

УДК 533.9

## Особенности спекания структур типа металл—керамика в полях мощного сверхвысокочастотного излучения

*А. А. Раваев, Е. Г. Пан, А. И. Хоменко, И. И. Есаков*  
ФГУП "Московский радиотехнический институт РАН", Россия

*А. Г. Богданов*  
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

*А. Г. Колмаков*  
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия

*В. А. Иванов, М. Е. Коньжеев*  
Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Россия

*Описаны результаты первых экспериментальных исследований обнаруженного авторами явления аномально высокого массопереноса металлов в объеме оксидной стеклокерамики при выраженном немономонном характере распределения ионов хрома, алюминия, кремния и ряда других элементов в переходной зоне структур типа металл—керамика, а также явления существенного возрастания сил механического сцепления (адгезии) керамики с металлической основой при синтезе металлокерамических структур в полях мощного сверхвысокочастотного излучения.*

Разработка новых технологий получения металлокерамических композиционных материалов и структур типа металл—керамика с повышенными эксплуатационными характеристиками представляет огромный интерес. Несмотря на хорошо известные достоинства керамических материалов — высокую механическую прочность и износостойкость, способность работать при высоких температурах и противостоять агрессивным средам, — ряд технологических факторов все еще препятствует их более широкому внедрению в промышленности. Обратной стороной керамики являются ее повышенная хрупкость и практически полное отсутствие эластичности, ввиду чего керамика за редким исключением применяется как составная часть металлокерамических конструкций. При этом ключевой инженерной проблемой остается весьма низкая прочность соединения (адгезия) керамики с металлическим каркасом изделия. В сложных условиях эксплуатации ударные термические и механические нагрузки приводят к расслоению и полному разрушению материала.

Другая проблема заключается в том, что сегодня практически исчерпаны возможности повышения физико-механических свойств собственно керамики, равно как и создание действительно новых материалов, традиционными методами.

Последние исследования показали, что проблемы эти носят скорее научный (фундаментальный), а не инженерный характер. Простой пример: как правило, спекание керамики происходит при температурах 1000 °С и выше. Этот факт уже сам по себе ограничивает спектр исходных материалов, которые можно использовать в ее составе. Обычные исследования в этом направлении сводятся лишь к модификации в заданных рамках на-

ших себя порошков керамики, незначительной оптимизации их фракционного состава и температурно-временных режимов спекания. При таком подходе улучшение параметров металлокерамики, и в частности увеличение ее адгезионных свойств на 10—20 %, уже представляется значительным успехом.

До сих пор многочисленные попытки решить проблему, опираясь на новые физические принципы, включая применение энергии сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения, не привели к желаемым результатам. Дело в том, что эта проблема все еще носит скорее фундаментальный, нежели технологический характер. Подтверждением данному тезису служат результаты наших последних исследований.

В настоящей статье кратко описан принципиально новый метод СВЧ-синтеза металлокерамических конструкционных материалов с высокими механическими характеристиками. Метод основан на новых физических идеях о нетепловом характере взаимодействия мощного СВЧ-излучения с твердым кристаллическим телом, в том числе с композиционными материалами на границе раздела сред типа металл—керамика. Правильность идеи подтверждена в серии экспериментов на примере оксидной стеклокерамики (фарфора) и Ni—Cr-сплавов.

Результаты экспериментов превзошли все ожидания: при СВЧ-спекании образцов значения адгезии керамики к металлу превысили соответствующие значения у образцов контрольной серии в 2—3 раза. Перспективность предлагаемой технологии уже доказана [1]. В то же время рентгеноспектральный анализ контактной зоны образцов выявил аномально высокие значения коэффициентов диффузии металлов в керамике и ряд

дываются в рамки существующей теории.

Современные исследования в области развития СВЧ-технологий получения композиционных материалов требуют интеграции усилий профессионалов, специализирующихся в области радиофизики (электродинамики и техники СВЧ), физики твердого тела, химии, материаловедения и т. д. Подобные проекты являются мультидисциплинарными по своей сути. Отчасти именно понимание этого и помогло нам получить пусть еще скромные, но принципиально новые результаты.

Первоначальная цель экспериментов носила исключительно прикладной характер: была предпринята попытка разработать принципиально новый метод синтеза несъемных зубных металлокерамических конструкций, применяемых в ортопедической стоматологии, с использованием энергии микроволнового излучения. Забегая вперед, отметим, что результаты полностью оправдали наши ожидания [2, 3].

Как уже говорилось, у образцов, синтезированных в полях мощного СВЧ-излучения, величина адгезии керамики к сплаву подложки превысила аналогичные значения у контрольной серии образцов, полученных по традиционной технологии, в несколько раз. В то же время зафиксированные при проведении рентгеноспектральных исследований образцов аномальные явления массопереноса вызвали большой интерес уже с точки зрения фундаментальной физики.

Сегодня идея применения СВЧ-энергии в технике и медицине сама по себе уже не является каким-либо откровением. В этом отношении во многих отраслях промышленности достигнут значительный прогресс. Авторы проекта не претендуют и на роль первооткрывателя в области СВЧ-синтеза керамики, включая идею о доминирующей роли нетепловых механизмов массопереноса в ионных кристаллах керамики в сильных СВЧ-полях. Первые посвященные этой теме публикации появились в научной периодике более 10 лет тому назад. Обзор достижений в этой области представлен в работе наших коллег из Института прикладной физики РАН [4].

Цель исследования — изучение особенностей процессов массопереноса в структурах металл—керамика, синтезированных в полях сильного сверхвысокочастотного излучения.

#### Результаты экспериментальных исследований

Итак, в основе рассматриваемого ниже метода лежит "простое" предположение о нетепловом взаимодействии мощного электромагнитного излучения с кристаллическим твердым телом как о доминирующем факторе процесса массопереноса и микроволнового синтеза материалов. Естественно, все физико-химические реакции при спекании керамики при низких температурах протекают крайне медленно, если вообще возможны. С другой стороны, поглощение СВЧ-энергии в материалах приводит к повышению их температуры [5]. В то же время обнаружен целый ряд экспериментальных фактов, которые нельзя объяснить в рамках теории только лишь теплового воздействия

СВЧ-излучения на материалы. Так, не существует тепловых механизмов и сколь угодно экзотических видов пространственного распределения температурных полей в переходной зоне систем металл—керамика, которые могли бы привести к перераспределению химических элементов и к другим описанным ниже аномальным явлениям массопереноса.

Перейдем к предварительным результатам. В качестве объекта исследований был выбран NiCr-сплав в сочетании с лейцитовой стеклокерамикой, широко применяемый в ортопедической стоматологии. Конструкция камеры спекания и диагностическое оборудование, подготовка образцов, режимы СВЧ-синтеза, а также аналитические методы, использованные при проведении этих исследований, подробно описаны в работах [2, 3].

Основные экспериментальные результаты сводятся к следующему: в случае образцов, синтезированных в СВЧ-полях  $\sim 1000$  В/см в сантиметровом диапазоне длин волн, адгезионная прочность сцепления керамики с металлической подложкой "на разрыв" достигала значений 20—25 МПа и более (даже без предварительного окисления подложки согласно обычной технологии), тогда как соответствующие значения у контрольной серии не превышали 9,0—9,5 МПа. Таким образом, выигрыш в адгезии при использовании СВЧ-излучения по сравнению с традиционной технологией как минимум двойной.

По ряду технических причин в первых экспериментах нам не удалось определить верхний предел величины адгезии у образцов, синтезированных с применением СВЧ-энергии. При достижении усилиями, прикладываемыми к образцам контрольной серии, критических значений разрушение образцов происходило в зоне "интерфейса" — по плоскости соединения керамики с металлом, тогда как при испытаниях образцов, спекаемых в СВЧ-камере, указанная переходная зона оставалась невредимой; разрыв же происходил по клеевому соединению керамики с ответной частью держателя измерительного прибора. То есть реальная величина адгезии у опытных образцов существенно выше полученного значения 20—25 МПа. В будущем, чтобы определить реальную величину адгезии, потребуются поиск более прочного клеевого состава (что маловероятно) либо пересмотр самой методики испытаний.

Скрупные рентгеноспектральные исследования переходной зоны металлокерамических образцов подтвердили указанные экспериментальные данные. Измерения, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа (с пространственным разрешением 3 мкм), выявили аномально высокие значения коэффициентов диффузии ионов металлов, входящих в сплав подложки, а также ряд других фундаментальных особенностей, которые невозможно объяснить в рамках существующей теории, включая нетеплового "пондеромоторного" микроволнового эффекта [4].

В качестве примера рассмотрим пространственное распределение Cr и Si вблизи переходной зоны контрольных образцов, полученных в обычной вакуумной печи. Фактически ничего нового не произошло (рис. 1). Оба элемента находятся на своих местах, граница меж-

ду керамикой и сплавом достаточно резкая, и глубина проникновения хрома в слой керамики (опака) в среднем не превышает 20—40 мкм.

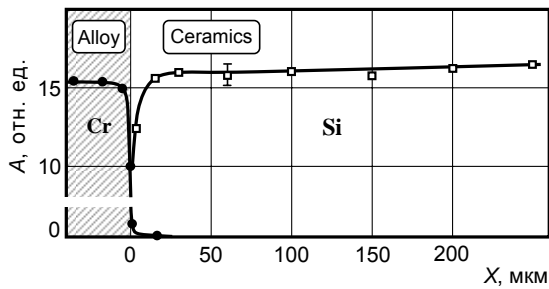


Рис. 1. Образцы, полученные по обычной технологии

В противоположность традиционной технологии образцы, синтезированные в полях мощного сверхвысокочастотного электромагнитного излучения, преподнесли ряд сюрпризов, и первый из них — аномальное поведение хрома (рис. 2). Качественные и количественные различия в поведении хрома и проникновении его вглубь керамики оказались столь значительными, что потребовалось проведение дополнительной серии экспериментов, прежде чем мы убедились в истинности обнаруженного эффекта.

Вторая неожиданность заключалась в пространственном перераспределении (перемещении) хрома из сплава в керамику: объемная концентрация этого элемента вблизи первоначальной границы раздела в керамике в 2 раза выше его концентрации в самом Ni—Cr-сплаве. Глубина соответствующего обедненного слоя в металлической подложке составляет 150—250 мкм и более чем на порядок превышает глубину скин-слоя (даже с учетом высокой температуры) в сплаве подложки по крайней мере в приближении линейной электродинамики.

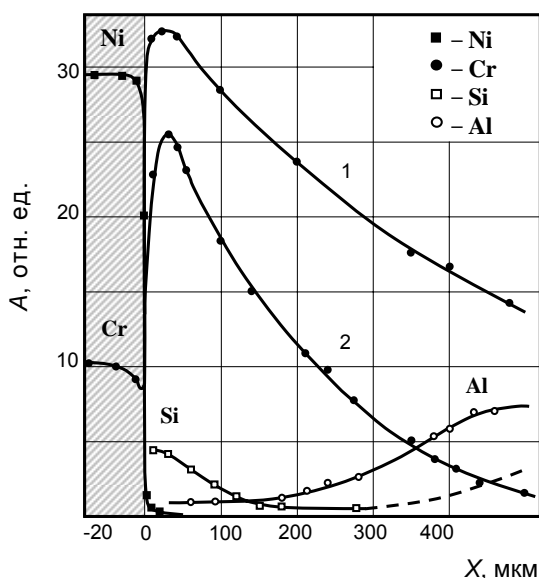
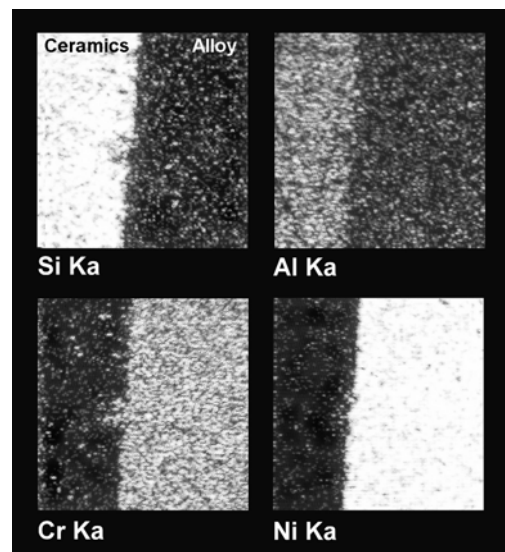


Рис. 2. Образцы, синтезированные в поле СВЧ-излучения: 1 — при номинальном уровне мощности излучения в тракте; 2 — при уровне мощности, пониженном на 30 %

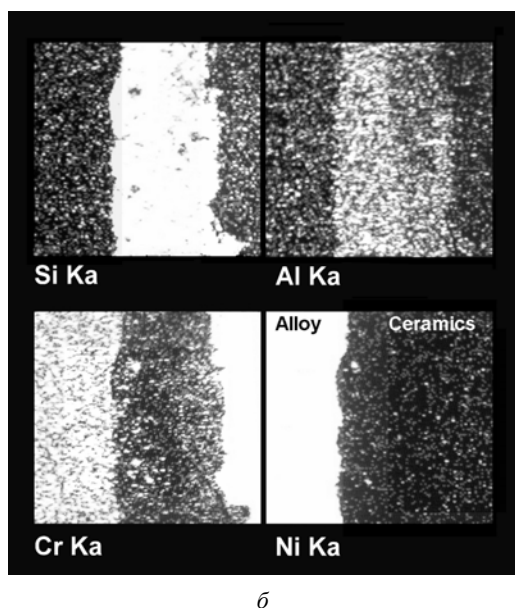
В то же время другой базовый элемент подложки — никель — вообще не проявил каких-либо отклонений от типичного диффузионного распределения в зоне интерфейса. По сравнению с хромом его концентрация в опакном слое пренебрежимо мала и приблизительно соответствует таковой для образцов, спекаемых в обычной вакуумной печи. Причину столь разительного отличия в процессах массопереноса  $Cr$  и  $Ni$  еще предстоит исследовать.

Заслуживает внимания еще один экспериментальный факт. Из представленных на рис. 2 графиков можно сделать вывод, что перемещение атомов хрома из подложки в керамику сопровождается перемещением (замещением) со своих мест в решетке атомов  $Si$  и  $Al$ . Хотя это и не противоречит закону сохранения вещества, химические реакции и фазовые превращения в керамике, приводящие к этому эффекту, еще до конца не выяснены.

И еще одно зафиксированное в экспериментах явление представляется не менее важным и интересным. Как уже говорилось, результаты рентгеноспектрального картирования участков переходной зоны контрольных образцов не преподнесли никаких сюрпризов. Как и прежде, все химические элементы на рис. 3, а занимают свои первоначальные места. Пространственная картина распределения элементов в образцах, синтезированных в СВЧ-камере при повышенных уровнях мощности, в корне иная. Соответствующие рентгеновские картограммы красноречивее всяких слов (рис. 3, б). Прежде всего следует обратить внимание на аномальное поведение хрома в слое опака. Атомы этого элемента не только склонны к перемещению из сплава подложки в керамику, но делают это скачкообразно, как бы прыжком через некоторый промежуточный слой керамики. В определенном смысле все это напоминает образование в переходной области потенциального барьера или двойного диффузионного (электрического) слоя, и толщина этого слоя в наших экспериментах достигала 500 мкм.



а



б

Рис. 3. Рентгеновские ( $K_{\alpha}$ -серия) картограммы образцов, полученных обычным методом.

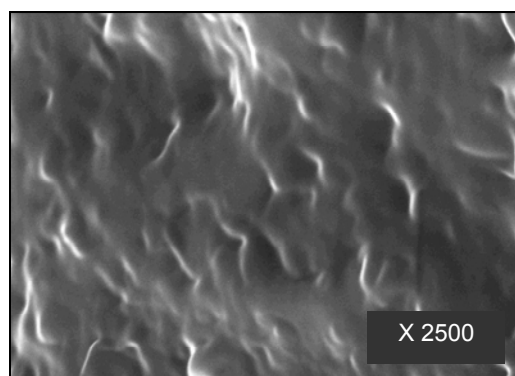
(Линейные размеры растра — 650 мкм):

а — синтезированных в режимах, близких к оптимальному, сплав подложки — справа; б — синтезированных при повышенных уровнях мощности микроволнового излучения в камере, сплав подложки — слева

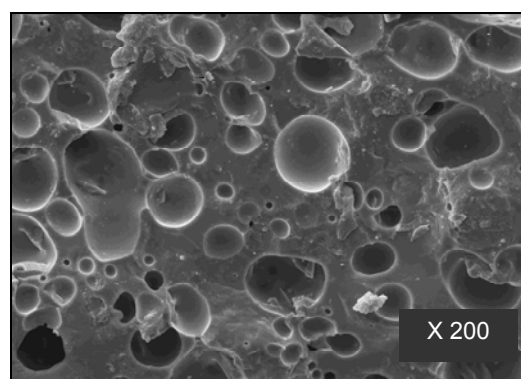
Указанные выше "антагонистические" тенденции Cr по отношению к Si и Al проявились здесь в полной мере. Положения темных и светлых участков и границ между ними на снимках рис. 4 точно соответствуют друг другу.

Укажем еще на ряд интересных, с нашей точки зрения, моментов, наблюдаемых в данных экспериментах. Процесс микроволнового синтеза металлокерамических материалов и конструкций — мультипараметрический, характеризуется наличием многих степеней свободы. Варьируя независимо условия и режимы процесса спекания материалов, можно в широких пределах изменять их механические и физико-химические свойства.

Например, изменение параметров электромагнитных полей приводит к модификации объемной микроструктуры и, соответственно, плотности и теплопроводности керамики без ухудшения ее адгезии к металлическому каркасу (см. рис. 4). Снимки объемной структуры массивных образцов керамики получены с помощью сканирующего электронного микроскопа во вторично-эмиссионных электронных лучах. Структура керамики, синтезированной в режимах, близких к оптимальному, показана на рис. 4, а. Это — пример образца с достаточно однородной и плотной микроструктурой.



а



б

Рис. 4. Варианты объемной структуры образцов стеклокерамики, синтезированной в поле СВЧ-излучения

Диаметрально противоположный результат получен на тех же образцах при спекании в сильных СВЧ-полях при повышенной температуре и уменьшении времени всего процесса. Структура на рис. 4, б является результатом сильно неравновесных термодинамических процессов в материале. Хотя механическая прочность такой керамики и ниже, чем у предыдущих образцов, величина ее адгезии к металлическому каркасу существенно не изменилась. В перспективе такие материалы могут быть с успехом использованы в качестве коррозионно-стойких и теплозащитных покрытий различных металлических конструкций.

Целенаправленная модификация самой керамической смеси, т. е. дополнительное введение в ее состав микро- и нанопорошков полупроводников и/или металлов, позволяет существенно повысить ее СВЧ-поглощающие свойства [5]. Однако более важно, что такая модификация дает дополнительную возможность влиять на фазовый состав материала (например, содержание двуоксида кремния, лейцитовой или аморфной фазы в керамике) и тем самым повысить механическую прочность либо, наоборот, уменьшить хрупкость керамики. Данные предположения были подтверждены в ходе испытаний образцов композиционной оксидной керамики  $(Al_2O_3 + SiO_2 + CaO)$ , модифицированной введением в состав ее шихты микropорошков SiC и Al, с последующим рентгенофазовым анализом синтезированных образцов.

Таким образом, картина наблюдаемого процесса аномального массопереноса и сопутствующих при спекании структур типа металл—керамика явлений еще далека от полного понимания. Планируемые исследования на модельных материалах (индивидуально подобранных парах из отдельных компонентов сплавов и керамики) и применение таких аналитических инструментов, как рентгеноспектральный, микроструктурный и фазовый анализы, позволят ответить на многие вопросы.

Для построения физической модели процесса не хватает многих экспериментальных данных. Можно лишь констатировать, что наблюдаемые в контактной зоне систем металл—керамика явления массопереноса, инициируемые под воздействием мощных электромагнитных полей, носят скорее дрейфовый электрический, нежели тепловой диффузионный характер. Потребуется проведение более тонких исследований, включая эксперименты на более широком спектре материалов (в том числе сплавов алюминия и титана в сочетании с другими видами керамики —  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiC$  и др.) и послойный рентгеноструктурный фазовый анализ переходной области металлокерамики. Помимо этого одним из ключевых вопросов является определение (экспериментальное либо теоретическое) значений дрейфовой подвижности целого ряда химических элементов (ионов металлов) под воздействием сильных СВЧ-полей и при высоких температурах для такой сложной по структуре среды, как металлокерамические и порошковые композиционные материалы. Это серьезная экспериментальная проблема.

Дальнейшее развитие электродинамической теории эффективной среды (ТЭС) для таких сложных по составу композиционных материалов [6] в сочетании с моделированием соответствующей нестационарной тепловой задачи [7], возможно, позволит понять рассмотренные выше нелинейные процессы в объеме образцов композиционной керамики. При этом одной из главных требующих неотложного решения проблем является отсутствие необходимых справочных данных по электродинамическим параметрам (комплексным диэлектрической и магнитной проницаемостям) для большинства металлов, полупроводников и диэлектриков при высоких температурах в СВЧ-диапазоне сильных электромагнитных полей.

Измерения объемных (эффективных) электродинамических параметров однофазных материалов и композиционной керамики как целого в миллиметровом диапазоне длин волн при повышенных температурах и в мощных СВЧ-полях в сочетании с развитием ТЭС позволяют также судить о фазовых переходах в керамике и тем самым заглянуть в процесс ее синтеза *in situ*. Правомочность и эффективность такого подхода отчасти подтверждены ранее при изучении фазовых переходов второго рода в высокотемпературной сверхпроводящей керамике типа YBCO [8, 9]. Фактически другого неразрушающего бесконтактного диагностического метода, пригодного для этих целей, не существует. Дальнейшее развитие этого метода представляется весьма перспективным с точки зрения экспериментальной физики твердого тела.

Последняя проблема, которую необходимо решить, состоит в том, что процессы массопереноса химических элементов во время СВЧ-синтеза металлокерамических композиционных материалов сопровождаются множеством сложных химических реакций. В этом отношении большой прогресс достигнут в области СВЧ-плазмохимии. В противоположность газоплазменному состоянию вещества изучение влияния сильных электромагнитных волн на физико-химические реакции в твердом теле на должном уровне никем еще не проводилось. Очевидно, эти реакции могут играть решающую роль в определении таких важных членов кинетических уравнений переноса, как время жизни носителей заряда (ионов) и др.

Естественно, многие из рассмотренных здесь вопросов очень сложны. Да и самих вопросов сегодня гораздо больше, чем ответов на них. Какова, например, роль газовой фазы (ее состав и давление) при спекании керамики — тоже вопрос. Перечислять их здесь все вряд ли целесообразно. Но описание наблюдаемых явлений массопереноса даже на качественном уровне потребует определения наиболее важных членов системы кинетических уравнений и измерений (теоретических оценок) соответствующих электродинамических параметров и кинетических коэффициентов. Только комплексные экспериментальные и теоретические исследования обеспечат основу для построения физической модели процесса микроволнового синтеза и перехода к дальнейшим исследованиям и разработке новой технологии.

### Заключение

Таким образом, в работе подтверждена гипотеза о доминирующей роли нетеплового (полевого) механизма массопереноса ионов металлов и элементов оксидной стеклокерамики в процессе синтеза металлокерамических структур в полях сильного электромагнитного излучения. Показано, что глубина проникновения (диффузии) хрома вглубь керамики в экспериментах достигала 300—500 мкм против 20—40 мкм в образцах, полученных по традиционной технологии в электровакуумных печах. При этом объемное распределение ионов металлов и элементов керамики носило выраженный немонотонный характер. Экспериментально установлено существенное увеличение сил сцепления (адгезии) керамического слоя с металлической подложкой. Величина адгезии в образцах, синтезированных в полях СВЧ-излучения  $\sim 1000$  В/см, составила 20—25 МПа, что в 2—3 раза превысило соответствующие значения у образцов, спекаемых традиционным методом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
РФФИ, проект № 06-08-01606-а.*

### Л и т е р а т у р а

1. Патент 2003132115, 04.11.2003. РФ/ Е. Г. Пан, А. А. Раваев. Способ соединения нержавеющей стали и сплавов с оксидной керамикой.

2. Pan E., Ravaev A. The enhancement of metal-to-ceramics adhesion bond under sintering in microwave fields// Advanced Engineering Materials. 2004. 6. № 1—2. P. 61—64.
3. Pan E., Ravaev A. Microwave synthesis of advanced dental ceramic-alloy materials// Materials Letters. 2004. 58. № 21. P. 2679—2683.
4. Вукот Ю., Рыбаков К., Семенов В. В.// Phys. D: Applied Physics. 2001. 34. R55.
5. Ковнеристый Ю. К., Лазарева И. Ю., Раваев А. А. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения. — М.: Наука, 1982.
6. Galstyan E., Ravaev A. Electrodynamic parameters of a medium containing two-layer spherical inclusions// Radiophysics and Quantum Electronics. 1988. 30. P. 918—922.
7. Galstyan E., Ravaev A. Thermal effect of pulsed microwave radiation on materials with nonuniform structure// Soviet Phys. — Technical Physics. 1992. 37. P. 19—25.
8. Раваев А. А. Определение фазового состава материалов через эффективные параметры "искусственных диэлектриков" при фазовом переходе второго рода// Физика твердого тела. 1993. 35. Вып. 10. С. 2739—2749.
9. Ravaev A. Quantifying phase composition of powdered High-T<sub>c</sub> superconducting ceramics by use of an effective medium concept// Materials Letters. 1994. 20. P. 159—163.

Статья поступила в редакцию 18 июля 2006 г.

## **Features of baking the metal–ceramics structures in fields of power microwave radiation**

*A. A. Ravaev, E. G. Pan, A. I. Khomenko, I. I. Esakov*  
Moscow Radio Institute, Moscow, Russia

*A. G. Bogdanov*  
Lomonosov's Moscow State University, Moscow, Russia

*A. G. Kolmakov*  
Baikov's Institute of Metallurgy and Materials Technology, Moscow, Russia

*V. A. Ivanov, M. E. Konyzhev*  
Prokhorov's General physics Institute, Moscow, Russia

*The first results of experimental investigations of found out by authors the phenomenon of abnormally high mass transport of metals inside volume of oxide glass-ceramics with strongly pronounced nonmonotonic character of distribution of ions of chrome, aluminum, silicon and of some other elements in the interface zone of metal-ceramics structures, and also the phenomenon of essential increase of mechanical bonding (adhesion) of ceramics with a metal substrate at their synthesis in the fields of power microwave radiation are described in the paper.*