

УДК 546.34.882.4 535.361

ВОЗДЕЙСТВИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СВЕТОВЫХ ПОТОКОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ КЕРАМИЧЕСКОГО ПЕНТАОКСИДА НИОБИЯ

М.Н. Палатников, О.Б. Щербина, В.В. Ефремов, Н.В. Сидоров

*Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких
элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН
184209, Апатиты, Академгородок, 26 а
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru*

Аннотация: исследовано воздействие концентрированных световых потоков на структуру, механические свойства керамического Nb_2O_5 . Под действием высокоэнергетичного светового излучения в керамическом Nb_2O_5 образуются микро- и наноструктуры фрактального типа и возникает частично «островная» структура кристаллической решетки. Керамический Nb_2O_5 , подвергнутый воздействию высокоэнергетичного светового излучения, обладает улучшенными механическими характеристиками (микротвердостью, прочностью, трещиностойкостью, хрупкой микропрочностью).

Ключевые слова: *концентрированные световые потоки, спектры комбинационного рассеяния света, микро- и наноструктуры, микротвердость, модуль Юнга, прочность, трещиностойкость, хрупкая микропрочность.*

Введение

Керамика на основе пентаоксида ниобия, полученная по традиционной керамической технологии, обладает, как правило, крупнокристаллической структурой и характеризуется низкими пластичностью и трещиностойкостью, что значительно ограничивает ее применение. Изменение физических свойств и улучшение механических характеристик керамики может быть реализовано путем создания материала с наименьшим (микро- и нанометровым) масштабом структуры при использовании новых способов обработки материала [1].

В настоящей работе методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследовано влияние обработки концентрированными световыми потоками (КСП) на нано-, микро- и макроструктуру, комплекс механических свойств, а также на процессы разупорядочения структурных единиц в керамическом пентаоксиде ниобия [2].

Методика эксперимента

Керамические образцы Nb_2O_5 получали путем светотермической обработки в фокальной зоне оптической печи [3] и по обычной керамической технологии. Для изучения микро- и наноструктуры керамик использованы анализатор изображения Thixomet®, атомно-силовой

микроскоп Nano-R² и сканирующий электронный микроскоп SEM LEO 420. Упругие и механические свойства керамик изучались контактным методом с помощью зондового микроскопа - нанотвердомера «NANOSKAN» [4]. Спектры КРС керамических образцов Nb_2O_5 регистрировались при комнатной температуре модернизированным спектрометром ДФС-24.

Результаты и обсуждения

Микроструктура образцов Nb_2O_5 , полученных по обычной керамической технологии, состоит из зерен, преимущественно характерной правильной огранки (рис. 1 а).

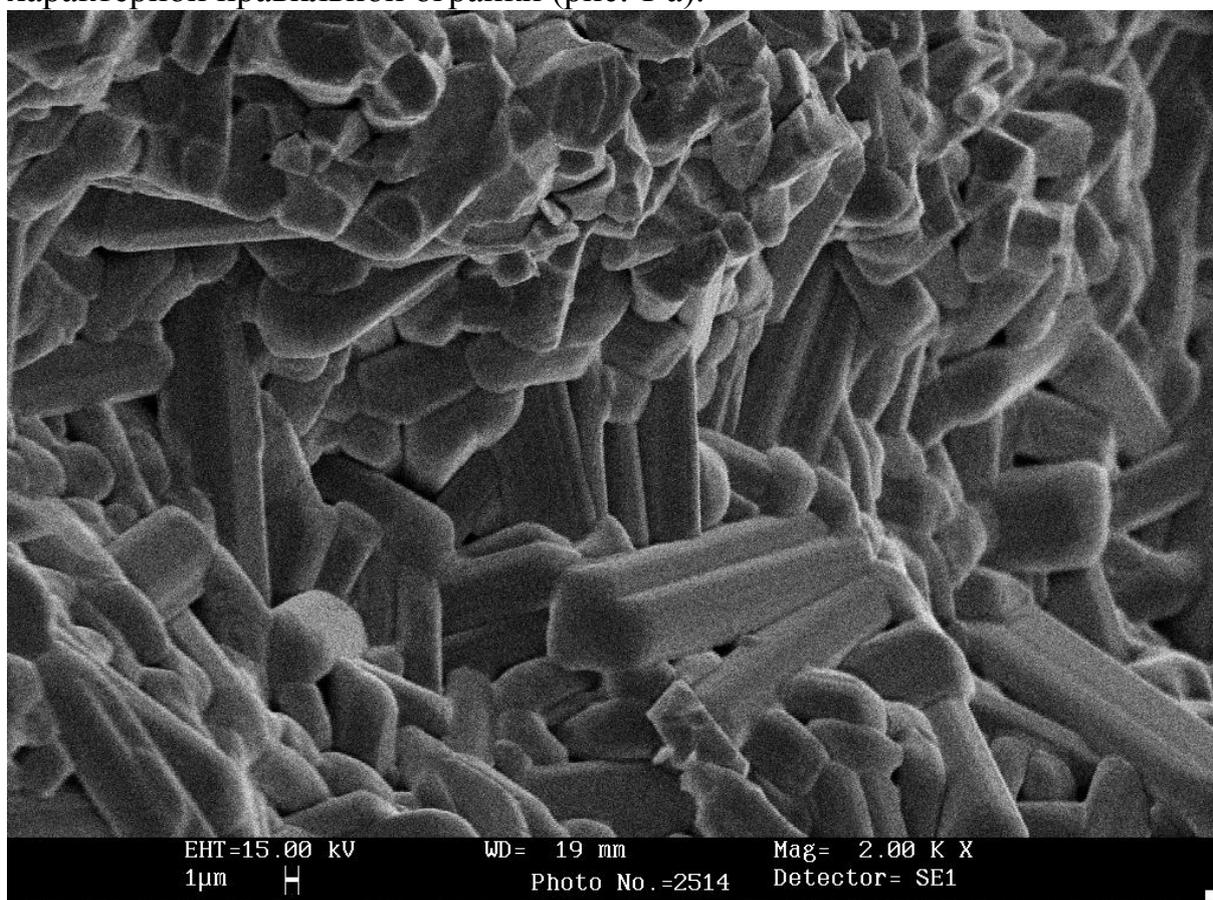
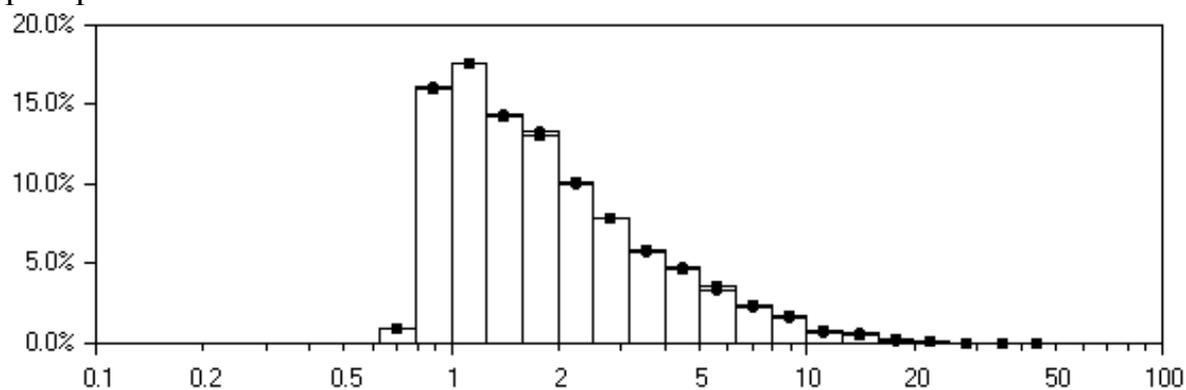


Рис. 1 а. Структура керамических образцов Nb_2O_5 , полученных по традиционной керамической технологии

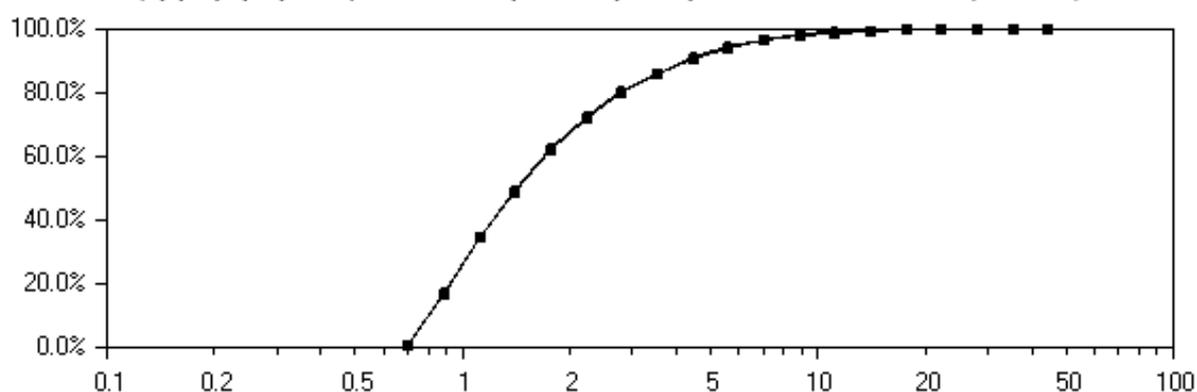
Зерна между собой имеют четкие границы-границы, между которыми довольно большое количество пустот, пор. Основная доля в размерном составе образцов (рис. 1б) приходится на зерна около 1-3 мкм.

В результате обработки КСП в керамическом образце Nb_2O_5 происходит образование микро- и наноструктур фрактального типа в области масштабов $\sim 30 \text{ nm} - 50 \mu\text{m}$ (рис. 2). Причем, данные структуры обладают основными свойствами фрактальных структур: иерархичностью

и свойством самоподобия, т.е. их вид не меняется при увеличении пространственного масштаба.



а) Дифференциальная кривая распределения частиц L, мкм



б) Интегральная кривая гранулометрического состава L, мкм

Рис. 1 б. Размерный состав керамических образцов Nb_2O_5 , полученных по традиционной керамической технологии

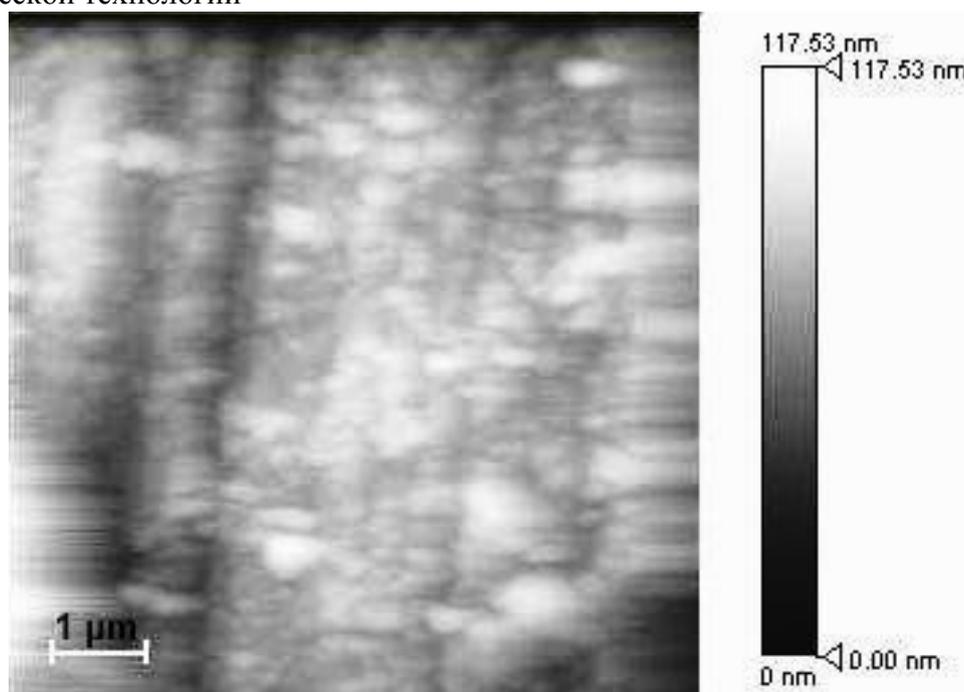
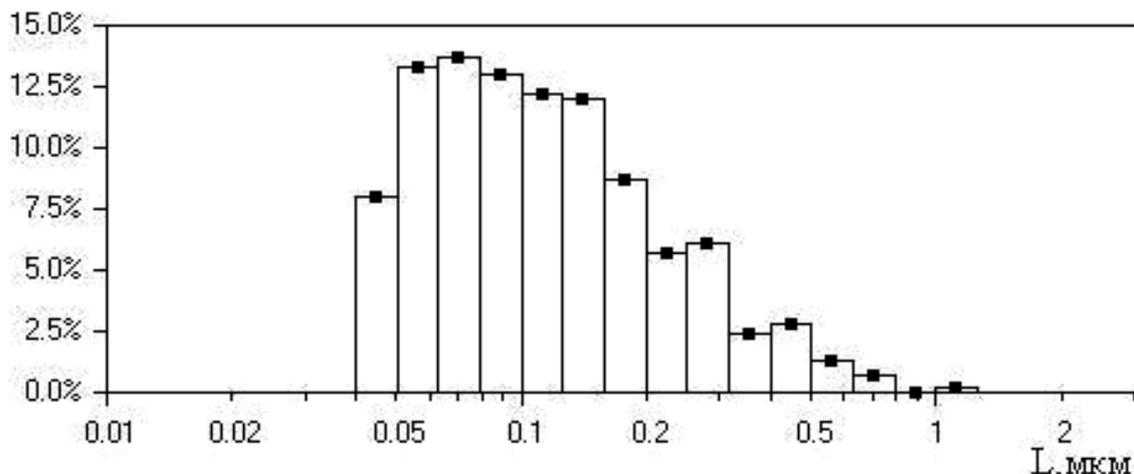
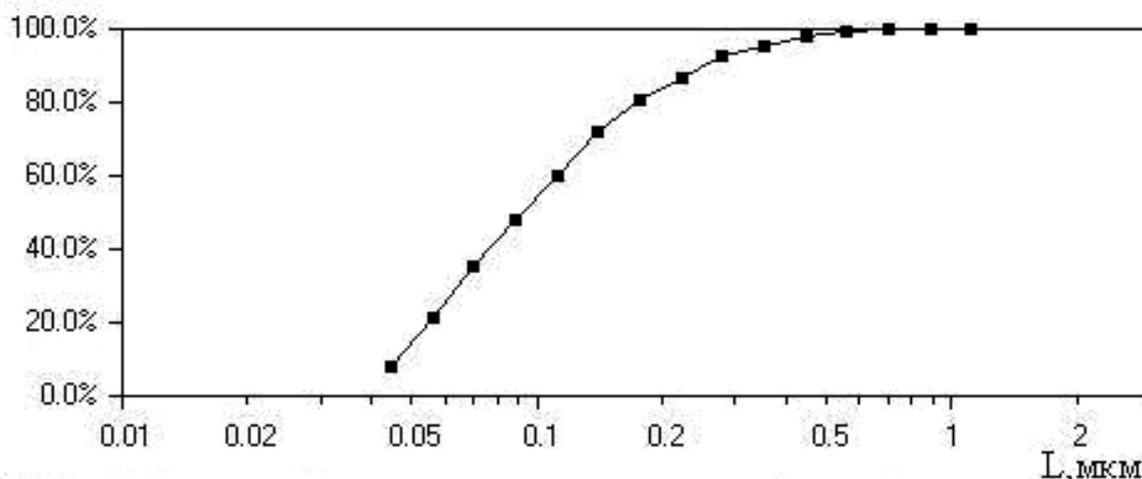


Рис. 2 а. Структуры в керамике Nb_2O_5 , обработанной КСП



а) Дифференциальная кривая распределения структур по размерам



б) Интегральная кривая размерного состава образовавшихся структур

Рис. 2 б. Размерный состав структур в керамике Nb_2O_5 , обработанной КСП

Тип и размерность образующихся микро- и наноструктур существеннейшим образом определяют физические характеристики керамических материалов. Так, в пентаоксиде ниобия, обработанном КСП, микро- и наноструктуры демпфируют тепловое расширение [3,4].

Значение модуля Юнга для керамики Nb_2O_5 , приготовленной по обычной керамической технологии - $134,1 \pm 0,6$ ГПа. Модуль Юнга Nb_2O_5 , обработанного КСП, а также изображения характерных структур керамик Nb_2O_5 в окрестности точек измерения представлены на рис. 3.

С уменьшением интенсивности КСП вглубь, по толщине образца размер образующихся структур увеличивается в несколько раз. При этом, как видно из рис. 3, его прочность, численной характеристикой которой является модуль Юнга, понижается. В керамическом Nb_2O_5 возникает анизотропии механических свойств, обусловленная изменением микро- и макроструктуры образцов. Определение твердости и трещиностойкости

керамик осуществлялось методом сравнительной склерометрии [5,6]. При этом значения нанотвердости и микротвердости соответствуют друг другу. Для расчетов пользовались моделью для случая индентирования пирамидой Викерса [7,8,9]. Результаты определения твердости исследуемых керамик представлены в Таблице 1.

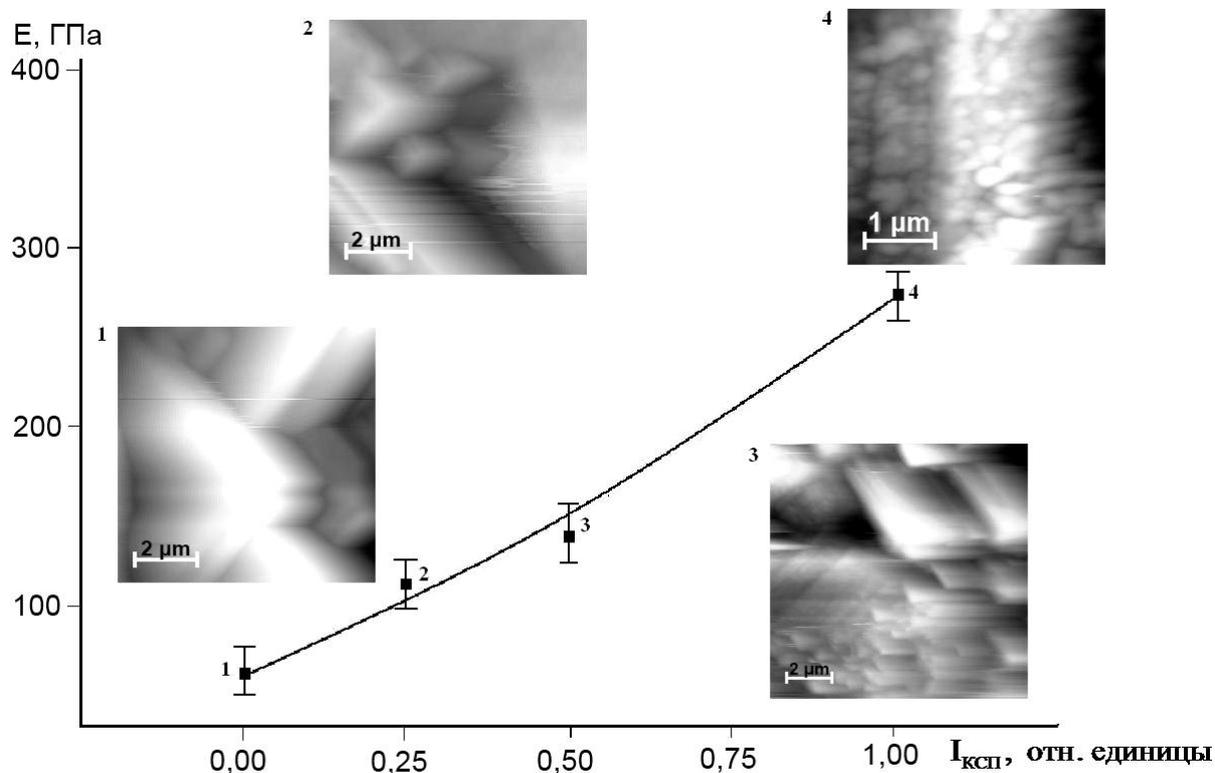


Рис. 3. Модуль Юнга и микроструктура керамических образцов Nb_2O_5 (вставки на рисунке-1,2,3,4), подвергнутых воздействию КСП различной интенсивности

Таблица 1. Микротвердость керамических пентаоксидов ниобия

Вид керамики	Nb_2O_5	
	Обычная керамическая технология	Обработка КСП
Микротвердость, Н, ГПа	$9,43 \pm 1,3$	$11,82 \pm 1,43$

При воздействии КСП в керамиках образуются сложные микро- и наноструктуры фрактального типа [3,4]. Причем если в керамике Nb_2O_5 , полученной по обычной керамической технологии, размер присутствующих структур составляет от 500 nm до 50 μm , то обработка КСП существенно увеличивает долю наноразмерных структур. Эффект увеличения твердости (см. Таблицу 1) керамик Nb_2O_5 , полученных при воздействии КСП, в сравнении с керамиками полученными по обычной керамической технологии можно связывать с формированием в них

наноразмерных структур. Влияние размера структур керамики на ее твердость может быть объяснено в рамках известной модели Холла-Петча, правомочность которой для керамики доказана многочисленными исследованиями [10,11]. Уравнение Холла-Петча дает количественную зависимость твердости по Викерсу от среднего размера структур (зерна) \bar{d} :

$$H_v = H_0 + \frac{k_1}{\sqrt{\bar{d}}}, \quad (1)$$

где H_0 и k_1 – постоянные величины. Т.е. уменьшение размера структур материала ведет к увеличению его твердости. Полученные результаты позволили оценить критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода K_{Ic} , являющийся критерием трещиностойкости материала [8,9,12,13]. Трещиностойкость определялась по формуле:

$$K_{Ic} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}, \quad (2)$$

где P – прикладываемая нагрузка, E – модуль Юнга, H – микротвердость, c – среднее расстояние от центра отпечатка до конца трещины. Методики оценки микрохрупкости и хрупкой микропрочности основаны на количественном изучении зоны хрупкой повреждаемости в районе царапины, включающей в себя всевозможные нарушения испытуемого материала от воздействия на него сосредоточенной нагрузки (трещины, сколы) [13]. Зону повреждаемости оценивали по максимальному размеру повреждения исследуемого участка царапины, в каком бы направлении оно не проходило. Микрохрупкость определялась по формуле:

$$\gamma = \frac{L-l}{l}, \quad (3)$$

где l - ширина царапины, измеренная по навалам, нм; L - средний размер зоны повреждаемости, нм. Показатель микрохрупкости γ характеризует соотношение хрупких и пластических свойств материалов: чем он выше, тем более хрупок материал. Размеры зоны повреждаемости зависят как от интенсивности внешнего воздействия на материал, так и от его прочностных свойств. Поэтому для оценки хрупкой микропрочности σ материалов при царапании использован показатель, учитывающий оба этих фактора:

$$\sigma = \frac{P}{L^2}, \quad (4)$$

Хрупкая микропрочность - напряжение, необходимое для образования единицы площади хрупкого разрушения в районе воздействия индентора. Высокие механические характеристики керамик, полученных в оптической печи, по сравнению с механическими характеристиками керамик, полученных по обычной керамической технологии, см.

Таблицу 2, обусловлены малыми размерами образовавшихся в них структур и большой объемной долей, занимаемой границами между этими наноструктурами.

Таблица 2. Механические характеристики керамических пентаоксидов ниобия

Параметры	Nb_2O_5 традиционная керамическая технология					Nb_2O_5 обработка КСП				
	5	7	10	15	Среднее значение	5	7	10	15	Среднее значение
Нагрузка, P , МН	5	7	10	15	Среднее значение	5	7	10	15	Среднее значение
Микрохрупкость, γ	0,42	0,43	0,41	0,45	0,43	0,43	0,41	0,45	0,48	0,44
Хрупкая микропрочность, σ , ГПа	4,90	2,80	2,50	1,90	3,02	4,45	3,15	3,02	2,97	3,40
Трещиностойкость K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	4,11	2,77	2,87	3,11	3,21	7,76	8,11	9,06	9,55	8,62

Для керамического состояния ввиду сосуществования различных кристаллических форм структура Nb_2O_5 полностью (с определением координат атомов) не может быть описана дифракционными методами анализа. Расчеты динамики решетки для точной интерпретации колебательного спектра реальных образцов Nb_2O_5 также практически невозможны [14-17]. Однако некоторые выводы о результатах воздействия КСП на Nb_2O_5 можно сделать и на основании исследований керамических образцов. На рис. 4 представлены спектры КРС образцов керамического пентаоксида ниобия, подвергшихся воздействию КСП. Линии с частотами 55 и 118 см⁻¹ отвечают соответственно полносимметричным либрациям октаэдров и тетраэдров как целого. В области 150-400 см⁻¹ расположены линии, соответствующие колебаниям катионов, расположенных в октаэдрах и тетраэдрах [15-19]. При этом линии в области 1000 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям Nb-O [18-21]. С увеличением интенсивности воздействия КСП на керамический Nb_2O_5 относительная интенсивность линии с частотой 1002 см⁻¹, соответствующей колебаниям Nb-O, возрастает. Воздействие КСП приводит к разрыву связей Nb-O-Nb в цепях тетраэдров и октаэдров и к образованию концевых связей Nb-O. Структура Nb_2O_5 становится частично островной структурой. Доля изолированных полиэдров возрастает с возрастанием интенсивности воздействия КСП.

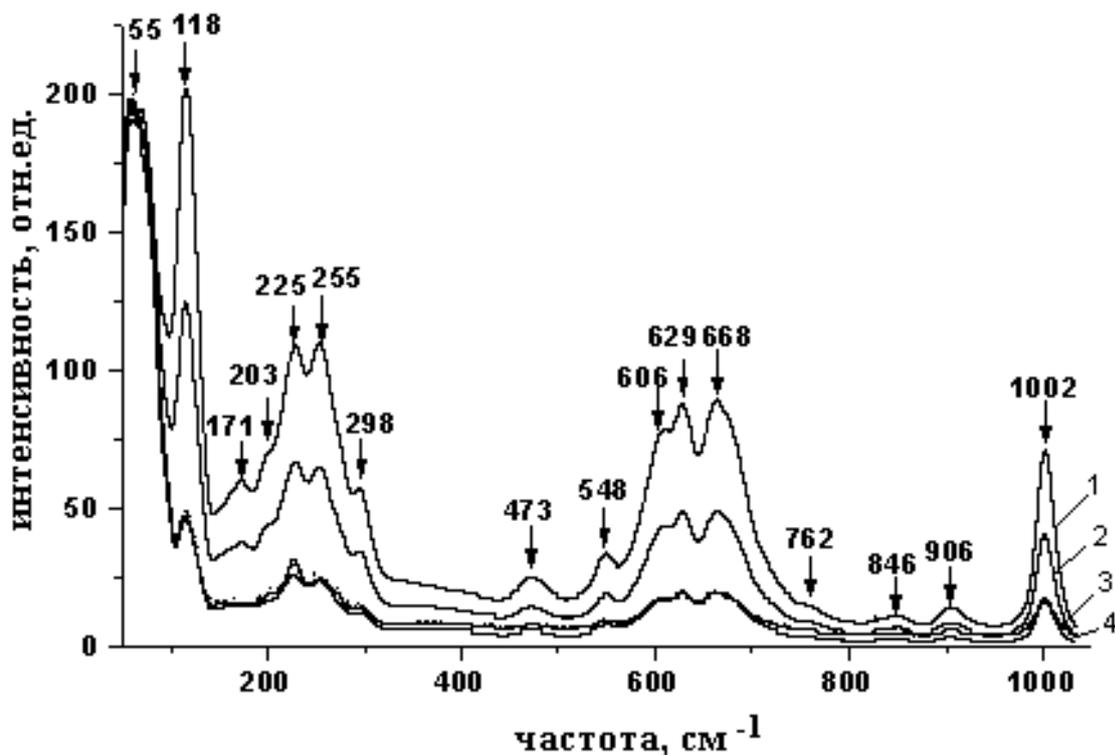


Рис. 4. Спектры КРС Nb_2O_5 , полученного по обычной керамической технологии и подвергнутого воздействию КСП:

1. Относительная интенсивность КСП $I_{\text{отн.}} = 1$;
2. Относительная интенсивность КСП $I_{\text{отн.}} \sim 0,5$;
3. Относительная интенсивность КСП $I_{\text{отн.}} \sim 0,25$;
4. Относительная интенсивность КСП $I_{\text{отн.}} = 0$

Работа поддержана грантом НШ 6722.2010.3.

Библиографический список:

1. Андреевский, Р.А. Получение и свойства нанокристаллических и тугоплавких соединений / Р.А. Андреевский // Успехи химии. – 1994. – № 5. – С. 431-448.
2. Жижин, Г.Н. Оптические колебательные спектры кристаллов / Г.Н. Жижин, Б.Н. Маврин, В.Ф. Шабанов. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
3. Palatnikov, M. Formation of fractal micro- and nano-structures in ceramic tantalum pentoxide under concentrated flux of light and their effect on thermal expansion / M. Palatnikov, O. Shcherbina, A. Frolov et al. // Integrated Ferroelectrics. – 2009. – V. 108. – № 1. – P. 89-97.
4. Палатников, М.Н. Микро- и наноструктуры, упругие свойства и термостойкость керамики с защитным покрытием из пентаоксида ниобия, обработанного концентрированным световым потоком / М.Н. Палатников, О.Б. Щербина, А.А. Фролов, Е.В. Войнич // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – Вып. 2. – С. 79-83.
5. Регель, В.Р. Кинетическая природа прочности твердых тел / В.Р. Регель, А.И. Слущер, Э.Е. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
6. Blank, V. Nano-sclerometry measurements of superhard materials and diamond hardness using scanning force microscope with the ultrahard fullerite C_{60} tip / V. Blank, M.

Popov, N. Lvova et al // Journal of Material Research. – 1997. – V.12. – №11. – P. 3109-3114.

7. **Усеинов С.С.** Измерение механических свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением / С.С. Усеинов, В.В. Соловьев, К.В. Гоголинский и др. // Наноиндустрия. Научно-технический журнал. – 2010. – № 2 (20). – С. 30-35.

8. **Колесников, Ю.В.** Механика контактного разрушения / Ю.В. Колесников, Е.М. Морозов. – М.: Наука, 1989. – 220 с.

9. **Oliver, W.C.** An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // Journal of Materials Research. – 1992. – V. 7. – P. 1564-1583.

10. **Андриевский, Р.А.** Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе / Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. – Челябинск: Metallurgy, 1989. – 368 с.

11. **Приходько, В.М.** Металлофизические основы разработок упрочняющих технологий / В.М. Приходько, Л.Г. Петрова, О.В. Чудина. – М: Машиностроение, 2003. – 380 с.

12. **Gong, J.** Statistical analysis of fracture toughness of soda-lime glass determined by indentation / J. Gong, Y. Chen, C. Li // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2001. – V. 279. – P. 219-223.

13. **Вильк, Ю.Н.** Физико-механические свойства монокристаллов тугоплавких веществ в микрообъемах / Ю.Н. Вильк, В.Ф. Бердников, Ф.Ю. Соломкин // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева. – 1985. – № 6. – С. 528-535.

14. **Файрбротер, Ф.** Химия ниобия и тантала / Ф. Файрбротер. – М.: Химия, 1972. – 276 с.

15. **McConnell, A.A.** Raman spectra of niobium oxides / A.A. McConnell, J.S. Anderson, N.R. Rao // Spectrochimica Acta. – 1976. – V. 32A. – № 5. – P. 1067-1076.

16. **Balachandran, U.** Raman spectrum of the high temperature form of Nb₂O₅ / U. Balachandran, N.G. Eror // Journal of Materials Science Letters. – 1982. – V. 1. – P. 374-376.

17. **Dobal, P.S.** Micro-Raman scattering in Nb₂O₅-TiO₂ ceramics / P.S. Dobal, A. Dixit, R.S. Katiyar // Journal of Raman Spectroscopy. – 2002. – V. 33. – P. 121-124.

18. **Сидоров, Н.В.** Проявление фазового перехода сегнетоэлектрик-антисегнетоэлектрик в Li_{0,12}Na_{0,88}Ta_{0,4}Nb_{0,6}O₃ в спектрах комбинационного рассеяния света / Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Голубятник и др. // Оптика и спектроскопия. – 2004. – Т. 97. – № 3. – С. 412-418.

19. **Сидоров, Н.В.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. – М: Наука, 2003. – 255 с.

20. **Накамото, К.** Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1966. – 411 с.

21. **Сидоров, Н.В.** Структурное упорядочение и комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектрических кристаллах оксофторниобатов аммония, калия и рубидия M₅Nb₃OF₁₈ (M=NH₄, K, Rb) / Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35. – №2. – С. 135-151.