

Микропластичность биоморфного композита SiC/Al при одноосном сжатии

© В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов

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

E-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 марта 2009 г.)

Методом лазерной интерферометрии исследовалась неоднородность скорости микропластической деформации (скачки деформации) биоморфного композита SiC/Al при одноосном сжатии на нанометровом уровне. Величина скачков скорости деформации рассчитывалась по отклонению формы отдельных биений на интерферометрической записи деформации от стандартной, соответствующей постоянной скорости деформации в пределах одного биения. Показано, что наряду с растянутыми по перемещению (изменению длины образца) на 100–180 nm колебаниями скорости наблюдаются небольшие по ширине и амплитуде пики с расстоянием между ними 10–20 nm, а также пики шириной ~ 50 nm. Предполагается, что указанные величины могут быть связаны с размерами структурных образований алюминиевого сплава (зерен, субзерен, преципитатов и др.) либо с размерами нано- и микрокристаллов SiC, расположенных отдельно от крупнозернистых кристаллов и окруженных остаточным углеродом. Результаты позволяют надеяться на возможность повышения пластичности и прочности биоморфных композитов путем увеличения доли мелкозернистых элементов ($< 1.5 \mu\text{m}$) в их структуре.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-03-91353ННФ_а) и Программы Президиума РАН (П-03).

PACS: 62.20.F-, 62.25.-g

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям нового класса материалов — биоморфных композитов на основе карбида кремния, полученных путем пиролиза твердых сортов древесины [1–3]. Благодаря низкой плотности, тепловым, механическим и химическим свойствам их предполагается использовать в качестве теплообменников, катализаторов, высокотемпературных фильтров, упрочняющих элементов композитных материалов и др. [1,4].

Биоморфные композиты SiC получают путем инфильтрации расплавленного кремния в пористые углеродные матрицы, образующиеся после пиролиза твердых сортов дерева (как правило, это эвкалипт, бук, сосна, сапеле и некоторые другие). Часть непрореагировавшего избыточного кремния остается в канальных порах, формируя таким образом композит SiC/Si. После удаления химическим способом из SiC/Si избыточного кремния получается пористый биоморфный SiC, и появляется возможность заполнения опустевших каналов расплавами различных металлов или сплавов. Одним из распространенных наполнителей является алюминиевый сплав Al–13 wt.% Si–9 wt.% Mg [5–7].

Данные о механических свойствах и микроструктурных характеристиках композитов SiC/Al весьма немногочисленны. Поскольку биоморфные композиты являются хрупкими материалами, исследования их механических свойств ограничиваются измерениями модуля упруго-

сти, прочности и коэффициента трещиностойкости [5]. В ФТИ им. А.Ф. Иоффе на протяжении ряда лет развивается методика исследования деформации различных материалов, в том числе хрупких, в которой анализируется немонокотность зависимости скорости микропластической деформации от ее величины в процессе ползучести (скачки деформации) [8–14]. Измерение скачков разного масштабного уровня дает возможность изучать экспериментально многоуровневую организацию деформации и влияние внешних факторов на скачки разных масштабов. Учитывая установленную в [8–12] корреляцию между размерами скачков и структурных (кинетических) образований, принимающих участие в деформации, можно определять изменения в механизме деформации на разных уровнях структуры. Использование интерферометрической методики определения скорости и величины деформации позволяет изучать скачки деформации различной величины: от наномасштабных [13] до микро- и макромасштабных [8–12], а также влияние на их величину магнитного поля [14], облучения [9] и других воздействий на материалы. В предыдущих исследованиях анализировалось поведение металлов (от монокристаллических до наноструктурных) и полимеров.

В настоящей работе изучалась микропластичность биоморфных композитов. Измерялась скорость деформации при постоянных сжимающих напряжениях композита SiC/Al–13Si–9Mg, приготовленного на основе двух пород дерева: бука и сапеле (BE-SiC/Al и SA-SiC/Al соответственно).

2. Образцы и экспериментальная методика

Технология получения металлокерамических биоконпозитов SiC/Al была следующей [15]. После пиролиза в течение 1 h в атмосфере аргона древесины бука (*Fagus sylvatica*) или африканского сапеле (*Entandrophragma cylindricum*) при 1000°C производилась инфильтрация кремния в биоуглеродную матрицу в вакууме при 1550°C. В результате получался пористый карбид кремния с избыточным кремнием. Далее избыточный кремний удалялся из композита SiC/Si путем химического травления. В качестве травителя использовалась смесь равных объемов концентрированных азотной и плавиковой кислот. Инфильтрация алюминиевого сплава Al–13Si–9Mg в каналы поры био-SiC осуществлялась в герметичной камере при 750°C в атмосфере ультрачистого аргона под давлением 35 atm. Как показано в [15,16], плотность полученного SiC/Al-композита, измеренная методом гидростатического взвешивания, составляет 2.82–2.84 g/cm³, а открытая пористость 4–5%, в то время как плотность SiC-композита равняется 3.14–3.18 g/cm³ при пористости 50–51%. Поскольку плотность SiC-композита близка к плотности кристаллического карбида кремния (3.21 g/cm³ [16]), а пористость — порядка 50%, можно полагать, что практически вся пористость является открытой, и при гидростатическом взвешивании жидкость заполняет все поры.

Для биоконпозитов SiC, полученных на основе сапеле и бука, несмотря на близкие значения открытой пористости, распределение пор по размерам, определенное методом ртутной порометрии и подтвержденное электроннои и оптической микроскопией, сильно различается [5,7]. В BE-SiC имеются главным образом большие поры размером 20–50 μm, малые поры занимают небольшой объем. В SA-SiC, наоборот, на большие поры величиной 100–160 μm приходится всего 10–12% объема, а остальная пористость обеспечивается небольшими порами 5–10 μm. Следовательно, структуры этих композитов различаются диаметром каналов, содержащих алюминиевый сплав.

Испытывались образцы в форме параллелепипеда (размером 3 × 3 × 6 mm) двух ориентаций по отношению к направлению волокон в исходной структуре дерева: длинная сторона и направление приложенной силы были параллельны (BE-SiC/Al_{||} и SA-SiC/Al_{||}) или перпендикулярны (BE-SiC/Al_⊥ и SA-SiC/Al_⊥) волокнам, т.е. направлению пор или каналов в структуре карбида кремния, заполненных алюминиевым сплавом. Образцы деформировались сжатием при постоянных напряжениях $\sigma = 60$ МПа, в несколько раз меньших разрушающих напряжений [5], но значительно превышающих напряжения, рассчитанные по данным акустических измерений [7]. Скорость деформации $\dot{\epsilon}$ измерялась по интерферограммам, регистрируемым с частотой 10 Hz, с шагом по деформации $\Delta l_0 = 315$ nm, что соответ-

ствовало полному периоду биений на интерферограмме. Величины скачков деформации определялись двумя способами. Скачки, большие ~ 600 nm, рассчитывались из зависимостей $\dot{\epsilon}$ от Δl , определенной с шагом деформации Δl_0 путем измерения периодов колебаний скорости L . Значения L совпадают с высотами скачков деформации. Скачки, меньшие 315 nm, определялись по отклонению формы колебания на интерферограмме от расчетной [13].

Скорость деформации $\dot{\epsilon}$ при постоянных напряжениях с увеличением времени действия нагрузки быстро затухала. После того как она становилась меньше 10^{-7} s⁻¹, образец разгружали и измеряли скорости возврата деформации в течение времени, близкого к времени нагружения. Определялась средняя скорость относительной микропластической деформации при комнатной температуре в интервале $\dot{\epsilon} = 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$ s⁻¹, усредненная на участках малых деформаций $\Delta \epsilon_0 = 2.5 \cdot 10^{-5}$, что соответствует изменению длины образца ($\Delta l_0 = \lambda/2$, где λ — длина волны лазера, используемого в установке). Измерялось также отклонение скорости от средней величины в пределах указанных $\Delta \epsilon_0$ и Δl_0 . При вычислении $\dot{\epsilon}$ и $\Delta \epsilon_0$ в расчет принималась полная длина образца.

3. Результаты опытов и их обсуждение

Для хрупких материалов, какими являются биоморфные композиты, величина деформации очень мала, и ее исследования ограничиваются, как правило, лишь нано- и микроуровнем. Следовательно, крупноразмерные элементы структуры биоморфных композитов, такие как поры размером 100 μm и более или заполненные алюминиевым сплавом каналы того же размера, не принимают непосредственного участия в деформации. Возможно, с помощью специальных мер, предотвращающих раннее разрушение, эти дефекты могут быть активированы, но в нашем случае при одноосном сжатии ползучесть биоморфных композитов быстро затухала, и полная деформация Δl при напряжениях $\sigma = 60$ МПа составляла 2–5 μm. При постоянном времени опыта (~ 10³ s) величина и скорость деформации в сопоставимые отрезки времени для образцов SA-SiC/Al_⊥ и BE-SiC/Al_⊥ были больше, чем для образцов SA-SiC/Al_{||} и BE-SiC/Al_{||} (см. таблицу). Это коррелирует с видом приведенных

Средняя скорость и величина скачков деформации, измеренные с шагом $\Delta l_0 = 315$ nm в процессе микроползучести и возврата (время от начала нагружения или разгрузки $t = 350$ s)

Материал	$\dot{\epsilon}$, 10 ⁻⁷ s ⁻¹		Размер скачков деформации, nm
	$\sigma = 60$ МПа (ползучесть)	$\sigma = 0$ (возврат)	
BE-SiC/Al	1.9	2.2	10–20, 50, 100–180
SA-SiC/Al	1.3	1.9	10–20, 50, 100–150
BE-SiC/Al _⊥	3.1	3.4	10–20, 50, 100–170
SA-SiC/Al _⊥	3.9	3.6	10–20, 50, 100–150

в [5] кривых нагружения BE-SiC_⊥ и BE-SiC_∥. В первом случае отклонение от линейной зависимости нагрузки от перемещения (т.е. пластичность) проявляется отчетливо, во втором эта зависимость остается линейной вплоть до разрушения. Пластичность BE-SiC_⊥ оказывается достаточной, чтобы образец выдержал появление первой макротрещины и продолжал последующее деформирование. С другой стороны, изучение микропластичности на уровне деформации $\sim 10^{-8}$ методом внутреннего трения [7] показывает, что у образцов с перпендикулярной ориентацией логарифмический декремент δ_i , измеренный в амплитудно-независимой области, больше, а условный предел микротекучести σ_s меньше, чем у образцов с параллельной ориентацией. Таким образом, более легкое развитие микродеформации в случае, если сила направлена поперек волокон дерева (каналов), прослеживается на разных масштабных уровнях: нано-, микро- и макроуровне.

На рис. 1 приведена зависимость скорости относительной деформации от изменения длины образца для керамики SA-SiC/Al_⊥. Скорость деформации усреднялась в пределах одного колебания на интерферограмме при деформации $\Delta l < 2.7 \mu\text{m}$; при больших Δl , когда период колебаний увеличивался, а скорость деформации уменьшалась, ее измерения проводились через полпериода (0.1575 nm). Видно, что на фоне убывания скорости просматриваются периодические ускорения деформации с расстоянием между максимумами скорости, уменьшающимся по мере развития деформации от 1.2 до 0.65 μm . Следует заметить, что два последних периода изменения скорости деформации, состоящие из двух колебаний (рис. 1, $\Delta l \geq 3.3 \mu\text{m}$), повторяют друг друга с точностью до мелких деталей (рис. 2).

Для оценки размеров скачков нанометрового масштаба анализировалась форма колебаний на интерферограмме в процессах ползучести и возврата деформации после разгрузки. Всего было рассмотрено восемь колебаний: по два для четырех типов образцов с буком и сапеле в

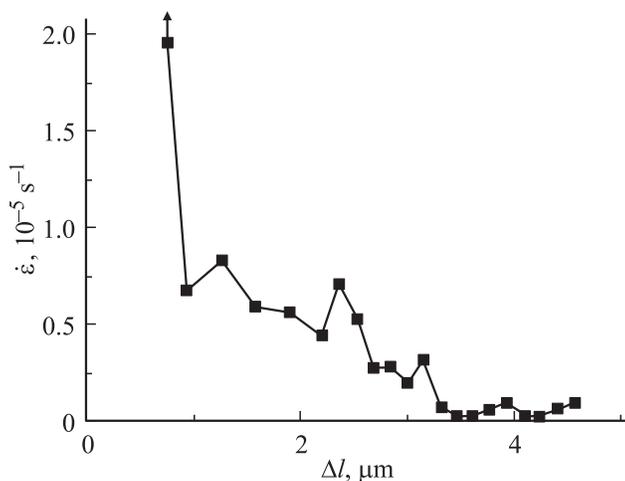


Рис. 1. Зависимость скорости относительной деформации от величины деформации при разгрузке образца SA-SiC/Al_⊥ в течение 10^3 s.

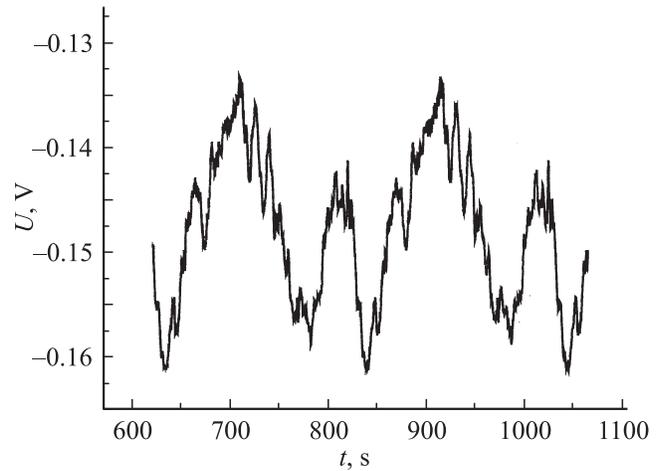


Рис. 2. Фрагмент интерферограммы, показывающий периодичность изменения скорости деформации. Период содержит два полных колебания.

качестве исходного материала и с разной ориентацией каналов по отношению к длинной стороне образца и направлению действия нагрузки. На рис. 3, *a–d* приведены результаты обработки четырех колебаний, отражающие деформацию образцов из разных материалов, разной ориентации и условий нагружения. Для выбранных колебаний время от начала деформации или возврата было примерно одинаковым.

Кривые, показанные на рис. 3, характеризуют отклонения от средней для данного колебания скорости деформации, величина которой приведена в таблице. Расчет производился по методике [13]. Значения ординаты представляют собой разницу между реальным колебанием на интерферограмме, подобным показанному на рис. 2, нормированным на интервал $[-1; 1]$, и функцией $\cos \omega t$, где t — время, а частота ω связана со скоростью деформации $\dot{\epsilon}$ и начальной длиной образца l_0 соотношением

$$\dot{\epsilon} = \lambda \omega / 4\pi l_0.$$

По оси абсцисс отложено перемещение Δl , рассчитанное как произведение средней скорости деформации на время t .

Как видно из рис. 3 и таблицы, в которой обобщены результаты всех выбранных для анализа колебаний, в пределах осевой деформации образца до 300 nm можно заметить периодические разномасштабные отклонения скорости деформации от ее средней величины. На фоне плавных изменений скорости, соответствующих перемещениям 100–180 nm, наблюдаются, как правило, небольшие по амплитуде пики шириной 10–20 nm, а также пики с большей амплитудой шириной ~ 50 nm. Будем, как описано выше при анализе микромасштабной деформации в биоморфных композитах, а также деформации на микро- и макроуровнях в металлах и полимерах [8–14], придавать этим скачкам (т.е. областям кратковременного ускорения и замедления ползучести)

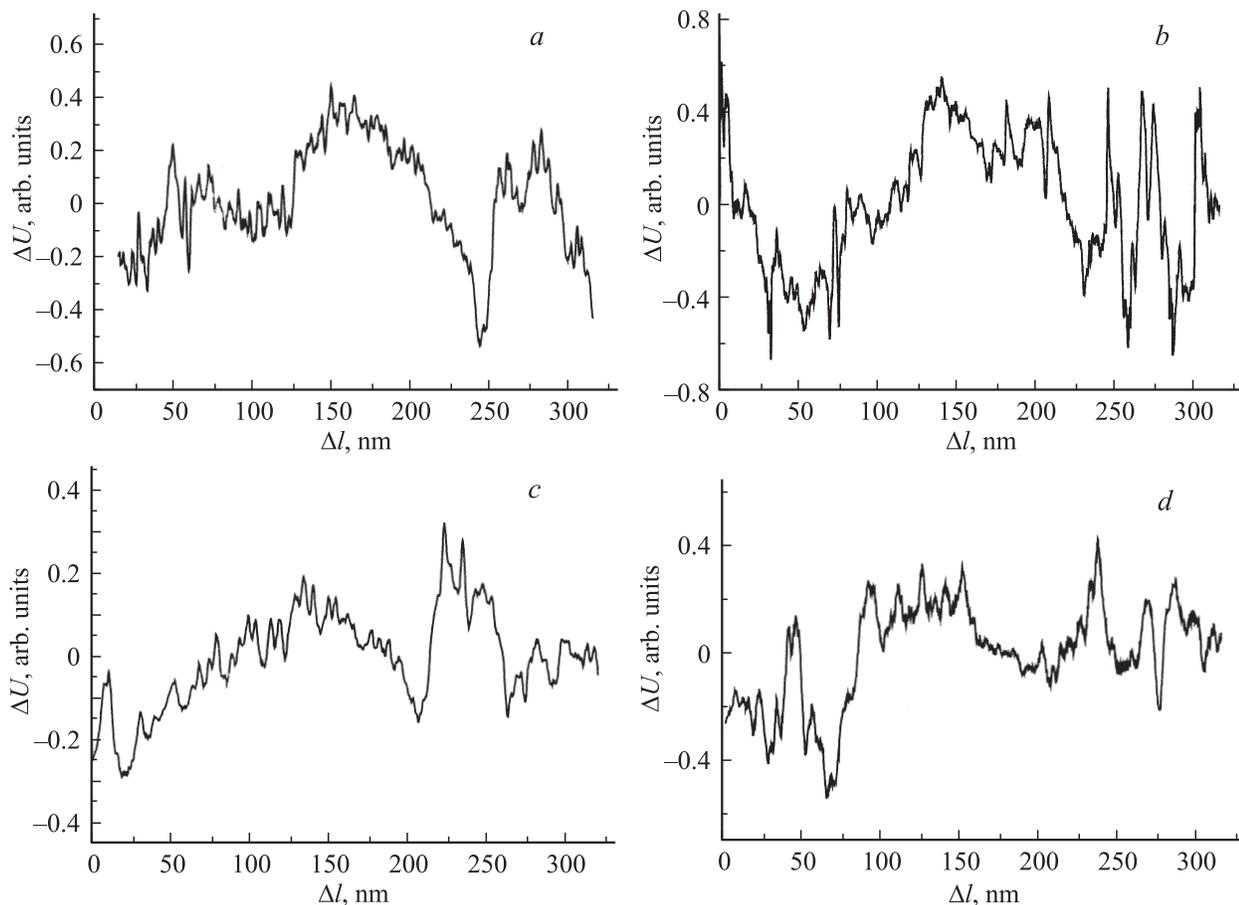


Рис. 3. Отклонения скорости ΔU деформации от ее среднего значения в зависимости от величины Δl для образцов BE-SiC/Al_{||} (a), SA-SiC/Al_{||} (b), BE-SiC/Al_⊥ (c), SA-SiC/Al_⊥ (d). Вид деформации: микроползучесть при $\sigma = 60$ МПа (b, d), возврат (a, c).

смысл деформации, определяющей величину структурных элементов, участвующих в процессе. Как следует из рис. 3, отдельные колебания на интерферограммах, полученных для разных материалов и условий нагружения, мало различаются по структуре и характеру наномасштабных скачков деформации. Они содержат сравнительно крупные скачки, которые состоят из нескольких более мелких скачков с примерно постоянным периодом. Однако этот вывод, по-видимому, нельзя распространять на более крупные скачки. Возможно, переход от анализа одного колебания на интерферограмме к статистическому анализу всех колебаний позволит получить полное количественное описание особенностей деформации биоморфных композитов.

В обсуждаемых выше биоморфных материалах, полученных путем пиролиза различных сортов древесины, были обнаружены [5,17] нано- и микрометровые кристаллы SiC (размером до $1-2 \mu\text{m}$), расположенные отдельно от более крупнозернистых кристаллов и окруженные остаточным углеродом. Следуя выводам, сделанным нами ранее в [8–13], можно предположить, что именно эти кристаллы обеспечивают локальную пластичность композита, а роль алюминиевого сплава заключается в перераспределении локальных напряже-

ний, в том числе тех напряжений, которые действуют на кристаллы SiC. С другой стороны, в такой сложной многофазной структуре, какой являются биоморфные SiC/Al-композиты, возможно существование других структурных элементов нано- и микрометрового масштаба, например субзеренных образований в крупных кристаллах SiC или кристаллах Al–Si эвтектики, преципитатах Mg₂Si, обнаруженных в [5]. Если представить структуру нагруженного композита как систему двух одинаково деформированных элементов с различными модулями упругости (жесткого каркаса (SiC) и более мягкого алюминиевого сплава в каналах [7]), то при нагружении большие напряжения возникнут в SiC. В то же время SiC имеет более высокий предел микротекучести, измеренный методом внутреннего трения при неупругой деформации $\varepsilon = 0.5 \cdot 10^{-8}$. Соотношение модулей упругости BE-SiC_{||} и сплава Al–13 wt.% Si–9 wt.% Mg составляет 1.9, а отношение пределов упругости — 1.7 [7]. Следовательно, несмотря на то что напряжения в SiC больше, чем в сплаве, микротекучесть в сплаве может начаться раньше. Приведенная выше оценка, однако, не позволяет сделать однозначный вывод относительно связи величины скачка скорости деформации с тем или иным структурным элементом композита.

Различие в скоростях микропластической деформации для образцов, различающихся ориентаций, коррелирует с измерениями внутреннего трения для SiC/Al-керамик [7] и прочности био-SiC-образцов [5] и может быть связано с анизотропией полей локальных напряжений. Так, при нагружении силой, действующей вдоль каналов, значительно трудней вызвать локальную деформацию и связанное с ней разрушение, чем в случае действия силы в поперечном направлении.

В заключение следует отметить, что для того, чтобы определить роль тех или иных нано- и микромасштабных структурных элементов в микропластичности таких сложных многофазных материалов, какими являются биоморфные SiC/Al-композиты, нужны систематические исследования структуры и деформационных свойств этих материалов.

Авторы выражают благодарность Т.Е. Wilkes, К.Т. Faber за предоставление образцов для проведения исследований и Т.И. Максимовой за полезное обсуждение работы.

Список литературы

- [1] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Domingez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1**, 95 (2004).
- [2] V.S. Kaul, K.T. Faber, R. Sepulveda, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. *Mater. Sci. Eng. A* **428**, 225 (2006).
- [3] 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).
- [4] D. Mallick, Om. Chakrabarti, D. Bhattacharya, M. Mukherjee, H. Maiti, R. Majumdar. *J. Appl. Phys.* **101**, 0033 707-1 (2007).
- [5] T.E. Wilkes, J.Y. Pastor, J. Liorca, K.T. Faber. *J. Mater. Res.* **23**, 1732 (2008).
- [6] T.E. Wilkes, M.L. Young, R.E. Sepulveda, D.C. Dunand, K.T. Faber. *Scripta Mater.* **55**, 1083 (2006).
- [7] Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, Т.Е. Wilkes, К.Т. Faber. *ФТТ* **50**, 1807 (2008).
- [8] Н.Н. Песчанская. *ФТТ* **35**, 3019 (1993).
- [9] Н.Н. Песчанская, А.С. Смолянский, В.Ю. Сурова. *ФТТ* **35**, 2466 (1993).
- [10] Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман, А.Б. Синани, Б.И. Смирнов. *ФТТ* **46**, 1991 (2004).
- [11] Н.Н. Песчанская, Ю. Христова. *ФТТ* **48**, 1786 (2006).
- [12] Н.Н. Песчанская, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **50**, 815 (2008).
- [13] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская. *ФТТ* **51**, 1087 (2009).
- [14] Н.Н. Песчанская, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **50**, 997 (2008).
- [15] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1961 (1998).
- [16] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. А.В. Новоселова. Наука, М. (1978). 340 с.
- [17] C. Zollfrank, H. Sieber. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 495 (2004).