

Hardening a surface layer of constructional steel samples by microplasma discharges

V. A. Ivanov, M. E. Konyzhev, S. N. Satunin, A. A. Dorofeyuk, T. I. Kamolova
Prokhorov General Physics Institute, Moscow, Russia

L. I. Kuksenova, V. G. Laptev
Blagonravov Institute for Theoretical Engineering, Moscow, Russia

Experimental researches of strong local interaction of microplasma discharges with samples from the constructional steel have been made. It is established, that the melted area is formed in the surface layer of these samples. One is characterized by strongly changed physical and chemical properties of steel. It is shown, that the roughness, microhardness, wear resistance and other properties of the processed steel samples considerably differ from corresponding initial values.

PACS: 52.77.-j

УДК 533.9

О формировании переходного слоя на границе лейцитовой стеклокерамики и Ni—Cr-, Co—Cr-сплавов при спекании в сильных электромагнитных полях

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

A. Г. Богданов
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Россия

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

Подведены итоги исследований процессов формирования переходной области в структурах типа "металл—керамика" на примере ортопедических стоматологических материалов — лейцитовой стеклокерамики в сочетании с Ni—Cr- и Co—Cr-сплавами. Рассмотрены физико-химические особенности формирования оксидного переходного слоя "металл—керамика" при синтезе образцов в полях мощного электромагнитного излучения. Спекание металлокерамики под воздействием сильных СВЧ-полей приводит к получению материала с плотной микроструктурой без микротрещин и отслоений керамики от металлической подложки. В переходной зоне наблюдаются аномальная диффузия и перераспределение ионов хрома, кислорода и других элементов. Важным следствием этих структурных и фазовых отличий является существенное возрастание сил сцепления керамики с металлом, что указывает на практические преимущества новой технологии.

PACS: 81.05.Mh, 81.20.-n

Введение

Такие достоинства керамических материалов, как высокая твердость, коррозионная и эрозионная стойкости, способность работать при высоких температурах и др., хорошо известны. Обратной стороной керамики является ее повышенная хрупкость, поэтому этот материал часто применяется

либо как составная часть металлокерамических конструкций типа "сэндвич", либо служит основой (матрицей) в армированных композиционных материалах. При этом ключевой проблемой остается весьма низкая 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 данной проблемы заключается в различии межатомных связей у керамики и металла, что определяет их кристаллическую структуру, физические, химические и механические свойства.

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

Механизмы формирования адгезионного переходного слоя

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 деталей поршневой группы современных двигателей. Тонкие керамические покрытия (пленки), получаемые плазменными методами, обладают удовлетворительной адгезией, но имеют ограниченный срок службы именно из-за малости их толщины. А толстые слои керамики (толщиной 1 мм и более) из-за большой разницы в ТКР керамики и сплава детали при ударных тепловых нагрузках попросту отслаиваются.

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 (и основной этап в технологической цепочке подготовки базисного сплава) — это отжиг и предварительное окисление поверхности металлического каркаса в печи на воздухе при атмосферном или пониженном давлении. 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]. Заметим, что образование лейцита приводит к увеличению прочности собственно стоматологического фар-

фора: лейцит в керамике находится в ультратонком 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 оксидами $Ni-Cr$ ($Co-Cr$)-сплава и оксидным комплексом промежуточного (опакового) слоя керамики. Формирование переходного слоя в структурах типа "металл—керамика" по этому сценарию иногда называют "химической" адгезией. В упрощенном виде физико-химические процессы формирования переходного оксидного слоя на границе металла с керамикой описаны в работе [2]. 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 $(13,0-14,5) \cdot 10^{-6} K^{-1}$, тогда как ТКР лейцитовой фазы и стеклянной матрицы составляют $\sim 25 \cdot 10^{-6}$ и $7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, соответственно [1, 3, 4]. Подбором процентного содержания лейцитовой фазы в керамике добиваются совместимости керамики и металла по величине ТКР.

Приведенные способы далеко не всегда приводят к ожидаемому результату. Причин этому много, одна из которых заключается в том, что равенство ТКР компонентов металлокерамики удается достичь лишь в ограниченном температурном интервале (от 0 до 500 °С, не более). В то же время спекание металлокерамической "единицы" в стоматологии — процесс многостадийный и происходит при температурах 900—1000 °С. Результаты исследований авторов показали, что даже в образцах металлокерамики, полученных строго по предписанной технологии, уже на первой стадии процесса (нанесения и спекания опакового слоя на металлическом каркасе) в пограничном слое образуются многочисленные микротрещины и расслоения. Напомним, что в процессе "эксплуатации" металлокерамическое изделие также подвергается циклическим тепловым и механическим нагрузкам, происходит постепенное старение материала с образованием микротрещин и его разрушением.

Альтернативой традиционной технологии являются микроволновые методы синтеза и обработки металлокерамических композиционных материалов. В предыдущих публикациях [5—8] в контексте с кратким анализом работ отечественных и зарубежных коллег [9] приведены 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. Вместе с тем существенное возрастание адгезии в металлокерамических структурах под воздействием мощного СВЧ-излучения — это не вызывающий сомнений факт, и объяснение ему можно найти, анализируя различия в микроструктуре переходной области образцов металлокерамики, синтезированных разными методами.

Цель настоящей работы — исследование особенностей процессов формирования переходной зоны в структурах типа "металл—керамика" на примере лейцитовой стеклокерамики в сочетании с Ni—Cr- и Co—Cr-сплавами, а также с нержавеющей сталью X18H10 при спекании в поле мощного СВЧ-излучения и в сильном стационарном электрическом поле в сравнении с образцами, полученными по традиционной технологии на микроструктурном уровне.

Материалы и методика исследований

В качестве исследуемых материалов, исходных компонентов металлокерамики 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 вес. %); Co—Cr-сплав марки "Целлит-К" (Co — основной элемент, Cr — 24; Mo — 5 + C, Si, V, Nb — 1 вес. %) в сочетании с ультрадисперсными порошками стеклокерамики (на основе калиевого полевого шпата и лейцита $K[AlSi_2O_6]$) марок Synspar, Duceram Plus DA-2 и пасты Synspar Paste Opaque. Для сравнения в качестве подложки использовали также сталь марки X18H10.

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

Образцы готовили в точном соответствии с технологическими указаниями производителя материалов. После отливки металлические заготовки подвергали стандартной процедуре — 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 образцы, предназначенные для спекания в СВЧ-камере, предварительному окислению не подвергались. Затем подложки обезжировали, и на них наносили слой порошка опала, замешанного на дистиллированной воде, в виде пасты с консистенцией сметаны. Паста Synspar Paste Opaque выпускается в виде уже готового к применению геля. Перед спеканием образцы высушивали в течение 2—3 ч на воздухе при комнатной температуре или в муфельной печи при температуре 80—90 °С.

Спекание образцов по традиционной технологии проводилось 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 специальная волноводная камера, описание которой дано в работах [6—8]. Как и прежде, в качестве источника СВЧ-излучения использовали клистронный усилитель четырехсантиметрового диапазона длин волн. Мощность СВЧ-излучения в волноводном тракте не превышала 5—6 кВт. По оценкам авторов, амплитуда электрического поля E_0 в районе расположения образца в волноводе составляла $(1—2) \cdot 10^3$ В/см. Вектор поля E был перпендикулярен керамической поверхности образца и соответственно границе раздела "металл—керамика".

Температуру образца измеряли хромель-алюмелевой термопарой и контролировали через запердельный круглый волновод в широкой стенке волноводной камеры спекания с помощью дистанционного ИК-пирометра марки "Кельвин". Точность определения температуры — не хуже ± 50 °С. Максимальная рабочая температура образца (980 °С) и температурно-временной режим спекания, за исключением специально оговоренных случаев, строго соответствовали обычному технологическому режиму.

Серия образцов спекалась на воздухе в лабораторной муфельной печи ПЛ-20/12.5 с микропроцессорным управлением. В этой серии экспериментов была предусмотрена возможность спекания образцов в стационарном электрическом

поле $\pm(0-10) \cdot 10^3$ В/см, подаваемом на электроды в камере от внешнего высоковольтного источника типа ВС-20-10 через балластное сопротивление $R_b = 100$ МОм. Одновременно решалась проблема утечки токов 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 R_b . Отчасти проблему удалось решить выбором формы и механической полировкой электродов из нержавеющей стали, применением массивных керамических изоляторов из электротехнического корунда, а также оптимизацией их расположения в камере.

Как уже говорилось, выбор формы и размеров образцов явился результатом компромисса между противоречивыми условиями их СВЧ-синтеза, а также последующими механическими испытаниями и аналитическими исследованиями. 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. Разработанная методика измерений сил адгезии "на отрыв" на образцах типа "сэндвич" подробно описана в работах [8, 10]. Нагружение образцов проводилось на универсальной испытательной машине марки Instron 1251 (UK).

Исследования микроструктуры и распределения химических элементов в переходной области образцов металлокерамики проводились с помощью сканирующего аналитического электронного микроскопа JSM-6380LA с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23000 BU фирмы JOEL (Japan).

Результаты экспериментальных исследований

Результаты экспериментов 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 использо-

вании СВЧ-излучения по сравнению с традиционной технологией, как минимум, двухкратный, а предварительное окисление подложки при использовании СВЧ-метода приводит к отрицательному результату.

В описываемых экспериментах авторам не удалось определить верхний предел величины адгезии у образцов, синтезированных с применением СВЧ-энергии. При достижении усилий, прикладываемых к образцам контрольной серии, критических значений 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, т. е. реальная величина адгезии у опытных образцов выше полученного значения 27 МПа, соответствующего максимальной прочности используемого клеевого состава Qualco [8, 10]. В дальнейших исследованиях чтобы определить реальную величину адгезии, потребуются изменение формы и размеров образцов, а также соответствующая модификация условий СВЧ-синтеза (камеры спекания) и переход к обычной методике испытаний "на изгиб" [1].

Исследования микроструктуры синтезированных образцов позволили качественно объяснить результаты прочностных испытаний. На рис. 1 показаны полученные на сканирующем электронном микроскопе фотографии поперечных шлифов образцов, синтезированных в электровакуумной печи в строгом соответствии с традиционной технологией.

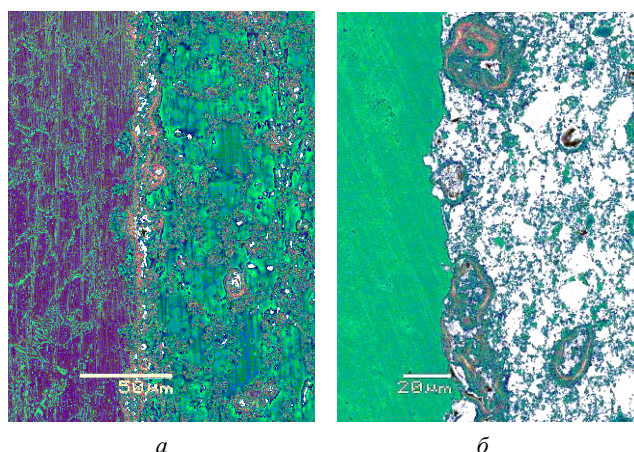


Рис. 1. Типичный вид микроструктуры образцов, полученных по обычной технологии в электровакуумной печи, с подложкой из сплава:
а — Ni—Cr; б — Co—Cr

Во всех без исключения образцах контрольной серии на значительной части поверхности раздела

между керамикой (опаком) и сплавом наблюдались многочисленные микротрещины и раковины, причем относительная доля таких участков превышала 30—50 % поверхности, т. е. изначально образцы контрольной серии имели "врожденные" дефекты в переходной области и в объеме опакной керамики. Трудно сказать, чего здесь больше: лукавства некоторых исследователей, показывающих в своих публикациях лишь бездефектные участки микроструктуры (см., например, бездефектные участки на рис. 4, б), или несовершенства собственно традиционной технологии. Возможно, требования к составу и качеству исходных компонентов металлокерамики и допуски на технологические режимы обжига 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- и Co—Cr-сплавами.

Одновременно следует обратить внимание на объемную структуру самой керамики: здесь наблюдаются многочисленные пустоты, каверны и прочие неоднородности. Очевидно, их наличие

также не способствует улучшению прочности керамики.

По стандартной технологии спекание (обжиг) металлокерамики происходит в вакуумной печи. Для качественной проверки влияния на процесс формирования переходной зоны в таких структурах атмосферы воздуха (кислорода) были исследованы образцы, полученные в муфельной печи при атмосферном давлении в камере. Одновременно было исследовано влияние температуры спекания на формирование оксидного переходного слоя в образцах. 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. Не выявлено также никаких "аномалий" в коэффициентах диффузии и объемном распределении элементов [5—8] при температуре спекания образцов в диапазоне 900—1200 °С (см. рис. 2, а). Исключение составляли лишь образцы, полученные в полях $E \approx 7—10$ кВ/см положительной полярности при рекомендуемой производителем температуре $T_{ov} = 980$ °С.

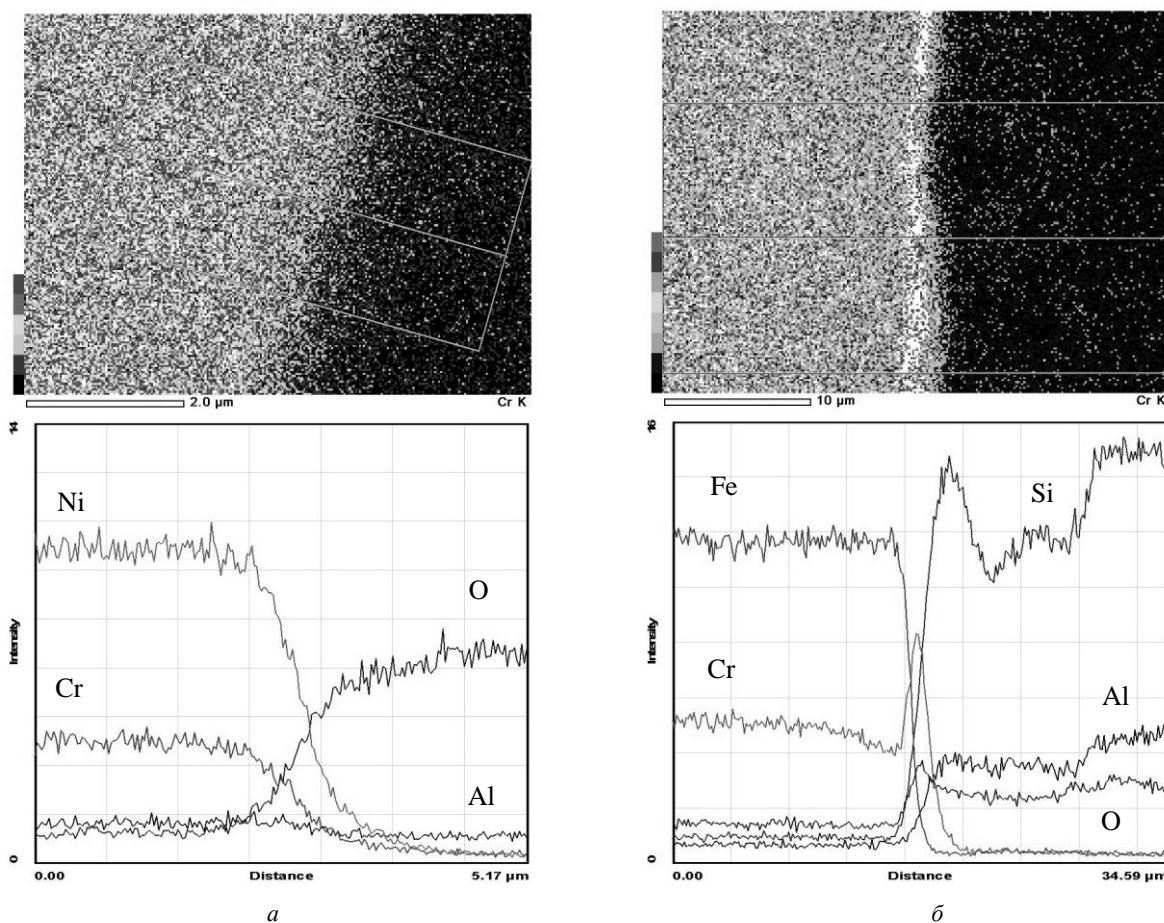


Рис. 2. Рентгеноспектральные профили распределения элементов и картограмма хрома (вверху) переходной зоны образцов при спекании в муфельной печи:
 а — подложка из Ni—Cr-сплава, $T_{ov} = 1100$ °С, выдержка — 1 мин, $E = 0$; б — подложка из стали X18H10, $T_{ov} = 1000$ °С, выдержка — 1 ч, $E = 10$ кВ/см.

В предыдущих экспериментах [8] при спекании образцов с подложкой из Co—Cr-сплава в муфельной печи в стационарном электрическом поле был зафиксирован рост концентрации кислорода в пограничном слое, более свойственный его поведению при СВЧ-синтезе образцов. Аналогичное явление наблюдается при спекании в поле 7—10 кВ/см положительной полярности на некоторых участках образцов и с Ni—Cr-подложкой. Как правило, в этих местах структура переходной зоны на границе Co—Cr- и Ni—Cr-сплавов и керамики плотная и без заметных дефектов.

Для качественного сравнения были также исследованы образцы с подложкой из нержавеющей стали марки X18H10. Примечательно, что при спекании таких образцов при $T_{ov} = 1000$ °С, напряженности поля $E = 10$ кВ/см и увеличении времени выдержки до 1 ч в переходной зоне наряду с небольшим ростом концентрации кислорода и перераспределением других элементов наблюдается сильно немонотонный характер поведения ионов хрома (см. рис. 2, б). С приближением к пограничному слою концентрация его сначала медленно падает, а затем претерпевает резкий скачок, величина которого превышает концентрацию этого элемента в массе сплава. Ранее подобная аномалия наблюдалась лишь у Ni—Cr-образцов, синтезированных в сильном поле СВЧ-излучения [5—7]. Косвенно все это еще раз указывает на доминирующую роль нетепловых механизмов массопереноса и активации твердофазных реакций при спекании материалов в сильном электромагнитном поле.

И все же наблюдаемые при спекании металлокерамики в стационарном электрическом поле эффекты пока еще следует считать скорее исключением, нежели объективной закономерностью, поскольку встречаются далеко не на всех участках переходного слоя и не на всех образцах. Возможно, причина этого кроется в нестабильном поведении указанных выше "токов утечки" в муфельной печи, наличие которых может играть и положительную роль в процессах массопереноса. В любом случае отождествлять механизмы формирования переходного слоя "металл—керамика" при спекании в постоянном и СВЧ-полях преждевременно.

На рис. 3 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—Cr- и Co—Cr-сплавов, а микротрещины и раковины отсутствуют. Подчеркнем, что такая картина наблю-

дается практически на всех образцах, полученных в СВЧ-камере при значениях поля $E = 1—2$ кВ/см и более. При большом увеличении картина буквально напоминает подводный горный ландшафт (микрорельеф поверхности сплава), залитый водой (керамикой).

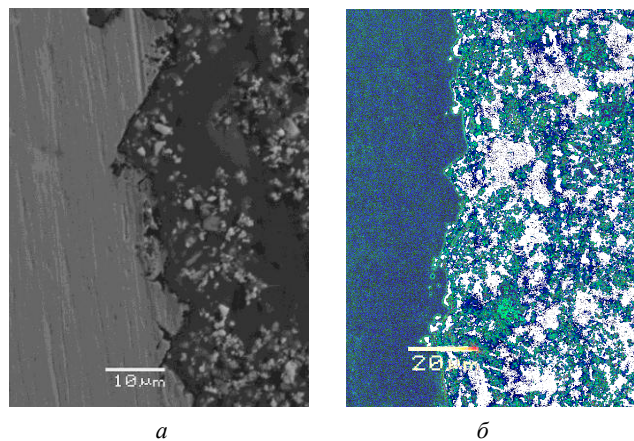


Рис. 3. Микроструктура образцов металлокерамики, синтезированных в поле мощного СВЧ-излучения с подложкой из сплава: а — Ni—Cr; б — Co—Cr

Особого внимания заслуживает другой экспериментальный факт. Как уже говорилось, при спекании Ni—Cr-образцов в СВЧ-камере в узком переходном слое, т. е. на границе сплава и стеклокерамики, было зафиксировано заметное увеличение концентрации атомов кислорода [8]. В этом же месте на фотографиях микроструктуры (изображениях поперечных шлифов во вторично-электронных лучах) при большом увеличении на границе сплава, как правило, наблюдается узкая более темная или, напротив, светлая полоска. Природа ее происхождения не совсем очевидна; возможно, ее появление вызвано локальным изменением фазового состава и концентрации ряда элементов, приводящего к проявлению так называемого Z-контраста. Во всяком случае, это не связано с "геометрическим" контрастом изображения, формируемого сканирующим электронным микроскопом.

Вернемся к поведению элементов в пограничной зоне "металл—керамика" и в объеме самой керамики. На рис. 4 приведены результаты картирования (с англ. — *mapping*) и соответствующее распределение основных химических элементов в переходном слое Ni—Cr- и Co—Cr-образцов, синтезированных в СВЧ-камере. На обоих графиках отчетливо виден рост концентрации кислорода в переходной области образцов, а на рентгеновских картограммах кислорода (K_{α} -серия, вверху) эта область, как и следовало ожидать, наиболее яркая.

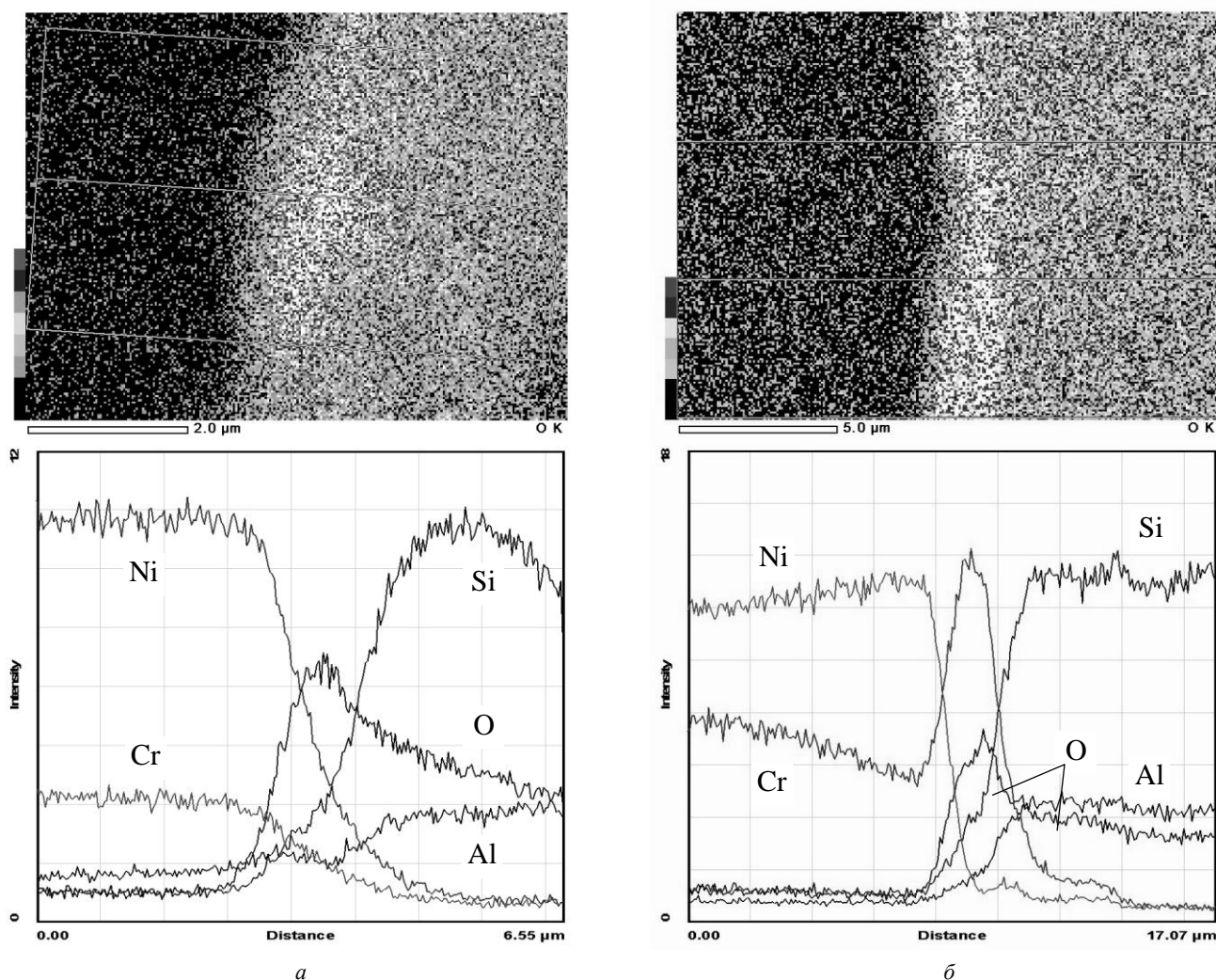


Рис. 4. Рентгеноспектральные профили распределения элементов и картограмма кислорода (вверху) переходной зоны образцов, синтезированных в СВЧ-камере: а — Ni—Cr-сплав; б — Co—Cr-сплав

В то же время есть и существенные отличия: на рис. 4, б виден аномальный рост концентрации ионов хрома в переходной области. При этом пик концентрации, как и на рис. 2, б, превышает содержание этого элемента в самом сплаве. Важно, что этот эффект наблюдается у всех без исключения синтезированных в поле мощного СВЧ-излучения образцов с Co—Cr-подложкой. Более того, при увеличении времени выдержки этих образцов при максимальной температуре (в данном случае $T_{ov} = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$) до 30 мин приводит к увеличению глубины проникновения хрома в керамику до 10 мкм и более, тогда как поведение кобальта никаких изменений не дает. Спад концентрации кобальта (как и никеля в Ni—Cr-образцах) монотонный, и его диффузионная глубина составляет 1,5—2 мкм в полном соответствии с законами термодинамики и теорией массопереноса.

Заслуживает внимания и тот факт, что в глубоких "впадинах" микрорельефа металлической подложки описанные явления выражены слабее и,

наоборот, на микровыступах сплава рост концентраций хрома и кислорода, как правило, более заметен.

Еще один практически важный экспериментальный факт заключается в том, что все рассмотренные выше особенности и "аномалии" в полной мере свойственны и для образцов на основе порошка-дентина Duceram Plus DA-2 в сочетании с Co—Cr-сплавом.

Таким образом, есть все основания утверждать, что развитие предлагаемого метода при изготовлении металлокерамических зубных протезов позволит исключить "лишний" технологический этап, отказавшись от необходимости формирования промежуточного опакowego слоя как такового.

В заключение несколько слов о неудовлетворительном качестве исходных порошков лейцитовой стеклокерамики. На цветных рентгеновских картограммах металлокерамических образцов отчетливо видно крайне неоднородное распределение элементов керамики в ее объеме. Наблюдаются силь-

ное комкование и образование агломератов из частиц лейцитовой фазы и других составляющих керамики. Этот недостаток типичен для всех исследованных нами в течение трех лет образцов (как с Co—Cr- и Ni—Cr-основой, так и с подложкой из стали X18H10) и не зависит от технологии их спекания.

Подтверждением наличия процессов консервативной самоорганизации или комкования наночастиц явились начатые авторами исследования нанопорошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; даже при их ультразвуковом распылении на предметное стеклышко на просвечивающем электронном микроскопе виден неоднородный характер пространственного распределения частиц, образование небольших "комков" и крупных агломератов частиц.

Обсуждение результатов

Наблюдаемые "врожденные" дефекты — микротрещины, расслоения и каверны в переходной зоне на границе раздела "неблагородных" стоматологических сплавов Ni—Cr и Co—Cr в паре с лейцитовой стеклокерамикой после спекания по традиционной технологии откровением не являются. Более того, само понятие "традиционная" технология 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]. Ряд исследователей даже 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.

Наши исследования говорят о том, что, помимо чисто механического сцепления при спекании изделий в поле мощного СВЧ-излучения, развитый микрорельеф способствует интенсификации процессов диффузии и протекания твердофазных химических реакций. Это может быть связано с локальным усилением СВЧ-поля на микровыступах и, соответственно, с уменьшением энергии выхода ионов металлов и электронов в формируемый переходный слой [4].

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 полагают [1], что окисная

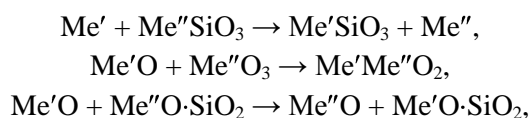
пленка на поверхности сплава оказывает негативное влияние на прочность сцепления, поскольку окислы никеля и хрома при высокотемпературном обжиге растворяются в материале покрытия. А возрастание количества Cr_2O_3 в фарфоре приводит к снижению его ТКР. Есть и другие доводы "против". Основные трудности в этом вопросе, видимо, связаны с ограниченными возможностями аналитических экспериментальных методов, 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. Сегодня этой же точки зрения придерживаются авторы данной статьи.

Однако по сей день в вопросах о структуре и процессах формирования этого оксидного переходного слоя нет единого мнения. Авторы работы [11], 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 Cr_2O_3 с включениями аморфной фазы SiO_2 , являющихся, по мнению авторов, связующими "мостиками" между металлом и слоем окисла хрома. И таких моделей множество.

Общим для всех видов стоматологических керамик (фарфоров) является наличие окислов Al_2O_3 и SiO_2 , которые являются кислотными. Оксидные пленки на Ni—Cr- и Co—Cr-сплавах являются основными. В результате на границе раздела может возникать донорно-акцепторная связь, увеличивающая адгезионную прочность контактирующих пар. В то же время наши исследования показали, что в области повышенного содержания кислорода поведение остальных элементов может меняться кардинальным образом, что говорит о формировании в диффузионном слое более сложных по составу оксидных комплексов.

Рассматриваемая прослойка на границе контактной зоны "металл—керамика" может возникать в результате образования новых окисных соединений, силикатов и шпинелей, по одному из следующих сценариев [1]:



где Me' — атом металла, входящего в состав сплава (в нашем случае это, главным образом, ионы Cr);

Me'' — атом металла, входящий в состав 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 $NiAl_2O_4$, $CrAlO_4$, $NiSiO_3$, $MnAl_2O_4$ и др. Вероятно, с одной из таких реакций авторы и имеют дело в своих 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 мощного СВЧ-излучения в формировании переходной зоны "металл—керамика", то данные исследования неопровержимо доказывают доминирующую роль нетепловых (полевых) механизмов. На качественном уровне можно предположить, что в сильных электромагнитных полях возможны активация твердофазных химических реакций [12] и усиление взаимной диффузии элементов металлокерамики.

Отметим, что возникновение ионных токов и аномальное усиление процессов массопереноса в ионных кристаллах в поле мощного СВЧ-излучения (безотносительно к исследуемым нами металлокерамическим материалам) зафиксировано еще в работах ученых из Института прикладной физики РАН (Н.-Новгород) и их американских коллег (University of Wisconsin, Madison, WI) [9]. В частности, J. Booske, R. Cooper и S. Freeman указывают на возможность снижения в сильном электромагнитном поле энергии активации ΔH диффузионных процессов в соответствии с формулой

$$D = D_0 \exp(-\Delta H/kT),$$

где k — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура.

Авторы приводят экспериментальные данные о более чем двухкратном снижении величины ΔH для элементов соединений Al_2O_3 , ZrO_2 и др. в сильных полях СВЧ-излучения с частотой 28 ГГц.

Кроме того, при СВЧ-синтезе образцов нельзя исключать возникновение в объеме керамики слабых градиентов температуры (из-за иницируемых 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 в соответствии с законами термодинамики.

Как уже говорилось, определенное влияние на скорость протекания 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 имеют место) могут приводить к появлению дополнительного дрейфового механизма диффузии ионов металлов и кислорода. Что же касается наблюдаемых различий в поведении в поле СВЧ-излучения ионов Ni, Co и Cr, то они, очевидно, обусловлены разным сродством этих элементов к кислороду. У базисных сплавов сродство по отношению к кислороду возрастает в следующем порядке: Co, Ni, Mo, Cr, Be, Ti, Si и Al. Преобладающий рост (формирование) переходной зоны не в металле подложки, а со стороны опакового слоя керамики обусловлен более высокой подвижностью катионов хрома и других металлов по сравнению с подвижностью анионов кислорода.

Изучение указанных процессов и явлений во всем их многообразии на наноструктурном уровне — предмет предстоящих исследований в данном направлении. К первоочередным задачам относятся разработка доступного метода наноструктурного фазового анализа шлифов синтезируемых образцов, исследования процессов спекания металлокерамики в стационарном и импульсно-периодическом электромагнитном полях в "токовом" режиме, а также разработка метода эффективного "перемешивания" исходной порошковой керамической массы в целях получения более однородного и прочного слоя самой керамики.

Заключение

1. Традиционная технология спекания металлокерамических материалов на основе лейцитовой стеклокерамики и Ni—Cr, Co—Cr базисных сплавов обладает серьезными недостатками, которые касаются как неудовлетворительного качества промышленных порошков керамики (неоднородного распределения разных фазовых составляющих в ее объеме), так и свойственных стандартной технологии "врожденных" дефектов в переходной зоне "металл—керамика", проявляющихся в наличии в контактной зоне многочисленных микро-трещин, каверн, пузырьков и т. д.

2. Экспериментально доказаны преимущества предлагаемого метода СВЧ-синтеза металлокерамики, включая существенное увеличение сил сцепления (адгезии) керамического слоя с металлической подложкой. Величина адгезии в образцах, синтезированных в полях СВЧ-излучения, превышает соответствующие значения у образцов, спекаемых стандартным методом, минимум в два—три раза.

3. Не вызывает сомнений доминирующая роль нетепловых (полевых) механизмов в формировании переходного слоя, включая активацию процессов массопереноса (взаимной диффузии элементов металлокерамики) и твердофазных химических реакций при спекании в поле сильного СВЧ-излучения.

4. Наблюдаемое возрастание в переходном слое концентрации ионов кислорода и хрома и перераспределение других элементов указывают на формирование в этой области сложного по составу оксидного комплекса.

5. Подтверждено зафиксированное ранее аномальное поведение хрома в переходной области при синтезе металлокерамики в поле мощного СВЧ-излучения. Этот факт и другие наблюдаемые отличия в сравнении со стандартной технологией термического диффузионного спекания материалов столь разительны, что представляется правомерным говорить не о "спекании", а именно о СВЧ-синтезе новых металлокерамических материалов с новыми свойствами.

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

Л и т е р а т у р а

1. Лебеденко И. Ю., Анисимова С. В., Анисимов Ю. Л. и др.// Ситалловые зубные протезы. — М.: МГМСУ, Знание, 1999.
2. Kappert H. F.// Sonderdruck "Zahnartliche Mitteilungen". 1996. № 18. S. 1—8.
3. Косенко К. Н., Флис П. С., Павленко А. В. и др.// Ортопедическая стоматология. 2003. № 6(14). С. 11—17.
4. Drapal S.// Новости стоматологии. 2002. Т. 17. № 1. С. 51—55.
5. Раваев А. А., Пан Е. Г., Хоменко А. И. и др.// Прикладная физика. 2006. № 6. С. 108—113.
6. Pan E., Ravaev A.// Advanced Engineering Materials. 2004. V. 6. № 12. P. 61—64.
7. Pan E., Ravaev A.// Materials Letters. 2004. V. 58. № 21. P. 2679—2683.
8. Раваев А. А., Алфеев Е. Б. и др.// Прикладная физика. 2007. № 6. С. 78—88.
9. Bykov Yu., Rybakov K., Semenov V.// J. Phys. D: Applied Physics. 2001. V. 34. R55.
10. Раваев А. А., Опарина И. Б., Колмаков А. Г.// II Int. Conf. On Deformation & Fracture of Materials and Nanomaterials — DFMN2007, Moscow 2007 — Interkontakt Nauka (Book of Articles). С. 383—388.
11. Hegedus C., Daroczi L., Kokenyesi V., Beke D.// J. Dental Research. 2002. V. 81. № 5. P. 334—337.
12. Masahiro Kato, Yasuhiro Goto// J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 1. P. 65.

Статья поступила в редакцию 8 июля 2008 г.

Formation of an interface layer on boundary of leucite glassceramics and Ni—Cr-, Co—Cr-alloys at sintering in strong electromagnetic fields

A. A. Ravaev, E. B. Alfeev, I. I. Esakov, E. G. Pan, A. I. Khomenko
Moscow Radiotechnical Institute RAS, Moscow, Russia

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

V. A. Ivanov
Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

Main results of investigations of processes of interface region formation in "metal—ceramics" structures on an example of orthopedic dental materials — leucite glassceramics and Ni—Cr-, Co—Cr-alloys — are summered in this paper. Disadvantages of traditional technology and the reasons of low bonding strength of ceramics with a metal base at sintering materials in the electro-vacuum furnace are determined. Physicochemical particularities of oxide "metal—ceramic" interface layer formation at synthesis in fields of power electromagnetic radiation are considered. Sintering of metal—ceramics under action of strong microwaves results in production of materials with a dense micro-structure without any microcracks and delamination of ceramics from a metal substrate. Abnormal diffusion and redistribution of ions of chrome, oxygen and other elements is observed in a transition zone. The important consequence of these structural and phase particularities is essential increase of metal-to-ceramic adhesion strength that point to practical advantages of proposed technology.