

К. ф.-м. н. **Е. Г. Пашук**¹, к. ф.-м. н. **Г. Д. Кардашова**² (✉), **Ш. А. Халилов**²

¹ *Институт проблем геотермии и возобновляемой энергии объединенного Института высоких температур РАН, г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия*

² *Дагестанский государственный университет, Махачкала, Республика Дагестан, Россия*

УДК 666.3:546.28'171].017:534.2

РЕЗОНАНСНАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАРБИДКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ SiC–AlN

Обсуждается возможность применения резонансной ультразвуковой спектроскопии (RUS) как источника информации для физики и технологии получения карбидкремниевой керамики на примере образцов состава SiC–25 % AlN, полученных методом искрового плазменного спекания. Показана возможность получения полного набора модулей упругости (*EM*) образцов с погрешностью менее 1 %. При этом требования к качеству поверхности существенно снижены. Выявленная функциональная связь *EM* с пористостью позволяет разработать неразрушающий метод контроля пористости и вычислить модуль упругости при нулевой пористости (т. е. модуль упругости матрицы керамики *EM0*). Сравнение *EM0* образцов, полученных при разных параметрах технологического процесса, позволяет определить их оптимальные значения.

Ключевые слова: резонансная ультразвуковая спектроскопия (RUS), SiC–AlN-керамика, модуль упругости (*EM*), искровое плазменное спекание.

ВВЕДЕНИЕ

Модули упругости (*EM*) — структурно-чувствительные параметры материала, входящие в число его служебных свойств. *EM* керамических материалов зависят от размеров и свойств зерен и межзеренных границ, наличия микротрещин и пористости [1]. В свою очередь, влияние пористости зависит не только от ее значения, но и от формы пор, их распределения по размерам, слияния пор в кластеры [1–4]. Измерение *EM* образцов, получаемых на стадии освоения метода их изготовления, позволяет определить оптимальные параметры технологического процесса.

Наибольшее распространение получили следующие методы измерения *EM* керамических материалов: статической деформации (изгиб, кручение) [5, 6], импульсные ультразвуковые [7, 8], резонансные низкочастотные [8–10]. При применении этих методов к исследуемым образцам предъявляются особые требования. Стандарт [9] рекомендует использовать образцы в виде прямоугольных параллелепипедов раз-

мерами 75×15×3 мм или цилиндрической формы длиной 125 и диаметром 6 мм. Однако не все технологии получения керамики на базе карбида кремния позволяют получать такие образцы на стадии наладки технологического процесса. При реализации импульсных ультразвуковых методов возникают проблемы с обеспечением акустического контакта, которые возрастают при уменьшении размеров образцов и наличии открытой пористости. Известно [7], что время прохождения ультразвуковым импульсом тонкого контактного слоя значительно больше отношения его толщины к скорости ультразвука. Исследования авторов настоящей статьи показали, что при неровности и шероховатости поверхности эталонного образца электрокерамики (*Ra* ~ 2 мкм) неопределенность времени прохождения слоя контактной жидкости превышает 5 нс. Отсюда следует, что образцы карбидкремниевой керамики при скорости ультразвука *Cl* ~ 9 км/с даже с таким высоким качеством поверхности для достижения погрешности измерения модуля продольной упругости *C11* ~ 1 % должны иметь толщину более 10 мм. В процессе наладки технологии получения керамики методом искрового плазменного спекания получают образцы толщиной 1,5–3 мм.

В этой связи актуально применение метода резонансной ультразвуковой спектроскопии (RUS), хорошо зарекомендовавшего себя как метод измерения *EM* небольших образцов, имею-



Г. Д. Кардашова
E-mail: gulya-ka11@yandex.ru

щих форму шара, параллелепипеда или цилиндра. В отличие от традиционных резонансных методов [8–10] методом *RUS* определяют *EM* не на одной фундаментальной резонансной частоте, а путем математической обработки спектра отклика образца, содержащего десятки резонансных частот. Особенно заметно преимущество *RUS* проявляется при определении *EM* небольших образцов карбидкремниевой керамики с высокой скоростью ультразвука. Важно, что в спектре отклика содержатся моды колебаний, при которых деформации подвергаются разные участки образца, поэтому в нем имеется информация об однородности и анизотропии свойств. Требования к качеству поверхности образцов при применении *RUS* существенно ниже, чем при применении импульсных ультразвуковых методов. Наличие открытой пористости не имеет значения.

Цель настоящего исследования — изучить возможности метода *RUS* для измерения всех модулей упругости небольших образцов (диаметром ~ 10 и толщиной 1,5–3 мм) карбидкремниевой керамики, получаемых методом искрового плазменного спекания, с минимальной механической обработкой после спекания.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерения модулей упругости *C11* и *C44* (*EM*) образцов проводили при комнатной температуре методом *RUS* на модернизированной установке, описанной в публикациях [11, 12]. Модернизацию подвергли излучающий и приемный ультразвуковые преобразователи, поскольку карбидкремниевая керамика обладает высокой твердостью и абразивными свойствами. Были изготовлены широкополосные ультразвуковые преобразователи в виде «сэндвича» из диска пьезокерамики ПКР-1 размерами 3×0,2 мм и диска из рекристаллизованного карбида кремния размерами 3×2 мм, поверхности которых приводились в сухой контакт с образцом. Контролируемая сила прижима преобразователей к образцу 0,02 Н. Неравномерность собственной амплитудно-частотной характеристики спектрометра в диапазоне частот 80–950 кГц не превышала 6 дБ. В этом диапазоне удавалось зарегистрировать и идентифицировать 15–30 резонансных частот, погрешность определения которых не превышала 0,1 %.

EM находили сведением измеренного спектра откликов {*fex*} образца на гармоническое воздействие к спектру собственных частот образца {*ft*}, рассчитанному по измеренным значениям диаметра, толщины и массы, и начальному значению упругих модулей методом Релея – Риза путем вариации значений *EM* [13–16]. Для этого использовали компьютерную программу [15]. Начальные значения *EM* опреде-

ляли по алгоритму [17]. Достоверность получаемых результатов проверяли путем сравнения измеренных значений *EM* и *EM* метрологически аттестованного образца во ВНИИФТРИ (НПО «Дальстандарт» №1-134/90); различие не превышало 0,3 %.

Требования к качеству поверхности образцов оценивали, исходя из влияния их размеров на резонансные частоты и допустимой погрешности измерения резонансных частот (*of*). При решении прямой задачи *RUS* методом Релея – Риза [14–16] путем вариации размеров образца (толщиной *h* и диаметром *D*) находили частные производные *df/dh* и *df/dD*. Допустимые неплоскостность торцов (δh) и некруглость (δD) определяли по формулам $\delta h = of/(df/dh)$ и $\delta D = of/(df/dD)$. Для образцов с *h* ~ 1,7 мм и *D* ~ 12 мм и допустимой погрешности, равной приборной погрешности 0,1 % (*of* ~ 500 Гц), получили δh ~ 6 мкм и δD ~ 12 мкм. Таким образом, требования к качеству поверхности образцов существенно ниже, чем при измерении импульсным ультразвуковым методом.

У исследуемых образцов среднеквадратичная погрешность сведения спектров {*fex*} составила 0,2–1 %. Погрешность измерения *EM*, определенная по общепринятой методике [18] из известных погрешностей частных измерений (погрешностей сведения спектров, измерения размеров образцов и их плотности), составила 0,8–2,5 % для *C11* и 0,5–1,5 % для *C44*. Погрешность можно снизить в 2 раза, если некруглость образца будет меньше 0,2 % его диаметра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных значений *C11* и *C44* (*C44* равен модулю сдвига *G*) по известным формулам теории упругости [19] вычисляли модуль *C12*, модуль Юнга *E*, объемный модуль упругости *B*, коэффициент Пуассона ν и скорость распространения продольной (*Cl*) и поперечной (*Ct*) ультразвуковой волны. В табл. 1 приведены результаты измерения *EM* пяти образцов керамики состава SiC – 25 % AlN, полученных методом искрового плазменного спекания [20]. Композиты SiC–AlN были изготовлены из порошковых смесей SiC и AlN при температуре спекания 1800 °С под давлением 50 МПа в вакууме; длительность спекания при рабочей температуре 3, 6, 9, 12 и 15 мин. Пористость *P* образцов определяли по известной формуле $P = (1 - \rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{ист}}) \cdot 100$ %, кажущуюся плотность $\rho_{\text{каж}}$ — методом гидростатического взвешивания [21], истинную плотность $\rho_{\text{ист}}$ — газовым пикнометром AccuPyc 1340 (Micromeritics Instrument Corp.).

Для более глубокого понимания физических процессов, происходящих при получении керамики, желательно определить *EM* беспористого материала, т. е. модуль упругости

Таблица 1. Упругие параметры керамического материала SiC–25 % AlN

Образец	$\rho_{ист}$, кг/м ³	$\rho_{каж}$, кг/м ³	P , %	C_{11} , ГПа	C_{44} , ГПа	C_{12} , ГПа	Cl , м/с	Ct , м/с	E , ГПа	μ	B , ГПа
0.3.8	3185,0	2690	15,5	238,4	91,0	56,4	9574	5915	216,8	0,191	117,1
0.6.8	3119,4	2710	13,1	250,9	98,7	53,5	9611	6028	232,1	0,176	119,3
0.9.8	3019,8	2868	5,0	340,5	129,8	80,8	10858	6705	309,5	0,192	167,4
0.12.8	2999,6	2961	1,3	370,9	141,3	88,3	11226	6929	336,9	0,192	182,5
0.15.8	3131,5	3090	1,3	413,4	159,2	95,1	11606	7201	377,8	0,187	201,2
< σ_{EM} >*	2,1	10,3	0,4	5,5	1,5	6,8	83	46	5,3	0,009	5,8

* Среднее значение абсолютной погрешности измерения.

матрицы керамики (EM_0). Наиболее корректный способ — построить экспериментальную зависимость EM от пористости для образцов данного состава, изготовленных по одной технологии, но имеющих существенно различающуюся пористость, в результате естественной невоспроизводимости условий и/или изменения некоторых параметров технологического процесса. На рис. 1 показана зависимость модулей упругости C_{11} , E и G от пористости P образцов. Зависимость хорошо аппроксимируется экспоненциальной функцией

$$EM = EM_0 \cdot \exp(-b \cdot P), \tag{1}$$

где b — параметр пористости.

Высокое значение коэффициента корреляции ($R^2 > 0,95$) указывает на функциональную связь и позволяет использовать эту зависимость для неразрушающего метода определения пористости P образцов по формуле

$$P = (\ln(EM/EM_0))/b. \tag{2}$$

По формуле (1) можно определить EM_0 каждого образца. В табл. 2 приведено сравнение < EM_0 > образцов с аддитивными значениями EM_0_{add} , рассчитанными по модулям упруго-

сти беспористой керамики EM_0_{SiC} [5, 22–25] и EM_0_{AlN} [5, 26–28]. Полученные экспериментальные значения < EM_0 > несколько ниже аддитивных ($\Delta EM_0 = <EM_0> - EM_0_{add}$). Обращает на себя внимание то, что значения параметра пористости b для модулей продольной упругости C_{11} и модуля сдвига G практически одинаковы. Следовательно, поры имеют равно-размерную форму. Данное предположение полезно при оценке технологического процесса получения керамики с заданной структурой. Само значение $b \sim 3,5$ согласно [3] указывает на то, что поры ведут себя почти как сферы. Среднеквадратичное отклонение полученных значений SKO_{EM_0} заметно превышает погрешность измерения EM . Это означает, что EM_0 конкретного образца содержит информацию об индивидуальных особенностях технологического процесса его изготовления, а отклонение этого значения от < EM_0 > может служить индивидуальной мерой отклонения технологических параметров синтеза. Отношение SKO_{EM_0} к средней погрешности определения σ_{EM} будет характеризовать воспроизводимость технологического процесса.

Из корреляции модуля Юнга матрицы керамики E_0 с истинной плотностью и длительностью выдержки при 1800 °C в процессе спекания керамики состава SiC – 25 % AlN (рис. 2) видно, что наблюдается тенденция к росту EM_0 с увеличением истинной плотности образцов, в то время как от длительности выдержки этот параметр практически не зависит. Это указывает на фактически полное формирование матрицы в процессе спекания образцов. Аналогичные зависимости получены для других EM_0 .

Таким образом, полученные результаты могут быть полезны для понимания физики процесса образования структуры, а также для оценки влияния параметров искрового плазменного спекания на свойства получаемых керамических материалов.

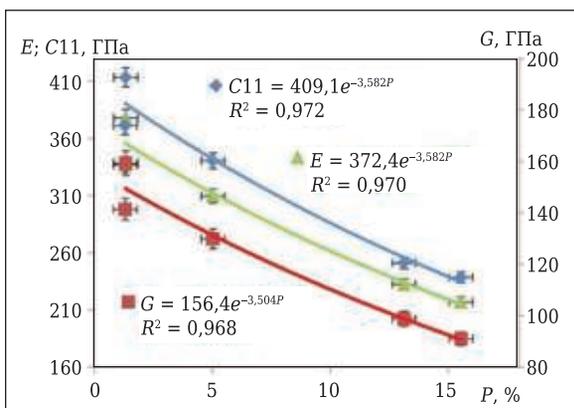


Рис. 1. Зависимости модулей упругости C_{11} , E и G от пористости P керамики состава SiC – 25 % AlN

Таблица 2. Результаты определения модулей упругости матрицы керамики

Модуль	< EM_0 >	SKO_{EM_0}	b	SKO_b	EM_0_{add}	ΔEM_0	$\Delta EM_0, \%$
C_{11}	409	16,7	3,58	0,30	448,8	-39	-8,79
C_{44}	156	6,7	3,50	0,23	167,5	-11	-6,58
E	373	16,3	3,54	0,29	402,5	-30	-7,40
B	201	8,6	3,67	0,45	225,4	-25	-10,90

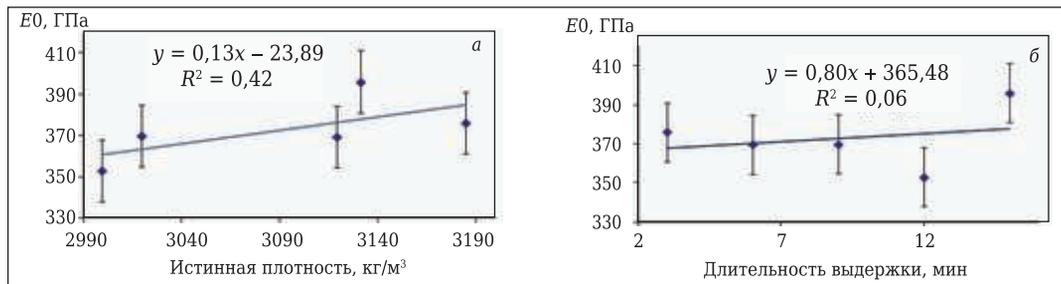


Рис. 2. Корреляция модуля Юнга E_0 матрицы керамики SiC – 25 % AlN с истинной плотностью (а) и длительностью выдержки при 1800 °С (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резонансная ультразвуковая спектроскопия (RUS) позволяет определить весь набор модулей упругости (EM) небольших образцов карбидкремниевой керамики с погрешностью не менее 1 %.

► По измеренным значениям EM можно определить пористость образцов.

► Вычисленные значения модулей упругости матрицы керамики (EM0) позволяют оценить воспроизводимость условий и параметров технологического процесса.

► Корреляция EM0 с технологическими параметрами процесса синтеза позволяет глубже понять физические процессы формирования структуры керамики.

Библиографический список

1. **Rice, Roy W.** Mechanical properties of ceramics and composites. Grain and particle effects / Roy W. Rice. — New York : CRC Press, 2000. — 712 p.
2. **Rice, R. W.** The porosity dependence of physical properties of materials. A summary review / R. W. Rice // Key Eng. Mater. — 1995. — Vol. 115. — P. 1–20.
3. **Rice, R. W.** Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area / R. W. Rice // J. Mater. Sci. — 1996. — Vol. 31. — P. 102–118.
4. **Roberts, A. P.** Elastic properties of model porous ceramics / A. P. Roberts, E. J. Garboczi // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 12. — P. 3041–3048.
5. **Wachtman, John B.** Mechanical properties of ceramics ; second ed. / John B. Wachtman, W. Roger Cannon, M. John Matthewson. — A. John Wiley & Sons, Inc, 2009. — 479 p.
6. **Rice, R. W.** Porosity of ceramics. Properties and application / R. W. Rice. — New York : Marcel Dekker, Inc, 1998. — 560 p.
7. **Колесников, А. Е.** Ультразвуковые измерения / А. Е. Колесников. — 2-е изд., доп. и перераб. — М. : Изд-во стандартов, 1982. — 248 с.
8. **Александров, К. С.** Анизотропия упругих свойств минералов и горных пород / К. С. Александров, Г. Т. Продайвода. — М. : СО РАН, 2000. — 347 с.
9. **Глаговский, Б. А.** Низкочастотные акустические методы контроля в машиностроении / Б. А. Глаговский, И. Б. Москобенко. — Л. : Машиностроение, 1977. — 208 с.
10. **ASTM C1198–20.** Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio for Advanced Ceramics by Sonic Resonance. — West Conshohocken, PA, 2020. — 12 p.
11. **Пашук, Е. Г.** Установка для измерения упругих свойств методом ультразвуковой резонансной спектроскопии / Е. Г. Пашук, Ш. А. Халилов // Физическая электроника : материалы IV Всероссийской конференции ФЭ-2006, 23–26 октября 2006 г., Махачкала, 2006. — С. 225–228.

12. **Пат. 145158 Российская Федерация, МПК G 01 N 29/04.** Резонансный ультразвуковой спектроскоп / Гусейнов К. Б., Пашук Е. Г., Халилов Ш. А.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Газпромтрансгаз Махачкала». — № 2013142750/28 ; заявл. 2013.09.19 ; опубл. 2014.09.10, Бюл. № 25.
13. **Милосердин, Ю. В.** Высокотемпературные испытания реакторных материалов / Ю. В. Милосердин, В. М. Баранов. — М. : Атомиздат, 1978. — 280 с.
14. **Migliori, A.** Resonant ultrasound spectroscopic techniques for measurement of the elastic moduli of solids / A. Migliori, J. L. Sarrao, W. M. Visscher [et al.] // Physica B. — 1993. — Vol. 183. — P. 1–24.
15. **Migliori, A.** Resonant ultrasound spectroscopy / A. Migliori, J. L. Sarrao. — Wiley & Sons, Inc., 1997. — 247 p.
16. **Lebedev, A. V.** Resonant acoustic spectroscopy of microfracture in a Westerly granite sample / A. V. Lebedev, V. V. Bredikhin, I. A. Soustova [et al.] // J. Geophys. Res. — 2003. — Vol. 108, № B10. EPM11. — P. 1–12.
17. **Пашук, Е. Г.** Алгоритм решения обратной задачи резонансной ультразвуковой спектроскопии для образцов в форме дисков // Перспективы развития телекоммуникационных систем и информационные технологии : тр. междунар. конф. / Е. Г. Пашук, Ш. А. Халилов ; под ред. А. В. Бабкина и В. А. Кежаева. — СПб. : изд-во Политехн. ун-та, 2008. — С. 419.
18. **Сергеев, О. А.** Метрологические основы теплотехнических измерений / О. А. Сергеев. — М. : Изд-во стандартов, 1972. — 156 с.
19. **Терстон, Р.** Физическая акустика. В 8 т. Т. 1. Гл. 1. Распространение волн в жидкостях и твердых телах / Р. Терстон ; пер. с англ. под ред. У. Мэсона и Л. Д. Розенберга. — М. : Мир, 1966–1970.
20. **Kardashova, G. D.** Technology of spark plasma sintering as an innovative solution of synthesis high-density of SiC ceramics / G. D. Kardashova // IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng. — 2020. — Vol. 848-012030.

21. **ГОСТ 2409–2014.** Межгосударственный стандарт. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. — Введ. 2015–09-01. — М. : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации — Стандартинформ, 2014. — 8 с.

22. **Pan, M.-J.** Elastic properties and microcracking behavior of particulate titanium diboride-silicon carbide composites / *M.-J. Pan, P. A. Hoffman, D. J. Green, J. R. Hellmann* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1997. — Vol. 80, № 3. — P. 692–698.

23. **Munro, R. G.** Material properties of a sintered α -SiC / *R. G. Munro* // *Phys. Chem. Ref. Data.* — 1997. — Vol. 26, № 5. — P. 1195–1203.

24. **Snead, L. L.** Handbook of SiC properties for fuel performance modeling / *L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh* [et al.] // *J. Nucl. Mater.* — 2007. — Vol. 371, № 1/3. — P. 329–377.

25. **Lugovy, M.** Temperature dependence of elastic properties of ZrB₂-SiC composites / *M. Lugovy, V.*

Slyunyayev, N. Orlovskaya [et al.] // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42, № 2. — P. 2439–2445.

26. **Dodd, S. P.** Ultrasonic study of the elastic and nonlinear acoustic properties of ceramic aluminum nitride / *S. P. Dodd, G. A. Saunders, M. Cankurtaran, B. James* // *J. Mater. Sci.* — 2001. — Vol. 36, № 3. — P. 723–729.

27. **Gerlich, D.** Elastic properties of aluminum nitride / *D. Gerlich, S. L. Dole, G. A. Slack* // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1986. — Vol. 47, № 5. — P. 437–441.

28. **Bruls, R. J.** The temperature dependence of the Young's modulus of MgSiN₂, AlN and Si₃N₄ / *R. J. Bruls, H. T. Hintzen, G. de With, R. Metselaar* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2001. — Vol. 21, № 3. — P. 263–268. ■

Получено 26.12.20

© *Е. Г. Пащук, Г. Д. Кардашова, Ш. А. Халилов, 2021 г.*

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

15-я международная конференция «Advanced Carbon NanoStructures 2021» (ACNS'2021)

28.06.2021–02.07.2021
Санкт-Петербург, Россия

Организаторы:
Институт Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Мсква, Россия
Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова, Россия
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия

Программа традиционно будет включать лекции приглашенных спикеров, устные презентации и несколько стендовых сессий. Лекции и устные презентации будут концентрироваться на последних достижениях в следующих областях:

Материалы:

- * Фуллерены
- * Углеродные нанотрубки
- * Графен
- * Наноалмазные частицы
- * Линейные атомы углерода
- * Углерод на основе карбида
- * Композиты на основе нанокремнезема

Явления:

- Синтез
- Электронные, магнитные, оптические, механические и транспортные свойства
- Фазовые переходы

Эл. Почта: info@acns2021.org
Факс: +7 (812) 297 0073
Телефон: +7 (812) 292 7377