

07,10

## Упругие постоянные второго и третьего порядков керамики В<sub>4</sub>С

© В.Д. Бланк, В.М. Прохоров, Б.П. Сорокин, Г.М. Квашнин, А.В. Теличко, Г.И. Гордеев

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия

E-mail: pvm@tisnum.ru

(Поступила в Редакцию 23 января 2014 г.)

Исследованы линейные и нелинейные упругие характеристики керамики карбида бора В<sub>4</sub>С. По экспериментально измеренным значениям плотности и скоростей продольных и сдвиговых объемных акустических волн в образцах рассчитаны упругие постоянные второго порядка и другие параметры теории упругости в линейном приближении. Методом Терстона–Браггера определены упругие постоянные третьего порядка для В<sub>4</sub>С. Для этого измерены относительные изменения скоростей продольных и сдвиговых объемных акустических волн в зависимости от величины приложенного к образцу одноосного сжатия.

Измерения проведены на оборудовании Центра коллективного пользования „Исследования наноструктурных углеродных и сверхтвердых материалов“ ФГБНУ ТИСНУМ.

### 1. Введение

Карбид бора (В<sub>4</sub>С) находит широкое применение благодаря своим великолепным физическим и прежде всего механическим характеристикам. Это третий по твердости (после алмаза и кубического нитрида бора) материал. Высокие значения твердости, модулей упругости, прочности, износостойкости, химической стабильности в сочетании с малой плотностью и высокой теплопроводностью обусловили широкое использование этого материала в качестве шлифовальных порошков, защитных и износостойких покрытий режущего инструмента, сопел для водоабразивной резки. При применении В<sub>4</sub>С в качестве модифицирующего наполнителя наличие бора в композите предполагает использование этого материала для защиты от рентгеновского, гамма- и нейтронного излучений.

Путем химических реакций В<sub>4</sub>С производится в виде порошка и для промышленного применения консолидируется в основном методами горячего прессования [1,2] и спекания в искровой плазме [3]. Один из последних обзоров по методам синтеза, спекания, физическим свойствам и применению В<sub>4</sub>С представлен Сури и др. [4]. Большой и полный обзор физических свойств В<sub>4</sub>С дан в работе Зевенота [5] и в сравнительно недавнем обзоре Домнича и др. [6].

Твердость, предел прочности, модули упругости, скорости упругих волн, нелинейные механические характеристики керамики В<sub>4</sub>С исследовались достаточно интенсивно динамическими методами (ударно-волнового сжатия и анализа ударной адиабаты Гюгонио) [7–10]. Это связано с применением материала в качестве бронезащиты, где важны такие характеристики, как ударные вязкость, пластичность и предел упругости.

Измерения скоростей ультразвуковых волн и связанных с ними модулей упругости В<sub>4</sub>С также проводились многими исследователями [11–15], в том числе и в условиях гидростатического сжатия [16,17]. В последнее время появились работы по измерению твердости и

модуля Юнга монокристаллов и пленок В<sub>4</sub>С методом наноиндентирования [18,19].

Исследования (теоретические или экспериментальные) модулей упругости и упругих постоянных третьего порядка для В<sub>4</sub>С нам неизвестны. Повышенный интерес к изучению нелинейных свойств конструкционных материалов вызван тем, что в работе [20] была установлена заметная корреляция между нелинейностью и прочностью таких материалов. Поэтому исследование нелинейных упругих свойств материалов имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение.

### 2. Нелинейная теория упругости и упругие волны

Линейные упругие свойства изотропных твердых тел характеризуются модулями упругости ( $K$  — объемный модуль,  $G$  — модуль сдвига,  $E$  — модуль Юнга,  $\sigma$  — коэффициент Пуассона), а кристаллических — упругими постоянными второго порядка (УПВП).

Для описания нелинейных упругих свойств твердых тел используют упругие постоянные третьего порядка (УППП). Они характеризуют ангармонизм кристаллической решетки и используются в построении уравнения состояния материала и для количественного анализа взаимодействия акустических волн в твердых телах [21].

УПВП и УППП являются коэффициентами разложения внутренней энергии  $U$  по степеням деформации  $u_{kl}$  при квадратичных и кубических членах этого разложения. Определения тензоров УПВП и УППП даны в классических работах [22,23]:

$$C_{ijkl} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial u_{ij} \partial u_{kl}} \right) \text{ — УПВП,}$$

$$C_{ijklgr} = \left( \frac{\partial^3 U}{\partial u_{ij} \partial u_{kl} \partial u_{gr}} \right) \text{ — УППП.} \quad (1)$$

Скорости  $V$  объемных акустических волн (ОАВ) малой амплитуды и их изменения при действии механических

Таблица 1. Химический состав исследуемых образцов

Элемент	Концентрация, wt.%	Ошибка	Интенсивность спектральной линии	Концентрация, at.%
Ni	0.051	0.070	0.7566	0.010
Fe	0.276	0.043	0.7603	0.055
Si	0.324	0.022	0.8834	0.129
Al	0.451	0.016	1.0677	0.187
C	26.674	0.562	0.0547	24.854
B	72.224	0.558	0.7008	74.765
Всего	100.000			100.000

Примечание. Все элементы анализировались по линии  $K\alpha$ .

напряжений в твердых телах произвольной симметрии выражаются через комбинации коэффициентов УПВП и УППП. В изотропном твердом теле отличны от нуля 12 констант УПВП, из которых линейно независимыми являются только две, например  $C_{11}$  и  $C_{44}$  (здесь и далее коэффициенты УПВП или УППП будут записываться в матричном представлении). Остальные упругие постоянные можно выразить через линейную комбинацию этих двух УПВП.

Наиболее распространенный метод определения УПВП основан на измерениях скоростей  $V$  ОАВ малой амплитуды в твердых телах произвольной симметрии. Для изотропного твердого тела выполняются соотношения  $\rho_0 V_L^2 = C_{11}$ ,  $\rho_0 V_S^2 = C_{44}$ , где  $\rho_0$  — плотность,  $V_L$  и  $V_S$  — фазовые скорости продольной и сдвиговой акустических волн.

Определение УППП кристаллических тел (1) дает метод их измерения, разработанный Терстоном и Браггером [22]. Метод заключается в измерении зависимости скорости ОАВ в твердом теле от величины приложенного к нему гидростатического и/или одноосного давления  $P$

$$\left( \frac{\partial(\rho_0 W^2)}{\partial P} \right)_{P=0} = (2\rho_0 W^2 F + G), \quad (2)$$

где  $\rho_0$  — плотность среды при  $P = 0$ ,  $W$  — „естественная скорость“ акустической волны (в невозмущенном состоянии),  $G = S_{ipab} C_{jrksp} u_j u_k N_r N_s M_a M_b$ ,  $\rho_0 W^2 = C_{jrksp}^S U_j U_k N_r N_s$ ,  $F = S_{jkab}^T M_a M_b U_j U_k$ ,  $S_{ipab}$  — компоненты тензора изотермической упругой податливости,  $U_i$ ,  $N_r$  — компоненты единичных векторов смещения  $\mathbf{U}$  и волнового вектора  $\mathbf{N}$  ОАВ соответственно,  $M_i$  — компоненты единичного вектора  $\mathbf{M}$  в направлении одноосного сжатия.

В изотропном твердом теле отличны от нуля 18 компонент тензора УППП. При этом три компоненты УППП, например  $C_{111}$ ,  $C_{112}$ ,  $C_{123}$ , считаются независимыми, а остальные являются их линейными комбинациями.

Традиционно для описания нелинейных свойств изотропного твердого тела используется пятиконстантная теория упругости [21], в которой помимо двух модулей

второго порядка (например, модулей  $K$  и  $G$  или модулей Ламе  $\lambda$  и  $\mu$ ) вводятся еще три модуля третьего порядка (так называемые нелинейные модули). Как и в случае модулей второго порядка, модули третьего порядка могут быть выбраны различными путями. Наиболее часто используются константы третьего порядка Ламе  $l$ ,  $m$  и  $n$  и нелинейные модули Мурнагана  $A$ ,  $B$  и  $C$ , связь между которыми, а также с независимыми компонентами УППП дается соотношениями [23]

$$l = B + C, \quad m = 0.5A + B, \quad n = A,$$

$$A = n, \quad B = m - 0.5n, \quad C = l - m + 0.5n,$$

$$C_{111} = l + 6m + 8n, \quad C_{112} = l + 2m, \quad C_{123} = l.$$

Для определения трех независимых УППП  $C_{111}$ ,  $C_{112}$ ,  $C_{123}$  в изотропном твердом теле необходимо проведение трех независимых измерений зависимостей скорости ОАВ от величины одноосного сжатия  $P$  при следующем взаимном расположении единичных векторов  $\mathbf{M}$ ,  $\mathbf{N}$  и  $\mathbf{U}$ :  $\mathbf{N} \parallel \mathbf{U} \perp \mathbf{M}$ ;  $\mathbf{N} \perp \mathbf{U} \parallel \mathbf{M}$ ;  $\mathbf{N} \perp \mathbf{U} \perp \mathbf{M}$ .

### 3. Характеризация образцов

Образцы керамики  $V_4C$  были приготовлены методом горячего прессования из порошка со средним размером частиц  $1.6 \mu\text{m}$  с последующим спеканием под давлением  $150 \text{ MPa}$  при температуре до  $1950^\circ\text{C}$ . Время выдержки при максимальной температуре составляло  $40 \text{ min}$ . Технологические детали описаны в работе [24].

В качестве материалов для исследования нами использовались два образца керамики  $V_4C$  с размером  $40 \times 30 \times 30 \text{ mm}$ .

Плотность образцов измерялась с помощью электронных лабораторных весов „KERN-770-60“ (Германия, класс точности по ГОСТ 24104-88-1) с приставкой для измерения плотности „Sartorius YDK 01 LP“. Для различных образцов значения плотности находились в диапазоне от  $2.51$  до  $2.55 (\pm 0.01) \text{ g/cm}^3$ .

Химический состав керамических образцов, определенный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (сканирующий электронный микроскоп JSM-7600F), представлен в табл. 1.

**Таблица 2.** Компоненты УПВП  $C_{ij}$ , модули упругости: Юнга  $E$ , сдвига  $G$ , объемный  $K$  ( $10^{11}$  Pa), упругие податливости  $S_{ij}$  ( $10^{-13}$  Pa $^{-1}$ ) и коэффициент Пуассона  $\sigma$ 

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$C_{11}$	$4.863 \pm 0.003$	$S_{11}$	$22.58 \pm 0.14$	$E$	$4.43 \pm 0.03$
$C_{12}$	$1.141 \pm 0.001$	$S_{12}$	$-4.3 \pm 0.8$	$K$	$2.38 \pm 0.02$
$C_{44} = G$	$1.861 \pm 0.002$	$S_{44}$	$53.74 \pm 0.04$	$\sigma$	$0.19 \pm 0.02$

**Таблица 3.** Сравнение скоростей ОАВ и упругих характеристик карбида бора с литературными данными

Параметр	Наши данные	[10]	[11]	[14]	[16]	[17]
$V_L$ , km/s	13.930	13.42	14.3	14.07	14.08	14.08
$V_S$ , km/s	8.618	8.43	8.93	8.11	8.86	8.77
$C_{11}$ , GPa	486	453.3	513	497	498	498
$C_{44} = G$ , GPa	186	178.9	200	165	197	193
$E$ , GPa	443	420.1	472	460	462	457
$K$ , GPa	238	214.8	247	237	235	241
$\sigma$	0.19	0.174	0.18	0.18	0.17	0.184

Следует отметить, что концентрация углерода в образцах превышает верхний предел  $\sim 21.6$  at.% для фазы  $B_4C$ , при этом возможно образование малых кластеров свободного углерода, и образец представляет собой композит, состоящий из карбида бора и углеродной фазы ( $c$ - $B_4C$ + $C$ ). Большая ошибка в измеренной концентрации бора и углерода обусловлена измерениями на сколотой поверхности без предварительной обработки. Наличие в составе образцов кристаллической фазы  $B_4C$  было подтверждено данными рентгенофазового анализа, полученными с использованием порошкового дифрактометра для исследования структуры поликристаллических образцов TETA ARL X'TRA с детектором Пельтье.

С помощью твердомера DuraScan 10/20 была измерена твердость образцов с использованием индентора Виккерса с нагрузкой 10 N за 15 s. Среднее значение твердости составило 34 GPa, что совпадает с литературными данными [10].

#### 4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Измерения скоростей ОАВ проводились эхо-импульсным методом двумя способами: с помощью лазерного оптико-акустического возбуждения ультразвуковых импульсов [25] и времяпролетным методом, где использовалась импульсная ультразвуковая установка с одним пьезоэлектрическим преобразователем. Для ультразвуковых измерений был выбран образец в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами ребер  $40 \times 30 \times 30$  mm и неплоскопараллельностью противоположных граней  $\pm 1 \mu\text{m/cm}$ . Акустические волны распространялись вдоль оси  $X_1$  (направление [100]), дав-

ление прикладывалось вдоль  $X_3$ -оси рабочей декартовой системы координат, связанной с образцом.

Последовательность коротких ( $\sim 15$  ns) видеоимпульсов от мощного импульсного генератора AVTECH возбуждала кварцевый преобразователь продольных либо сдвиговых волн на его резонансной частоте (30–37 MHz). Последовательность переотраженных ультразвуковых импульсов наблюдалась на осциллографе DPO71254В с временным разрешением  $\sim 20$  ps. Хорошую временную стабильность схемы обеспечивало применение измерителя временных интервалов И2-26. Измеряя время задержки (время пролета) между переотраженными импульсами и зная длину пути распространения, определяли скорость ОАВ.

Установленные с высокой точностью значения скоростей продольных  $V_L$  и сдвиговых  $V_S$  волн позволили в приближении изотропного твердого тела рассчитать компоненты УПВП  $C_{ij}$ , модули податливости второго порядка  $S_{ij}$ , модуль Юнга  $E$ , модуль объемного сжатия  $K$  и коэффициент Пуассона  $\sigma$  в образцах. Полученные численные значения этих коэффициентов приведены в табл. 2.

Сравнение полученных данных с литературными представлено в табл. 3. Измерение скоростей ОАВ в образцах при действии одноосного сжатия проводилось описанным выше времяпролетным методом. Давление одноосного сжатия (до 60 МПа) создавалось с помощью электромеханической испытательной машины INSTRON 5965 с погрешностью измерений до 5%. При воздействии одноосного давления в образце происходило изменение его упругих параметров и длины пути распространения, в результате отраженный импульс испытывал временной сдвиг, пропорциональный величине давления. Для получения наилучшей чувствительности временные сдвиги измерялись для отраженных импуль-

**Таблица 4.** Теоретические и экспериментальные значения коэффициентов  $\alpha_V$  для карбида бора

N	P	U	$\rho_0 V^2$	$\alpha_V$	$\alpha_V, 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$
[100]	[001]	[100]	$C_{11}$	$\frac{1}{2C_{11}} [2S_{12}C_{11} + 2S_{12}C_{111} + (S_{11} + S_{12})C_{112}]$	$-0.6 \pm 0.3$
		[010]	$C_{44}$	$\frac{1}{4C_{44}} [4S_{12}C_{44} + S_{12}C_{111} + (S_{11} - S_{12})C_{112} - S_{11}C_{123}]$	$-0.8 \pm 0.2$
		[001]	$C_{44}$	$\frac{1}{8C_{44}} [8S_{11}C_{44} + (S_{11} + S_{12})C_{111} + (S_{12} - S_{11})C_{112} - S_{12}C_{123}]$	$0.0 \pm 0.4$

сов, расположенных как можно дальше от зондирующего. Одноосное давление принималось отрицательным. Относительное изменение скорости рассчитывалось в соответствии с формулой

$$\Delta t/t = -\Delta V/V. \tag{3}$$

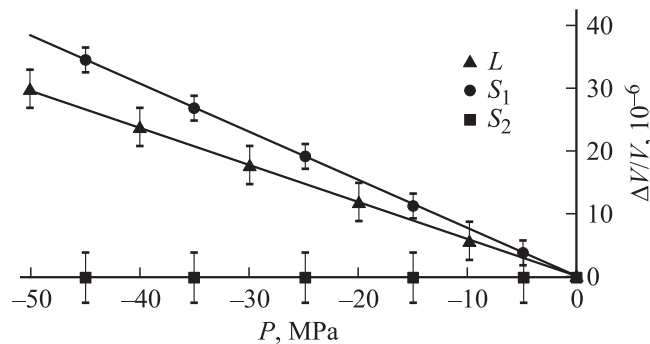
Полученные зависимости имели линейный характер для всех типов упругих волн в пределах использованных давлений (см. рисунок).

Для повышения точности определения трех независимых компонент УПП нами было проведено семь измерений относительного изменения скорости на одном образце с последовательным возрастанием нагрузки. Поскольку полученные зависимости имели линейный характер, удобно использовать коэффициенты управления скоростью звука при одноосном давлении

$$\alpha_V = \frac{1}{V(0)} \left( \frac{\Delta V}{\Delta P} \right)_{\Delta P \rightarrow 0}, \tag{4}$$

по которым и вычислялись компоненты УПП (табл. 4).

В соответствии с принципом симметрии Кюри первоначально упругоизотропный керамический образец в результате воздействия одноосного давления испытывает понижение симметрии до  $\infty/mm$ , что с точки зрения упругих свойств отвечает поперечно-изотропной среде. Поэтому происходит как изменение скорости продольной волны, так и снятие вырождения для сдвиговых волн, распространяющихся перпендикулярно оси давления. В результате скорости сдвиговых волн с



Зависимости относительных изменений скоростей OAB от давления  $\Delta V/V = f(P)$  для различных типов волн.  $L$  — продольная волна ( $U \perp P$ ),  $S_1$  — сдвиговая ( $U \parallel P$ ),  $S_2$  — сдвиговая ( $U \perp P$ ).

**Таблица 5.** Упругие постоянные третьего порядка  $C_{ijk}$  ( $10^{11}$  Pa) для карбида бора

Параметр	Значение
$C_{111}$	$-35.6 \pm 7.1$
$C_{112}$	$-9.3 \pm 3.2$
$C_{123}$	$-5.7 \pm 1.9$
$C_{144} = \frac{1}{2} (C_{112} - C_{123})$	$-1.8$
$C_{166} = \frac{1}{4} (C_{111} - C_{112})$	$-6.575$

**Таблица 6.** Константы Ламе третьего порядка  $l, m, n$  и модули третьего порядка  $A, B, C$  ( $10^{11}$  Pa) для карбида бора

$l$	$m$	$n$	$A$	$B$	$C$
$-5.7$	$-1.8$	$-2.4$	$-2.4$	$-0.6$	$-5.1$

**Таблица 7.** Производные модулей упругости карбида бора по давлению

Параметр	Наши данные	[16]	[17]
$\partial C_{11}/\partial P$	5.9	5.73	$5.7 \pm 0.3$
$\partial K/\partial P$	4.8	4.26	$4.67 \pm 0.3$
$\partial G/\partial P$	0.83	1.10	$0.78 \pm 0.4$

упругими смещениями параллельно и перпендикулярно оси давления становятся различными.

Результаты расчетов компонент УПП приведены в табл. 5. Полученные численные значения УПП для  $B_4C$  позволяют рассчитать константы Ламе третьего порядка  $l, m, n$  и модули третьего порядка  $A, B, C$  (табл. 6). Согласно [23], выполняются соотношения

$$\begin{aligned} \partial C_{11}/\partial P + 1 &= -(3K)^{-1} (C_{11} + C_{111} + 2C_{112}), \\ \partial C/\partial P + 1 &= -(3K)^{-1} (C_{44} + C_{144} + 2C_{166}). \end{aligned} \tag{5}$$

На основании соотношений (5) и данных табл. 2 и 5 были рассчитаны производные по давлению модулей второго порядка (табл. 7). Производные по давлению служат параметрами уравнения состояния, например уравнения Берча–Мурнагана, и с хорошей точностью измеряются в экспериментах по гидростатическому сжатию материала. Несмотря на значительную погрешность

в определении компонент УППП, рассчитанные из их значений производные упругих модулей хорошо согласуются с данными, полученными из гидростатических измерений.

## 5. Заключение

Образцы керамики  $V_4C$  приготовлены спеканием под давлением 150 МПа при температуре 1950°C порошка с размером зерна 1.6  $\mu\text{m}$ . Фазовый и элементный состав образцов определен методами рентгенодифракционного анализа и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов. Эти измерения показали, что спеченный образец представляет собой композит из кристаллической фазы  $V_4C$  и углеродных фаз ( $c$ - $V_4C$  + C).

Акустическим методом определены все независимые компоненты тензоров УПВП и впервые УППП в образцах керамики  $V_4C$ . Следует отметить такую особенность распространения акустических волн, возникающую в результате действия давления, как эффект снятия вырождения для сдвиговых волн, распространяющихся перпендикулярно оси давления.

Значения УПВП хорошо совпадают с известными литературными данными (табл. 3). Отрицательный знак коэффициентов УППП в этом материале соответствует нормальному поведению зависимости напряжение–деформация в приближении нелинейности закона Гука. На основе численных значений УППП получена оценка параметров нелинейности изотропного твердого тела: констант Ламе третьего порядка  $l$ ,  $m$ ,  $n$  и модулей третьего порядка  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , а также производных по давлению модулей второго порядка. Последние хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными из измерений при гидростатическом давлении [16,17].

## Список литературы

- [1] H.W. Kim, Y.H. Koh, H.E. Kim. *J. Mater. Res.* **15**, 2431 (2000).
- [2] J. Deng, J. Zhou, Y. Feng, Z. Ding. *Ceram. Int.* **28**, 425 (2002).
- [3] K.H. Kim, J.H. Chae, J.S. Park, J.P. Ahn, K.B. Shim. *J. Ceram. Process. Res.* **10**, 716 (2009).
- [4] A.R. Sury, C. Subramanian, J.K. Sonber, T.S.R.Ch. Murthy. *Int. Mater. Rev.* **55**, 4 (2010).
- [5] F. Thévenot. *J. Eur. Ceram. Soc.* **6**, 4, 205 (1990).
- [6] V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber, M. Chhowalla. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 3605 (2011).
- [7] W.H. Goust, E.B. Royce. *J. Appl. Phys.* **42**, 276 (1971).
- [8] W.H. Goust, A.C. Holt, E.B. Royce. *J. Appl. Phys.* **44**, 550 (1973).
- [9] T.J. Vogler, W.D. Reinhart, L.C. Chhabildas. *J. Appl. Phys.* **95**, 4173 (2004).
- [10] Y. Zhang, T. Mashimo, Y. Uemura, M. Uchino. *J. Appl. Phys.* **100**, 113 536 (2006).
- [11] J.H. Gieske, T.L. Aselageand, D. Emin. *AIP Conf. Proc.* **231**, 376 (1991).
- [12] А.Ю. Долгобородов, К.М. Воскобойников. *ЖТФ* **63**, 2, 203 (1993).
- [13] Г.С. Карумидзе, Ш.Ш. Шавелашвили, В.Б. Чхиквишвили. *ФТП* **28**, 2162 (1994).
- [14] K.J. McClellan, F. Chu, J.M. Roper, I. Shindo. *J. Mater. Sci.* **36**, 3403 (2001).
- [15] S.B. Lee, D.M. Bylander, L. Kleinman. *Phys. Rev. B* **45**, 3245 (1992).
- [16] M.H. Manghnani, Y. Wang, F. Li, P. Zinin, W. Rafaniello. In: *Science and technology of high pressure* / Eds M.H. Manghnani, W.J. Nekkis, M.F. Nicol. University Press, Hyderabad (2000). P. 945.
- [17] S.P. Dodd, G.A.Saunders, B. James. *J. Mater. Sci.* **37**, 2731 (2002).
- [18] V. Domnich, Y. Gogotsi, M. Trenary, T. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3783 (2002).
- [19] V. Kulikovskiy, C. Bohac, D. Stranyanek, L. Jastrabik. *Diamond Related Mater.* **18**, 27 (2009).
- [20] О.В. Руденко. *УФН* **176**, 77 (2006).
- [21] Л.К. Зарембо, В.А.Красильников. *Введение в нелинейную акустику*. Наука, М. (1966). 519 с.
- [22] R.N. Thurston, K. Brugger. *Phys. Rev A* **133**, 1604 (1964).
- [23] Р. Терстон. В кн.: *Физическая акустика*. Т. 1. Ч. А / Под ред. У. Мэсона. Мир, М. (1966). С. 13.
- [24] V. Prokhorov, S. Perfilov, A. Useinov, K. Veprincev, C. Gnidash, R. Kufyrev. *Machines, Technologies, Materials* **12**, 21 (2013).
- [25] В.Э. Гусев, А.А. Карабутов. *Лазерная оптоакустика*. Наука, М. (1991). 304 с.