

05;12

## Фрактальная размерность границ зерен керамики с нанодисперсными добавками

© А.В. Номоев,<sup>1</sup> Л.С. Викулина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Бурятский государственный университет,  
670000 Улан-Удэ, Россия

<sup>2</sup> Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,  
670013 Улан-Удэ, Россия  
e-mail: nomoevav@mail.ru

(Поступило в Редакцию 5 апреля 2012 г.)

Измерена фрактальная размерность границ зерен корундовой керамики системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ . Впервые показано, что существует подобие между процессами агрегации твердых дисперсных частиц и образованием зерен в керамике, позволяющее установить механизмы образования зерен. Установлено, что фрактальная размерность границ зерен равна 1.68 и 1.42 при температурах спекания 1200 и 1600°C. Эти значения соответствуют процессам первичной и собирательной рекристаллизаций в керамике. Получена зависимость фрактальной размерности границ зерен от температуры спекания корундовой керамики.

Существует множество работ, посвященных изучению влияния различных добавок на улучшение процессов синтеза и спекания материалов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ . Применение нанодисперсных порошков расширило возможности исследователей, позволило устранить, казалось бы, неустранимые проблемы, мешающие получить более прочную керамику. В предыдущих работах нами сообщалось о получении корундовой керамики с добавками нанопорошков оксидов магния и кремния, обладающей сверхмикротвердостью [1,2]. Однако остаются неизученными процессы, протекающие при формировании зерен керамики из субмикронных и нанодисперсных порошков. Известно [3], что границы зерен в основном имеют фрактальную природу. Проведены исследования [4], устанавливающие зависимость фрактальной размерности границ зерен сплавов  $\text{Cu-Al}$  от их размера и температуры спекания. В работе [5], используя фрактальную размерность поверхности пористой керамики пространства керамики, сделан вывод о ее корреляции с особенностями поведения пористых тел. В то же время не было исследований, устанавливающих связь фрактальной размерности с особенностями процессов формирования и роста зерен. На сегодня не существует общей схемы описания нелокальных и идущих вдали от равновесия процессов, таких как агрегация. Имеющиеся аналитические подходы помогают понять физику роста, но не могут дать всей картины, например, не позволяют вычислить значения фрактальных размерностей [6].

Целью настоящей работы является определение фрактальной размерности границ зерен корундовой керамики, синтезированной из субмикронного порошка оксида алюминия с нанодисперсными добавками оксидов магния и кремния, и выявления ее связи с процессами формирования зерен керамики.

Фрактальная размерность границ зерен корундовой керамики, спеченной при разных температурах, определялась способом „Box counting“ — методом по изоб-

ражениям поверхности керамики, полученным сканирующей электронной микроскопией (SEM). Для подсчета фрактальной размерности была разработана программа, позволяющая по изображению SEM определить фрактальную размерность границ зерен. Границы зерен определяются программой Image Analysis. Полученные изображения открывались созданной в настоящей работе программой, и затем проводился их анализ. Все поле фотографии покрывается равномерной сеткой. После этого подсчитывается количество „занятых“ ячеек. Такую процедуру программа выполняет для разных значений шага (размера ячеек). При проведении исследования использовались значения шага от 2 до 40 пикселей (через каждые 2). Для малых размеров зерен требуется очень тщательное исследование, для них разность даже в несколько пикселей достаточно чувствительна. Крайняя граница была выбрана в 40 пикселей как максимальный размер зерна на экране. На самом деле программа прекращает исследование и при меньших значениях, если наступает момент, когда „заняты“ все ячейки. Это означает, что шаг уже слишком большой для данного изображения. Результаты испытаний заносятся в таблицу. Затем строится график зависимости числа занятых ячеек  $N$  от стороны ячейки  $h$  в двойных логарифмических масштабах. Установлено, что эта зависимость линейна, что указывает на фрактальность границ [3]. По тангенсу угла наклона этой прямой определяем фрактальную размерность.

Полученные точки очень хорошо ложатся на прямую линию. Построив точечную диаграмму и добавив на нее линию тренда, в полученном уравнении линейного приближения коэффициент при  $x$  дает значение фрактальной размерности. Согласно свойству фрактальных структур — самоподобию, фрактальная размерность одного и того же образца при разных масштабах увеличения должна быть одинакова. Система должна обладать одинаковыми свойствами во всех масштабах, так как

**Таблица 1.** Фрактальная размерность модельных фракталов, полученная с помощью разработанной программы

Модельный фрактал	Истинное значение фрактальной размерности	Программное значение фрактальной размерности	Погрешность, %
Ковер Серпинского	1.8928	1.8925	0.02
Салфетка Серпинского	1.5849	1.5849	0
Снежинка Коха, пятая итерация	1.2600	1.2788	1.47

ни одна область масштабов не выделена по сравнению с другими. Но так как имеем дело не с точными регулярными фракталами, а с реальными объектами, то самоподобие нужно понимать статистически. Это значит, что если в разных частях фрактального кластера выделить достаточно большое число равнообъемных частей, то в среднем они будут содержать одинаковое число частиц. Поэтому полученные данные фрактальной размерности каждого образца при разных масштабах увеличения были усреднены и представлены в табл. 1.

Программа была апробирована на тех фракталах, размерности которых точно известны.

Максимальная погрешность в вычислении фрактальной размерности наблюдается при измерении снежинки Коха — 1.47%. Было проведено сопоставление среднего размера зерен керамики и фрактальной размерности образцов при разных температурах спекания. Керамика АКР получена на основе субмикронного порошка  $\alpha$ -оксида алюминия АКР-50 с добавками нанокристаллического порошка  $\alpha$ -оксида алюминия, нанодисперсного порошка оксида магния. Керамика АКР-А380 изготовлена из этих же порошков с добавлением 0.05 mass.% нанопорошка диоксида кремния. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 1. Данные о средних размерах зерен и температурах спекания взяты из [1].

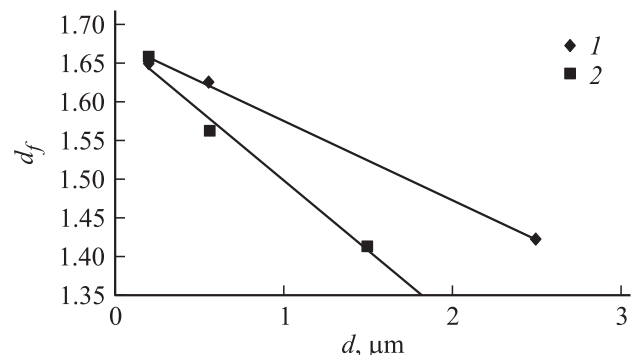
По результатам, представленным в табл. 2, можно сделать следующие выводы.

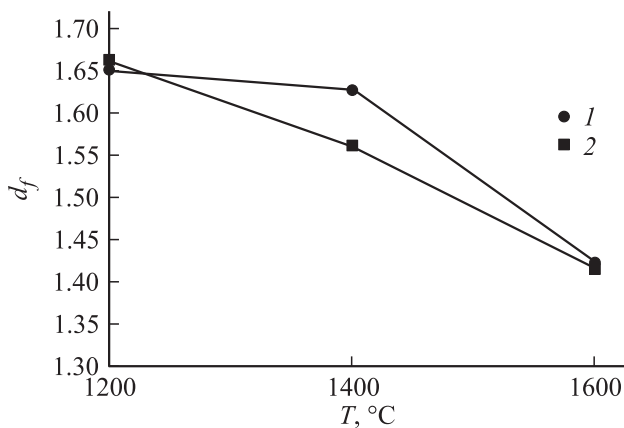
Для каждого масштаба измерений как АКР, так и АКР-А380, фрактальная размерность границ зерен уменьшается с увеличением температуры спекания. Очевидно, при увеличении температуры спекания фрактальные свойства границ зерен керамики становятся слабее. Размеры зерен увеличиваются, а границы получаются менее извилистыми. Фрактальная размерность границ зерен керамики АКР и с добавкой диоксида кремния АКР-А380 при температуре спекания 1200°C практически совпадают, то же самое происходит при температуре 1600°C, но при температуре 1400°C значения отличаются значительно. Это свидетельствует о зависимости величины фрактальной размерности от состава (добавок) керамики, т. е. от свойств вещества в

этом температурном диапазоне. Таким образом, добавка диоксида кремния приводит к более равномерному увеличению фрактальных свойств. У чистого АКР при снижении температуры спекания от 1600 до 1400°C резко увеличивается фрактальная размерность, а значит, и изрезанность границ зерен, при дальнейшем снижении температуры фрактальная размерность продолжает увеличиваться, но уже медленнее. Фрактальная размерность границ зерен нанокерамики линейно зависит от размера зерен керамики АКР и АКР-А380, представляя обратную зависимость. С увеличением среднего размера зерен фрактальная размерность их границ уменьшается, граница становится более гладкой. Подобное поведение фрактальной размерности наблюдается в сплаве Cu–Au [4]. Уменьшение фрактальной размерности с ростом зерна доказывает наличие и рост нерегулярностей границ зерен с уменьшением размера зерна [4]. Уменьшение фрактальной размерности с увеличением температуры является дополнительным подтверждением факта увеличения размеров зерен керамики с повышением температуры. Таким образом, с помощью фрактальной размерности можно проводить сравнительную оценку среднего размера зерен. В случаях, когда трудно определить размеры зерен вследствие их неправильной геометрической формы, фрактальная размерность позволит определить, в каком случае средний размер зерен больше. Эти выводы справедливы для керамики одного и того же состава.

**Таблица 2.** Фрактальная размерность керамики АКР и АКР-А380 в зависимости от температуры спекания и размера зерен

Температура спекания	АКР		АКР-А380	
	средний размер зерен, nm	фрактальная размерность	средний размер зерен, nm	фрактальная размерность
1200	200	1.65	200	1.66
1400	550	1.63	550	1.56
1600	2500	1.42	1500	1.41

**Рис. 1.** Зависимость фрактальной размерности керамики  $d_f$  от среднего размера зерен  $d$ . 1 — АКР, 2 — АКР-А380.



**Рис. 2.** Зависимость фрактальной размерности границ зерен  $d_f$  от температуры спекания керамики  $T$ . 1 — АКР, 2 — АКР-А380.

Известно увеличение фрактальной размерности в зависимости от размера изображения зерна в случае плоских зерен с шестью гранями [4]. Грани зерен прямолинейные. Нами определялась их фрактальная размерность с помощью разработанной программы. Размер зерен изменялся от больших значений, соответствующих  $2.5\ \mu\text{m}$  до малых —  $200\ \text{nm}$ . Фрактальная размерность изменялась от 1.17 до 1.5. Сравнение с полученными данными фрактальной размерности границ зерен керамики от 1.41 до 1.66 (табл. 2) позволяет сделать вывод о большей изрезанности реальных границ зерен керамики.

В соответствии с [7] в зависимости от способа агрегации твердых частиц изменяется фрактальная размерность кластера. Прослеживается аналогия между процессами образования кластеров в дисперсных средах (порошках) и спекании керамики. Так, в случае, если тип агрегации «кластер—частица», а характер движения частицы — броуновское движение (ДЛА-модель — диффузионно-лимитируемая агрегация), фрактальная размерность равна 1.68 при двумерной размерности пространства. Эта модель предполагает, что рост фрактального кластера происходит за счет постепенного прилипания исходных частиц (кластеров) к образованному начальному фрактальному кластеру. Для керамики при температуре  $1200^\circ\text{C}$  получаются похожие значения: для АКР  $d_f = 1.65$ , для АКР-А380  $d_f = 1.66$ , что соответствует первичной рекристаллизации, когда из частиц создаются зерна [8,9]. Известно, что спекание корундовой керамики из микронных порошков происходит при температурах выше  $1700^\circ\text{C}$ , поэтому действительно при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в корундовой керамике процесс формирования зерен далек от завершения, идет процесс формирования зерен из нанодисперсных частиц. Согласно [6], в том случае, когда имеет место кластер—кластерная модель агрегации, а характер движения частиц — броуновский (ККА-модель), фрактальная размерность  $d_f = 1.44$ . Эта модель включает двухстадийность образования фрактального

кластера: первая стадия состоит из образования более мелких кластеров, вторая включает объединение более мелких кластеров в более крупный фрактальный кластер. При температуре спекания керамики  $1600^\circ\text{C}$  фрактальная размерность керамики АКР  $d_f = 1.42$ , а АКР-А380  $d_f = 1.41$ . Известно, что при этой температуре в корундовой керамике имеет место собирательная рекристаллизация, когда происходит процесс объединения сформировавшихся зерен. Надо отметить, что размеры зерен у обеих керамик отличаются, однако фрактальная размерность приблизительно одинаковая.

Агрегация частиц приводит к различным результатам в зависимости от того, происходит она в равновесных условиях или вдали от равновесия. Если частицы, добавляемые к растущему агрегату, могут изменять свое положение и находить наиболее подходящие позиции, минимизируя поверхностную энергию, в результате получается компактный нефрактальный объект. Если добавляемые частицы необратимо приклеиваются в том месте, где они впервые ударились о поверхность растущего агрегата, то агрегат может принимать крайне неправильную форму с многочисленными порами [6], образуя, таким образом, фрактальную структуру. Такой тип агрегации, происходящий далеко от равновесия, называется диффузионно-контролируемым и наиболее вероятно соответствует процессам образования зерен в керамике, на что указывают полученные значения фрактальной размерности границ зерен корундовой керамики.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что фрактальная размерность чувствительна к процессам, происходящим при образовании зерен в корундовой керамике на основе субмикронного порошка оксида алюминия с добавками нанокристаллического порошка оксида алюминия и нанопорошков оксидов магния и кремния. Продолжая аналогию между процессами образования кластеров в дисперсных средах (порошках) и спеканием керамики, можно предположить, что по значению фрактальной размерности границ зерен можно определить тип объекта, добавляемого к растущему агрегату (частица—кластер, частично-кластерная агрегация, кластер—кластер), характер сближения частиц (линейная (баллистическая) траектория, броуновское движение, вращение), тип агрегации (диффузионно-контролируемая, реакционно-контролируемая, обратимая агрегация) в процессе спекания керамик и сплавов различных составов.

## Список литературы

- [1] Номоев А.В. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 21. С. 46–53.
- [2] Номоев А.В., Буянтуев М.Д., Бардаханов С.П. // Вестн. ВСГУ. 2010. № 4. С. 28–32.
- [3] Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оскогоев А.А. // Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994. 383 с.

- [4] *Hisatsune K., Takuma Y., Tanaka, Udoh, Kawasaki* // J. Mat. Sci. 1998. V. 33. P. 4783–4785.
- [5] *Кульков С.Н., Томаш Ян, Буякова С.П.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 2. С. 51–55.
- [6] *Клеман М., Лаврентович О.Д.* Основы физики частично упорядоченных сред / Пер. с англ. М.: Физматлит, 2007. 680 с.
- [7] *Суздаев И.П.* Нанотехнологии: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
- [8] *Поздняков В.А.* Физическое материаловедение наноструктурных материалов: учебное пособие. М.: МГИУ, 2007. 424 с.
- [9] Лекции. Реальная структура твердого тела. М.: МГУ, 2006. Интернет-ресурс.  
<http://www.fnm.msu.ru/documents/15real15.pdf>