

УДК 534.8:53.085.332

ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ СИСТЕМ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ АКУСТОМИКРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Ал.И.Кустов, И.А.Мигель, Ан.И.Кустов*

Воронежский военный авиационный инженерный институт

394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков 27

**Воронежский государственный университет*

394693, г. Воронеж, Университетская пл. 1

e-mail: andrey_kustov@phys.vsu.ru

Рассмотрено применение методов акустической микроскопии для изучения поровых структур в цементе и керамиках. Сравнение результатов исследований с результатами других методов дало хорошее совпадение. Демонстрируется возможность оптимизации свойств изучаемых материалов по измерениям скорости акустических волн.

Известно, что в последнее время наиболее интересные научные результаты удается получать с использованием нетрадиционных методов исследований. К ним относятся и методы акустической микроскопии, успешно развивающиеся последние 15 лет. Их преимуществами являются возможность изучения изображений с помощью акустических волн (АВ), высокий контраст структурных составляющих, обусловленный различием импедансов, визуализация подповерхностных структур и неоднородностей, осуществляемая благодаря прозрачности большинства материалов для АВ. В данной работе предпринята попытка изучения неоднородностей типа пор и их систем в твердых материалах, а также корреляция параметров таких систем со свойствами материалов. Инструментом исследований является сканирующий акустический микроскоп (САМ), а объектом – твердые материалы, получаемые спеканием или слипанием составляющих их частиц – керамики и цементы.

Экспериментальные и теоретические основы методов

Принцип действия САМ и два его основных режима работы описаны в ранее опубликованных работах достаточно полно [1,2]. Поэтому, лишь напомним, что в режиме визуализации можно получать изображения с разрешающей способностью порядка $0,7 \lambda_R$ (где λ_R – длина поверхностной акустической волны (ПАВ) в исследуемом материале) структурных составляющих, неоднородностей различной физической природы на глубинах до нескольких десятков λ_R . В данной работе, с учетом коэффициентов затухания АВ, геометрии линзы, сферических aberrаций и значений рабочих частот 0,5 – 1,0 ГГц глубина визуализации составляла 100 – 140 мкм. При этом, режим измерения скорости v_R ПАВ дает возможность расчета упругих модулей E и G материалов [3,4].

Экспериментальные исследования и результаты

Основной целью работы, связанной с одной из приоритетных задач физики прочности твердых тел, являлось изучение процесса образования, развития и залечивания пор, как одного из видов неоднородностей. Как известно, для количественной оценки пористости материалов можно использовать малоугловое рентгеновское рассеяние (МРР), протонный магнитный резонанс (ПМР), гидростатическое взвешивание (ГСВ), а также разновидности микроскопии. Образцы для исследований изготавливались из цемента марок 400 или 500, а также из титанат-цирконат свинцовых керамик. Для получения цементных образцов к порошку добавлялась вода в пропорции 1/3. Твердение проходило в естественных условиях при временной выдержке не менее 5 суток. Оценка пористости образцов МРР и ПМР методами проводилась после вакуумной сушки при $T = 420$ К в течение 1 часа. Полученные значения составляли 12 – 15% при точности порядка 1%. Размеры пор при этом можно разделить на две группы – малые, от 10 до 300 нм, с концентрацией 10^{17} - 10^{19} $1/м^3$ и большие, от 0,3 до 100 мкм, с концентрацией 10^{12} - 10^{13} $1/м^3$. Значение интегральной пористости больших и малых пор можно получить методом ГСВ. В нашем случае оно составило 26%.

Для изучения с помощью используемого САМ больше подходят поры с размерами от долей микрометра и больше, хотя переход на более высокие рабочие частоты позволяет расширить диапазон измерений в сторону уменьшения диаметра дефектов на 1 – 3 порядка. В результате акустической визуализации и применения $V(Z)$ -метода было установлено, что в распределении этих пор по размеру максимум лежит в пределах 7 – 11 мкм, а их количество в растре площадью $S = 1$ мм² при глубинах визуализации в 60-70 мкм составляет от десятков до сотен штук. Расчет концентрации пор на основании проведенных экспериментов дает значения, практически совпадающие со значениями, полученными другими способами (10^{11} - 10^{12} $1/м^3$). Объем таких пор составляет от 6 до 8%.

Трансформацию поровой структуры наблюдали после воздействия гидростатическим давлением (ГСД). Обработка результатов по обнаружению пор в растре после различных ГСД позволила получить зависимость, представленную в виде таблицы 1.

Т а б л и ц а 1.

ГСД, ГПа	0	0,25	0,5	0,75	1,0
v_R , м/с	2680	2790	2870	2920	2970
Доля пор, %	7,8	5,7	4,1	3,2	2,5

Приложение ГСД в 1 Па приводит к снижению пористости приблизительно в три раза. По-видимому, со скоростью v_R связь пористости θ нелинейная. Как видно из таблицы 1, она изменилась с 2680 до 2970 м/с. Следует обратить внимание на характерное изменение предела прочности, а также и микротвердости, и упругих модулей, которые возрастают в 2,5 – 3 раза. Например, для цемента М-500 $\sigma_{пр}$ изменился с 82 для исходного состояния до 107 МПа после обработки.

Похожие результаты были получены и для керамик, хотя в этом случае к определяющим структуру и свойства факторам добавились температуры отжига $T_{отж}$ и синтеза $T_{син.}$, а также поляризация. На характеристики приповерхностных слоев пьезокерамических образцов оказывают существенное влияние их шероховатость, пористость, однородность. Целью настоящих исследований являлась оценка возможности контроля с

помощью САМ состояния поверхности образца и определение возможности измерения скорости вытекающей ПАВ в спеченных зернистых материалах. Кроме того, необходимо было определить чувствительность этого метода к режиму предварительной термической обработки образцов и оценить величину их пористости θ . В качестве объектов исследования были выбраны заготовки из пьезокерамики ЦТС-19, ЦТС-22, ЦТС-35 и др. Проводился анализ акустических изображений приповерхностных слоев образцов с различной обработкой поверхности и сравнение их с оптическими. В качестве иммерсионных жидкостей использовались вода и ртуть. Для оценки оптимальности применения для каждой из наиболее часто применяемых в акустической микроскопии жидкостей (вода, ртуть, ацетон, метанол) с помощью ЭВМ «Nord-100» проводился расчет зависимостей коэффициентов трансформации АВ на границе пьезокерамического образца от угла их падения. Из полученных для воды и ртути зависимостей следует, что ртуть и вода имеют преимущества при изучении внутренних областей объекта. Например, при использовании ртути в сочетании с акустической линзой, имеющей угловую апертуру в интервале от $\sim 20^\circ$ до $\sim 40^\circ$, в образец будут проходить почти 100% энергии, падающей на поверхность акустической волны. Но для изучения свойств приповерхностных слоев толщиной в несколько микрометров больше подходит дистиллированная вода. У нее достаточно большой коэффициент прохождения для поперечных волн (около 30%), высокий коэффициент отражения (более 70%), лучшая смачиваемость поверхности, ниже требования к чистоте и ряд других преимуществ. Поэтому, для изучения характеристик поверхности, визуализации пор, трещин и зернистой структуры нами использовались вода и ртуть.

Для различных керамик, от корундовой (Al_2O_3) до титаната-цирконата свинца (ЦТС-19, ЦТС-22, ЦТС-23, ЦТС-35 и др.), в качестве фактора, влияющего на упругомеханические и демпфирующие свойства объекта из порошкового материала рассматривалось количество и распределение неоднородностей плотности. Неоднородностями являлись замкнутые поры, получающиеся в объеме материала после операции синтеза и имеющие размеры, в зависимости от режима обработки, от 2 до 15 мкм. Характерное акустическое изображение структуры ЦТС-19 приведено на рис. 1. Суммарная пористость образцов в зависимости от температур синтеза и отжига лежала в пределах от 5—12 до 35—40%. Обнаруженная корреляционная зависимость скорости v_R и относительной пористости θ_n при различных температурах отжига позволяет путем несложных акустомикроскопических измерений находить оптимальный температурный режим обработки изделий. Зависимости v_R и θ_n от температуры отжига для ЦТС-22, ЦТС-35 имели аналогичный вид (с максимумом в области оптимальных температур термической обработки). Демпфирующие характеристики повышались на 13—18% при введении режима дополнительной прокали (4 часа, $950^\circ C$) и снижались на 20—34% при поляризации образцов из пьезокерамики. Упругие модули также изменяли свои значения в пределах 8—15%.

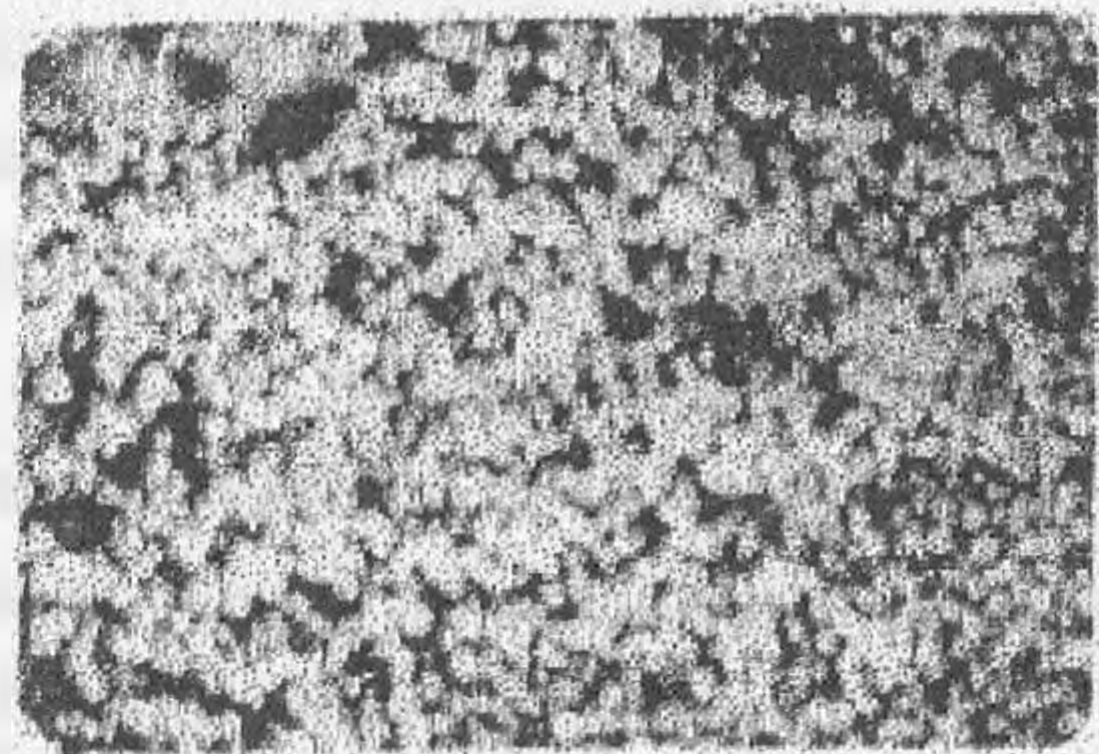


Рис. 1 Визуализация строения образца керамики ЦТС-19 с помощью САМ ($f = 430$ МГц, ацетон, размер по горизонтали - 120 мкм).

Из рисунка 1 видно, что САМ позволяет отчетливо наблюдать зернистую структуру керамики, отсутствующую на оптическом изображении, полученном при этом же увеличении и без дополнительной обработки поверхности. Оценка размера зерна кера-

мики по акустическому снимку дает значение 5-8 мкм, что соответствует средним размерам зерна, определенным другими методами (например, оптическим методом при дополнительном травлении границ зерен 5% HCl с несколькими каплями HF и увеличении $2000\times$). Кроме того, на акустическом снимке проявляются отдельные поры.

Поверхности пьезокерамических пластин из ЦТС-35, обработанных различным образом на оптических изображениях выглядят одинаково, зернистое строение керамики, а также наличие пор не проявляются. Акустические изображения этих же образцов существенно зависят от характера обработки. Сравнение всех приведенных снимков позволяет сделать вывод, что акустический микроскоп дает возможность выявлять неровности поверхности, поры, а также различать поверхности с разной шероховатостью.

Взаимозависимость таких параметров заготовок как размер зерна, плотность (ρ), пористость (θ_p), пьезомодуль (d_{31}) и диэлектрическая проницаемость (ϵ) носит для ЦТС-пьезокерамики универсальный характер. Оценка степени корреляции этих физических параметров, проведенные на одном из материалов такого типа, показала, что в интервале температур отжига 1200 – 1280 °С практически все кривые имеют экстремальные значения, а наиболее высокие электрофизические свойства достигаются при максимальной плотности исследуемого образца. Из результатов работ [5,6] следует, что существует линейная зависимость упругости, пьезомодуля и диэлектрической проницаемости от пористости внутри практически важного диапазона ($\theta_p \leq 10\%$). Эти выводы подтвердились и при изучении образцов из ЦТС-19, так как на величину скорости ПАВ главным образом должны влиять значения ρ и θ_p образцов, большой интерес представляли эксперименты по определению связи v_R с ρ и θ_p в пористых пьезокерамических материалах. Значения ρ и θ_p определяются в основном температурами синтеза и отжига ($T_{\text{син}}$ и $T_{\text{отж}}$). Поэтому для исследования возможности применения САМ для контроля пьезокерамики типа ЦТС проводились эксперименты по выявлению связи скорости вытекающей ПАВ с $T_{\text{син}}$ и $T_{\text{отж}}$.

Возможность измерения $v_{\text{пав}}$ с помощью САМ в зернистых пьезокерамических материалах исследовалась на пластинах из ЦТС-35 с размерами (6х6х0,35) мм³ и ЦТС-22 диаметром 10 мм и толщиной 0,8 мм. Измерить скорость ПАВ при использовании в качестве иммерсионной жидкости воды в ряде случаев не удалось, так как кривая $V(Z)$ в этом случае не имела четко выраженных максимумов. Была рассмотрена возможность применения ацетона и метанола для определения величины скорости вытекающей ПАВ в материалах такого типа. Из зависимостей коэффициентов трансформации АВ от угла падения на границу пьезокерамических образцов с ацетоном и метанолом было определено, что наличие более высокого коэффициента отражения ($\sim 85\%$) и меньшего (на 35 - 40%) критического угла Рэлея может позволить провести измерение в ЦТС-керамике. Исходя из этих предварительных предположений и были проведены эксперименты. Применение ацетона и метанола позволило получить достаточно стабильные зависимости $V(Z)$ с 4-5 характерными максимумами и рассчитать величину скорости ПАВ. Экспериментальные значения для ЦТС-35 приведены в таблице 2.

Из таблицы видно, что средняя величина v_R для этого материала ($2,29 \pm 0,03$) 10^3 м/с при стандартной температурной обработке близка к значениям, приводимым в литературе [7,8] для материалов такого типа. Точность измерений при этом была несколько ниже ($\sim 2\%$), чем точность измерений в монокристаллах. Существенное влияние режима термообработки на плотность и величину v_R демонстрируется на примере образцов из партий N7 и N8. Применение дополнительной прокали (при 1000 °С, 60 минут в свинцовой засыпке) приводит к снижению величины v_R приблизительно на 10%.

Т а б л и ц а 2. Результаты измерения скорости вытекающих ПАВ в образцах из ЦТС-35

Номер партии образцов	Скорость ПАВ $\times 10^3$ м/с		Примечание
	Ацетон	Метанол	
1	$2,30 \pm 0,03$	$2,28 \pm 0,03$	Без дополнительной прокалки
2	$2,29 \pm 0,03$	$2,27 \pm 0,03$	
3	$2,30 \pm 0,03$	$2,29 \pm 0,03$	
4	$2,32 \pm 0,04$	$2,33 \pm 0,04$	
5	$2,28 \pm 0,03$	$2,30 \pm 0,03$	
6	$2,29 \pm 0,03$	$2,29 \pm 0,02$	
7	$2,08 \pm 0,02$	$2,10 \pm 0,03$	С дополнительной прокалкой
8	$2,09 \pm 0,03$	$2,10 \pm 0,02$	

Полученные результаты еще раз показали, насколько актуален вопрос о правильном выборе иммерсионной жидкости, особенно при малых скоростях ПАВ в пористых спеченных материалах. Как уже было сказано, хотя для керамики ЦТС-22 и ЦТС-35 обеспечиваются условия $\theta_R < \theta_m$, то есть условие существования осцилляций $V(Z)$, провести измерения с использованием воды не удалось. Это объясняется влиянием нескольких факторов, основной из которых – значительно меньшая амплитуда акустических волн, распространяющихся от края апертуры линзы (в том числе под углом θ_R), по сравнению с центром апертуры. Кроме того, пьезокерамика – неоднородный зернистый материал с порами, а значит с существенными изменениями акустического импеданса, определяющими изменения скорости ПАВ. Наличие неоднородностей и невозможность получения близкой к идеальной (как у монокристаллов) поверхности, обуславливают флуктуации выходного сигнала как вследствие рассеяния объемных и поверхностных АВ на неоднородностях, так и вследствие различия скоростей в соседних зернах. Совокупное действие всех этих факторов приводит к уменьшению амплитуды осцилляций $V(Z)$, изменению их периодичности.

Для понимания причин, позволяющих приводить расчет скоростей ПАВ по кривым $V(Z)$ с применением в качестве иммерсионных жидкостей ацетона и метанола, были проведены расчеты на ЭВМ. Исходными параметрами для расчета являлось: $v_R = 2,2 \cdot 10^3$ м/с, коэффициент отражения АВ при нормальном падении для воды 0,894, а для ацетона – 0,93. Путем варьирования величины потерь на затухание (через 100 дБ/мкс от 100 до 1000) и коэффициента «шума», связанного с флуктуациями фазы коэффициента отражения, в пределах $0,01\pi - 0,05\pi$, были получены данные для построения зависимостей $V(Z)$ для пар ацетон–ЦТС и вода–ЦТС. Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных кривых было получено при затухании 600 дБ/мкс и «шуме» $0,01\pi$. Расчетные кривые $V(Z)$ для керамики ЦТС-22 с водой и ацетоном показали, что в этом случае имеются более благоприятные условия для измерения периода осцилляций ΔZ_N . Это дает возможность измерять скорость ПАВ в материалах типа ЦТС с точностью не хуже 2%.

Дальнейшие исследования были связаны с изучением зависимости v_R от $T_{отж}$ отжига и проводились на образцах их ЦТС-22. Для эксперимента выбирались образцы из партии, температура синтеза ($T_{син}$) которой была близка к оптимальной (850°C). Поверхность образцов полировалась алмазной пастой АСМ-1. В качестве иммерсионной жидкости применяли ацетон. $T_{отж}$ варьировалась в интервале от 1050 до 1350°C . Зависимость v_R от $T_{отж}$, полученная экспериментально, представлена на рис.2,а. Из рисунка видно, что скорость ПАВ в заготовках из ЦТС-22 монотонно возрастает при увеличении $T_{отж}$ в интервале $1050 - 1220^\circ\text{C}$, а при $1200 - 1250^\circ\text{C}$ имеет максимальное значение.

При дальнейшем нагреве еще на 100° происходит снижение v_R на 10%. На рис.2,б представлена зависимость пористости тех же образцов. Из рисунка видно, что своих экстремальных значений эти физические величины достигают также при $T_{отж} = 1250^{\circ}\text{C}$. Следовательно, путем несложных измерений v_R пьезокерамических образцов можно находить интервал температур отжига, где скорость ПАВ, а также электрофизические свойства образца, принимают свои максимальные значения.

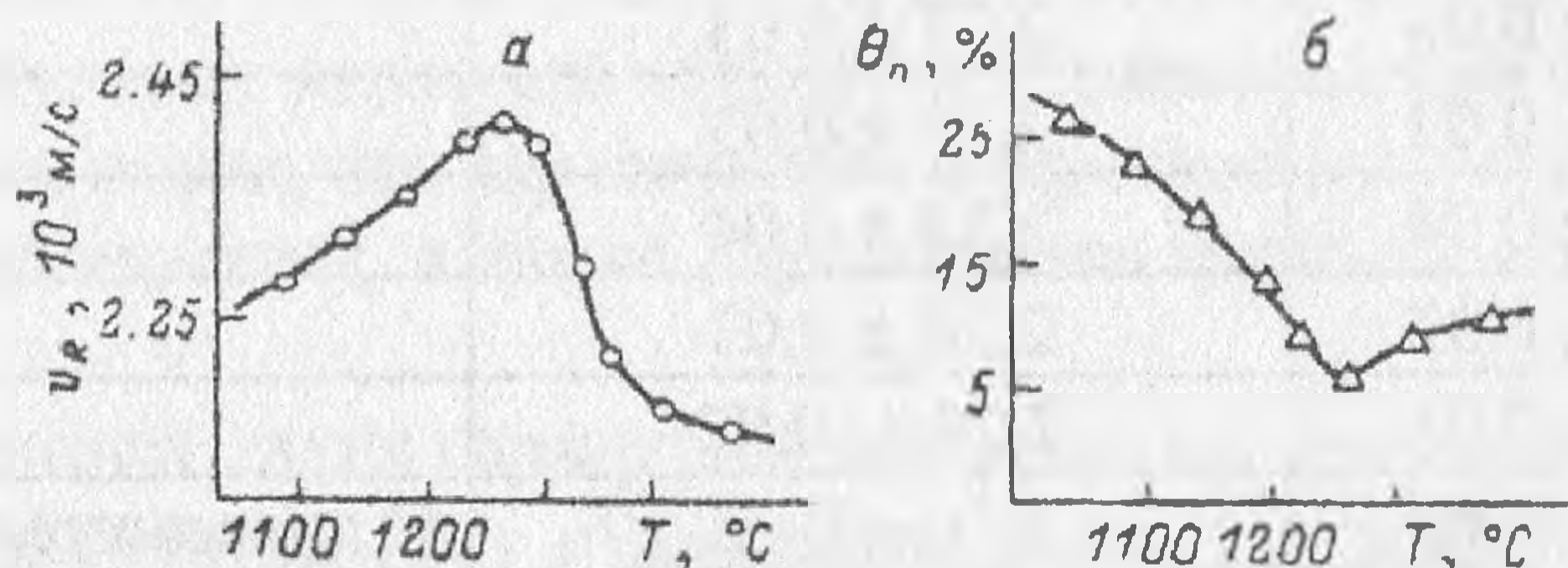


Рис.2. Экспериментальные зависимости скорости ПАВ (а) и пористости (б) от температур отжига керамики.

При измерении скорости ПАВ по методу $V(Z)$ – кривых более высокие значения v_R были получены на поляризованных участках пластины, по сравнению с неполяризованными ($2,37$ и $2,31$) 10^3 м/с соответственно, для образцов из ЦТС-35. Это можно объяснить большей эффективной жесткостью материала поляризованных областей.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования демонстрируют возможность обнаружения и характеристики таких неоднородностей как поры в спекаемых и слипающихся материалах с помощью САМ. Предложенные методы позволяют рассчитывать долю пор и ее трансформацию в процессе внешних воздействий. Корреляционные зависимости плотность-скорость ПАВ позволяют выявлять оптимальные свойства и находить соответствующие режимы обработки материалов.

Список литературы.

1. Кустов А. И. Изучение структуры и физико-механических свойств твердотельных материалов методами акустической микроскопии // Матер. VII Рос. конф. "Демпфирующие материалы". 1994, С. 89—97.
2. Куэйт К. Ф., Аталар А., Викромасингх Х. К. Акустическая микроскопия с механическим сканированием // Тр. Института инженеров электроники и радиотехники. 1979. Т. 67, № 8. С. 5—31.
3. Wilson R. G., Weglein R. D. Acoustic microscopy of materials and surface layers // Appl. Phys. 1994. Vol. 55, N 9. P. 3261—3275.
4. Кустов А. И., Мигель И. А. Исследование физико-механических характеристик стекол с помощью акустических волн // Физ. и хим. стекла. 1996. Т.22, №3. С.329—333.
5. Atalar A. An angular spectrum approach to contrast in reflection acoustic microscopy // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49, N 10. P. 5130—5139.
6. Parmon W., Bertoni H. L. Ray interpretation of the material signatures in the acoustic microscope // Elec. Lett. 1979. Vol. 15, N 21. P. 684—686.
7. Коллингз Е. В. Физическое металловедение титановых сплавов. М.: Мир, 1988. 224с.
8. Викторов Н. А. Звуковые поверхностные волны в твердых телах. М.: Наука, 1981. 287 с.