

Применение импульсной акустической микроскопии для исследования плотных керамик на основе ZrO_2

Е.С. Мороков^{1,2,*}, В.М. Левин^{1,2}, Л.И. Подзорова³, А.А. Ильичева³, С.И. Березина⁴

¹Институт Биохимической Физики РАН,

лаборатория акустической микроскопии, Россия, 119334, Москва, Косыгина, д. 4

²Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН,

Россия, 117342, Москва, ул. Бутлерова, д. 15

³Институт металлургии и материаловедения РАН, Россия, 119361, Москва, Озерная, д. 48

⁴Жилинский университет, 01026, Жилина, Словакия

(Статья поступила 12.11.2014; Подписана в печать 28.11.2014)

Методом импульсной акустической микроскопии была изучена внутренняя микроструктура плотных керамик на основе диоксида циркония. Исследована зависимость значений упругих модулей от пористости керамики.

PACS: 43.35.Zc; 43.58.Ls

УДК: 534-8

Ключевые слова: ультразвук, микроскопия, микроструктура, керамика, дефекты, упругие модули.

ВВЕДЕНИЕ

Керамики, наряду с металлами, сплавами, полимерными и композитными материалами являются основой механических конструкций в широком спектре современного производства. За последние десятилетия технология керамических материалов добилась существенного прогресса — сохранив твердость, современные керамики стали существенно более прочными и стойкими к динамическим нагрузкам. Высокие прочностные свойства керамик связаны, прежде всего, с изменением их микроструктуры. Современные керамики формируются в виде структур с наноразмерными кристаллическими зернами (200÷500 нм) и минимальными межзеренными промежутками (≤ 10 нм). Можно предполагать, что особенности структуры, размер зерен, характер и плотность их упаковки в значительной мере задают механические и прочностные характеристики керамик. Однако, в объеме керамических материалах присутствует большое количество пор и включений с размерами от нескольких микрон до десятков и даже сотен микрон, т. е. с характерными размерами, существенно превосходящими размеры, как зерен, так и межзеренных пор. Присутствие дефектов, не означает, что должно происходить существенное уменьшение прочностных или упругих свойств материала. В механике хорошо известны облегченные макроскопические конструкции, в современном материаловедении значительное внимание уделяется цеолитным и кластерным структурам, реализующим такие облегченные конструкции на нано- и микроуровне. Было предположено, что керамический материал при определенном распределении пор и включений, способен сохранять высокие прочностные и упругие свойства. Для проверки гипотезы были исследованы микрострук-

туры керамических материалов различной пористости и их упругие свойства.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

А. Материалы

Исследования проводилось на образцах, изготовленных из диоксида циркония, стабилизированного в тетрагональной модификации путём введения оксидов иттрия и иттербия при синтезе прекурсоров. Синтез осуществлялся золь-гель способом при одновременном осаждении компонентов. Полученные керамические монофазные материалы ($ZrO_2 \leq 95\%$, $Y_2O_3 = 5\%$, $HfO_2 \leq 3\%$, $Al_2O_3 \leq 1\%$, $SiO_2 \leq 1\%$) [1] обладают биоинертностью и хорошей биосовместимостью, характеризуются высокими показателями прочностных свойств, в том числе повышенной устойчивостью к хрупкому разрушению. Образцы были выполнены в виде пластинки с размером $5 \times 15 \times 2$ мм³.

В. Методы

Для исследования микроструктуры образцов были использованы зондовый и акустический методы. В качестве зондового метода для исследования поверхности керамики с нанометровым разрешением применялась атомно-силовая микроскопия (микроскоп «NEXT» NTMDT). метод импульсной акустической микроскопии был использован для исследования объемной микроскопии керамики и изучения упругих свойств материала. Акустические исследования проводились на микроскопе SIAM (рис. 1) в лаборатории акустической микроскопии в институте биохимической физики имени Н. М. Эммануэля РАН (ИБХФ РАН).

В основе акустической микроскопии лежит зондирование образца ультракороткими импульсами высо-

*E-mail: es_morokov@yahoo.com

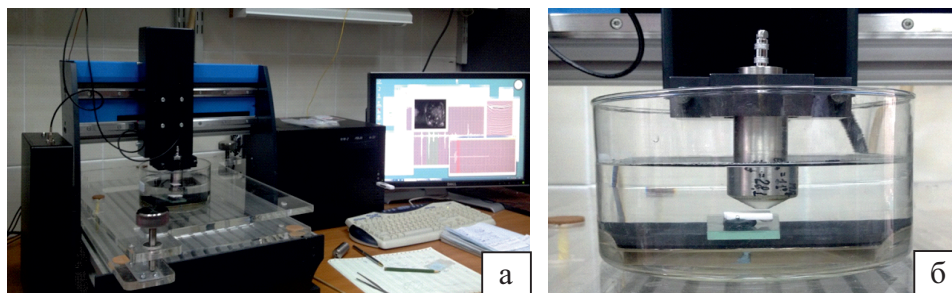


Рис. 1: а) Сканирующий импульсный акустический микроскоп (СИАМ). б) Акустическая линза над керамическим образцом

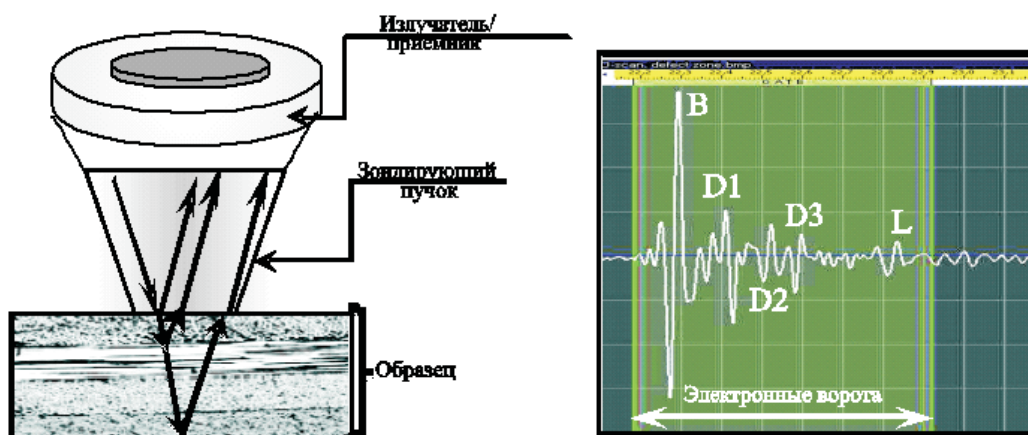


Рис. 2: Схема зондирования образца фокусированным ультразвуковым пучком и получаемая на выходе эхограмма, В — сигнал, отраженный от поверхности, D1, D2, D3 — сигналы, отраженные от элементов внутренней структуры, L — сигнал, отраженный от дна образца

кочастотного (50–200 МГц) фокусированного ультразвука [2–4]. Метод дает возможность визуализировать внутреннюю структуру материала с разрешением в несколько микрон, выявлять микродефекты в объеме образца и на границах раздела между материалами, оценивать адгезию контактирующих поверхностей. Использование фокусированных высокочастотных пучков позволяет измерять локальные значения скоростей звука и модулей упругости в областях размером до нескольких десятков микрон. При зондировании образца ультразвуковыми импульсами падающий импульс проходит через иммерсионную жидкость, отражается от передней поверхности образца, элементов внутренней структуры и дна образца (рис. 2). Отраженный сигнал состоит из сигналов, разделенных интервалами, определяемыми временем распространения зондирующего пучка от одного препятствия до другого. Эти временные различия позволяют выбирать сигналы, полученные на различной глубине в объеме образца, и строить, на этой основе, акустические изображения объемной микроструктуры, в т. ч. оптически непрозрачного материала.

Базовым режимом при объемной акустической визуализации является эхограмма, представляющая набор сигналов внутри малой области объема образца, заня-

той фокальной перетяжкой длиннофокусного зондирующего пучка. Внутренняя структура объекта представляется в режимах В- и С- сканирования. В-сканы представляют собой развертку эхограмм при одномерном движении излучателя/приемника. Набор эхосигналов в каждой точке и эволюция этих сигналов при движении излучателя формирует линии и точки, отображающие границы раздела и малоразмерные элементы структуры в поперечном сечении образца, проходящем через линию сканирования. С-сканы представляют собой двумерные акустические изображения, получаемые за счет отображения амплитуд отраженного сигнала в каждой точке при двумерном сканировании зондирующего пучка по поверхности образца. Различия в амплитуде сигнала отображаются на акустическом изображении в виде градации серого. Каждое акустическое изображение (С-скан) представляет собой изображение слоя на определенной глубине внутри образца; позиция слоя задается на эхограмме электронными воротами. Положение электронных ворот определяет глубину отображаемого слоя в объеме образца, а ширина ворот — ширину отображаемого слоя.

Акустические исследования проводились линзой с рабочей частотой 100 МГц, и угловой апертурой 11° , ширина зондирующего импульса 40 нс. Длина зондиру-

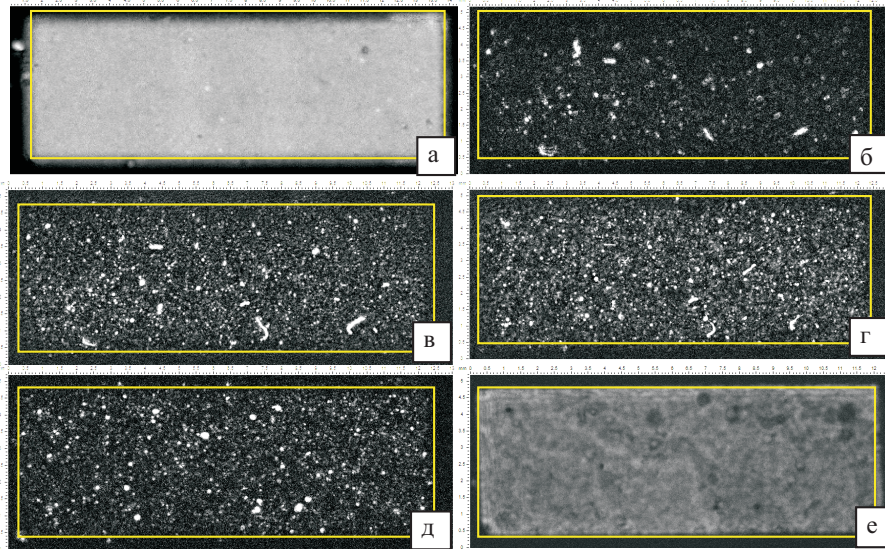


Рис. 3: Акустические изображения объемной микроструктуры керамического образца. Изображения получены при последовательном смещении фокуса акустической линзы на 350 мкм от поверхности до нижней границы образца. Поле сканирования — $6 \times 16 \text{ мм}^2$

ющей звуковой волны на частоте 100 МГц превосходит размеры межзерновых пор, соответственно оформленные элементы на акустических изображениях, образуются дефектами с размерами несколько десятков микрон. Поры меньших размеров отображаются в режиме ультрамикроскопии — рассеянное на таких порах излучение регистрируется акустическим объективом и отображается на акустическом изображении в виде светящейся точки либо скопления таких точек. Однако на изображении не передаются размеры и форма таких рассеивателей.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

А. Микроструктура керамики

В результате изучения внутренней микроструктуры керамических образцов было установлено, что в объеме всех шести образцов расположены микропоры, размеры которых варьировались от нескольких микрон до десятков микрон, и микротрещины, достигающие в длину несколько сотен микрон. Распределение дефектов малых размеров однородно по объему образца. На рис. 3 представлены послойные акустические изображения керамического образца от поверхности до нижней границы (дно образца) с шагом 350 мкм. На изображении верхней границы образца (рис. 3а) нет видимых дефектов, поверхность ровная однородная. На изображениях объемной микроструктуры (рис. 3б–д) яркие точки и линии отображают внутренние поры и микротрещины. При изображении дна образца (рис. 3е) крупные объемные дефекты в совокупности

формируют тени, отображаемые на рисунке.

Для визуализации дефектов меньшего размера ($< 10 \text{ мкм}$) был использован метод АФМ микроскопии. На рис. 4 представлены изображения поверхности исследуемой керамики, показаны отдельные зерна нанометрового размера, на их фоне определяются поры, размер которых варьируется от сотен нанометров до десятков микрон. Поры небольшого размера образуют конгломераты, размеры которых достигают нескольких десятков микрон.

В. Измерение упругих модулей

Методом импульсной акустической микроскопии в образцах были измерены скорости продольного (c_L) и поперечного (c_T) звука. Методом гидростатического взвешивания были получены значения плотностей (ρ) изучаемых материалов. Полученные данные по скорости звука и плотности были использованы для расчета локальных значений модулей упругости: объемного (K) и сдвигового модуля (G), модуля Юнга (E) и коэффициента Пуассона (σ), формулы для их расчета известны из литературы [5] и записываются в виде:

$$G = C_T^2 \cdot \rho$$

$$K = C_L^2 \cdot \rho - \frac{4}{3} \cdot C_T^2 \cdot \rho$$

$$E = \frac{9 \cdot K \cdot G}{3 \cdot K + G}$$

$$\sigma = \frac{E}{2G} - 1$$

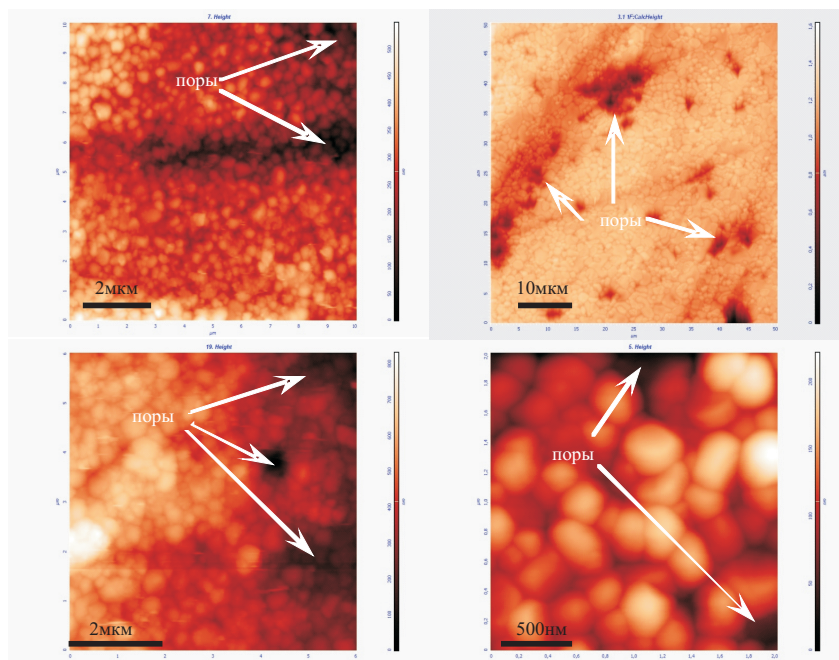


Рис. 4: Изображения керамической поверхности, полученные AFM микроскопией

Таблица I: Упругие модули керамики ZrO_2 в зависимости от пористости

| № | Порист., откр., % | Порист., закр., % | ρ , г/см ³ | L , км/с | T , км/с | G , ГПа | K , ГПа | E , ГПа | σ |
|---|-------------------|-------------------|----------------------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 1 | 0,5 | 2,5 | 5,9399 | 6,778 | 3,471 | 71,56 | 177,71 | 189,28 | 0,32 |
| | 0,1 | 1,0 | 6,1124 | 6,949 | 3,526 | 75,99 | 194,09 | 201,66 | 0,33 |
| 3 | 0,1 | 0,5 | 6,1379 | 6,942 | 3,510 | 75,62 | 195,22 | 200,92 | 0,33 |
| 4 | 0,1 | 0,1 | 6,1428 | 6,989 | 3,520 | 76,11 | 198,82 | 202,50 | 0,33 |
| 5 | 0,0 | 1,5 | 6,0766 | 6,918 | 3,493 | 74,14 | 192,21 | 197,08 | 0,33 |
| 6 | 0,0 | 1,0 | 6,1459 | 6,951 | 3,519 | 76,11 | 195,73 | 202,12 | 0,33 |

Данные по скоростям звука и плотности исследуемых керамик, а также расчетные значения локальных упругих модулей представлены в табл. 1. Увеличение концентрации пор в объеме керамики, соответственно влияет на значение плотности материала и скорости продольных звуковых волн. Величина объемного упругого модуля по сравнению с модулем сдвига сильно зависит от пористости образца и обратно пропорциональна росту концентрации пор в объеме. Изменение пористости в пределах 1,5% незначительно варьирует значения модуля Юнга, и совсем не влияет на коэффициент Пуассона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами импульсной акустической микроскопии и атомносиловой микроскопии была исследована объ-

емная микроструктура керамики ZrO_2 . Показано, что образцы имеют мелкопористую микроструктуру с размером пор от нескольких нанометров до десятков микрон, обнаружены объемные микротрещины размером несколько сотен микрон. Поры малого размера образуют конгломераты, размеры которых достигают несколько десятков микрон. Установлено, что с увеличением пористости керамического материала изменяется величина скорости распространения звуковых волн и плотность материала. Наблюдается обратная зависимость значений объемного модуля K от количества пор и дефектов в структуре керамики. Показано, что модуль Юнга и коэффициент Пуассона малочувствительны к небольшим изменениям пористости керамики.

- [1] Михайлина Н.А., Подзорова Л.И., Румянцева М.Н., Шворнева Л.И., Овчинникова О.А., Анисимова С.В., Лебеденко И.Ю., Лебеденко А.И., Хван В.И. Перспективные материалы. №3. С. 121. (2010).
- [2] P.V. Zinin, W. Arnold, W. Weise, S. Berezina. Theory and Applications of Scanning Acoustic Microscopy and Scanning Near-Field Acoustic Imaging. in T. Kundu ed. Ultrasonic Nondestructive Evaluation: Engineering and Biological Material Characterization. Chapter 11. (Taylor & Francis. N.Y., 2012).
- [3] Levin V.M., Petronyuk Y.S., Ponevazh I.V. Acoustical Imaging. **27**. P. 69. (2004).
- [4] Gilmore R.S., Tam K.C., Young J.D., Howard D.R. Phil.Trans.Royal Soc.Lond. **A320**. P. 215. (1986).
- [5] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Теория упругости. 4 изд. (М.: Наука, 1987).

Impulse acoustic microscopy for dense zirconia ceramic

E.S. Morokov^{1,2,a}, V.M. Levin^{1,2}, L.I. Podzorova³, A.A. Il'icheva³, S.I. Berezina⁴

¹*Institute of biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334, Russia*

²*Scientific and Technological Center of Unique Instrumentation, Russian Academy of Sciences. Moscow, 117342, Russia*

³*Institute of metallurgy and Material science, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119361, Russia*

⁴*University of Zilina, Univerzitna1, 01026, Zilina, Slovakia*

E-mail: ^aes_morokov@yahoo.com

Internal microstructure of dense ceramics based on zirconia has been investigated by impulse acoustic microscopy technique. The dependence between porosity of ceramic material and its elastic moduli was studied.

PACS: 43.35.Zc; 43.58.Ls

Keywords: ultrasonic, microscopy, microstructure, ceramic, defects, elastic properties.

Received 12.11.2014.

Сведения об авторах

1. Мороков Егор Степанович — младший научный сотрудник; тел.: (495) 137-83-47 e-mail: es_morokov@yahoo.com.
2. Левин Вадим Моисеевич — канд. физ.-мат. наук, зав. лаборатории; тел.: (495) 137-83-47, e-mail: levin1943@gmail.com.
3. Подзорова Людмила Ивановна — канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник; тел.: (495) 437-51-22, e-mail: podzorova@pochta.ru.
4. Ильичева Алла Александровна — старший научный сотрудник; тел.: (495) 437-51-22.
5. Березина Софья Ивановна — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, доцент; тел.: +421 905-59-55-09, e-mail: berezi@fyzika.uniza.sk.