

Упругость и неупругость керамических образцов графитоподобного нитрида бора

© Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, В.А. Степанов*, В.М. Чернов*,
D. Singh**, К.С. Goretta**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-энергетический институт им. акад. А.А. Лейпунского,
249020 Обнинск, Россия

** Argonne National Laboratory,
Argonne, Illinois 60439, USA

E-mail: B.Kardashev@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 1 ноября 2000 г.)

Изучено влияние температуры и амплитуды деформации на модуль Юнга и поглощение ультразвука в керамических образцах графитоподобного нитрида бора, приготовленных в РФ и США по различным технологиям с применением разных добавок, улучшающих механические свойства керамики. Показано, что добавки помимо влияния на действующий модуль упругости увеличивают микропластичность образцов, что, по всей видимости, приводит к увеличению прочности материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 00-01-00482), а также NATO (грант PST.GLG.977016) и Департамента энергии США (контракт W-31-109-Eng-38).

Акустические свойства (модули упругости и затухание ультразвука) весьма чувствительны к дефектной структуре кристаллов [1]. Акустические методы, разработанные для исследования моно- и поликристаллов, широко используются в настоящее время для изучения и других твердых тел.

В последние годы значительно возрос интерес к керамическим материалам, в особенности в связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП), а также в связи с использованием различных керамик в качестве конструкционных материалов, способных работать при высоких температурах.

Проблема создания стабильной структуры керамических материалов для широкого диапазона температур является очень сложной. При исследованиях высокотемпературных сверхпроводников, например [2–4], выяснилось, что структура (размер зерна, наличие пор и т. д.), а также дефекты самого зерна могут в значительной мере определять акустические характеристики керамики. Как показал опыт работы с ВТСП, акустические измерения позволяют эффективно осуществлять контроль за качеством керамических образцов.

Первые данные об упругих свойствах керамик BN были получены в [5,6]. В настоящей работе представлены более полные результаты изучения акустических свойств

керамических материалов, приготовленных на основе графитоподобного нитрида бора. Как и в [2–5], в данной работе использовались: 1) метод составного пьезоэлектрического вибратора и 2) методика электростатического возбуждения резонансных колебаний в стержневых образцах. Оба метода работают в ультразвуковом диапазоне частот. Метод составного вибратора удобен для изучения упругих и микропластических свойств твердых тел в области низких температур, электростатический метод используется для исследования упругих свойств при высоких температурах [1].

1. Методика

В данной работе исследования проводились на керамических образцах нитрида бора, приготовленного по различным технологиям. В работах [7–9] можно найти сведения о способах получения керамик. В таблице приведены данные о составе и некоторых свойствах исследованных материалов. В образцах, изготовленных в РФ, находится от 0.3 до одного процента B_2O_3 . В составе образцов, приготовленных в США (фирма Advanced Ceramics Research of Tucson, AZ), помимо 2–3% добавки Y_2O_3 и Al_2O_3 в соотношении 3:1, содержалось

Данные о составе и некоторых свойствах исследованных материалов

№ п/п	Материал	Производство	Содержание BN	Плотность, g/cm ³	Прочность на изгиб, МПа	Прочность на сжатие, МПа
1	BN	РФ	99.0–99.8	1.41 (1.3–1.5)	30–60	21
2	BN:SiC	РФ	91.0–93.0	1.68 (1.4–1.7)	70–90	58
3	BN:Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃	США	93.0–95.0	2.25	—	84

и несколько процентов полимерного связующего. Температура отжига для всех материалов была около 1700°C. Образцы из РФ имели белый цвет, американский образец был черным.

Плотность образцов, использованных в акустических экспериментах, определялась методом гидростатического взвешивания с ошибкой не более 0.2%. По данным изготовителей, плотность материала могла меняться в довольно широких пределах (эти данные показаны в таблице в скобках).

В последней графе таблицы приведены результаты измерений прочности на сжатие тех самых образцов, на которых проводились акустические исследования. Данные о прочности на изгиб получены изготовителями.

Образцы, приготовленные для акустических измерений, имели форму стержней прямоугольного поперечного сечения 10–20 мм² длиной около 25 мм. Такая длина обеспечивала резонансную частоту колебаний стержня вблизи 100 КHz. В данной работе были использованы два интервала температур, в которых проводились акустические измерения при термоциклировании: 100–390 и 290–880 К. В первом диапазоне температур исследования проводились методом составного пьезоэлектрического вибратора, во втором — методом электростатического возбуждения колебаний. Более полная информация о методах содержится в [1,10].

Метод составного вибратора помимо данных о модуле Юнга E позволяет получать сведения о поглощении ультразвука (внутреннем трении) и о неупругих (микропластических) свойствах исследуемых образцов. Данные по микропластичности получаются при измерениях модуля E и декремента упругих колебаний δ в широком диапазоне амплитуд колебательной деформации ε , когда при достаточно больших ε в материале образца возникает нелинейное, амплитудно-зависимое поглощение. Мерой неупругости служит дефект модуля Юнга $\Delta E/E = [E(\varepsilon) - E_0]/E_0$. Здесь $E(\varepsilon)$ — значение модуля, измеряемое при данной амплитуде, E_0 — модуль, измеряемый при наименьшей ε , которая использовалась в данном опыте. Дефект модуля упругости примерно равен отношению нелинейной неупругой деформации к упругой [1]. Уровень декремента δ также является мерой, отражающей неупругое поведение материала.

2. Результаты исследований и обсуждение

На рис. 1–3 приведены результаты измерений температурных зависимостей модуля Юнга $E(T)$ и декремента $\delta(T)$ при $\varepsilon \approx 10^{-6}$ для образцов трех материалов BN-1, BN-2 и BN-3 (см. таблицу) при термоциклировании в диапазоне температур 100–390 К. Эти данные получены методом составного вибратора. Измерения начинались с нагрева от комнатной температуры до 390 К, затем образец охлаждался до 100 К, заканчивались измерения опять вблизи комнатной температуры. Скорость нагрева

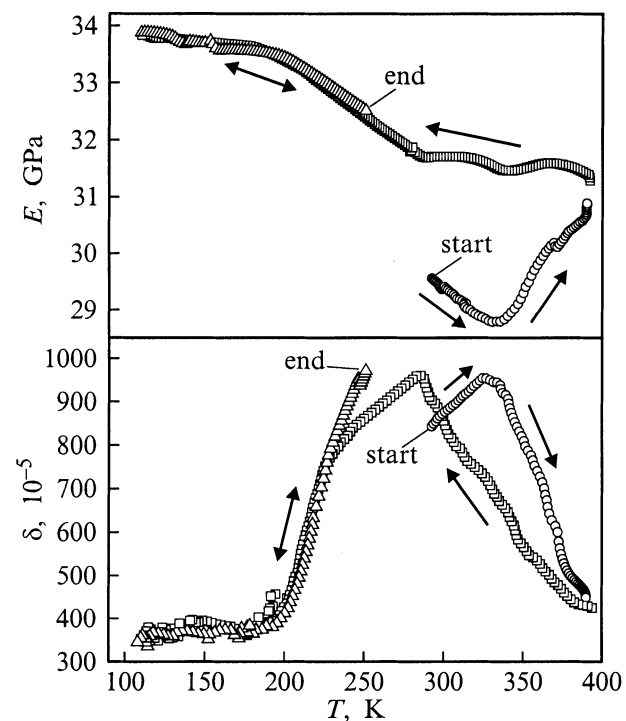


Рис. 1. Модуль Юнга E и декремент упругих колебаний δ образца BN-1 в диапазоне температур 100–390 К, стрелки указывают направление изменения температуры.

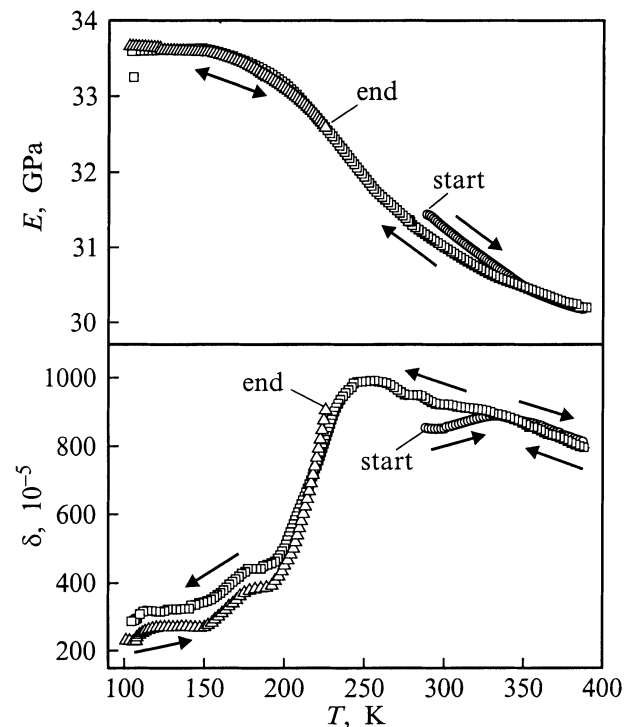


Рис. 2. Модуль Юнга E и декремент упругих колебаний δ образца BN-2 в диапазоне температур 100–390 К, стрелки указывают направление изменения температуры.

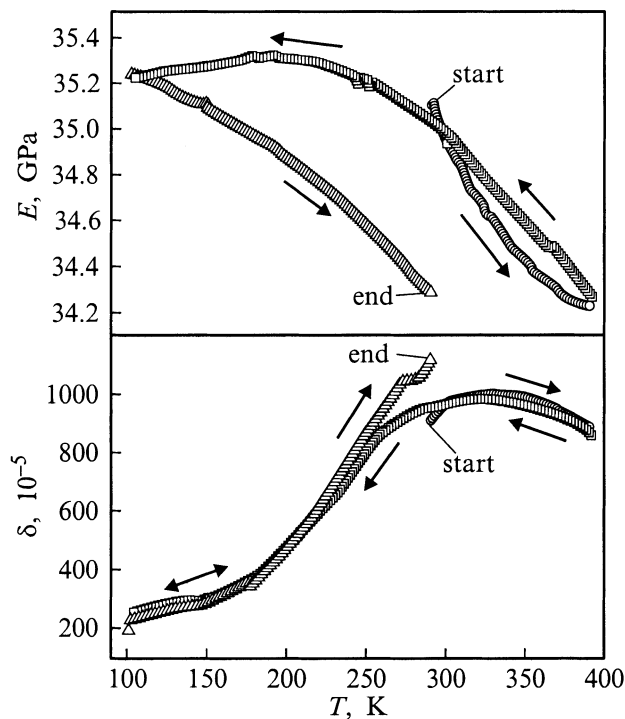


Рис. 3. Модуль Юнга E и декремент упругих колебаний δ образца BN-3 в диапазоне температур 100–390 К, стрелки указывают направление изменения температуры.

и охлаждения была около 2 К/min. Из рисунков видно, что для всех образцов наблюдаются гистерезисные явления как для модуля упругости, так и для декремента. Но гистерезис у всех разный: наименьшую склонность к температурному гистерезису демонстрирует BN:SiC. Интересно отметить, что для материалов BN-1 и BN-2 температурные зависимости модуля Юнга при охлаждении до 100 К и последующем нагреве совпадают. Для модуля Юнга образца BN-3 в этих же условиях наблюдается ярко выраженный гистерезис.

Сравнение абсолютных значений модуля и декремента для разных материалов представлено на рис. 4. На нем показаны данные, полученные для той части термоцикла, когда образцы охлаждались от 390 до 100 К. Видно, что наибольшим модулем обладает образец BN-3 (кстати, у него и самая высокая плотность). Однако относительные изменения модуля с температурой у него самые низкие, всего около 0,3%; у образцов BN-1 и BN-2 модуль в этом же температурном диапазоне изменяется примерно на 1%. Примечательным является факт, что при температурах ниже 200 К модуль Юнга образца BN-3 заметно уменьшается, тогда как для образцов BN-1 и BN-2 модуль в этом диапазоне температур продолжает расти с охлаждением до 100 К, хотя и заметно медленнее, чем при более высоких температурах. Что касается внутреннего трения (декремента δ), то здесь для всех материалов наблюдаются две особенности: широкие максимумы или перегибы в областях 330–350 и 230–250 К.

Интересно отметить, что в образце BN-1, в который не вносились специальные добавки, наблюдается еще и дополнительный, ярко выраженный пик внутреннего трения в районе комнатной температуры.

Поведение модуля Юнга при термоциклировании в области более высоких температур (290–880 К) показана

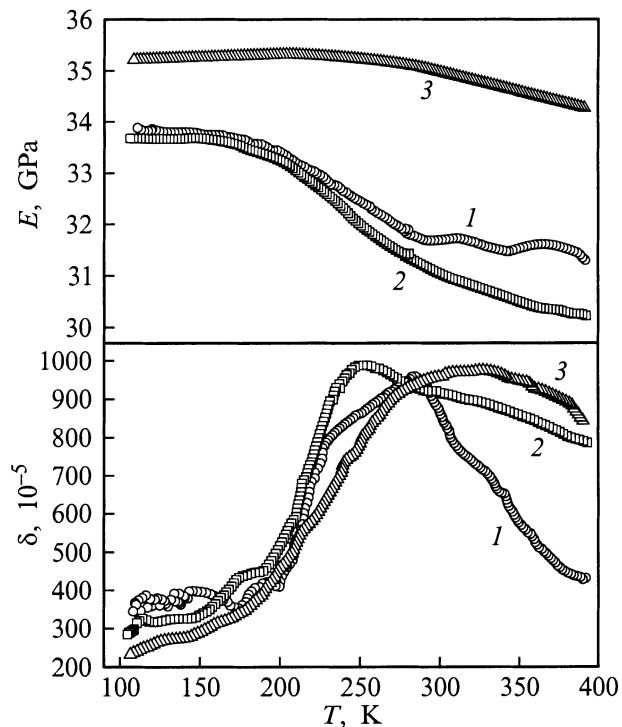


Рис. 4. Модуль Юнга E и декремент упругих колебаний δ образцов BN-1 (1), BN-2 (2) и BN-3 (3), измеренные при охлаждении от 390 до 100 К.

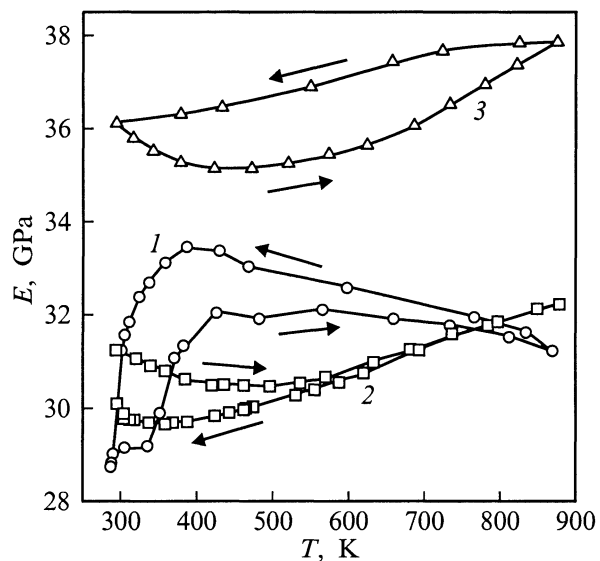


Рис. 5. Модуль Юнга E нитрида бора, измеренный при термоциклировании в диапазоне температур 290–880 К для образцов BN-1 (1), BN-2 (2) и BN-3 (3).

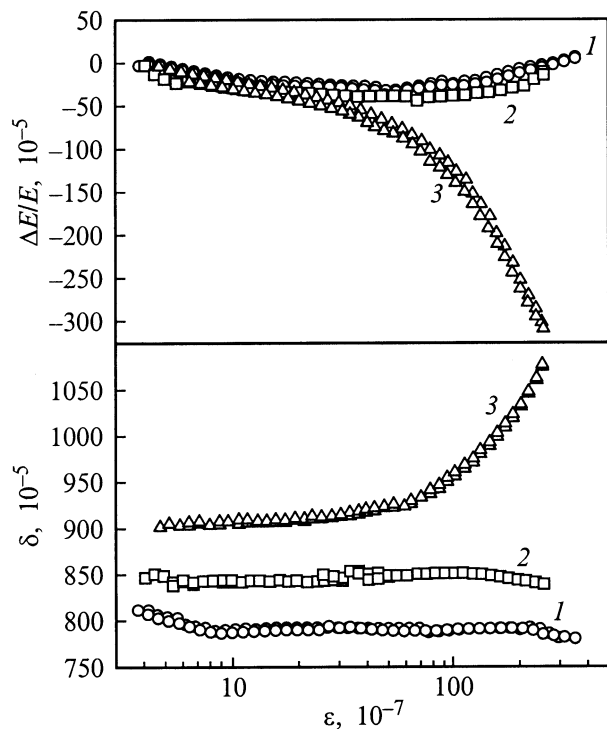


Рис. 6. Дефект модуля Юнга $\Delta E/E$ и декремент упругих колебаний δ образцов BN-1 (1), BN-2 (2) и BN-3 (3) в зависимости от амплитуды колебаний ε ; измерения выполнены при комнатной температуре.

но на рис. 5. Здесь, как и при низких температурах, видны разнообразные формы температурного гистерезиса, которые для различных образцов выглядят по-разному. Однако и здесь гистерезис модуля Юнга BN:SiC является самым меньшим.

Поведение модуля упругости в столь сложных материалах, какими являются керамики, определяется в основном двумя различными факторами. Во-первых, изменение температуры изменяет силы связи атомов в кристаллической решетке, что должно приводить к росту модуля при понижении T . Этот эффект должен иметь место во всех твердых телах. В наиболее чистом виде он проявляется в монокристаллах [1]. Во-вторых, изменение температуры керамического (поликристаллического) образца может вызывать в нем (из-за разных коэффициентов теплового расширения в различных кристаллографических направлениях) появление высоких внутренних (термоупругих) напряжений. Это должно приводить к заметным изменениям измеряемого модуля упругости за счет ангармонизма колебаний атомов в кристаллической решетке. В случае, когда термоупругие напряжения релаксируют (например, за счет микропластических сдвигов), вполне возможна и релаксация измеряемого модуля упругости.

По всей видимости, различные виды температурного гистерезиса, которые наблюдаются в исследованных

образцах, являются следствием разного химического состава, различных технологий изготовления керамики и т.д. При сопоставлении поведения различных образцов оказывается любопытным тот факт, что нитрид бора BN-3 весьма склонен (по сравнению с BN-1 и BN-2) к микропластическим деформациям в области низких температур, что видно, если сравнить поведение модуля Юнга на рис. 1–3. Различная способность к микропластическим сдвигам подтверждается и результатами измерения амплитудных зависимостей модуля Юнга E и декремента δ , приведенными на рис. 6. Интересно отметить, что амплитудные зависимости $E(\varepsilon)$ и $\delta(\varepsilon)$ образца BN-3 качественно напоминают поведение модуля и декремента в монокристаллах (металлических и ионных), содержащих дислокации [1]. Поведение образцов BN-1 и BN-2 оказалось другим: модуль Юнга лишь при малых амплитудах слегка уменьшался с ростом ε , затем он увеличивался по абсолютной величине, что свидетельствовало об истощении микропластических деформаций при больших амплитудах. Декремент при этом слабо уменьшался с увеличением ε . Вполне возможно, что склонность к микропластическим деформациям в образце BN-3 создает полимерное связующее, использованное при изготовлении этой керамики. При сравнении образцов BN-1 и BN-2 можно отметить, что образец BN:SiC более пластичен, чем BN без добавок. Это заметно по большим значениям декремента и дефекта модуля Юнга для BN:SiC. Более того, образец с карбидом кремния при определении прочности на сжатие в деформационной машине проявил и заметную макропластическую деформацию.

Таким образом, акустическая методика, использованная в настоящей работе, позволяет не только изучать поведение модуля упругости, что очень важно с практической точки зрения, но и предсказывать поведение прочностных свойств керамики. И связано это с тем, что способность керамического материала к микропластическим деформациям заметно увеличивает прочность. Что касается нитрида бора, то у него проявление микропластичности особенно важно, поскольку он широко используется как связующий материал в волоконных монолитах (fibrous monolith), в частности в $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ [8,9].

Список литературы

- [1] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 254 с.
- [2] А.Б. Лебедев, Ю.А. Буренков, В.И. Иванов, Б.К. Кардашев, С.П. Никаноров, Ю.П. Степанов. ФТТ **31**, 300 (1989).
- [3] S.N. Golyandin, B.K. Kardashev, S.B. Kustov, S.P. Nikanorov, P. Devos, J. Cornelis, R. de Batist. Phys. Stat. Sol. (a) **147**, 111 (1995).
- [4] Б.К. Кардашев, С.П. Никаноров, Б.И. Смирнов, М.Т. Ланган, Н. Чен, К.Ч. Горетта. ФТТ **38**, 3252 (1996).

- [5] Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, В.А. Степанов, В.М. Чернов. Тез. докл. Международной конференции-выставки "Нитрид бора: получение, свойства, применение". Обнинск (1993). С 20.
- [6] T.W. Spohnholtz, W.A. Ellingson, D. Singh. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **21**, 3, 155 (2000).
- [7] С.А. Перфилов, В.А. Степанов, Л.Н. Русанова, В.Ф. Кузнецова. *Порошковая металлургия* 2, 73 (1991).
- [8] S. Baskaran, S.D. Nunn, D. Popovic, J.W. Halloran. *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2209 (1993).
- [9] D. Kovar, B.H. King, R.W. Trice, J.W. Halloran. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 2471 (1997).
- [10] Ю.А. Буренков, С.П. Никаноров, А.В. Степанов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **35**, 525 (1971).