

Характер межзеренных границ и упругие свойства керметов, полученных на основе оксида алюминия и нержавеющей стали

© С.Н. Иванов, Е.Н. Хазанов, А.В. Таранов, И.С. Михайлова*, В.М. Гропянов*, А.А. Абрамович*

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,
103907 Москва, Россия

* Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров,
198095 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ivanov@mail.cplire.ru

*E-mail: andrew@ns2740.spb.edu

(Поступила в Редакцию 25 июля 2000 г.

В окончательной редакции 11 сентября 2000 г.)

Исследованы упругие свойства и рассеяние тепловых фононов в образцах керамики $Al_2O_3 + 0.3\% MgO$ и керметов различной пористости на ее основе, армированных металлическим каркасом из стали 12Х28Н9Т, полученных методом полусухого прессования с последующим спеканием. Показано, что упругие модули керметов определяются их пористостью, а характер межзеренных границ может быть эффективно исследован методом распространения неравновесных фононов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-02-17426).

Разработки новых композиционных материалов на основе керамики и металла (керметов) ведутся с 60-х годов и привели к созданию уникальных по своим свойствам веществ, совмещающих достоинства обеих компонент: температурную стойкость, термостабильность, износостойчивость, надежность в эксплуатации, химическую стойкость и др. [1]. В настоящее время керметы уже используются в машиностроении (высокотемпературные элементы газовых турбин, подшипники качения, прецизионные термостабильные станки), в медицинской и пищевой промышленности (детали нососов и устройств для перекачки агрессивных жидкостей) и в других областях [2]. Очевидны и трудности, связанные с разработкой новых типов керметов, прогнозированием и исследованием их свойств. К ним относятся сложность высокотемпературной технологии синтеза, часто требующей вакуума и высоких давлений, не до конца выясненный механизм образования зерен и влияния межзеренных границ на прочностные и другие свойства керметов, а также информативность и достоверность методов их исследования.

Исследованные в настоящей работе керметы на основе Al_2O_3 и нержавеющей стали 12Х18Н9Т были синтезированы авторами со следующими целями: 1) получение сравнительно простой и дешевой технологии; 2) достижение высокой прочности с одновременно малой плотностью готовых образцов. В результате синтеза был получен материал с высокими модулями упругости, хорошей износостойчивостью и термостойкостью, что делает перспективным его использование в машиностроении и других областях техники. Вместе с тем известно, что механические свойства керметов чувствительны к различного рода факторам, главными из которых являются пористость материала и состояние границ между зернами [3], которое определяется как методом синтеза

исходного материала, так и технологией изготовления образцов и их окончательной термообработкой.

В настоящей работе для исследования керметов нами были применены динамические упругие методы двух видов: при комнатной температуре использовались низкочастотные ультразвуковые волны (УЗВ), при гелиевых температурах — метод распространения неравновесных акустических фононов. В первом случае была получена информация об упругих и, следовательно, прочностных свойствах образцов. Второй метод позволил предложить модель межзеренных границ в керамике Al_2O_3 и керметах на ее основе.

1. Методика эксперимента

В работе исследовались образцы исходной ("базовой") керамики Al_2O_3 , содержащей стабилизирующие добавки MgO (0.3%), и керметы на ее основе с добавлением 20% промышленной нержавеющей стали 12Х18Н9Т (18% хрома, 9% никеля, 1% титана, 72% железа).

Образцы "базовой" керамики были получены методом полусухого прессования заготовок при давлениях 80–100 МПа с последующим спеканием в вакууме при 1940°C. Эти образцы и их характеристики в дальнейшем будем называть "базовыми", поскольку их технология и небольшие добавки MgO типичны для синтеза Al_2O_3 -керамики. Полученные образцы имели объемную пористость менее 1% при среднем размере зерна 10^{-3} см.

При изготовлении керметов исходная мелкодисперсная смесь приготавливалась путем естественного перемалывания порошка Al_2O_3 в присутствии шаров диаметром 1–2 см, выполненных из нержавеющей стали 12Х18Н9Т, в шаровой мельнице. Время помола опреде-

Результаты измерения параметров керамики Al_2O_3 и керметов на ее основе

Номер образца	Состав	Температура обжига, К	Пористость, %	Модули упругости, GPa			Прочность σ , МПа	Коэффициент Пуассона, ν	$D_{\text{эф}}$, cm^2/s , (при $T=3.8$ К)
				G	E	K			
”Базовый”	$Al_2O_3+0.3\% MgO$	1920	≤ 1.0	144.0	358.0	234.5	900–1000	0.24	$1.2 \cdot 10^2$
1	$Al_2O_3+20\%$ нерж. стали	1920	9.1	71.4	170.3	238.7	560	0.35	1.2
2	$Al_2O_3+0.5\% Cr_2O_3$ +1% $TiO_2+0.5\% MnO_2$ +20% нерж. стали	1640	19.0	58.5	153.1	151.1	425	0.33	0.82
3	$Al_2O_3+20\%$ нерж. стали	1690	36.8	35.1	83.0	48.9	140	0.21	0.74

лялось достижением заданной концентрации (20%) нержавеющей стали в порошке Al_2O_3 . Затем в полученную смесь добавлялся пластификатор и производилось полусухое прессование при давлениях 80–100 МПа, после чего образцы спекались в вакууме при 1640–1920°C. Готовые образцы охлаждались вместе с печью со средней скоростью 100°C/h, при этом дополнительной термообработки не проводилось. В результате были получены керметы (образцы № 1–3 в таблице) с различной объемной пористостью (от 9 до 37%), но с одинаковым содержанием стали (образец № 2 имеет несколько отличный от остальных состав ”базовой” керамики). Из заготовок вырезались необходимые по размерам образцы, поверхности которых шлифовались или полировались в зависимости от методики измерения.

Исследование упругих свойств образцов сводилось к измерению их плотности гидростатическим методом и скоростей продольных и поперечных УЗВ с частотой 1.7 МГц и вычислению по ним модулей упругости: E (модуль Юнга), G (модуль сдвига), K (модуль объемной упругости), а также коэффициента Пуассона по известным соотношениям теории упругости для изотропной среды [4]. Примененный нами метод импульсно-фазовой интерференции позволял определять скорости УЗВ с точностью 1–2%, ошибка в определении модулей упругости составляла 5%, а коэффициента Пуассона — 10–20%.

Измерения прочности образцов проводились на гидравлическом прессе ИП6011-500-1. Оценка предела прочности на сжатие $\sigma = 4P/\pi d^2$, где P — разрушающая нагрузка, d — диаметр образца, осуществлялась с помощью усреднения измерений десяти образцов каждого типа керамики при скорости нагружения 0.04–0.05 кг/с.

Исследования структуры поверхности (скола) образцов Al_2O_3 -керамики проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 фирмы Jeol и сканирующего зондового микроскопа P4-SPM-MTD (в режиме атомно-силовой микроскопии), работающего в контактной моде.

Кинетика фононов при гелиевых температурах изучалась методом ”тепловых импульсов” [5]. На пластину

исследуемого материала напылялась с одной стороны золотая пленка, которая нагревалась коротким ($\cong 10^{-7}$ s) импульсом тока и служила инжектором неравновесных фононов в образец. На другую сторону пластины наносился болометр из Sn в форме меандра, который имел размер 0.3×0.25 mm². Смещение рабочей точки болометра слабым магнитным полем ($\sim 2 \cdot 10^2$ Oe) позволяло получать зависимости рассеяния неравновесных фононов от температуры в исследуемом образце в интервале 1.7–3.8 К. Мощность, рассеиваемая в нагревателе, выбиралась достаточно малой, так что инжектированным фононам можно приписывать температуру термостата (бани), с распределением по частотам, близким к планковскому.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Микрофотографии поверхности образцов керамики Al_2O_3 и кермета, полученные методом сканирующей микроскопии, представлены на рис. 1. Видно, что форма зерен для базовой керамики (рис. 1, а) в большинстве случаев шестигранная, изомерическая, причем угол на стыке зерен приближается к 120° (см. также [6]); средний размер зерна $\approx 10^{-3}$ см. Для образцов кермета (рис. 1, б) на общем фоне поликристаллического ансамбля огранных зерен Al_2O_3 четко просматриваются зерна металла, форма которых близка к сферической. Исследование достаточно большой площади скола образцов кермета показало, что зерна металла распределены равномерно, не наблюдается их кластеризации или образования структур типа нитей. Это подтверждается и измерениями сопротивления образцов кермета, они остались диэлектрическими, каких-либо ”закоротов” не обнаружено. Более детальная структура формы зерна металла, позволяющая с достаточной точностью оценить его минимальные размеры, полученная с помощью атомно-силовой микроскопии, приведена на рис. 1, с. Размеры зерен металла обладают большой дисперсией и лежат в пределах $R_m \approx 200$ –1000 nm (рис. 1, б, с).

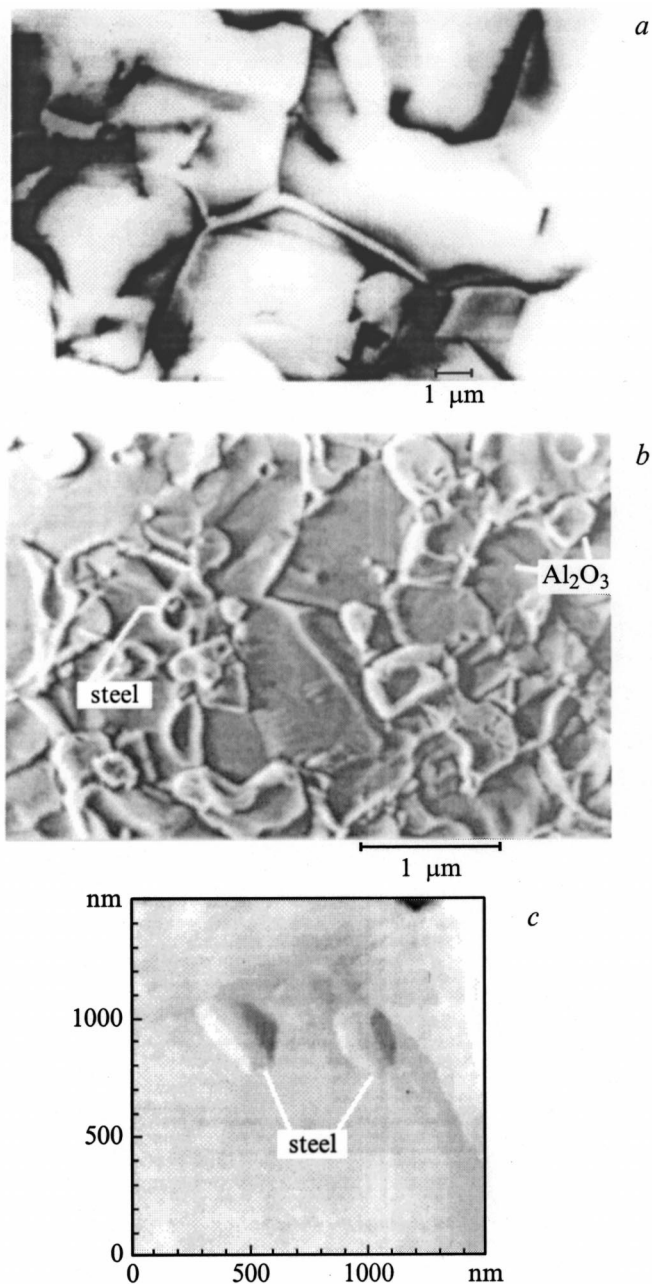


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии структуры скола исследованных образцов. *a* — керамика Al₂O₃; 0.3%(wt.) MgO ("базовый" образец в таблице); *b, c* — кермет Al₂O₃ + 20%(wt.) нерж. стали (образец № 1 в таблице) — два фрагмента с различными масштабами изображения.

Результаты измерений важнейших с позиций практического использования прочностных характеристик Al₂O₃-керамики при комнатной температуре представлены в таблице. В ней также указаны составы исходного порошка Al₂O₃, режимы отжига керамики. Отметим, что изменение механических характеристик кермета (модулей упругости и прочности) относительно базового материала происходит достаточно плавно, по мере роста суммарной объемной пористости. Полученные значения

a упругих модулей хорошо коррелируют с данными [7], а их динамика полностью контролируется пористостью материала, т.е. низкочастотные измерения и данные по прочности не несут информации о свойствах границ между зернами Al₂O₃ и границ фаз металл-α-Al₂O₃.

В последнем столбце таблицы приведены значения эффективного коэффициента диффузии фононов D_{eff} при гелиевых температурах. Значения D_{eff} являются новыми при оценке характеристик керамических материалов, они позволяют сделать выводы о характере фононного рассеяния на границах между зернами керамики и прогнозировать механические характеристики материала при комнатных температурах. Рассмотрим более подробно результаты исследований распространения слабонеравносесных фононов в образцах базовой Al₂O₃-керамики и кермета. На рис. 2 представлены кривые распространения теплового импульса для ряда температур в базовом образце Al₂O₃. Кривые сигнала на болометре имеют характерную для диффузионного распространения колоколообразную форму с хорошо обозначенным максимумом. Выражение для времени максимума сигнала t_{max} при распространении фононов в образце керамики толщиной L , отражающее свойства межзеренных границ, имеет вид [8]

$$t_{\text{max}} \cong \frac{L^2}{D_{\text{eff}}} \cong \frac{L^2 S}{v_s R \Sigma f_{\omega}}. \quad (1)$$

Здесь v_s — скорость звука в зерне керамики, R — средний размер зерна, S — его площадь, Σ — суммарная площадь контактных площадок в расчете на одно зерно, f_{ω} — вероятность прохождения фонона через контактную площадку.

Зависимость t_{max} от температуры отражает температурную зависимость величины f_{ω} , которая в рамках используемой модели [8] зависит от длины волны (энергии) фонона (а в наших экспериментах — от температуры образца) и определяется механизмом рассеяния в области межзеренных границ, зависящим от режима спекания керамики, состава исходного порошка и других особенностей процесса ее изготовления. Для "базовых" образцов Al₂O₃ зависимость t_{max} от температуры хорошо аппроксимируется кривой $t_{\text{max}} = A + BT^4$ (см. вставку на рис. 2). Первый член отражает режим акустического согласования для неравновесных фононов между зернами керамики, а второй — рассеяние в тонком слое интерфейса между ними. Для области плато можно оценить значение коэффициента f_{ω} , полагая для плотной "базовой" керамики $S/\Sigma \cong 1$, $v_s \cong 7 \cdot 10^5$ cm/s, размер зерна $\cong 10^{-3}$ cm; f_{ω} оказывается равным 0.5–0.8, что отражает факт достаточного совершенства межзеренных границ в базовом материале. В наиболее вероятном случае рассеяния фононов в слое интерфейса толщиной l_b для получения зависимости типа $t_{\text{max}} \sim T^4$ необходимо выполнение условия $ql_b \ll 1$ [9], где q — волновой вектор фонона. В наших экспериментах

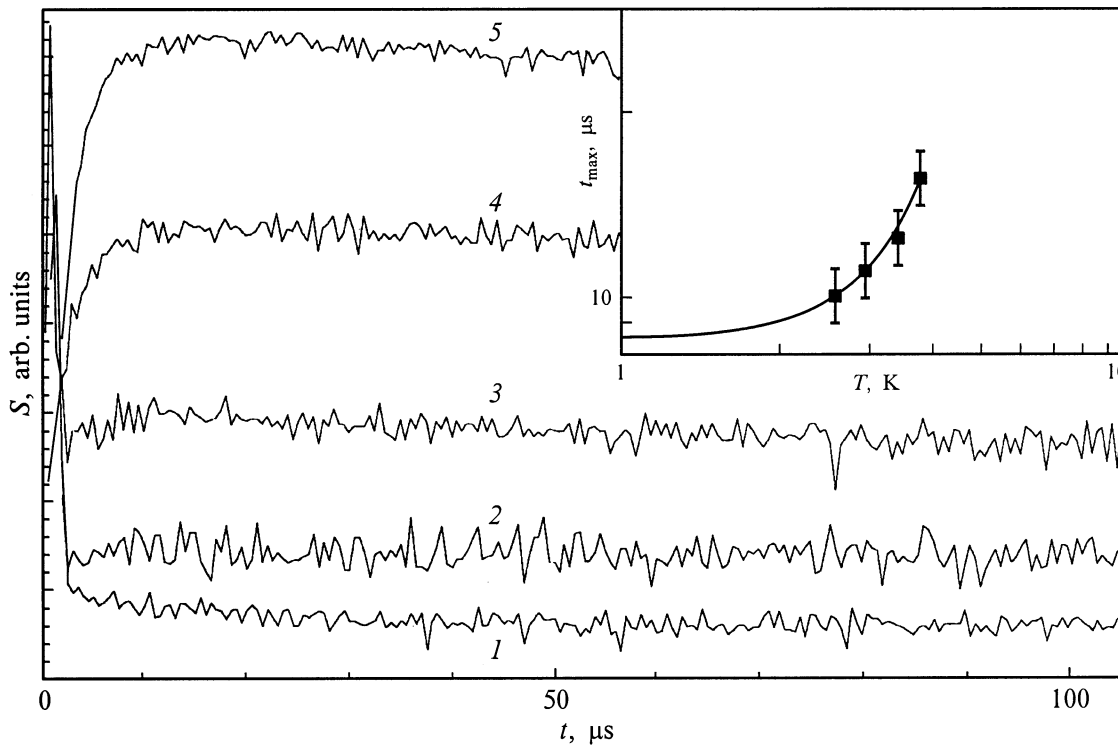


Рис. 2. Зависимости амплитуды сигнала фоновой неравновесности S от времени в образце базовой Al_2O_3 -керамики. $L = 0.5$ mm. T (K): 1 — 3.83, 2 — 3.44, 3 — 2.18, 4 — 2.57, 5 — 2.28. На вставке — зависимость t_{\max} от температуры, сплошная кривая $t_{\max} = A + BT^4$.

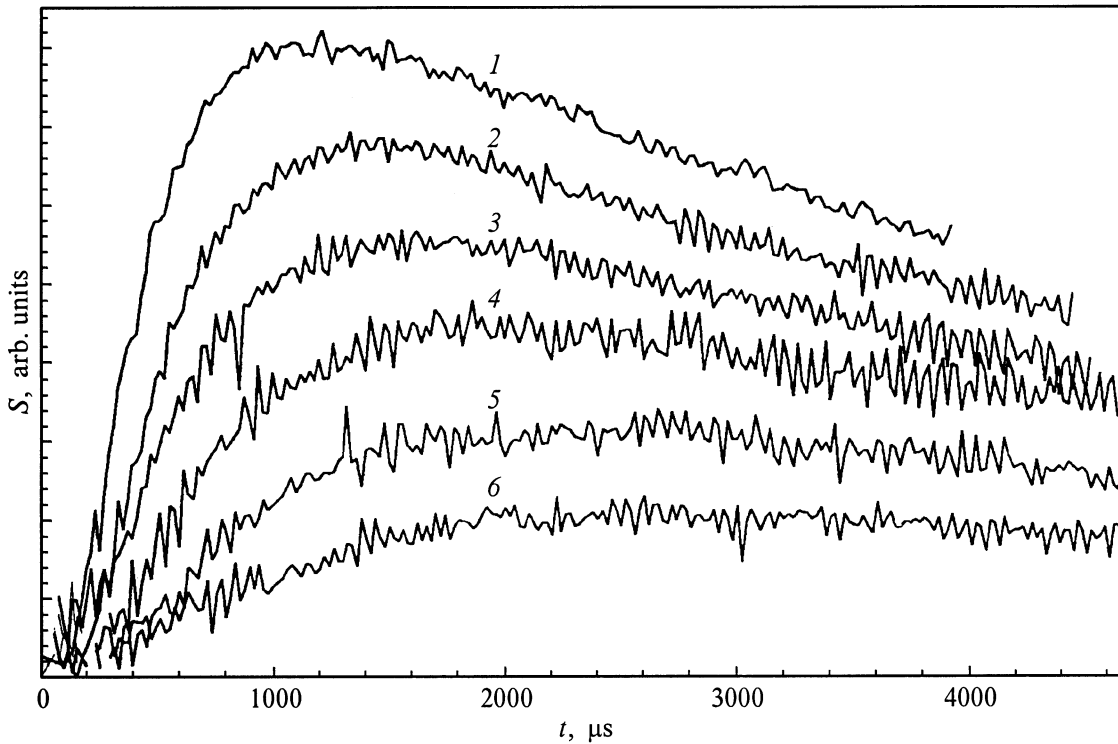


Рис. 3. Зависимость амплитуды сигнала фоновой неравновесности S от времени в образце кермета, пористость 19%. $L = 0.3$ mm. T (K): 1 — 3.8, 2 — 3.48, 3 — 3.27, 4 — 3.01, 5 — 2.79, 6 — 2.61.

$q = (1-2) \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, и для оценок l_b получаем значения $l_b \cong 0.5-1.0 \text{ nm}$, что подтверждает факт совершенства границ между зернами в плотной керамике $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ситуация коренным образом меняется для образцов кермета (рис. 3). Время t_{max} увеличивается не менее чем на два порядка величины, т. е. уменьшается эффективный коэффициент диффузии фононов (см. таблицу). Но главный результат — изменение знака зависимости t_{max} от температуры. В образце кермета $\partial t_{\text{max}}/\partial T < 0$. Оба эти результата — замедление диффузии фононов и отрицательность $\partial t_{\text{max}}/\partial T$ — нельзя объяснить введением в структуру керамики зерен металла, которые обладают отличными от $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ акустическими характеристиками. Так, оценки возможного вклада электрон-фононного взаимодействия в рассеяние фононов в рамках классических работ [10] показывают, что рассеяние на размере зерна до 10^{-4} см несущественно, а прямое затухание из-за фонон-фононного взаимодействия тоже крайне мало, т. е. наиболее вероятное объяснение — вклад граничного рассеяния металл- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в замедление диффузии фононов. В рамках работы [9] такой результат возможен, если между плоскостями зерен металла и диэлектрика, в частности, из-за их плохой смачиваемости [11,12] остается много мелких пор, и контакты между зернами при синтезе не "зарастают". Это случай рыхлого интерфейса с заметно уменьшенной плотностью и упругостью. Тогда при $l_b \geq 1 \text{ nm}$ возможны сильное уменьшение прозрачности слоя интерфейса для фононов и реализация $\partial t_{\text{max}}/\partial T < 0$. Оценки дают в этом случае значения $l_b \geq 5.0 - 10.0 \text{ nm}$, которые представляются разумными. Изменение D_{eff} для представленной серии керметов в первом приближении коррелирует с динамикой полной пористости P , и можно полагать, что пористость в области интерфейса пропорциональна P .

В заключение отметим, что предложенный в работе метод распространения в образцах керамики неравновесных фононов (метод "тепловых импульсов") позволяет предложить модель границы между зернами в керамике Al_2O_3 и керметах на ее основе. Целенаправленный анализ влияния межзеренных границ на механические свойства керметов при комнатной температуре является предметом дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность О.В. Карбань за исследования скола керамик методом атомно-силовой микроскопии.

Список литературы

- [1] S.M. Lang. Nat. Bur. Stand. Monograph 6, March 1, P. 45 (1960).
- [2] П.С. Кислых, Н.И. Боднарчук, М.С. Боровикова. Керметы. Наук. думка, Киев (1985). 272 с.
- [3] W.-P. Tai, I. Watanache. J. Am. Ceram. Soc. **81**, 6, 1673 (1998).
- [4] Л. Бергман. Ультразвук. ИЛ, М. (1957). С. 341.
- [5] С.Н. Иванов, А.В. Таранов, Е.Н. Хазанов. ЖЭТФ **99**, 4, 1311 (1991).

- [6] С.Н. Иванов, Е.Н. Хазанов, А.В. Таранов. ФТТ **37**, 10, 2902 (1995).
- [7] Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. Мир, М. (1968). Т. 3. Ч. Б. С. 68.
- [8] С.Н. Иванов, А.Г. Козорезов, А.В. Таранов, Е.Н. Хазанов. ЖЭТФ **102**, 2, 600 (1992).
- [9] Л.М. Бреховских, О.А. Годин. Акустика слоистых сред. Наука, М. (1989). С. 34.
- [10] Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. Мир, М. (1974). Т. 7. Гл. 3. С. 174.
- [11] В.Н. Еременко, Ю.В. Найдич, А.А. Носович. Электроника, 5, 136 (1959).
- [12] Керметы / Под ред. Д.Р. Тинкло, У.Б. Крендалла. ИЛ, М. (1962). 367 с.