

Внутреннее трение и модуль Юнга углеродной матрицы для биоморфной керамики карбида кремния

© Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez*,
J. Martinez-Fernandez*, F.M. Varela-Feria*

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

* Universidad de Sevilla,
41080 Sevilla, Spain

E-mail: smir.bi@mail.ioffe.ru

Исследованы амплитудные, температурные и временные зависимости модуля Юнга и внутреннего трения (поглощения ультразвука) углеродной биоматрицы на основе эвкалипта, предназначенной для получения биоморфной керамики карбида кремния. Показано, что адсорбция-десорбция молекул внешней среды (воздуха) в значительной степени определяет величины действующего модуля упругости и декремента акустических колебаний. Обнаружен дублетный максимум поглощения при температуре, близкой к температуре сублимации твердого CO_2 . По данным акустических измерений проведена оценка микропластических свойств исследованного материала.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-33183) и Министерства науки и технологии Испании (проект N MAT 2003-05202-C02-01).

Настоящая работа продолжает исследования [1,2], посвященные изучению упругих и неупругих характеристик образцов биоморфной керамики карбида кремния. Рассматриваемые биоморфные SiC-керамики (био-SiC) в последнее десятилетие вызывают большой интерес, поскольку они выгодно отличаются от обычных высокопрочных композитов на керамической основе тем, что помимо высокой прочности обладают хорошим сопротивлением окислению и коррозии, малой плотностью, высокой теплопроводностью и стойкостью к тепловым ударам [3–7].

Публикация [1] связана с изучением при высоких температурах (до 1300 К) упругих свойств биоморфных SiC-керамик на основе дерева, полученных путем пиролиза эвкалипта и дуба с последующей инфильтрацией кремния. Было показано, что уменьшение величины модуля Юнга E с ростом температуры сопровождается акустическими аномалиями в виде ряда скачков (расщеплений) резонансной частоты.

В [2] в области умеренных температур (116–296 К) изучалось влияние амплитуды колебательной деформации на модуль Юнга и поглощение ультразвука в образце био-SiC, приготовленном из белого эвкалипта. Здесь также оказалось, что в процессе колебательного нагружения образцов на воздухе и в вакууме обнаруживается ряд неожиданных эффектов. В частности, впервые было отмечено, что адсорбция-десорбция молекул внешней среды (воздуха) может заметно увеличивать или уменьшать как действующий модуль упругости, так и декремент ультразвуковых колебаний.

В [1,2] сделан вывод о том, что наблюдаемые эффекты в SiC-биокерамике проявляются вследствие наличия пор и остаточного углерода. В связи с этим значительный интерес, по нашему мнению, представляют акустические исследования заготовок для получения био-SiC-

образцов углеродной матрицы. В данной работе основное внимание уделено исследованию поведения акустических характеристик (модуля Юнга E и декремента ультразвуковых колебаний δ) углеродной биоматрицы из белого эвкалипта. Акустические измерения проведены в широком диапазоне амплитуд при температурах от ~ 100 до 296 К как на воздухе, так и в вакууме. Результаты сопоставляются с аналогичными данными, полученными ранее на SiC-биокерамике, также приготовленной на основе белого эвкалипта [2].

1. Образцы и методика эксперимента

Как отмечалось выше, в качестве объекта исследований была выбрана углеродная биоматрица („прекурсор“) из белого эвкалипта. Для ее получения предварительно вырезанный кусок дерева (состоящего примерно на 50% из углерода) подвергался пиролизу в атмосфере аргона при 1000°C [4,7]. При этом вес начального материала уменьшался примерно на 75%. Окончательный продукт представлял собой углеродную биоматрицу, сохранившую основные микроструктурные особенности исходного натурального материала — ячеистую структуру, вытянутую в направлении роста дерева. Микроструктурные наблюдения образцов в сканирующем электронном микроскопе позволяют выявить эту структуру, а также наличие в биоматрице эвкалипта пор различного размера вплоть до 100 μm [1].

Образцы для акустических исследований представляли собой стержни длиной ~ 20 мм с примерно квадратным поперечным сечением площадью ~ 16 мм². Образцы ориентировались как вдоль, так и поперек волокон исходного дерева. Плотность материала составляла 0.68 г/см³.

Как и в [2] при исследованиях био-SiC, для измерений модуля Юнга E и декремента ультразвуковых колебаний δ использовался метод составного вибратора. В образце в виде стержня возбуждались продольные резонансные колебания на частоте около 100 kHz. Диапазон амплитуд колебательной деформации ϵ находился в пределах от $\sim 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-4}$. Подробное описание метода можно найти в [8].

Исследования выполнялись в следующем порядке. Сначала измерялись амплитудные зависимости $E(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$ на образце, хранившемся после изготовления в нормальных условиях, т.е. на воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре. Затем акустическая система (образец и кварцевый преобразователь) помещалась в вакуумную камеру. В дальнейшем измерения проводились при давлении $\sim 10^{-3}$ mm Hg. Были получены данные о временных, температурных и амплитудных зависимостях модуля Юнга E и декремента δ .

2. Экспериментальные данные и обсуждение

На рис. 1 показаны зависимости $E(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$ для двух образцов углеродной матрицы, один из которых был вырезан вдоль (C-along), а другой — поперек (C-across) волокон исходного дерева. В процессе этих измерений образцы впервые после изготовления подвергались воздействию высоких амплитуд. Из рисунка видно, что при первом увеличении акустической нагрузки на исследуемые образцы модуль Юнга E заметно растет. Декремент δ для образца, вырезанного вдоль волокон, плавно уменьшается, а для образца, вырезанного поперек волокон, поведение δ оказывается более сложным. Как и для биокерамики SiC [2], изменения модуля Юнга в значительной степени оказываются необратимыми: после окончания измерений в области малых ϵ он увеличивается по сравнению с первоначальным значением. Декремент же по сравнению с найденным для био-SiC практически не меняется для образца C-along, а для образца C-across он даже растет. При повторных измерениях зависимостей $E(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$ кривые, полученные при увеличении и уменьшении амплитуды, практически совпадают друг с другом и с первоначальной кривой, полученной при уменьшении ϵ . Главная отличительная особенность углеродной биоматрицы по сравнению с биокерамикой SiC заключается в низких значениях модуля Юнга и высоких значениях декремента (на порядок и более). Тем не менее влияние высоких амплитуд на модуль Юнга и декремент в SiC проявляется более ярко, чем в углеродной матрице.

Воздействие вакуума, наоборот, оказалось для матрицы значительно более сильным, чем для керамики SiC. На рис. 2 в качестве примера приведены временные зависимости $E(t)$ и $\delta(t)$, полученные в вакуумной камере в процессе откачки и для образца углеродной матрицы, вырезанного поперек волокон исходного дерева. Видно, что модуль Юнга заметно растет, а декремент падает при

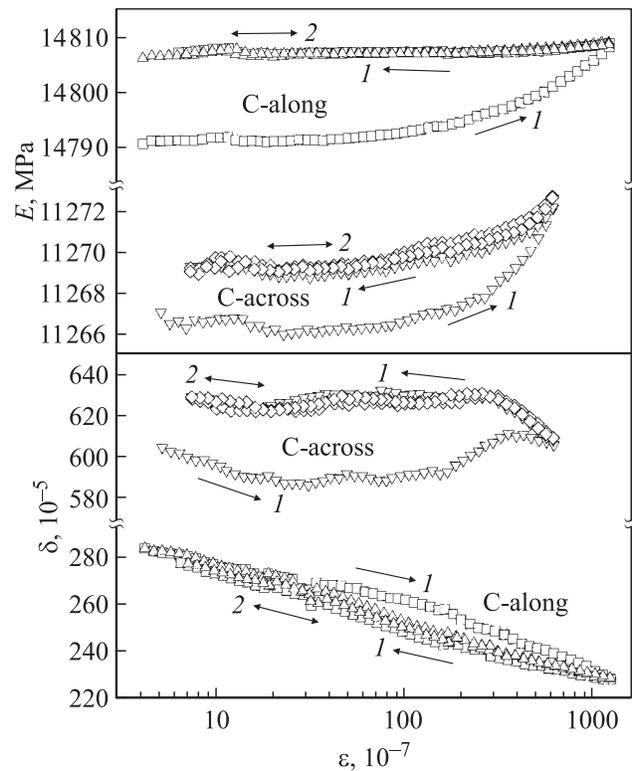


Рис. 1. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для двух образцов углеродной матрицы, вырезанных вдоль (C-along) и поперек (C-across) волокон исходного дерева. Измерения выполнены на воздухе при атмосферном давлении на свежеприготовленных образцах последовательно два раза (1 — первое измерение, 2 — второе) с перерывом около 1 min. Стрелки показывают направление изменения ϵ . $T = 296$ K.

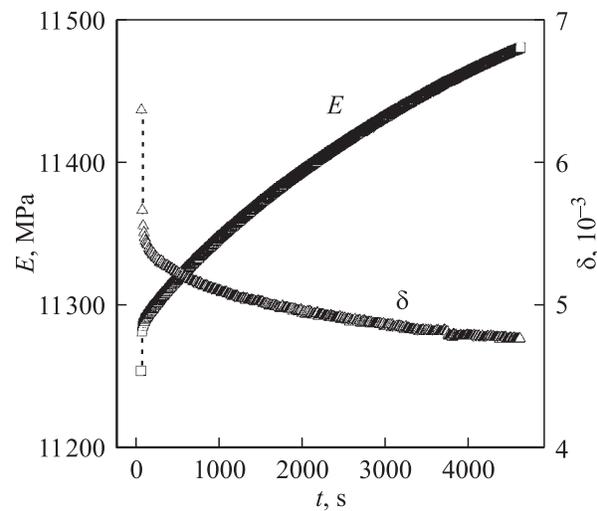


Рис. 2. Временные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для образца углеродной матрицы при продольных колебаниях поперек волокон исходного дерева. Измерения выполнены в вакуумной камере в процессе откачки, $\epsilon = 5.0 \cdot 10^{-7}$, $T = 296$ K.

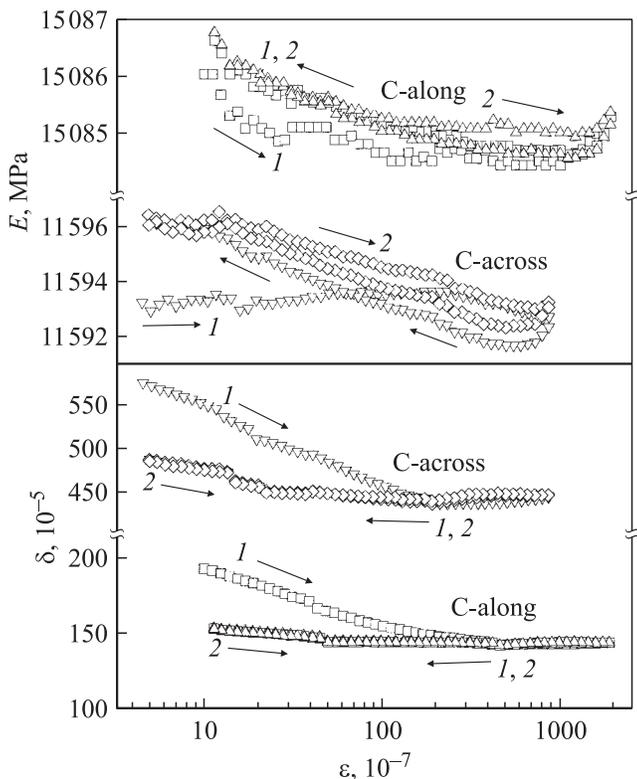


Рис. 3. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для двух образцов углеродной матрицы, вырезанных вдоль (C-along) и поперек (C-across) волокон исходного дерева. Измерения выполнены в вакууме на образцах, подвергавшихся воздействию высоких амплитуд и низких температур, последовательно два раза (1 — первое измерение, 2 — второе) с перерывом около 1 min. Стрелки показывают направление изменения ϵ . $T = 296$ K.

выдержке образца в вакууме, что позволяет уверенно говорить о влиянии адсорбированных молекул воздуха на измеряемые акустические параметры.

На рис. 3 показаны зависимости $E(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$, полученные в вакууме при комнатной температуре. При сопоставлении рис. 1 и 3 обращает на себя внимание тот факт, что воздействие высоких амплитуд в вакууме оказалось более ярким для декремента и едва заметным для модуля Юнга. При измерениях на воздухе (рис. 1) было наоборот. Здесь можно отметить также более высокие значения модуля Юнга и более низкие значения декремента, что характерно для вакуумных измерений.

При низкой температуре (рис. 4) наблюдаются некоторые отличия характера кривых $E(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$ от имеющего место при комнатной температуре (рис. 3). Однако и здесь воздействие высокой амплитуды приводит к небольшим изменениям декремента и почти неувеличивающему влиянию на значения модуля Юнга при низких ϵ .

На рис. 5 представлены температурные зависимости $E(T)$ и $\delta(T)$, измеренные при охлаждении (a) и отогреве (b) образцов углеродной биоматрицы. Здесь наиболее интересное явление — существование двух пиков поглощения ультразвука, один из которых находится ниже,

а другой выше температуры сублимации „сухого“ льда (CO_2) — 194.5 K [9]. Влияние фазового перехода в области 273 K (температура замерзания воды и таяния льда) становится заметным в этом материале лишь при отогреве, когда лед превращается в воду.

Как отмечалось выше, необратимые изменения модуля Юнга и декремента при выдержке исследуемых образцов в вакууме можно объяснить десорбцией различных молекул, имеющихся в воздухе. Несомненно, что процессы адсорбции-десорбции газовых молекул в той или иной степени влияют на уровень поглощения ультразвука и действующий модуль упругости как в био-SiC [2], так и в углеродной биоматрице, о чем можно судить по амплитудным, временным и температурным зависимостям E и δ .

В данной работе наиболее интересный и неожиданный результат связан с дублетным максимумом поглощения ультразвука (рис. 5), который, по нашему мнению, возникает вследствие изменения фазового состояния адсорбированных молекул углекислого газа. Здесь обнаруживаются весьма тонкие детали фазового перехода. Скорее всего, наблюдаемый эффект определяется различными силами связи углеродной матрицы со сложной молекулой CO_2 . Очевидно, что силы адсорбционной

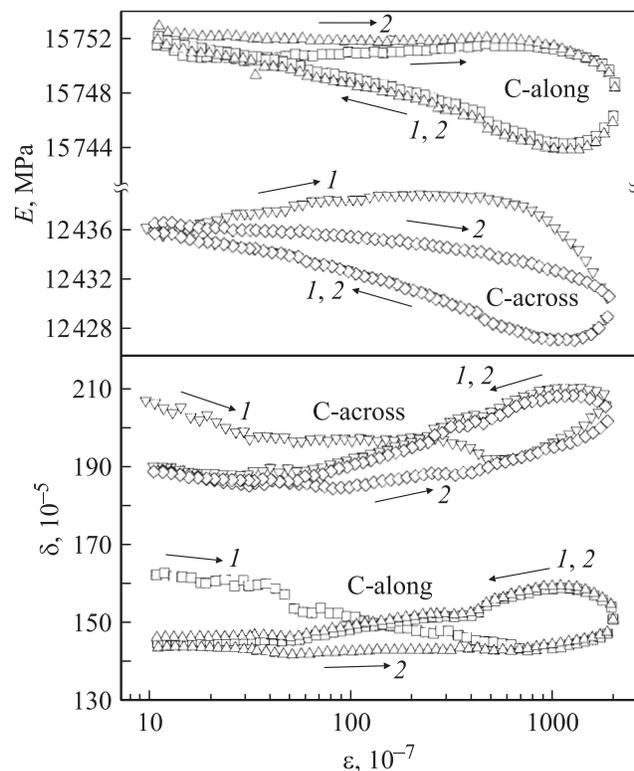


Рис. 4. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для двух образцов углеродной матрицы, вырезанных вдоль (C-along) и поперек (C-across) волокон исходного дерева. Измерения выполнены в вакууме на образцах, подвергавшихся воздействию высоких амплитуд при комнатной температуре, последовательно два раза (1 — первое измерение, 2 — второе) с перерывом около 1 min. Стрелки показывают направление изменения ϵ . $T = 106$ K.

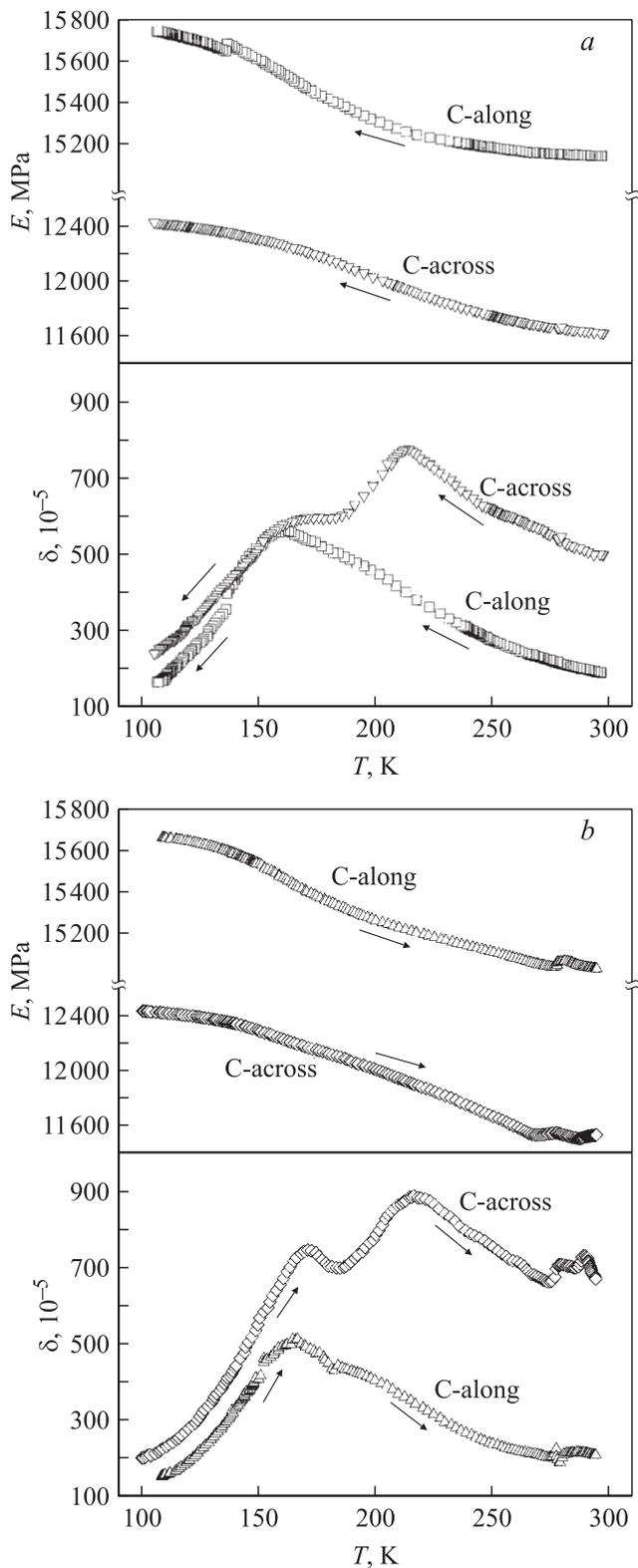


Рис. 5. Температурные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для двух образцов углеродной матрицы, вырезанных вдоль (C-along) и поперек (C-across) волокон исходного дерева. Измерения выполнены в вакууме при охлаждении (a) и отогреве (b) на образцах, подвергавшихся воздействию высоких амплитуд при комнатной температуре. Стрелки показывают направление изменения T . $\varepsilon = 5.0 \cdot 10^{-7}$.

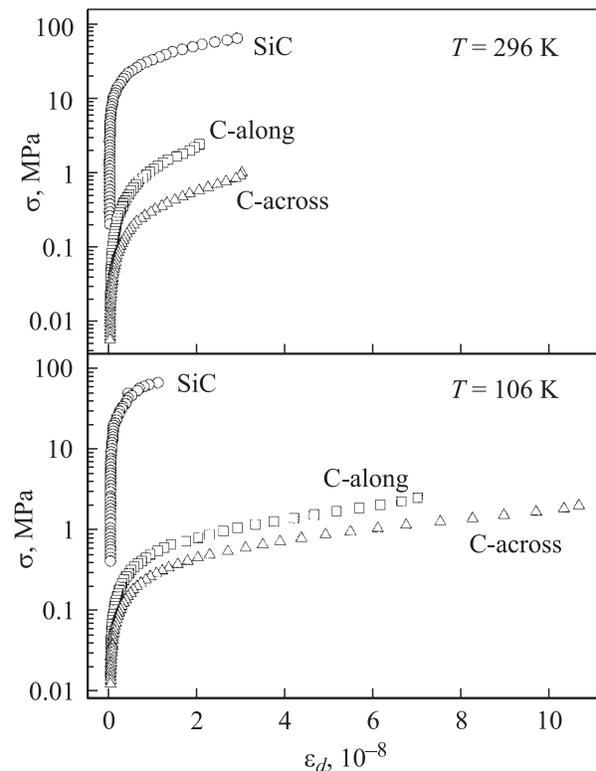


Рис. 6. Кривые напряжение–микропластическая деформация, полученные для двух температур по данным акустических измерений на образце биоморфной керамики SiC-along и на образцах углеродной матрицы, вырезанных вдоль (C-along) и поперек (C-across) волокон исходного дерева.

связи углерод–углерод и кислород–углерод должны быть различными. По всей видимости, именно это и приводит к появлению дублетной структуры: для разрыва одного типа связи требуется более высокая температура, чем для другого. Интенсивность же каждой из двух линий в таком максимуме определяется предысторией образца и характером напряженного состояния. Очевидно, что это состояние различно для образцов, вырезанных вдоль и поперек волокон дерева (рис. 5). Интересно отметить, что этот максимум отсутствует в керамике карбида кремния [2]. По-видимому, адсорбированных молекул CO_2 в био-SiC практически нет.

Необходимо отметить, что в исследованной в данной работе углеродной биоматрице проявились также и ее микропластические свойства. На рис. 6 приводятся диаграммы напряжение–микропластическая деформация, полученные по результатам акустических измерений. При построении диаграмм использованы зависимости $E(\varepsilon)$, измеренные при уменьшении амплитуды (кривые 2 на рис. 3,4). Процедура построения подобных диаграмм приведена в [10,11]. На рис. 6 и в таблице проводится сравнение микропластических свойств изученных образцов углеродной биоматрицы и керамики био-SiC. При сопоставлении легко увидеть отличающееся от наблюдаемого в случае био-SiC поведение напряжения σ микропластического течения для

Значения напряжения микропластического течения σ , определенные при деформации $\varepsilon_d = 1.0 \cdot 10^{-8}$ (условный предел текучести)

Образец	σ , МПа	
	$T = 296$ К	$T = 106$ К
SiC-along	33	67
C-along	1.2	0.55
C-across	0.32	0.29

биоматрицы: с понижением температуры уровень этих напряжений уменьшается. Так, для образца, вырезанного вдоль волокон дерева, это напряжение падает более чем в 2 раза, для образца, вырезанного поперек, σ также уменьшается, хотя и совсем незначительно.

В настоящее время невозможно назвать элементы микроструктуры, которые несут ответственность за микропластическую деформацию материала как углеродной биоматрицы, так и биокерамики SiC. Тем не менее экспериментально обнаруживаемые в акустическом эксперименте микродеформации свидетельствуют о том, что это не абсолютно хрупкие материалы и, следовательно, в них должны существовать носители пластической деформации, подобные дислокациям в обычных кристаллах.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в углеродной биоматрице, на основе которой производится биоморфная SiC-керамика, процессы адсорбции-десорбции молекул внешней среды (воздуха) в значительной степени влияют на действующий модуль упругости и внутреннее трение, т.е. наблюдаются эффекты, характерные и для самой био-SiC [2]. При этом обнаружен дублетный максимум поглощения ультразвука при температуре, близкой к температуре сублимации твердого CO₂. Кроме того, по данным акустических измерений проведена оценка микропластических свойств углеродной биоматрицы.

Список литературы

- [1] Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, F.M. Varela-Feria, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez. ФТТ **45**, 3, 456 (2003).
- [2] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. ФТТ **46**, 10, 1811 (2004).
- [3] D. Kovar, B.H. King, R.W. Trice, J.W. Halloran. J. Am. Cer. Soc. **80**, 10, 2471 (1997).
- [4] M. Singh. Cer. Sci. Eng. Proc. **21**, 4, 39 (2000).
- [5] J. Martinez-Fernandez, F. Varela-Feria, S. Lopez-Pombero, A.R. de Arellano-Lopez, M. Singh. Cer. Sci. Eng. Proc. **22**, 3, 135 (2001).
- [6] J. Martinez-Fernandez, A. Munoz, A.R. de Arellano-Lopez, F.M. Varela-Feria, A. Dominiguez-Rodriguez, M. Singh. Acta Mater. **51**, 3259 (2003).
- [7] A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, P. Gonzalez, C. Dominiguez, V. Fernandez-Quero, M. Singh. Int. J. Appl. Cer. Technol. **1**, 95 (2004).
- [8] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 254 с.
- [9] Handbook of Chemistry and Physics. 37th ed. Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio (1955). 497 p.
- [10] 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. Votinov, L.P. Zaviatsky. J. Nucl. Mater. **257**, 263 (1998).
- [11] Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, D. Singh, K.C. Goretta, A.R. de Arellano-Lopez. ФТТ **43**, 11, 2010 (2001).