

5. Скадченко О. Е., Вендилло В. П., Филиппов Ю. В.// Вестник Моск. ун-та. Сер. Химия. 1972. Т. 13. № 5. С. 594.
6. Masuda S., Akutsu K., Curoda M. et al.// Proc. IEEE/IAS, 1985. Annual Conf., Toronto, Canada. P. 1353.
7. Masuda S., Koisumi S., Inone J. et al.// Ibid. 1986. Annual Conf., Denuer, USA. P. 1235.
8. Голубев В. С., Паукин С. В. Тлеющий разряд повышенного давления. — М.: Наука, 1990. — 335 с.
9. Акишев Ю. С., Напартович А. П., Трушкин Н. И. Озонаторостроение и применение озона в народном хозяйстве: Информационные материалы. — М.: Информационный центр "Озон", 1994. С. 45.
10. Akishev Yu. S., Levkin V. V., Napartovich A. P. et al.// Proc. of ICPIG-XX, Pisa, Italy, 1991. V. 4. P. 901.
11. Гуревич А. В., Литвак А. Г., Вихарев А. Л., Иванов О. А., Борисов Н. Д., Сергейчев К. Ф.// Успехи физических наук, 2000. Т. 170. № 11. С. 1181—1202.
12. Lukina N. A., Sergeichev K. F., Sychov I. A.// Proc. 21 Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases. — Bochum, Germany, 1993. V. 1. P. 83—84.
13. Ахмеджанов Р. А., Вихарев А. Л., Горбачев А. М., Иванов О. А., Колыско А. Л.// ЖТФ. 1997. Т. 67. № 3. С. 9.
14. Gurevich A. V., Borisov N. D., Lukina N. A., Sergeichev K. F. et al.// Physics Letters A. 1995. № 201. P. 234—238.
15. Eliasson B., Kogelshatz U.// Basic Date Modelling of Electrical Discharges in Gases: Oxygen. June. 1986, BBC Brown Boveri, Konzernfor, KLR 86-110.
16. Власов Д. В., Сергейчев К. Ф., Сычев И. А.// Физика плазмы. 2002. Т. 28. № 5. С. 484—492.
17. Пюшнер Г. Нагрев энергией сверхвысоких частот. — М.: Энергия, 1068. С.140.
18. Антонов А. В., Власов Д. В., Лукина Н. А., Сергейчев К. Ф.// Прикладная физика. 2006. № 6. С. 121—126.
19. Использование плазмы в химических процессах/ Под ред. Р. Ф. Баддура, Р. С. Тимминса— М.: Мир, 1970. — 256 с.
20. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. — М., 2001. — 894 с.
21. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. — М.: Мир, 1978. — 676 с.
22. Ткаченко С. Н. Гомогенное и гетерогенное разложение озона: Дисс... на соискание степени д-ра хим. наук/ МГУ. — М., 2004.
23. Интернет: www.waterline.ru/goods/ozon/ozon.php

Статья поступила в редакцию 27 августа 2007 г.

Ozone formation in oxygen and air under action of the microwave torch plasma at atmospheric pressure

N. A. Lukina, K. F. Sergeichev

A. M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia

The ozone formation experiments in oxygen and air under action of microwave plasma torch are presented. Data of the ozone formation in the flame of argon, helium and nitrogen torch are obtained. The ozone efficiency formation is evaluated. The simple mean of ozone formation may be applied with profit to the medical practice for sterilization of instruments and environment.

УДК 533.9

Особенности формирования переходного слоя на границе стеклокерамики и Ni—Cr-сплава при спекании в поле мощного сверхвысокочастотного излучения

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

А. Г. Богданов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Россия

В. А. Иванов

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Россия

Рассмотрены особенности формирования переходной зоны в структурах типа металл—керамика на примере лейцитовой стеклокерамики и Ni—Cr (Co—Cr)-сплавов при спекании в поле мощного сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения сантиметрового диапазона длин волн. Результаты микроструктурного и рентгеноспектрального анализа указывают на явные различия в механизмах формирования этой области у образцов, синтезированных в СВЧ-камере, и у образцов, получаемых по традиционной технологии в

электровакуумной печи. Спекание металлокерамики под воздействием сильных СВЧ-полей приводит к получению материала с плотной микроструктурой без каких-либо микротрещин и отслоений керамики от металлической подложки. Важным следствием этих структурных отличий является существенное возрастание сил сцепления (адгезии) керамики с металлом, что указывает на практические преимущества разрабатываемой СВЧ-технологии.

Механизмы формирования адгезионного переходного слоя

Достоинства керамических материалов — высокая твердость, коррозионная и эрозионная стойкость, способность работать при высоких температурах и др. — хорошо известны. Обратной стороной керамики является ее повышенная хрупкость поэтому керамика за редким исключением применяется либо как составная часть металлокерамических конструкций типа "сэндвич", либо служит основой (матрицей) в армированных композиционных материалах. При этом ключевой проблемой остается весьма низкая механическая прочность сцепления (адгезия) керамики с металлическим каркасом изделия. В экстремальных условиях эксплуатации ударные термические и механические нагрузки приводят к появлению микротрещин, расслоению и разрушению материала как целого. Сложность этой проблемы заключается в различии межатомных связей у керамики и металла, что определяет их кристаллическую структуру, физические, химические и механические свойства. Другая проблема состоит в том, что сегодня практически исчерпаны возможности повышения физико-механических свойств собственно керамики и разработки действительно новых материалов традиционными методами.

Одной из основных причин низкой прочности металлокерамических структур являются разные термические коэффициенты линейного расширения (ТКР) керамики и металла. Отчасти поэтому до сих пор не удается использовать металлокерамические композиты, например, при изготовлении клапанов и поршней современных двигателей. Тонкие керамические покрытия (пленки), получаемые плазменными методами, обладают удовлетворительной адгезией, но имеют ограниченный срок службы именно ввиду малости их толщины. А толстые слои керамики (толщиной порядка 1 мм и более) из-за большой разницы в ТКР керамики и сплава детали попросту отслаиваются.

В медицине (в ортопедической стоматологии) ту же проблему пытаются решить одновременно разными способами и прежде всего предварительной пескоструйной обработкой металлического каркаса металлокерамической коронки или моста, т. е. созданием развитой поверхности в пограничной с керамикой области с характерным масштабом рельефа от единиц до десятков микрон. При

этом необходимым условием является хорошая "смачиваемость" такой поверхности керамикой (опаком) в процессе обжига. Тем самым обеспечивается механическое сцепление керамики с металлом — "механическая" адгезия.

Второй способ (основной этап в технологической цепочке подготовки базисного сплава) — это отжиг и предварительное окисление поверхности металлического каркаса в печи на воздухе. Современная стоматологическая керамика представляет собой оксидный комплекс, состоящий из лейцитовой кристаллической фазы $K[AlSi_2O_6]$ ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, образующейся в фарфоре при термическом разложении калиевого полевого шпата, компонента исходной массы) и аморфной стеклофазы SiO_2 с добавками [1]. Попутно заметим, что образование лейцита приводит к увеличению прочности собственно стоматологического фарфора: лейцит в керамике находится в ультрадисперсном состоянии и армирует стекловидную массу. Предварительное же окисление металлического каркаса приводит к образованию на его поверхности $Ni-Cr-O_x$ оксидного комплекса, что способствует более однородному, плавному переходу от "чистого" металла к оксидной керамике.

Механизмы формирования переходной области "стеклокерамика—сплав" еще недостаточно хорошо изучены. Предполагается, что соединение керамики с металлом происходит вследствие взаимной диффузии и твердотельных химических реакций, например хемосорбции между поверхностными окислами $Ni-Cr$ ($Co-Cr$)-сплава и оксидным комплексом промежуточного (опакового) слоя керамики в процессе смачивания поверхности и обжига. Кстати, это одна из причин (низкая подверженность термическому окислению на воздухе, т. е. практическое отсутствие окисной пленки на поверхности), по которой благородные металлы в чистом виде почти не используются при изготовлении стоматологической металлокерамики. Формирование переходного слоя в структурах типа "металл—керамика" по этому сценарию иногда называют "химической" адгезией. О более тонких механизмах формирования переходного слоя будет сказано ниже.

Третий и очень важный этап повышения адгезии и прочности металлокерамических структур в целом — это непосредственный подбор компонентов стеклокерамики (опака, дентина) и сплавов по

коэффициенту термического расширения на "макроуровне". ТКР стоматологических сплавов приблизительно равен $(13,0—14,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, тогда как коэффициенты термического расширения лейцитовой фазы и стеклянной матрицы составляют около $25 \cdot 10^{-6}$ и $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, соответственно [1—4]. Подбирая процентное содержание лейцитовой фазы в керамике (а эта величина, так же как дисперсность и равномерность распределения лейцита в аморфной матрице, в значительной мере зависит от температурно-временного режима спекания изделия), добиваются совместимости керамики и металла по величине ТКР, снижения вероятности возникновения локальных напряжений и образования микротрещин на границе раздела металллокерамической структуры.

Тем не менее все эти способы в совокупности далеко не всегда приводят к ожидаемому результату. Причин этому много, и одна из них заключается в том, что равенства ТКР компонентов металллокерамики удается достичь лишь в ограниченном температурном интервале (от 0 до 500 °С, не более). В то же время спекание металллокерамической "единицы" в стоматологии — процесс многостадийный и происходит при температурах 900—1000 °С. Результаты наших исследований показали, что даже в образцах металллокерамики, полученных строго по предписанной технологии, уже на первой стадии процесса (нанесения и спекания опакующего слоя на металлическом каркасе) в пограничном слое образуются многочисленные микротрещины и расслоения. Напомним, что в процессе "эксплуатации" металллокерамическое изделие также подвергается циклическим тепловым и механическим нагрузкам, происходит постепенное изменение всех физических и механических параметров компонентов металллокерамики, т. е. старение материала с образованием микротрещин и его разрушением.

Альтернативой традиционной технологии являются микроволновые методы синтеза и обработки металллокерамических композиционных материалов. Ранее в [5—7] в контексте с кратким анализом отечественных и зарубежных работ (см., например, [8]) описаны результаты исследований, посвященные изучению процесса аномального массопереноса в структурах типа "металл—керамика", синтезированных в сильных СВЧ-полях.

Несмотря на большой интерес к этому явлению, до сих пор оно остается малоизученным и потому плохо воспроизводимым в различных условиях на разных экспериментальных стендах. Отметим лишь, что речь в данном случае идет о диффузионных процессах переноса атомов (ионов) металлов на макроскопическом уровне — с характерным масштабом диффузионной длины порядка

100 мкм и более. Вместе с тем существенное возрастание адгезии в металллокерамических структурах под воздействием мощного СВЧ-излучения — не вызывающий сомнений факт, и объяснение ему можно найти, анализируя различия в микроструктуре переходной области образцов металллокерамики, синтезированных разными методами.

Цель настоящей работы — исследование особенностей процессов формирования переходной зоны в структурах типа "металл—керамика" на примере лейцитовой стеклокерамики и Ni—Cr (Co—Cr)-сплавов при спекании в поле мощного СВЧ-излучения в сравнении с образцами, полученными по традиционной технологии на микроструктурном уровне.

Материалы и методика исследований

В качестве исследуемых материалов, исходных компонентов металллокерамики, были выбраны известные и хорошо зарекомендовавшие себя в практической стоматологии Ni—Cr-сплав марки WillCeram (Ni — 65,0; Cr — 22,5; Mo — 9,5; Nb — 1,0; Si — 1,0; Fe, Se и др. — около 1 мас. %) и ультрадисперсный порошок стеклокерамики марки Synspag (на основе калиевого полевого шпата и лейцита $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$). Для сравнения в ряде экспериментов использовался также Co—Cr-сплав с близким в процентном соотношении составом.

Форма образцов (в виде плоских цилиндрических дисков) и их размеры выбирались исходя из компромисса противоречивых требований, предъявляемых условиями спекания образцов в специальной СВЧ-камере, вновь разработанной методики измерений их механической прочности (адгезии) и последующего рентгеноспектрального анализа. Диаметр образцов составлял 8 мм при толщине металлической подложки 1,5—2 мм и слое опакующего около 1 мм.

Образцы готовились в точном соответствии с технологическими указаниями производителя материалов. После отливки металлические заготовки подвергали стандартной процедуре — механической и пескоструйной обработке корундовым песком с размером частиц 100—200 мкм. После этого металлические подложки обжигали на воздухе в стоматологической электровакуумной печи марки Multimat (Dentsply) в заданном технологическом режиме для формирования на поверхности окисной пленки. Причем для последующего сравнения часть подложек образцов, предназначенных для спекания в СВЧ-камере, не окислялась. Затем подложки обезжиривали, и на них наносили слой порошка опакующего, замешанного на дистиллированной воде, в виде пасты с консистенцией системы. Перед спеканием образцы сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 2—3 ч.

Спекание образцов по традиционной технологии проводили в указанной стоматологической печи в вакууме при максимальной температуре цикла 980 °С в строгом соответствии с заданным производителем температурно-временным режимом.

Для спекания образцов в поле СВЧ-излучения была изготовлена показанная на рис. 1 специальная волноводная камера.

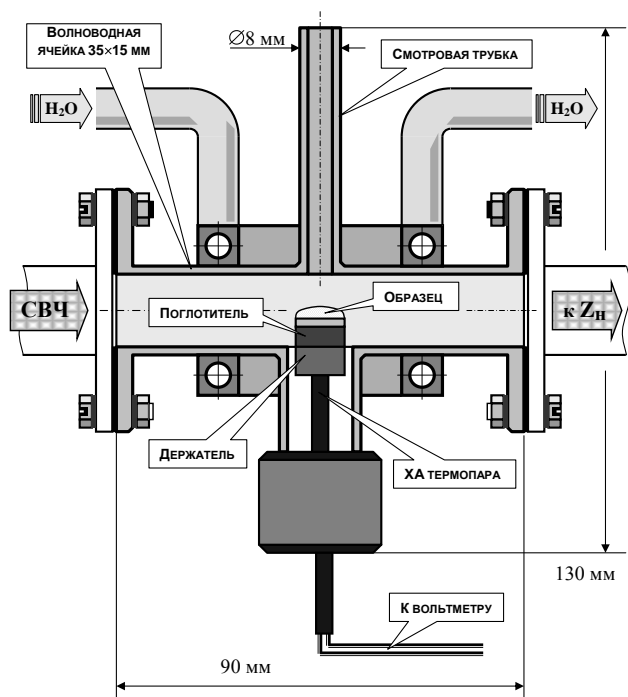


Рис. 1. Волноводная камера спекания

Выбор камеры спекания волноводного типа, работающей на основном типе волны TE₁₀, а не в виде многомодовой (сверхразмерной) камеры или, например, квазиоптического открытого резонатора, обусловлен рядом причин, среди которых относительная простота технического воплощения и фиксированное распределение электромагнитных полей в заданной точке пространства. В качестве источника СВЧ-излучения использовался клистронный усилитель 4-см диапазона длин волн с выходной мощностью до 50 кВт (в описываемых здесь экспериментах мощность тракта не превышала 7—8 кВт).

Температура образца измерялась калиброванной хромель-алюмелевой термопарой и контролировалась через смотровую трубку (запределный круглый волновод) с помощью дистанционного ИК-пирометра. По оценкам, точность определения температуры была не хуже ±50 °С. Максимальная рабочая температура образца (980 °С) и температурно-временной режим спекания в данном случае строго соответствовали обычному технологиче-

скому режиму (заметим, что СВЧ-спекание металлокерамических образцов возможно и при более низких температурах по сравнению с обычным внешним нагревом материала в печи).

Серия образцов спекалась на воздухе в лабораторной муфельной печи ПЛ-20/12,5 с микропроцессорным управлением. В этих экспериментах была также предусмотрена возможность спекания образцов в стационарном электрическом поле ± (0—10)·10³ В/см, подаваемом на электроды в камере от внешнего высоковольтного источника типа ВС-20-10 через балластное сопротивление 100 МОм. Одновременно пришлось решать проблему токов утечки в камере, величина которых при температуре около 600—700 °С достигала максимальной величины 30—100 мкА (в зависимости от величины напряжения) и ограничивалась лишь величиной балластного сопротивления. Отчасти проблему удалось решить выбором размеров, формы и механической полировкой электродов из нержавеющей стали, а также оптимизацией их расположения в камере.

Как уже говорилось, выбор формы и размеров образцов — результат компромисса между противоречивыми условиями их СВЧ-синтеза, а также последующих механических испытаний и аналитических исследований. Согласно принятым международным стандартам ISO [1], измерения адгезионной прочности металлокерамики проводятся "на изгиб" на удлиненных образцах прямоугольной формы заданных размеров. В нашем случае было важно определить относительные изменения (улучшение этого показателя), которые дает СВЧ-метод спекания металлокерамических образцов в сравнении с контрольной серией. Поэтому была разработана методика измерений сил адгезии "на отрыв" на образцах типа "сэндвич" в виде небольших дисков.

Во время таких испытаний отделение керамического покрытия от основы (или разрыв самого покрытия) происходит под действием растягивающего усилия *F*, приложенного нормально к контактной поверхности сцепления. С этой целью для крепления образцов была изготовлена специальная оснастка (рис. 2). Растягивающее усилие подавалось на образцы через захваты измерительного прибора с помощью резьбовых концов верхней и нижней частей держателя.

Основной проблемой оказался поиск клевого состава, обеспечивающего достаточную для измерений прочность соединения держателя с керамикой, для чего опробовали множество составов. Их испытания также проводились по приведенной на рис. 2 схеме в отсутствие керамики. Нагружение образцов проводилось на универсальной испытательной машине марки Instron 1251 (UK) со скоро-

стью движения захватов, равной 0,5 мм/мин, при температуре 20 °С. Величину силы адгезии A рассчитывали по формуле

$$A = 9,807 \cdot 10^4 F / S \text{ [Па, кгс, см}^2\text{]}.$$

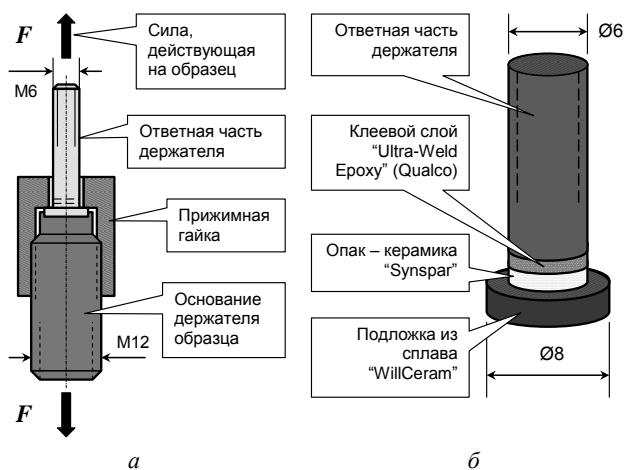


Рис. 2. Оснастка-держатель образца в сборе (а) и подготовленный к измерениям образец (б)

Лучшие результаты показали следующие составы: упрочненная стальным наполнителем эпоксидная шпатлевка марки Quick Steel HG6002 фирмы Hi-Gear Products, США (средняя величина силы $F = 10,0$ кгс, $A = 3,5 \pm 0,9$ МПа), двухкомпонентный состав Plastic Welding System, Part 47809 фирмы VersaChem ($F = 30,5$ кгс, $A = 10,6 \pm 5,7$ МПа) и двухкомпонентный клей со стальным наполнителем Ultra-Weld Epoxy, STK-3303 компании Qualco ($F = 79,8$ кгс, $A = 27,7 \pm 1,1$ МПа). Как видно, из проверенных составов поставленным требованиям с натяжкой удовлетворяет лишь продукция Qualco.

Характерный вид образцов после испытаний на отрыв показан на рис. 3 (слева — ответная часть держателя, стержень из Cr—Ni нержавеющей стали с резьбой; справа — образец с остатками слоя керамики и указанного клеевого состава).



Рис. 3. Внешний вид образца и ответной части держателя после испытаний

Исследования микроструктуры и распределения химических элементов в переходной области образцов металлокерамики проводили с помощью сканирующего аналитического электронного микроскопа JSM-6380LA с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23000 BU фирмы JOEL, Japan [9].

Результаты экспериментальных исследований

Основные экспериментальные результаты сводятся к следующему: в случае образцов, синтезированных в СВЧ-полях напряженностью 1—3 кВ/см в сантиметровом диапазоне длин волн на воздухе, адгезионная прочность сцепления лейцитовой керамики с Ni—Cr-подложкой "на разрыв" достигала значений 23—27 МПа и более (без предварительного окисления подложки согласно обычной технологии), тогда как соответствующие значения у контрольной серии не превышали 9,0—9,5 МПа. Более того, предварительное окисление сплава подложки приводило к снижению адгезии до ~15 МПа. Таким образом, выигрыш в адгезии при использовании СВЧ-излучения по сравнению с традиционной технологией как минимум двухкратный, а предварительное окисление подложки при использовании СВЧ-метода приводит к отрицательному результату.

В этих экспериментах нам не удалось определить верхний предел величины адгезии у образцов, синтезированных с применением СВЧ-энергии. При достижении критических значений усилий, прикладываемых к образцам контрольной серии, разрушение образцов происходило в зоне "интерфейса" — по плоскости соединения керамики с металлом, тогда как при испытаниях большинства образцов, синтезированных в СВЧ-камере, указанная переходная зона оставалась невредимой; разрыв же происходил по клеевому соединению керамики с ответной частью держателя измерительного прибора. Другими словами, реальная величина адгезии у опытных образцов выше полученного значения 27 МПа, соответствующего максимальной прочности клеевого состава Qualco. Чтобы определить реальную величину адгезии, потребуются поиск более прочного клеевого состава (что маловероятно) либо изменение формы и размеров образцов, соответствующая модификация условий СВЧ-синтеза (камеры спекания) и переход к обычной методике испытаний "на изгиб" [1].

Как уже говорилось, по стандартной технологии спекание металлокерамики происходит в вакуумной печи. Для качественной проверки влияния на процесс формирования переходной зоны в та-

ких структурах атмосферы воздуха (кислорода) были исследованы образцы, полученные в муфельной печи при атмосферном давлении в камере. При этом часть образцов спекалась во внешнем стационарном электрическом поле напряженностью 0—10 кВ/см как положительной, так и отрицательной полярности. Измерения показали, что адгезия у большей части таких образцов даже хуже, чем у образцов контрольной серии, а объемная микроструктура керамики в них, как и следовало ожидать, более рыхлая и пористая. Исключение составляли лишь образцы, полученные в полях $E \approx +10$ кВ/см, однако улучшение микроструктуры и увеличение сил сцепления в них носит эпизодический характер и требует более тщательной проверки.

Исследования микроструктуры синтезированных образцов позволили качественно объяснить результаты прочностных испытаний. На рис. 4 показаны полученные на сканирующем электронном микроскопе фотографии поперечных шлифов образцов, синтезированных в электровакуумной печи в строгом соответствии с традиционной технологией. Во всех без исключения образцах контрольной серии на значительной части поверхности раздела между керамикой (опаком) и Ni—Cr-сплавом наблюдались многочисленные микротрещины и раковины (см. рис. 4, а), причем относительная доля таких участков превышала 60 % поверхности, т. е. изначально образцы контрольной серии имели "врожденные" дефекты в переходной области металллокерамики.

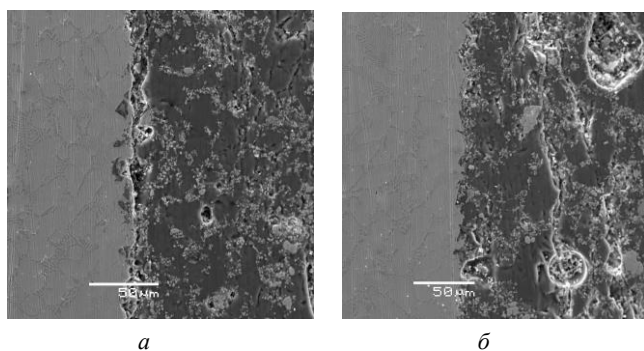


Рис. 4. Типичный вид микроструктуры образцов металллокерамики, полученных по обычной технологии в электровакуумной печи.

Ni—Cr-сплав — слева; масштабная метка на photographиях — 50 мкм

Для сравнения на рис. 4, б показана структура одного образца из этой же серии, а точнее, оставшегося невредимым участка уже после проведения прочностных испытаний. Показательно, что в тех местах, где пограничная зона почти не содержит дефектов, разрушение образца при нагружении

происходит не по поверхности раздела сред, а в объеме материала (или в области клевого соединения с держателем по внешней поверхности).

Трудно сказать, чего здесь больше: лукавства некоторых исследователей стоматологической металллокерамики, показывающих в своих публикациях лишь бездефектные участки структуры (см., например, центральную часть переходной зоны на рис. 4, б), или несовершенства собственно традиционной технологии. Возможно, требования к составу и качеству исходных компонентов металллокерамики и допуски на технологические режимы получения металллокерамических изделий в действительности должны быть более жесткие, чем указано в рекомендациях производителя. Важно одно: традиционная технология при массовом (практическом) применении не обеспечивает надежного сцепления лейцитовой керамики с Ni—Cr-сплавами.

Следует также обратить внимание на объемную микроструктуру самой керамики. И здесь наблюдаются многочисленные пустоты, каверны и прочие неоднородности. Их наличие, очевидно, также не способствует улучшению прочности керамики. Что же касается многочисленных микровключений, россыпи вкраплений в стеклянной матрице опака, то это ни что иное, как образованные нанокристаллами лейцита кластеры или агломераты. Степень дисперсности и равномерность распределения лейцитовой фазы непосредственно влияют на теплофизические и механические характеристики материала. Однако это тема отдельного разговора.

На рис. 5 представлены фотографии образцов, спеченных в муфельной лабораторной печи при атмосферном давлении на воздухе во внешнем постоянном электрическом поле с различными напряженностью E и полярностью. На некоторых участках в ряде образцов, спеченных при относительно высоких значениях поля E положительной полярности, структура переходной зоны на границе Co—Cr- и Ni—Cr-сплавов и керамики плотная и без заметных дефектов (см. рис. 5, г и отчасти 5, в). Однако этот факт пока еще следует считать скорее исключением "из правила", нежели объективной закономерностью, поскольку данное явление наблюдалось далеко не на всех участках на границе раздела образцов этих серий. Указанные снимки приведены здесь исключительно для сравнения, так как во всех образцах, синтезированных в более слабых электрических полях и в его отсутствие, практически вдоль всей поверхности раздела ее микроструктура имела вид, показанный на рис. 5, а и б, т. е. такой же, как и на рис. 4, а.

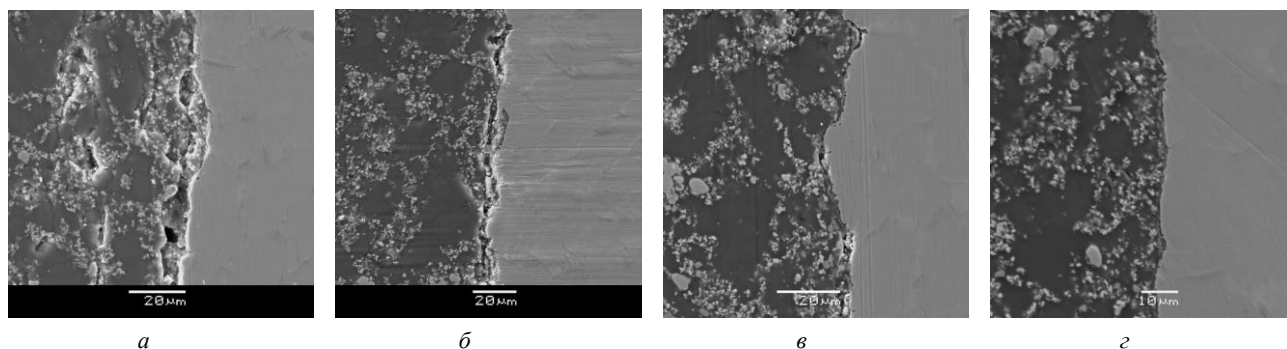
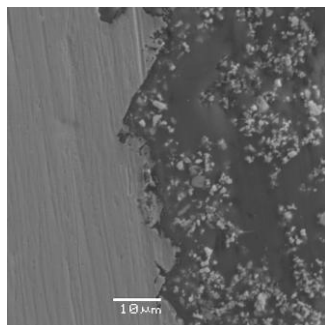
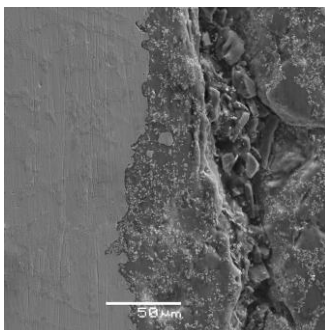


Рис. 5. Структура образцов при спекании в муфельной печи на воздухе при напряженности внешнего поля E : 0 кВ/см (а); -2,0 кВ/см (б); +3,1 кВ/см (в); +10,0 кВ/см (г). Со—Сг-сплав (б, г); масштабная метка 20 мкм (а-в) и 10 мкм (г)

На рис. 6 показана микроструктура образцов разных серий, синтезированных в поле мощного СВЧ-излучения (вектор поля E в этих экспериментах ортогонален поверхности раздела металла с керамикой). Видно, что керамика полностью заполняет все неровности на поверхности Ni—Сг-сплава, а микротрещины и раковины отсутствуют. Отметим, что такая картина наблюдалась практически во всех образцах, полученных в СВЧ-камере при значениях поля $E \geq 2$ кВ/см. В отличие от рассмотренных ранее образцов при еще большем увеличении картина буквально напоминает подводный горный ландшафт (микрорельеф поверхности сплава), залитый водой (керамикой).



a



б

Рис. 6. Микроструктура образцов металлокерамики, синтезированных в поле мощного СВЧ-излучения: а — образец после спекания; б — образец после прочностных испытаний; Ni—Сг-сплав (а), масштабная метка на photographиях — 10 и 50 мкм

Для сравнения на рис. 6, б также показана микроструктура поперечного шлифа одного из образцов, приготовленного уже после проведения измерений адгезии на отрыв. Здесь, как и на рис. 4, б, предельной нагрузки не выдержала сама керамика, тогда как переходная область осталась невредимой.

Заслуживает внимания еще один экспериментальный факт. При спекании образцов в СВЧ-камере в узком переходном слое, на границе сплава и керамики, зафиксировано заметное увеличение концентрации атомов кислорода. Отметим, что в этом же месте на фотографиях микроструктуры (таких же изображениях поперечных шлифов во вторично-электронных лучах, что и на фотографиях, приведенных выше) при большом увеличении на границе сплава, как правило, наблюдается узкая темная полоска. Природа ее происхождения не совсем очевидна; возможно, ее появление вызвано локальным изменением фазового состава и концентрации ряда элементов, приводящим к проявлению так называемого Z -контраста. Во всяком случае, это не связано с "геометрическим" контрастом изображения, формируемого сканирующим электронным микроскопом.

Но вернемся к зафиксированному в экспериментах увеличению концентрации кислорода. В качестве примера на рис. 7, а приведены структура и соответствующее этому участку распределение основных химических элементов в переходной зоне образца, полученного по обычной технологии, а на рис. 7, б — аналогичное распределение элементов и результат картирования (вольный перевод англ. слова mapping) соответствующего участка образца, синтезированного в СВЧ-камере. На этих графиках отчетливо видна разница в профилях кислорода (кривая 3) у этих образцов, а на рентгеновской картограмме кислорода (K_{α} -серия) на рис. 7, б эта область, как и следовало ожидать, наиболее яркая.

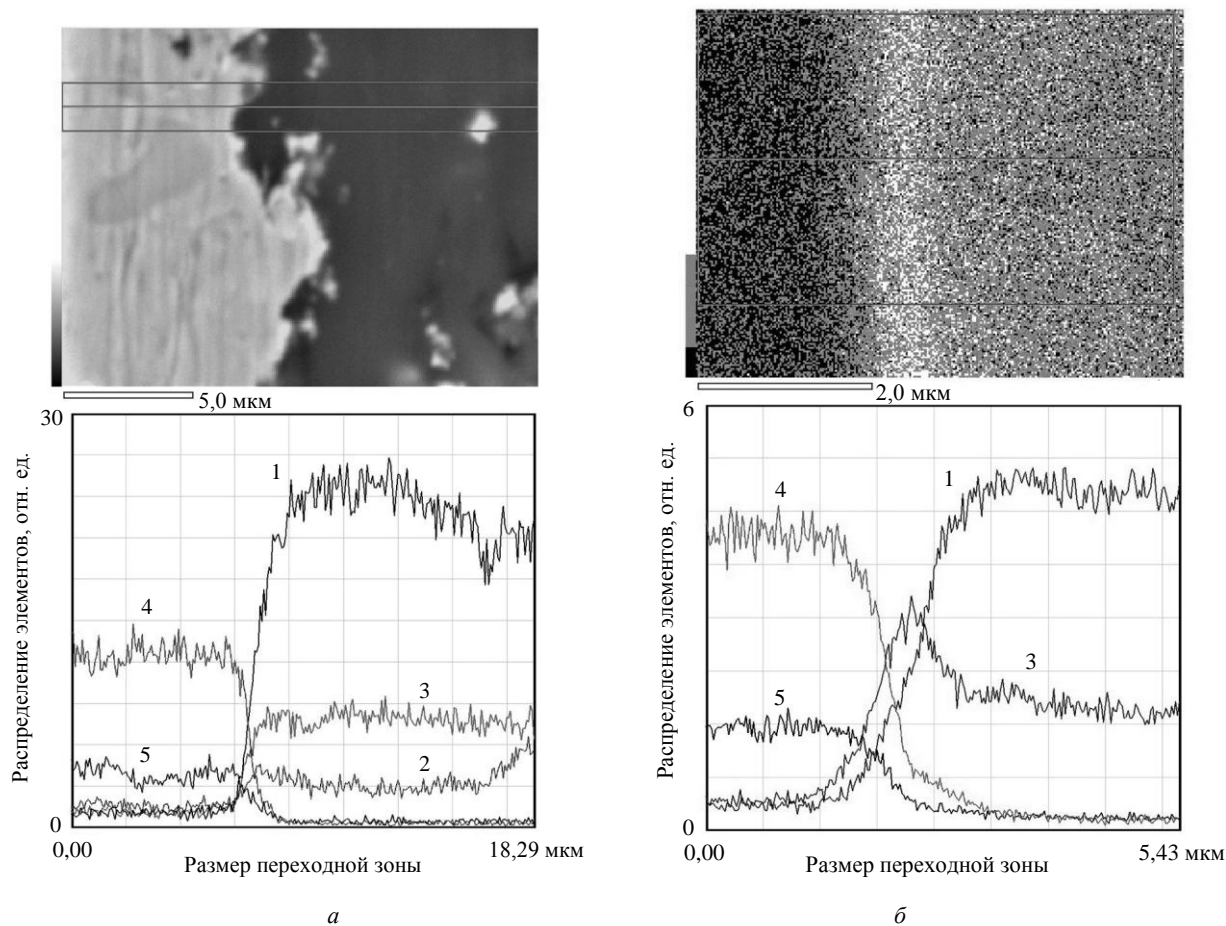


Рис. 7. Рентгеноспектральные профили распределения элементов и картограмма кислорода (справа сверху) переходной зоны образцов:

a — полученных обычным методом; *б* — синтезированных в СВЧ-камере;
 1 — кремний; 2 — алюминий; 3 — кислород; 4 — никель; 5 — хром;
 масштабные метки — 5 и 2 мкм; Ni—Cr-сплав — слева

Для наглядности на рис. 8 показаны также структура и картограмма кислорода в переходной зоне другого образца при меньшем увеличении.

И здесь хорошо видно, что область повышенной концентрации атомов кислорода повторяет рельеф поверхности сплава.

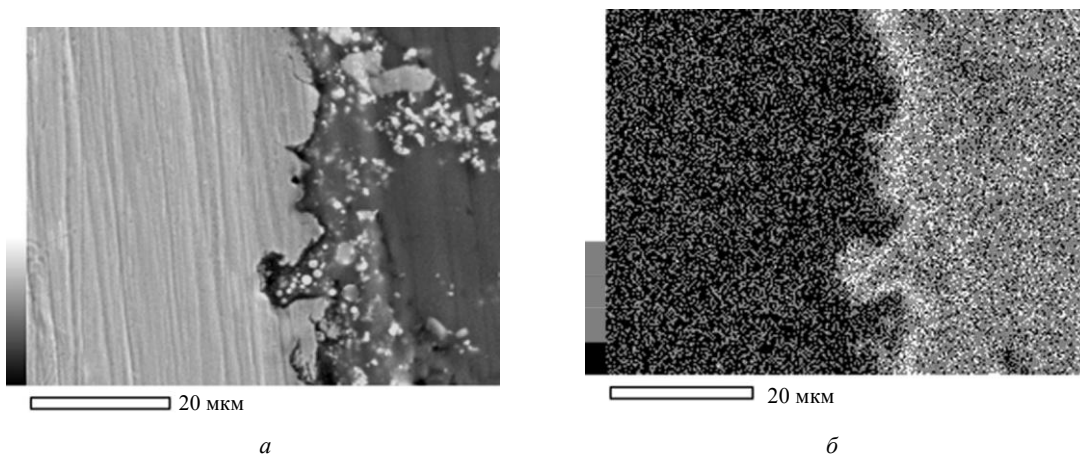


Рис. 8. Микроструктура контактной зоны образца (полученного в СВЧ-камере) и соответствующая этому участку рентгеновская картограмма кислорода

Обсуждение результатов

Строго говоря, то, что в переходной зоне на границе раздела "неблагородных" стоматологических сплавов Ni—Cr и Co—Cr в паре с лейцитовой стеклокерамикой после спекания по традиционной технологии часто наблюдаются "врожденные" дефекты — микротрещины и каверны — известно давно. Более того, само понятие "традиционной" технологии весьма условно. До сих пор среди исследователей нет единодушия как в вопросах формирования зоны интерфейса, так и влияния на прочность сцепления (адгезию) различных технологических факторов [1].

Так, например, ряд исследователей считают, что излишняя грубость поверхности сплава (пескоструйная обработка) может приводить к концентрации локальных напряжений в области контакта с фарфором, а пониженная смачиваемость керамикой крутых выступов и впадин на поверхности сплава вызывает появление пустот, также ослабляющих связь. Однако большинство авторов все же отдают предпочтение механическому сцеплению сплава с керамическим покрытием.

Острее стоит вопрос о механизмах формирования и собственно роли оксидной переходной области, создаваемой как в результате предварительного отжига и окисления сплава, так и в процессе спекания со стеклокерамикой. Некоторые исследователи (см. цитируемую в монографии [1] литературу) полагают, что окисная пленка на поверхности Ni—Cr-сплава оказывает негативное влияние на прочность сцепления, поскольку окислы никеля и хрома при высокотемпературном обжиге растворяются в материале покрытия. А возрастание количества окислов Cr₂O₃ в фарфоре приводит к снижению его ТКР. Есть и другие доводы "против". Основные трудности в этом вопросе, очевидно, связаны с ограниченными возможностями экспериментальных методов (аналитических приборов), трудоемкостью и дороговизной подготовки специальных образцов и в конечном счете — со сложностью надежного определения фазового состава и концентрации различных оксидных комплексов, которые меняются по глубине в очень узком переходном слое толщиной от 700 до 2000 нм.

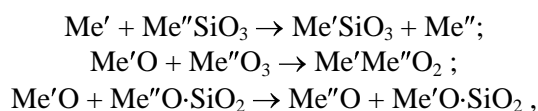
И все же большинство исследователей считают формирование оксидного переходного слоя в процессе спекания металлокерамики важнейшим доминирующим фактором. Этой же точки зрения придерживаемся и мы.

Однако по сей день в вопросах о структуре и процессах формирования этого оксидного переходного слоя нет единого мнения. Авторы работы [10], например, указывают на определяющую роль в формировании контактной зоны химических диффузионных процессов. При этом, исследуя с

помощью трансмиссионного электронного микроскопа те же компоненты металлокерамики, что и в настоящей работе, они указывают на образование в зоне интерфейса еще на ранней стадии обжига нанокристаллического слоя Cr₂O₃ с включениями аморфной фазы SiO₂, являющимися, по мнению авторов, связующими "мостиками" между металлом и слоем окисла хрома. И таких моделей множество.

Общее положение для всех видов стоматологических керамик (фарфоров) — наличие окислов Al₂O₃ и SiO₂, которые являются кислотными. Оксидные пленки на Ni—Cr- и Co—Cr-сплавах — основные. В результате на границе раздела может возникать донорно-акцепторная связь, увеличивающая адгезионную прочность контактирующих пар. В то же время на графике рис. 7, б видно, что в области повышенного содержания кислорода в поведении остальных элементов в сравнении с контрольными образцами нет никаких аномалий. Косвенно это может свидетельствовать о формировании в диффузионном слое более сложных по составу оксидных комплексов.

Так, рассматриваемая прослойка на границе контактной зоны может возникать в результате образования новых окисных соединений, силикатов и шпинелей по одному из следующих сценариев [1]:



где Me' — металл, входящий в состав сплава;
Me'' — металл керамики.

Термодинамическая оценка возможности прямого химического взаимодействия по указанным формулам показала, что металлы Al, Ni, Co, Cr, Mn могут реагировать со стеклокерамикой различного состава с образованием соединений типа NiAl₂O₄, CrAlO₄, NiSiO₃, MnAl₂O₄ и др. Возможно, с одной из таких реакций мы и имеем дело в наших экспериментах. Однако, как уже говорилось, проведение количественного наноструктурного фазового анализа столь сложных по составу систем в очень тонком и неоднородном по глубине переходном слое — задача непростая.

Что же касается роли в формировании переходной зоны "металл—керамика" мощного СВЧ-излучения, то здесь преждевременно делать какие бы то ни было заключения и однозначные выводы. Можно однако предположить, что в сильных электромагнитных полях возможна активация твердофазных химических реакций (см., например, [11]), а также взаимной диффузии элементов металлокерамики.

Кроме того, при проведении экспериментов по схеме на рис. 1 нельзя исключать возникновения в

объеме керамики слабых градиентов температуры (из-за начального нагрева образца с помощью внешней таблетки-поглотителя СВЧ-излучения, а также инициируемых СВЧ-токов в поверхностном скин-слое металлической подложки) и как следствие — локальных перегревов контактной зоны в металлокерамике. Такое локальное повышение температуры (без изменения интегральной температуры всего образца), если оно есть, должно приводить к усилению процессов окисления и диффузии.

Определенное влияние на скорость химических реакций может также оказывать усиление локальных СВЧ электрических полей на микровыступах сплава подложки, сопровождаемое возникновением (усилением) токов термоэлектронной эмиссии еще на начальной стадии процесса спекания. Все это может самым непосредственным образом влиять на химические процессы окисления и формирования новых оксидных комплексов в переходном слое, а возникающие локальные стационарные электрические поля в этой области (если таковые имеются) могут приводить к появлению дополнительного дрейфового механизма диффузии ионов металлов и кремния.

Изучение указных процессов и явлений во всем их многообразии на наноструктурном уровне — предмет предстоящих исследований в данном направлении.

Заключение

Экспериментально подтверждено наблюдаемое авторами ранее существенное увеличение сил сцепления (адгезии) керамического слоя с металлической подложкой при синтезировании металлокерамики в СВЧ-полях. Величина адгезии в образцах, синтезированных в полях СВЧ-излучения, превышает соответствующие значения у образцов, спекаемых традиционным методом в электровакуумной печи, минимум в 2—3 раза. Основная причина этого заключена не только в преимуществах разрабатываемого СВЧ-метода, но и в недостатках обычной технологии. В переходной диффузионной зоне всех контрольных образцов, полученных в электровакуумной печи, зафиксированы многочисленные микротрещины и каверны, тогда как микроструктура образцов, синтезированных в

СВЧ-камере, полностью свободна от указанных дефектов. Одновременно в узком переходном слое образцов, полученных СВЧ-методом, зафиксировано локальное возрастание концентрации атомов кислорода, что указывает на формирование в этой области сложного по составу оксидного комплекса. Выдвинуто предположение о том, что в поле мощного СВЧ-излучения возможна активация твердофазных химических процессов окисления и замещения, а также взаимная диффузия элементов металлокерамики.

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

Литература

1. Лебедеко И. Ю., Анисимова С. В., Анисимов Ю. Л. и др. Ситалловые зубные протезы. — М.: МГМСУ, Знание, 1999.
2. Kappert H. F. Moderne Metallkeramik Systeme Mit Omega 900// Sonderdruck "Zahnartliche Mitteilungen". 1996. № 18. P. 1—8.
3. Косенко К. Н., Флис П. С., Павленко А. В. и др. Микроструктура и свойства керамической массы "Ультрапалин" для металлокерамического протезирования// Ортопедическая стоматология. 2003. № 6(14). С. 11—17.
4. Kappert H. F. Современные металлокерамические системы по сравнению с Omega 900: Пер. с нем., URL: www.dental-revue.ru
5. Раваев А. А., Пан Е. Г., Хоменко А. И., Есаков И. И., Богданов А. Г., Колмаков А. Г., Иванов В. А., Коньжеев М. Е.. Особенности спекания структур типа металл—керамика в полях мощного сверхвысокочастотного излучения// Прикладная физика. 2006. № 6. С. 108—113.
6. 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.
7. Pan E., Ravaev A.. Microwave synthesis of advanced dental ceramic-alloy materials// Materials Letters. 2004. 58. № 21. P. 2679—2683.
8. Bykov Yu., Rybakov K., Semenov V.// J. Physics D: Applied Physics. 2001. 34. R55.
9. JOEL Ltd., URL: www.jeol.com
10. Hegedus C., Daroczi L., Kokenyesi V., Beke D. Comparative microstructural study of the diffusion zone between NiCr alloy and different dental ceramics// J. Dental Research. 2002. 81. № 5. P. 334—337.
11. Masahiro Kato and Yasuhiro Goto. Conventional and microwave-induced sintering mechanisms for reaction-bonded aluminum oxide with zirconium oxide additions// J. Am. Ceram. Soc. 2000. 83. № 1. P. 65.

Статья поступила в редакцию 29 августа 2007 г.

Features of an interface layer formation on boundary of glassceramics and Ni—Cr alloy at sintering in a field of power microwave radiation

A. A. Ravaeb, E. B. Alfeev, I. I. Esakov, E. G. Pan, A. I. Khomenko
Moscow Radio Institute, Moscow, Russia

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

V. A. Ivanov
Prokhorov's General Physics Institute, Moscow, Russia

Features of interface region formation in metal-ceramic structures on an example of leucite glassceramics and Ni—Cr (Co—Cr) alloys at sintering in a field of power microwave (MW) X-band radiation are considered in this paper. Results of microstructural and X-ray spectral analysis point out obvious distinctions in mechanisms of this region formation for samples synthesized in MW chamber and for samples produced by traditional technology in electrovacuum furnace. Sintering of metal-ceramics under action of strong microwaves results in production of materials with a dense microstructure without any microcracks and delamination of ceramics from a metal substrate. The important consequence of these structural particularities is essential increase of metal-to-ceramic bonding strength (adhesion) that point to practical advantages of new MW technology.

УДК 537. 525

Особенности расширения в вакуум сильноточной катодной плазменной струи

В. И. Красов, И. А. Кринберг, В. Л. Паперный
Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия

Ю. В. Коробкин, И. В. Романов
Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

Экспериментально и теоретически исследовался процесс ускорения ионов катодной струи низковольтного вакуумного искрового разряда. Показано, что при увеличении амплитуды разрядного тока I_d возрастает скорость ионов, а также согласно соотношению $I_c \propto (I_d)^3$ — величина ионного потока I_c , эмитированного из разрядного промежутка. Представлена простая гидродинамическая модель катодной струи, учитывающая сжатие плазмы собственным магнитным полем тока, хорошо описывающая наблюдаемую зависимость скорости ионов от амплитуды разрядного тока в диапазоне менее 10 кА. Обнаружено, что при больших токах рост указанных параметров прекращается, а их разброс в различных выстрелах резко возрастает.

В работе [1] предложено использовать низковольтный вакуумно-искровой разряд в качестве маневрового движителя для малых космических аппаратов. В связи с этим возникает задача повышения тягового усилия, развиваемого плазменным источником такого типа. Возможность повысить скорость плазмы катодной струи, эмитируемой источником (которая определяет его тяговое усилие), путем варьирования материала катода, ис-

следовалась в работе [2]. Эксперименты показали, что механический импульс катодной струи возрастает с увеличением амплитуды разрядного тока, что вызвано ростом расхода массы материала катода в импульсе и средней массовой скорости плазмы [1]. Предложено качественное объяснение этого эффекта на основе сжатия плазмы собственным током катодной струи. В данной работе представлена простая гидродинамическая модель,