

06

## **Действие сильноточного импульсного электронного пучка низкоэнергетических электронов на приповерхностные слои пористой циркониевой керамики**

© А.П. Суржиков, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов, И.П. Васильев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
E-mail: ghyngazov@tpu.ru

Поступило в Редакцию 21 марта 2014 г.

Изучено действие сильноточного импульсного электронного пучка низкоэнергетических электронов на приповерхностные слои пористой циркониевой керамики. Установлено, что электронная обработка приводит к плавлению приповерхностного слоя и последующей его кристаллизации, сопровождающейся формированием отличной от исходного состояния микроструктурой. В зоне обработки наблюдается снижение пористости, а также увеличение размера зерен и изменение их формы. Обнаружено выстраивание зерен по направлению к поверхности образцов. Их линейные размеры в поперечном и продольном направлении существенно отличаются и составляют в среднем 1.4 и 7  $\mu\text{m}$  соответственно. Показано, что по сравнению с исходным состоянием модифицированный электронным пучком приповерхностный слой характеризуется повышенным значением микротвердости.

Проблема формирования в керамических материалах приповерхностных слоев с измененными физико-механическими свойствами относится к числу наиболее актуальных. Современный подход к ее решению видится в использовании концентрированных пучков заряженных частиц. Большие перспективы в этом направлении имеют способы поверхностной обработки, основанные на применении сильноточных импульсных пучков низкоэнергетических электронов (СИПНЭ). При облучении твердого тела такими пучками создаются условия резкого изменения температуры его поверхности вплоть до температуры плавления. Материал испытывает тепловой удар, что приводит к появлению в телах мощной волны термических напряжений. Последующее резкое охлаждение может сопровождаться высокоскоростной кристаллизацией

расплава и закалочными явлениями. Как показали исследования, выполненные преимущественно на металлах и сплавах [1–6], протекание указанных процессов способно приводить к самым различным эффектам модифицирования структурного состояния и свойств обрабатываемого материала.

В работах [7,8] было установлено, что с помощью воздействия СИП-НЭ можно также в достаточно широких пределах управлять фазовым составом и прочностными свойствами приповерхностных слоев композиционной керамики на основе диоксида циркония  $ZrO_2(Y)-Al_2O_3$ . Данный композит представляет собой сплав зерен частично стабилизированного диоксида циркония и корунда. Радиационные эффекты в таких структурах определяются совокупностью процессов, протекающих в слагающих материал фазах. Поэтому важно иметь представления о действии электронного пучка на каждую из этих фаз. Данная работа посвящена изучению влияния электронной обработки на циркониевую керамику.

В исследованиях использовалась циркониевая керамика состава (в mol. %)  $97ZrO_2-3Y_2O_3$ , спеченная из ультрадисперсных порошков, полученных плазмохимическим способом. Образцы в виде таблеток имели пикнометрическую плотность  $\rho = 4.8 \text{ g/cm}^3$  и пористость на уровне 24%.

Облучение проводилось в вакууме ( $P = 10^{-2} \text{ Pa}$ ) на ускорителе SOLO, разработанном в институте сильноточной электроники (ИСЭ СО РАН). Перед электронной обработкой поверхность подвергалась полировке до зеркального состояния. Обработка велась одиночными импульсами пучка низкоэнергетических электронов со следующими параметрами: энергия ускоренных электронов  $E = 20 \text{ keV}$ , плотность тока в импульсе  $18 \text{ A/cm}^2$ , длительность импульса  $50 \mu\text{s}$ . Указанным параметрам соответствовала плотность энергии в импульсе  $W_i = 18 \text{ J/cm}^2$ . Число импульсов электронного пучка равнялось  $N = 8$ . Частота следования импульсов составляла  $0.3 \text{ Hz}$ . По проведенным приближенным оценкам используемые режимы облучения обеспечивали локальный нагрев приповерхностного слоя керамики до температуры плавления и выше, что гарантировало эффективное протекание процессов его модификации.

Визуальные наблюдения показали, что электронная обработка приводила к появлению в области падения электронного пучка на образец черной окраски. Это означает, что облучение стимулирует десорбцию

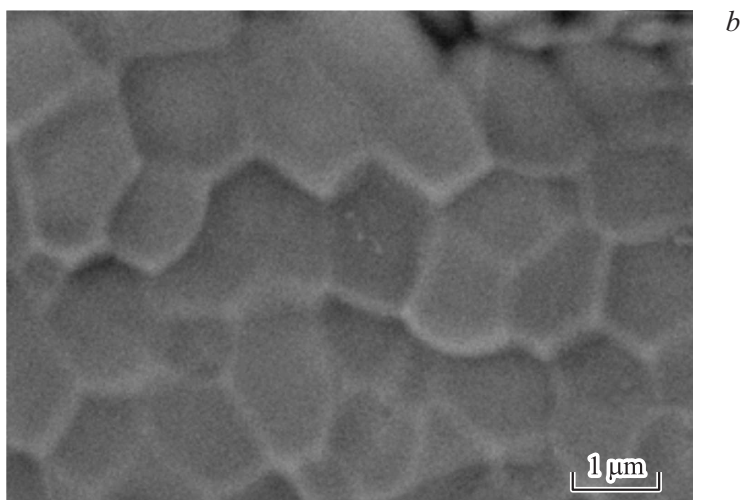
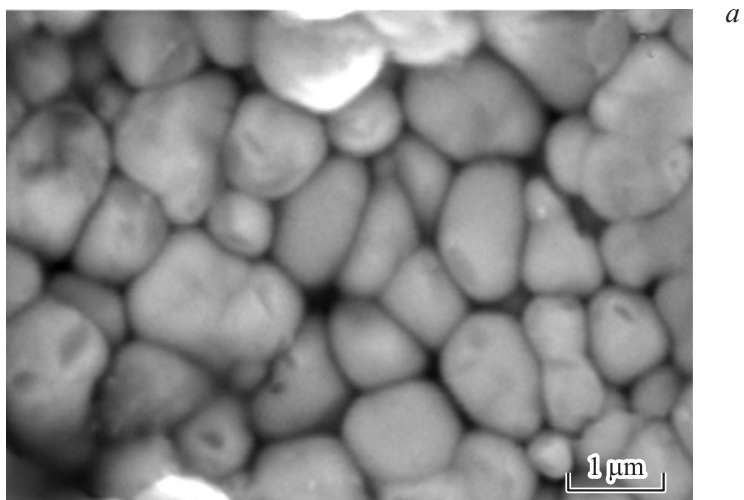
кислорода из оксидной керамики и тем самым увеличивает ее кислородную нестехиометрию [9].

Наибольший интерес представляют результаты, свидетельствующие о существенном влиянии СИПНЭ на структурное состояние приповерхностных слоев керамики. На рис. 1 приведены микрофотографии поверхности керамики до и после воздействия электронного пучка, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЕМ). Снимки получены с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM-1000.

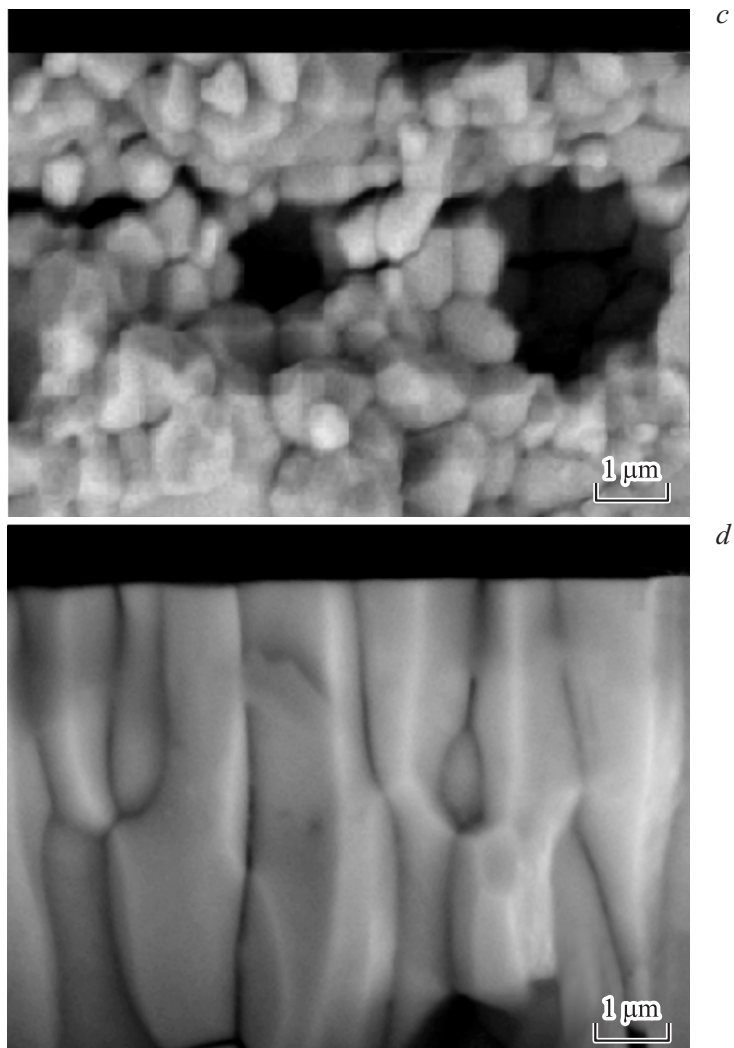
Видно, что в исходном состоянии (рис. 1, *a*) микроструктура керамики представлена зернами, границы между которыми хорошо выражены. Наблюдается значительная межзеренная пористость. Средний размер зерен составляет  $l_{av} \approx 1.1 \mu\text{m}$ . После электронной обработки рельеф поверхности изменяется (рис. 1, *b*). Судя по характеру этого изменения, облучение приводит к оплавлению приповерхностного слоя. По этой причине зеренная структура оплавленной области оказывается плохо выраженной. Тем не менее видно, что исчезает межзеренная пористость и происходит рост среднего размера зерна до величины  $l_{av} \approx 1.4$ .

Наиболее кардинальные изменения микроструктурного состояния приповерхностной области циркониевой керамики после электронной обработки обнаружены в результате электронно-микроскопических исследований поперечного излома образца. Из данных, приведенных на рис. 1, *c, d*, видно, что в модифицированной электронным пучком зоне материала (рис. 1, *d*) размер и форма зерен существенным образом меняются по сравнению с исходным состоянием (рис. 1, *c*).

Они оказываются вытянутыми по направлению к обрабатываемой поверхности. Поперечная ширина зерен в среднем составляет  $\approx 1.4 \mu\text{m}$ . В продольном направлении подавляющее число зерен достигает размера около  $7 \mu\text{m}$ . В отдельных случаях встречаются зерна, имеющие в 2 раза меньший продольный размер. Сравнительный анализ приведенных на рис. 1 изображений указывает на весьма значительное укрупнение зерен в приповерхностной области после электронной обработки керамики. При этом в поперечном направлении средний размер зерен увеличивается незначительно (не более чем на 30%), в то время как в продольном направлении их протяженность возрастает в 5–6 раз. Анализ результатов электронно-микроскопических исследований поперечного излома образца показывает, что толщина уплотненного под действием СИПНЭ приповерхностного слоя составляет 7–8  $\mu\text{m}$ .



**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности (*a, b*) и поперечного излома (*c, d*) циркониевой керамики до (*a, c*) и после (*b, d*) электронной обработки.



**Рис. 1** (продолжение).

Структурно-фазовые характеристики циркониевой керамики до и после электронной обработки

Состояние	Фазовый состав, mass %	$D_t$ , nm	$R_1$ , $\mu\text{m}$	$R_2$ , $\mu\text{m}$
До облучения	$(75t-25m)\text{ZrO}_2$	58	1.1	1.1
После облучения	$t\text{-ZrO}_2$	176	1.4	7

Примечание:  $D_t$  — размер субзерен  $t$ -фазы  $\text{ZrO}_2$ ;  $R_1$  — средний размер зерен в поперечном направлении;  $R_2$  — средний размер зерен в продольном направлении.

Дополнительная информация о структурно-фазовом состоянии модифицированной СИПНЭ зоны образца была получена методом рентгенофазового анализа (РФА). Эксперименты проводили на дифрактометре ARL X'tra с использованием монохроматизированного  $\text{CuK}\alpha$  излучения. Результаты РФА приведены в таблице.

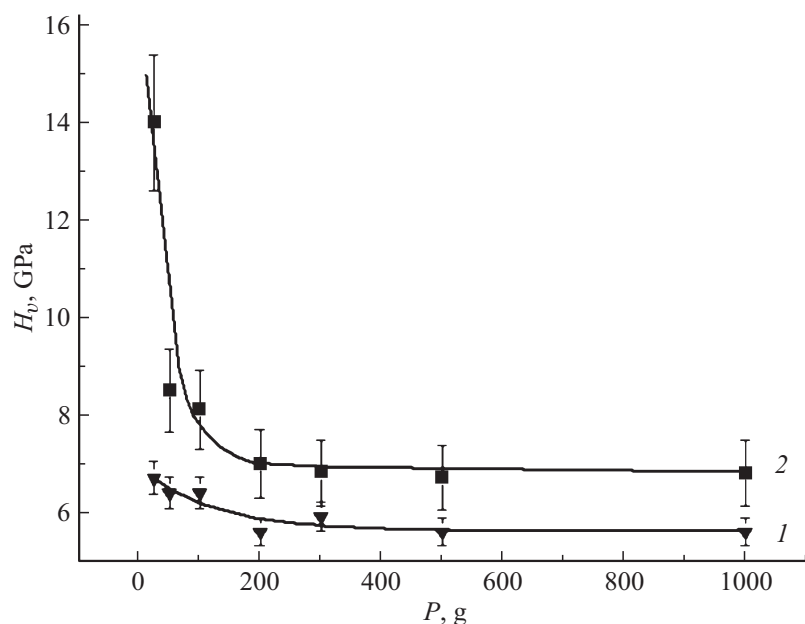
Из данных, приведенных в таблице, видно, что обработка керамики стимулирует переход моноклинной фазы ( $m$ ) в тетрагональную фазу ( $t$ ). Связано это с созданием нестехиометрических вакансий кислорода, присутствие которых в кристаллической решетке диоксида циркония вызывает фазовое превращение моноклинной фазы в тетрагональную.

Кроме того, облучение также изменяет субструктурные характеристики материала. Общеизвестно, что зерна керамики состоят из отдельных субзерен (кристаллитов), отделенных друг от друга малугловыми границами, т.е. имеют свою собственную субструктуру. Размеры субзерен ( $D_t$ ) определяли путем обработки рентгенограмм керамических образцов методом полнопрофильного анализа (по методу Ритвельда) с использованием программного комплекса Powder Cell 2.4.

Приведенные в таблице результаты свидетельствуют об увеличении размеров кристаллитов после облучения циркониевой керамики. Таким образом, рост зерен в результате электронной обработки сопровождается укрупнением их субзеренной структуры.

Проанализировано действие СИПНЭ на микротвердость ( $H_v$ ) приповерхностных слоев исследуемой керамики. Ее измерение проводили с использованием микротвердомера ZHV1M фирмы Zwick (Германия) при различной нагрузке на индентор. Полученные экспериментальные результаты приведены на рис. 2.

6\* Письма в ЖТФ, 2014, том 40, вып. 17



**Рис. 2.** Зависимость микротвердости циркониевой керамики от нагрузки на индентор до (1) и после (2) электронной обработки.

Видно, что в исходном состоянии исследуемая циркониевая керамика характеризуется пониженным значением микротвердости (рис. 2, кривая 1). Связано это с высоким уровнем ее пористости, поскольку в этом случае при внедрении индентора облегчается возможность перемещения локальных объемов материала в поровое пространство. После электронной обработки микротвердость  $H_v$  приповерхностных слоев керамики существенно повышается (рис. 2, кривая 2). Причем измеренная зависимость  $H_v = f(P)$  имеет резко выраженный характер. При измерении микротвердости величина нагрузки изменялась в пределах  $P = 25\text{--}1000$  g, соответственно глубина проникновения  $h$  индентора в образец изменялась в пределах  $h = 0.8\text{--}4$   $\mu\text{m}$ , поэтому толщина упрочненного слоя не менее  $4$   $\mu\text{m}$ .

Установленный эффект упрочнения модифицированной электронным пучком керамики не может быть связан с действием размерного

фактора, так как увеличение размеров зерен и субзерен при облучении при прочих равных условиях обычно приводит к уменьшению твердости керамических образцов. Поэтому радиационное модифицирование прочностных свойств циркониевой керамики мы связываем с протеканием в условиях электронной обработки процессов, которые изменяют дефектное состояние керамической структуры. Согласно данным результатам электронной микроскопии, плавление электронным пучком приповерхностных слоев керамики сопровождается их существенным уплотнением. Уменьшение пористости модифицированных слоев, безусловно, должно вызывать рост величины  $H_v$ . Кроме того, в результате теплового удара генерируются мощные волны термических напряжений, вполне достаточные для того, чтобы обеспечить протекание процессов пластической деформации, увеличение плотности дислокаций, а значит и твердости керамики. Мы не исключаем, что изменение микротвердости под действием СИПНЭ может быть частично связано с изменением фазового состава приповерхностных слоев. В данной работе этот вопрос специально не исследовался, так как в чистом виде выделить действие этого фактора на механические свойства достаточно трудно. Этот вопрос будет предметом дальнейших исследований.

Таким образом, в работе установлено, что электронная обработка вызывает формирование в приповерхностной области циркониевой керамики специфической микроструктуры, которая состоит из более крупных зерен, ориентированных по направлению к поверхности, размеры которых в продольном и поперечном направлениях отличаются примерно в 5 раз. При этом по сравнению с исходным состоянием модифицированный электронным пучком приповерхностный слой характеризуется повышенным значением микротвердости.

Работа выполнена в рамках НИР по Госзаданию „Наука“.

## Список литературы

- [1] *Ozur G.E., Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Markov A.V.* // Laser and Particle Beams. 2003. V. 21. N 2. P. 157–174.
- [2] *Kvasniiskii V.V., Kuznetsov V.D., Koval N.N.* et al. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2009. V. 45. N 3. P. 180–185.
- [3] *Гнюсов С.Ф., Иванов Ю.Ф., Ротштейн В.П.* // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 1. С. 16–21.



- [4] Гюсов С.Ф., Иванов Ю.Ф., Проскуровский Д.И., Ротштейн В.П // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 20. С. 54–58.
- [5] Ротштейн В.П., Иванов Ю.Ф., Клубаева Ю.А., Меі Х. и др. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 5. С. 72–80.
- [6] Иванов Ю.Ф., Кашинская И.С., Лыков С.В., Марков А.Б. и др. // Известия вузов. Физика. 1995. № 10. С. 42–50.
- [7] Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A. // Nuclear Instrument and Methods in Phys. Research. В. 2009. V. 267. N 7. P. 1072–1076.
- [8] Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Григорьев С.В // Известия вузов. Физика. 2011. Т. 1/3. С. 237–241.
- [9] Пичугин В.Ф., Франгульян Т.С., Кульков С.Н., Саблина Т.Ю. // Физика и химия обработки материалов. 1996. № 6. С. 17–22.