) модель простой смеси  $\kappa$  в случае FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  не работает; 2) указанная выше модель работает, но материалы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN, находящиеся в FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ , имеют большую

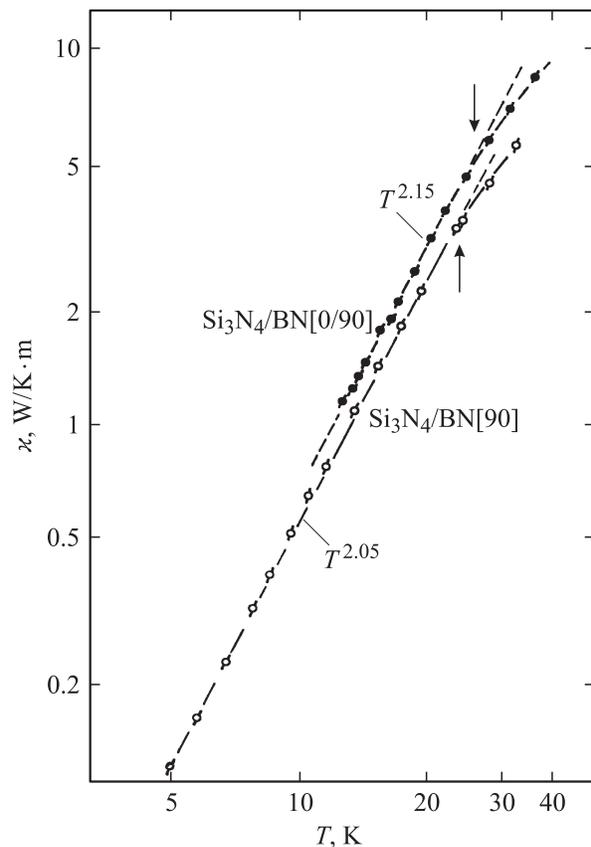


Рис. 5. Низкотемпературные участки теплопроводности  $B$  (рис. 4) для FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0/90] и [90] (стрелки обозначают то же, что на рис. 3).

**Таблица 2.** Значения  $\kappa(T)$  и  $C_p(T)$  для волоконных монолитов  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  с различной „архитектурой“ волокон

T, K	$\kappa$ , W/m · K				$C_p$ , J/g · K	
	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0]		$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0/90]		$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [0]	
	$\kappa_{\text{calc}}$ по (1)	$\kappa_{\text{exp}}$	$\kappa_{\text{calc}}$ по (2)	$\kappa_{\text{exp}}$	$C_p^{\text{calc}}$ по (4),(5)	$C_p^{\text{exp}}$
300	26.6	38.2	33.7	34.8	0.653	0.664
200	25.0	36.5	31.8	34.7	0.400	0.415
100	19.4	26.5	23.5	27.4	0.169	0.158
50	10.2	13.2	12.0	13.5	—	—
20	1.70	2.85	2.60	2.85	—	—

величину  $\kappa$ , чем керамические „свободные“  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN (рис. 2). Это может произойти, если а) входящие в FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  материалы сильнее текстурированы по сравнению со „свободными“ керамиками (на такую возможность мы уже обращали внимание выше [1,8–10,12–15]); б) в процессе приготовления FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ , как отмечалось в разделе 2, часть примесей из легированного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  перейдет в BN, тогда  $\kappa$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  в волокнах может заметно возрасти, а как показали расчеты  $\kappa_{\text{calc}}(T)$  по формуле (2), более существенный вклад в нее вносит  $\kappa$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а не  $\kappa$  BN.

По модели простой смеси теплопроводностей можно оценить также  $\kappa(T)$  образца FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0/90], в котором последовательно (50 на 50%) „уложены“ волокна, соответствующие конфигурациям [0] и [90]. Для этого используем формулу

$$\kappa_{\text{calc}}(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN} [0/90]) = 0.5\kappa_{\text{exp}}(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN} [0]) + 0.5\kappa_{\text{exp}}(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN} [90]). \quad (3)$$

Результаты расчета  $\kappa_{\text{calc}}(\text{Si}_3\text{N}_4 [0/90])$  и полученная экспериментально  $\kappa_{\text{exp}}(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN} [0/90])$  (рис. 4) приведены в табл. 2. Значения  $\kappa_{\text{exp}}(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN} [0])$  и  $\kappa_{\text{exp}}(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN} [90])$ , использованные в расчете, были заимствованы из данных рис. 4.

Как видно из табл. 2, в этом случае расчетные и экспериментальные значения  $\kappa(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN} [0/90])$  достаточно хорошо совпали между собой. При проведении расчетов по (3) мы использовали лишь экспериментально полученные значения  $\kappa(T)$  для FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0], [90] и [0/90], не связанные с неопределенностями в значениях величин  $\kappa(T)$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN в FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ , как это имело место в случае вычисления  $\kappa_{\text{calc}}(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN} [0])$ .

Таким образом, с достаточной степенью достоверности все же можно считать, что в случае FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  для определения расчетных значений  $\kappa(T)$  для этой системы можно использовать модель простой смеси теплопроводностей компонентов, участвующих в формировании FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ .

4.2. Теплоемкость  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0]. Сведения о теплоемкости  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN представлены в большом числе работ (см., например, [20,22,25,29–31]).

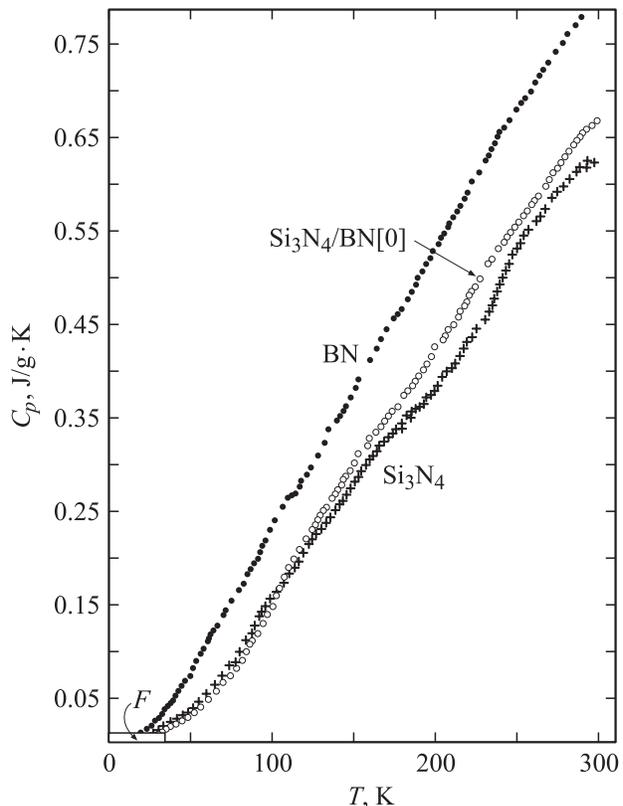
При анализе полученных нами экспериментальных данных для  $C_p(T)$  указанных в заголовке данного подраз-

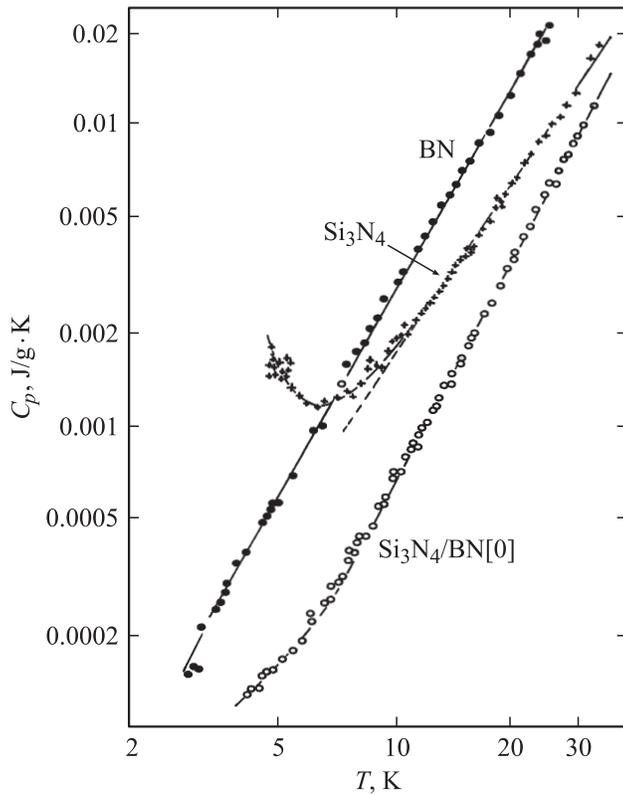
дела материалов стояли две задачи: 1) можно ли описать поведение  $C_p(T)$  FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  в рамках простой модели для смеси теплоемкостей [29]  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN, которые формируют FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ; 2) как поведет себя теплоемкость этих материалов при низких температурах (5–30 K).

Формула для смеси теплоемкостей материала, составленного из двух компонентов, записывается в виде [32]

$$C_p^c = \frac{1}{\rho^c} (V^f \rho^f C_p^f + V^m \rho^m C_p^m), \quad (4)$$

где  $V$  — объемная часть компонентов, обозначенных индексами  $f$  и  $m$ ;  $C_p^c$  и  $\rho^c$  — соответственно теплоемкость и плотность смеси;  $C_p^f$ ,  $\rho^f$  и  $C_p^m$ ,  $\rho^m$  — соответственно теплоемкости и плотности материалов, составляющих

**Рис. 6.** Теплоемкость при постоянном давлении керамических образцов BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0].



**Рис. 7.** Низкотемпературные участки теплоемкости  $F$  (рис. 6) для BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0].

смесь (в нашем случае BN и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Мы провели расчет  $C_p^c$  ( $C_p^{\text{calc}}$ ) для FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0] с использованием следующих параметров:  $V^f = 15 \text{ vol.}\%$ ,  $\rho^f = 2.25 \text{ g/cm}^3$  [6],  $C_p^f$  из данных рис. 6;  $V^m = 85 \text{ vol.}\%$ ,  $\rho^m = 3.3 \text{ g/cm}^3$  [6],  $C_p^m$  из данных рис. 6;  $\rho^c = 3.09 \text{ g/cm}^3$  [6].

Результаты расчета  $C_p^c(T)$  по (4) и  $C_p^{\text{exp}}(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0]) из рис. 6 для области температур 100–300 К приведены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, совпадение расчетных и экспериментальных данных достаточно хорошее.

В случае теплоемкости неважно, в каком состоянии (хаотическом или текстурированном) находятся кристаллиты в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN как в исходных „свободных“ керамиках, так и в составе FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0]. Кроме того,  $C_p$  намного менее чувствительна к наличию небольших количеств примесей в образцах, чем  $\kappa$ . Однако оказалось, что модель смеси для  $C_p(T)$  FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0] не „работает“ в области низких температур ( $T < 50\text{--}100 \text{ K}$ ). Это может происходить из-за не вполне стандартного поведения  $C_p(T)$  компоненты  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , образующей FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  (рис. 6, 7). Интересно отметить, что величины  $C_p^c(T)$ , полученные с помощью формулы (4), совпали со значениями  $C_p^{\text{calc}}(T)$ , полученными при расчетах по простой формуле

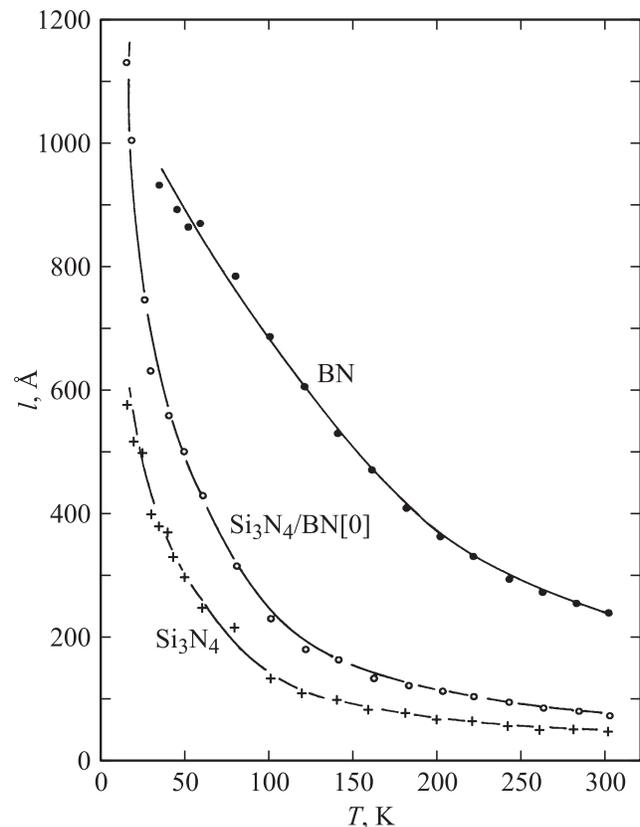
$$C_p^{\text{calc}}(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$$
 [0]) = 0.85 $C_p(\text{Si}_3\text{N}_4)$  + 0.15 $C_p(\text{BN})$ . (5)

На рис. 7 приведены данные для  $C_p$  измеренных нами в интервале 3.5–30 К образцов BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0]. Несколько необычно выглядят низкотемпературные результаты (3.5–8 К) для  $C_p$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ , однако объяснить их поведение мы пока затрудняемся.

4.3. Скорость звука  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0]. Значения для скоростей звука этих материалов приведены в табл. 1. Из данных табл. 1 следует, что звук в FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0] в основном распространяется по сердцевине волокна  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  — материалу  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

4.4. Длина свободного пробега фононов в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0]. На рис. 8 представлены вычисленные по формуле (1) значения длин свободного пробега фононов  $l(T)$  в указанных материалах.

При расчете  $l(T)$  использовались экспериментальные данные для  $\kappa(T)$  (рис. 2–5),  $C_p(T)$  (рис. 6, 7) и  $v$  (табл. 1), а также проводился учет плотностей исследованных материалов. Имеющиеся в литературе данные для  $l(T)$  BN [28] ( $l$  при 300 К для образцов различной чистоты составляют  $\sim 100$  и  $275 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [26] ( $l$  при 300 К равно  $\sim 200 \text{ \AA}$ ) близки к полученным нами величинам  $l(300 \text{ K})$  для аналогичных материалов. Что касается значений эффективной длины свободного пробега в FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0], то они оказались более близкими по своей величине к  $l(T)$  „свободной“ керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



**Рис. 8.** Длина свободного пробега фононов в керамических образцах BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0].

## 5. Заключение

В интервале температур 5–300 К впервые измерена  $\kappa$  поликристаллических образцов волоконных монолитов  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  с различной „архитектурой“ расположения в них волокон: вдоль [0], поперек оси образца [90] или послойное чередование в образце волокон [0] и [90]. В интервале 3.5–300 К впервые измерены  $C_p(T)$ , а при 77 К  $\nu$  образцов FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0].

Для интерпретации полученных результатов для FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  были измерены  $\kappa(T)$ ,  $C_p(T)$  и  $\nu$  керамических поликристаллических образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN, приготовленных по аналогичной с FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  технологии. С достаточной степенью достоверности было показано, что для расчета  $\kappa(T)$  и  $C_p(T)$  FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  в определенных температурных интервалах можно воспользоваться простыми моделями для смесей компонентов, из которых конструируется FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ , взятых в соответствующих пропорциях. Некоторые затруднения возникли лишь при интерпретации данных о  $\kappa(T)$  FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0] и  $C_p(T)$  этого же состава для температур ниже 100 К.

Из анализа низкотемпературных (5–25 К) данных для  $\kappa(T)$  FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  с конфигурациями [0], [90] и [0/90] сделано заключение, что в области низких температур рассеяние фононов происходит преимущественно на дислокациях. Такой механизм отсутствует в керамических образцах  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и BN.

Показано, что звук в образцах FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  распространяется преимущественно по  $\text{Si}_3\text{N}_4$  — сердцевине волокна  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ . Для образцов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN и образца FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0] вычислены длины свободного пробега фононов для интервала температур 5–300 К. Для этого были использованы полученные в работе экспериментальные данные для  $\kappa$ ,  $C_p$  и  $\nu$ . Значения для эффективной длины свободного пробега фононов в образце FM  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  [0] оказались близкими к  $l(T)$  керамического образца  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## Список литературы

- [1] D. Kovar, B.H. King, R.W. Trice, J.W. Halloran. J. Am. Ceram. Soc. **80**, 2471 (1997).
- [2] J.L. Routbort, K.C. Goretta, E.T. Park, D. Singh, J. Finch, J. Stachler, L. Zawada, G.E. Hilmas. Ceram. Eng. Sci. Proc. **20**, 427 (1999).
- [3] M. Tlustochowicz, D. Singh, W.A. Ellingson, K.C. Goretta, M. Rigali, M. Sutaria. Ceram. Trans. **103**, 245 (2000).
- [4] D. Singh, T.A. Cruse, D.J. Hermanson, K.C. Goretta, F.W. Zok, J.C. McNulty. Ceram. Eng. Sci. **21**, 597 (2000).
- [5] 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**, 1048 (2001).
- [6] Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, D. Singh, K.C. Goretta, A.R. de Arellano-Lopez. ФТТ **43**, 2010 (2001).
- [7] Б.К. Кардашев, Б.И. Смирнов, D. Singh, K.C. Goretta, A.R. de Arellano-Lopez. ФТТ **45**, 451 (2003).
- [8] K.C. Goretta, F. Gutierrez-Mora, Nan Chen, J.L. Routbort, T.A. Orlova, B.I. Smirnov, A.R. de Arellano-Lopez. Wear **256**, 233 (2004).
- [9] K.C. Goretta, T.A. Cruse, D. Singh, J.L. Routbort, A.R. de Arellano-Lopez, T.S. Orlova, B.I. Smirnov. Composite Struct. **66**, 547 (2004).
- [10] K.C. Goretta, D. Singh, T.A. Cruse, A. Erdemir, J.L. Routbort, F. Gutierrez-Mora, A.R. de Arellano-Lopez, T.S. Orlova, B.I. Smirnov. Mater. Sci. Eng. A **412**, 146 (2005).
- [11] R.W. Trice, J.W. Halloran. J. Am. Ceram. Soc. **82**, 2502 (1999); **83**, 311 (2000).
- [12] S.Y. Lienard, D. Kovar, K.J. Bowman, J.W. Halloran. J. Mater. Sci. **53**, 3365 (2000).
- [13] He My, D. Singh, J.C. Mc Hulty, F.M. Zok. Compos. Sci. Technol. **62**, 967 (2002).
- [14] J.C. McNulty, M.R. Begley, F.W. Zok. J. Am. Ceram. Soc. **84**, 367 (2001).
- [15] A.R. de Arellano-Lopez, S. Lopez-Pombero, A. Domínguez-Rodríguez, J.L. Routbort, D. Singh, K.C. Goretta. J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 245 (2001).
- [16] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D **20**, 1500 (1987).
- [17] A.I. Krivchikov, B.Ya. Gorodilov, A. Czopnik. Proc. Conf. low temperature thermometry and dynamic temperature measurement. Wroclaw (1997). P. V 7.
- [18] D. Wlosewicz, T. Plackowski, K. Rogalcki. Cryogenics **32**, 265 (1992).
- [19] Е.А. Масалитин, В.Д. Филь, К.Р. Жеков, А.Н. Желобко, Т.В. Игнатова. ФНТ **29**, 93 (2003).
- [20] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Наука, М. (1979). 339 с.
- [21] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Меѐлихова. Энергоиздат, М. (1991). 1231 с.
- [22] A. Simpson, A.D. Stukes. J. Phys. C **4**, 1710 (1971).
- [23] G.V. Samsonov, G.V. Andreeva, T.V. Dubovik. High Temp. High Press. **4**, 157 (1972).
- [24] В.С. Оскотский, В.В. Попов, И.А. Смирнов, П.В. Тамарин, В.С. Нешпор. ФТТ **15**, 656 (1973).
- [25] E.K. Sichel, R.E. Miller, M.S. Abrahams, C.J. Buiocchi. Phys. Rev. B **13**, 4607 (1976).
- [26] Thermal conductivity. Theory, properties and applications / Ed. T.M. Tritt. Springer Science, Business Media, LLC (2004). P. 243.
- [27] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Энергия, Л. (1974). 264 с.
- [28] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Наука, Л. (1972). 159 с.
- [29] Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. Тугоплавкие соединения. Справочник. Металлургия, М. (1976). 556 с.
- [30] R.A. McDonald, D.R. Stull. J. Phys. Chem. **65**, 1918 (1961).
- [31] A.S. Dworkin, D.J. Sasmor, E.R. Van Artsdalen. J. Chem. Phys. **22**, 80 (1954).
- [32] J. Korab, P. Stefanik, S. Kavecky, P. Sebo, G. Korb. Composites A **33**, 557 (2002).