

Ионная обработка циркониевой керамики мощными импульсными пучками

© С.А. Гынгазов, И.П. Васильев, А.П. Суржигов, Т.С. Франгульян, А.В. Чернявский

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия
e-mail: ghyngazov@tpu.ru

(Поступило в Редакцию 22 апреля 2014 г.)

Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии обнаружено изменение структурно-фазового состояния поверхностных слоев циркониевой керамики после воздействия мощных импульсных пучков ионов углерода с плотностью энергии в импульсе 3 J/cm^2 . Анализ рентгенограмм облученной керамики указывает на интенсивное образование высокотемпературной кубической модификации диоксида циркония. Результаты исследований методом вторично-ионной масс-спектропии распределения ионов кислорода по глубине свидетельствуют о дефиците кислорода в приповерхностных слоях облученной керамики. Нарушение кислородной стехиометрии приводит к значительному росту (на несколько порядков величины) электрической проводимости исследованных образцов. Определены механические характеристики (микротвердость, нанотвердость, модуль Юнга) циркониевой керамики после обработки мощными импульсными пучками.

Введение

В последние годы в качестве методов, позволяющих эффективно воздействовать на структурное состояние и различные физико-механические свойства приповерхностных слоев широкого класса материалов, на первый план выходят методы радиационного воздействия. Большие перспективы в этом направлении имеют способы поверхностной обработки, основанные на применении мощных импульсных пучков (МИП) ускоренных ионов [1–4]. Изменение структурно-фазового состояния приповерхностных слоев материала при облучении такими пучками обусловлено протеканием в нем целого ряда процессов. Основными из них являются: процессы создания радиационных дефектов различной природы в треке частицы (вакансии, смещенные атомы, электронно-дырочные пары и т.д.), физико-химическое взаимодействие имплантированных частиц с компонентами облучаемого материала, допускающее возможность формирования новых химических соединений, импульсный нагрев приповерхностных слоев образца вплоть до температуры плавления и последующая их кристаллизация, появление в телах мощной волны термических напряжений, ускорение диффузионного массопереноса. Таким образом, в отличие от традиционных видов поверхностной обработки при мощном ионном облучении материал подвергается одновременно комплексному радиационному, механическому, тепловому и химическому воздействиям. Вследствие этого поверхностный слой материала может испытывать специфическую структурно-фазовую перестройку и приобретать новые необычные физико-химические свойства.

подавляющий объем исследований по действию мощных ионных пучков на материалы выполнен на металлах и сплавах. Процессы, протекающие в приповерхностных областях керамики при таком виде обработки, практически не изучены.

Целью настоящей работы является установление эффектов модифицирования приповерхностных слоев циркониевой керамики, вызванных действием мощного пучка ускоренных ионов углерода.

Методика эксперимента

В исследованиях использовалась циркониевая керамика состава $97\text{ZrO}_2-3\text{Y}_2\text{O}_3$ (mol.%), спеченная из ультрадисперсных порошков, полученных плазмохимическим способом. Спекание проводилось в воздушной среде в печи сопротивления при температуре $T = 1400^\circ\text{C}$ в течение 3 h. Полученные в виде таблеток образцы имели пикнометрическую плотность 5.7 g/cm^3 и пористость на уровне 6.5%. После спекания образцы полировались и затем подвергались нормализующему отжигу в течение 1 h при $T = 1000^\circ\text{C}$.

Облучение образцов ускоренными ионами C^+ проводили на импульсном ускорителе ионов Томского политехнического университета при остаточном давлении в камере 10^{-2} Pa. Ионный пучок C^+ имел следующие параметры: энергия ускоренных ионов составляла 200 keV, длительность импульса тока равнялась 100 ns, плотность тока в импульсе 40 и 150 A/cm^2 . Скважность составляла 8 s. Указанным характеристикам соответствовала плотность энергии в импульсе $W_i = 0.8$ и 3 J/cm^2 соответственно. Обработка проводилась сериями из 50 импульсов с перерывом в 5 min между сериями. Рассмотрено воздействие ионных пучков с общим количеством импульсов $N = 100$ и 300. По ориентировочным оценкам при плотностях тока 40 и 150 A/cm^2 во время действия одного импульса в образец внедрялось $\sim 2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ и $9.4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ионов углерода соответственно.

Структурно-фазовое состояние приповерхностных слоев облученной керамики анализировали методами

рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В экспериментах использовали рентгеновский дифрактометр ARL X'tra, а также электронный растровый микроскоп Hitachi TM-3000. Элементный состав имплантированных слоев изучали методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с помощью масс-спектрометра PHI 6300. Статическую электрическую проводимость модифицированных слоев измеряли в интервале температур $T = 25\text{--}250^\circ\text{C}$ двухзондовым методом сопротивления растекания [5]. Определение твердости приповерхностного слоя керамики проводили с помощью микротвердомера ZHV1M и нанотвердомера Nano Hardness Tester фирмы CSEM, принадлежащего центру коллективного пользования НИИ ЯФ ТПУ. В качестве индентора использовалась пирамида Виккерса. Микротвердость измерялась при нагрузке на индентор $P = 490\text{ мН}$. При измерении нанотвердости $P = 300\text{ мН}$.

Экспериментальные результаты

Эксперименты показали, что обработка керамики МИП ускоренных ионов C^+ приводит к оплавлению

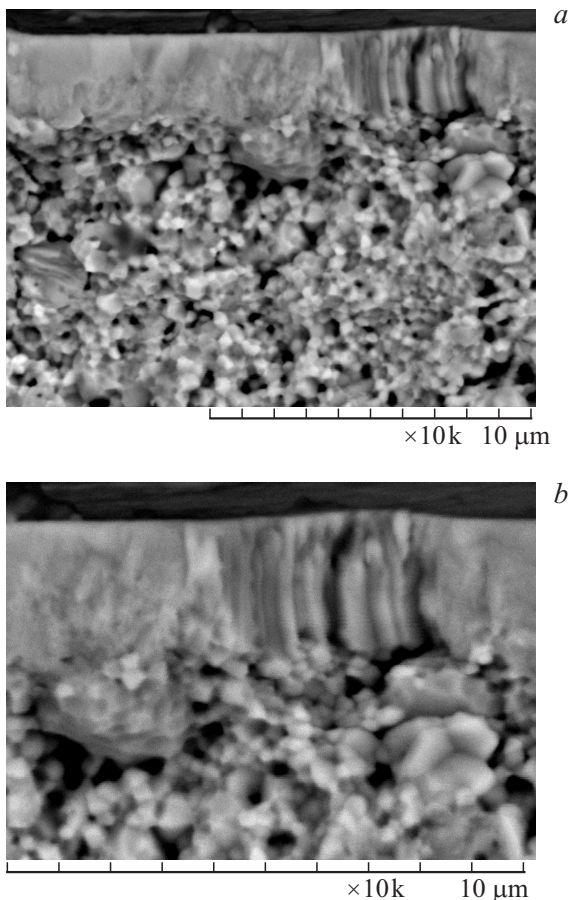


Рис. 1. Микрофотография поперечного излома циркониевой керамики после ионной обработки: *a* — исходный снимок, *b* — увеличенный фрагмент поверхностного модифицированного слоя.

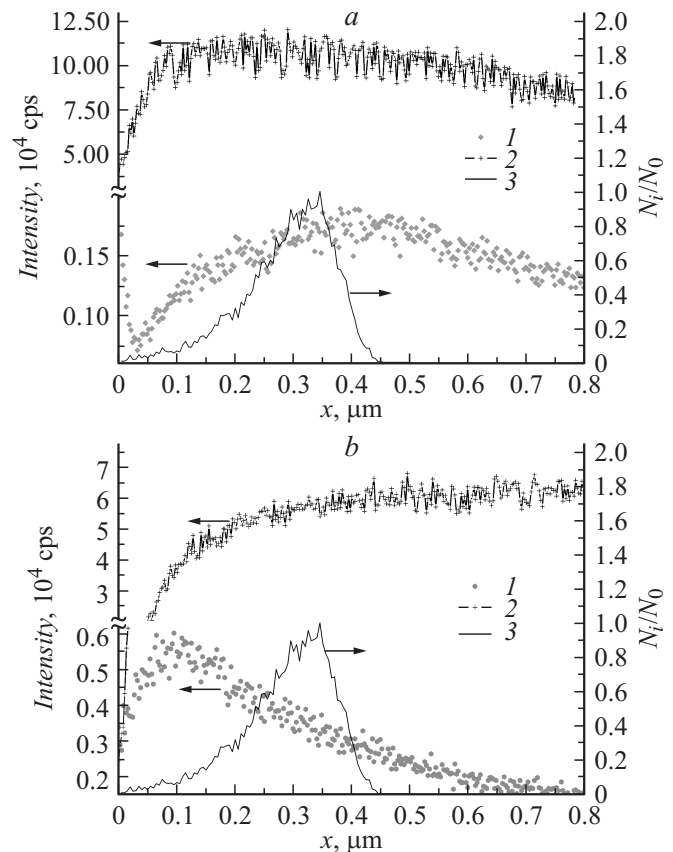


Рис. 2. Профили распределения по глубине ионов углерода (*1* — эксперимент, *3* — расчет) и ионов кислорода (кривая *2*) в поверхностных слоях циркониевой керамики: *a* — $W_i = 0.8\text{ Дж/см}^2$, $N = 300$; *b* — $W_i = 3\text{ Дж/см}^2$, $N = 100$.

нию поверхностного слоя. Результаты электронно-микроскопических исследований поперечного сечения образца, приведенные на рис. 1, *a*, показывают, что зона проплавления составляет около 3 мкм .

На некоторых участках этой зоны проявляется ее микроструктура (рис. 1, *b*). Видно, что формы зерен в оплавленной приповерхностной области и объеме образца кардинально отличаются друг от друга. В приповерхностных слоях они ориентированы по направлению к обрабатываемой поверхности. Размеры зерен в продольном и поперечном направлениях отличаются почти в 4 раза.

На рис. 2, *a, b* представлены измеренные методом ВИМС глубинные профили распределения имплантированных в образец ионов C^+ , а также ионов кислорода в приповерхностном слое керамики. Видно, что характер глубинных профилей распределения ионов C^+ в керамике зависит от режима ее обработки. При $W_i = 0.8\text{ Дж/см}^2$ и флюенсе (f) ионного облучения $f = 7.5 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$ профиль имеет вид размытой кривой с максимумом (рис. 2, *a*, кривая *1*). Максимум экспериментальной кривой *1* удовлетворительно совпадает с глубинным положением максимума профиля распределения имплантированных частиц, рассчитанного по программе TRIM (рис. 2, кривая *3*).

Структурно-фазовые характеристики, микротвердость, нанотвердость, модуль Юнга приповерхностных слоев керамики до и после ионной обработки

Режим обработки	Фазовый состав, мас.%	L_t , nm	$(\Delta d/d)_t \times 10^3$	L_c , nm	$(\Delta d/d)_c \times 10^3$	H_v , GPa	H_N , GPa	E , GPa
До обработки	100t ZrO ₂	101	0.2	–	–	10.6	14.5	231
$W_i = 0.8 \text{ J/cm}^2$, $N = 300$; $f = 7.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	100t ZrO ₂	54	0.8	–	–	4.1	–	–
$W_i = 30 \text{ J/cm}^2$, $N = 100$; $f = 9.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	(57t + 43c) ZrO ₂	34	1.4	15	2.3	6.1	9.8	157
$W_i = 3.0 \text{ J/cm}^2$, $N = 300$; $f = 2.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	(79t + 21c) ZrO ₂	33	1.3	–	–	5.1	–	–

Примечание: L_t , L_c — размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей тетрагональной (t) и кубической (c) фаз соответственно; $(\Delta d/d)_t$, $(\Delta d/d)_c$ — величина микронапряжений t и c решетки ZrO₂ соответственно; H_v , H_N , E — микротвердость, нанотвердость и модуль Юнга соответственно.

При повышении плотности энергии в импульсе до $W_i = 3.0 \text{ J/cm}^2$ и $f = 9.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ максимум глубинного профиля ионов углерода (рис. 2, b , кривая 1) оказывается смещенным к поверхности относительно кривых 1 на рис. 2, a . Наличие такого смещения можно объяснить повышением эффективности распыления поверхности материала при увеличении мощности ионного пучка, которое приводит к стравливанию поверхностных слоев. Из-за этого начальная точка отсчета при последующем измерении профиля смещается на величину, равную толщине распыленного слоя.

Приведенные на рис. 2, a, b данные (кривые 2) свидетельствуют о том, что в приповерхностных слоях облученной керамики наблюдается дефицит кислорода. Бомбардировка ускоренными ионами поверхности оксидного материала вследствие развивающихся в нем каскадных процессов приводит к разрыву связи ионов кислорода с металлом и преимущественной десорбции кислорода при его низком парциальном давлении в окружающей среде. Тем самым нарушается стехиометрия поверхностного слоя по кислороду в сторону его дефицита.

На рис. 3 представлены фрагменты наиболее показательных участков рентгенограмм циркониевой керамики до и после ее обработки МИП ускоренных ионов C^+ .

На рентгенограмме необлученного образца и образцов, облученных ионным пучком с $W_i = 0.8 \text{ J/cm}^2$ ($N = 100, 300$) наблюдаются дифракционные отражения только от тетрагональной фазы диоксида циркония (рис. 3, a). Следовательно, указанные режимы ионной имплантации не приводили к сколько-нибудь заметному изменению фазового состава обрабатываемой поверхности керамики.

Анализ рентгенограмм керамики, которая облучалась ионным пучком с $W_i = 3 \text{ J/cm}^2$ ($N = 100, 300$), указывает на интенсивное образование высокотемпературной кубической (c) модификации диоксида циркония, рис. 3, b, c соответственно. Причем повышение числа импульсов приводило к уменьшению интенсивности рефлексов кубической фазы.

Полученные рентгенограммы обрабатывали методом полнопрофильного анализа с использованием программного комплекса Powder Cell 2.4. В результате такой обработки получены количественные данные о структурно-фазовом состоянии анализируемых слоев материалов, которые приведены в таблице.

Согласно результатам количественного РФА, имплантация в приповерхностный слой керамики ионов углерода в количестве $(3.1 \cdot 10^{19} - 3.6 \cdot 10^{20}) \text{ cm}^{-3}$ не приводила к образованию (даже на уровне следов) новых примесных фаз, в частности карбидной фазы.

Максимальное содержание кубической фазы в образцах имело место при флюенсе ускоренных ионов $f = 9.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Следует также отметить тот факт, что обработка керамики МИП ускоренных ионов вызывает существенное уменьшение размеров ОКР присутствующих в материале фаз и увеличению микронапряжений решетки тетрагональной фазы. Размер ОКР c -фазы ZrO₂ составляет всего 15 nm. Таким образом, установлен факт образования в приповерхностном слое циркониевой керамики при ионном облучении наноразмерных частиц кубической фазы. На наш взгляд, основная причина стабилизации кубической фазы в диоксиде циркония заключается в образовании при ионной обработке высокой концентрации нестехиометрических вакансий кислорода. Данная точка зрения находится в согласии с результатами масс-спектрометрических исследований элементного состава модифицированных ионным пучком приповерхностных слоев керамики (рис. 2). Дополнительные подтверждения были получены при исследовании их электрической проводимости.

Экспериментально установлено [6–9], что нарушение кислородной стехиометрии широкого класса оксидных материалов при облучении их ионными пучками приводит к значительному росту (на несколько порядков величины) проводимости их приповерхностных слоев. Обусловлено это следующими причинами. Кислород удаляется из решетки в нейтральном состоянии, оставляя после себя вакансию и два электрона. Избыточные электроны захватываются ловушками радиацион-

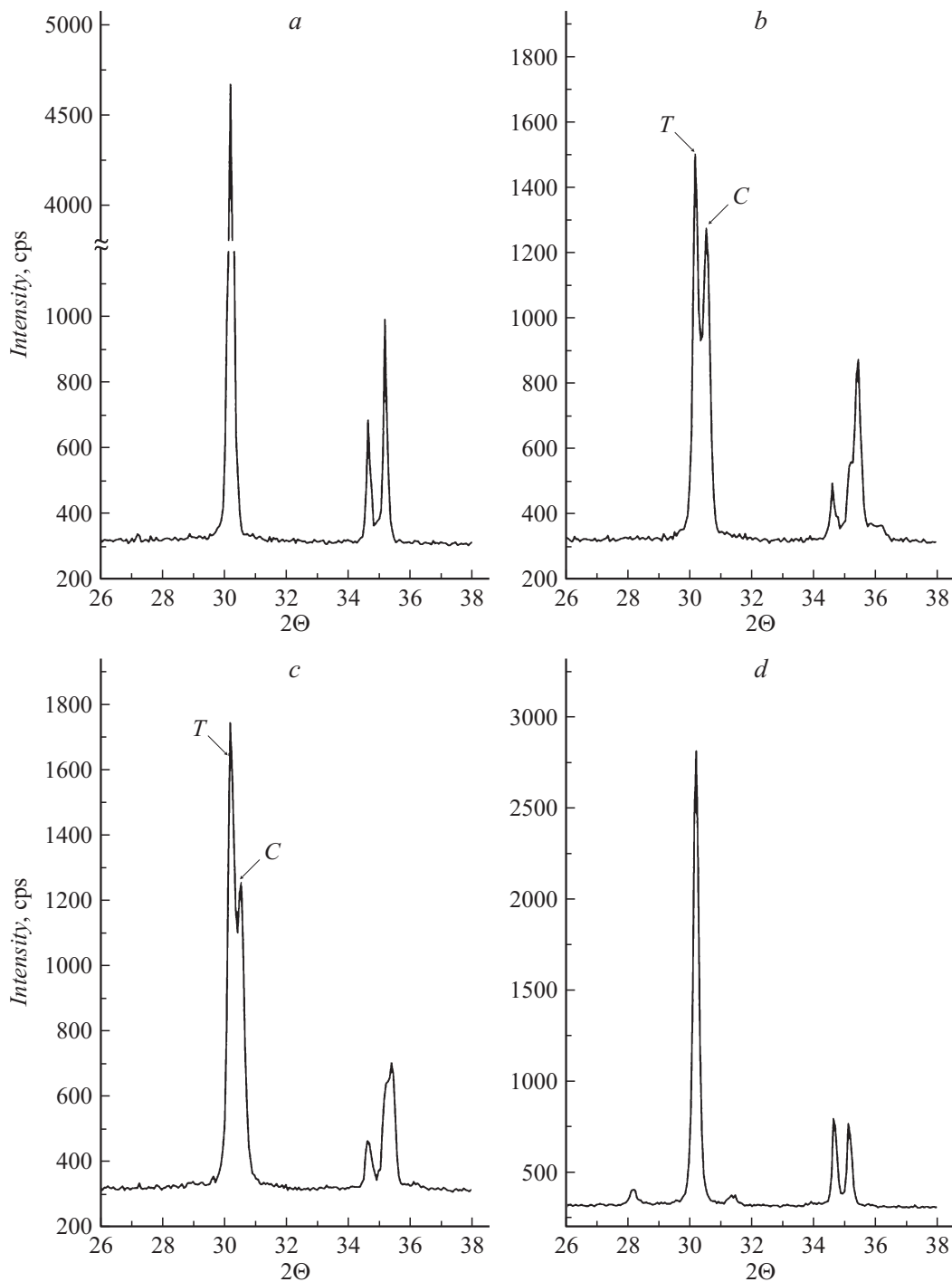


Рис. 3. Наиболее характерные участки рентгенограмм для образцов, подвергшихся обработке ионами углерода: *a* — $W_i = 0.8 \text{ J/cm}^2$, $N = 300$; *b* — $W_i = 3 \text{ J/cm}^2$, $N = 100$; *c* — $W_i = 3 \text{ J/cm}^2$, $N = 300$; *d* — $W_i = 3 \text{ J/cm}^2$, $N = 300$ после отжига при $T = 250^\circ\text{C}$ в течение 20 min.

ного происхождения, формируя систему локализованных состояний в запрещенной зоне диэлектрика. Таким образом, отклонение от стехиометрии сопровождается изменением электронных состояний в кристаллической решетке и способно приводить к появлению мощной электронной составляющей электрического тока в модифицированных слоях керамики. Эти два явля-

ния, а именно увеличение кислородной нестехиометрии и рост электропроводности материала взаимосвязаны между собой. В свете этих представлений проанализируем полученные нами температурные зависимости электропроводности приповерхностных слоев керамических образцов, модифицированных МИП ускоренных ионов.

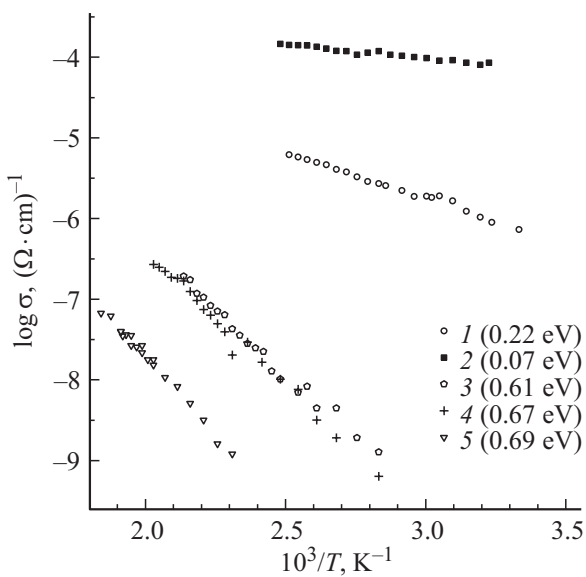


Рис. 4. Зависимость электрической проводимости от температуры для образцов, подвергшихся обработке ионами углерода: 1 — $W_i = 3 \text{ J/cm}^2$, $N = 300$; 2 — $W_i = 3 \text{ J/cm}^2$, $N = 100$; 3, 4 — $W_i = 0.8 \text{ J/cm}^2$, $N = 300$ и $N = 100$ соответственно; 5 — $W_i = 3 \text{ J/cm}^2$, $N = 300$ после отжига при $T = 250^\circ\text{C}$ в течение 20 min.

Результаты по влиянию ионного облучения на электропроводность циркониевой керамики, представленные на рис. 4 (кривые 3, 4), показывают, что при обработке керамики ионным пучком с плотностью энергии $W_i = 0.8 \text{ J/cm}^2$ и флюенсе $f = 2.5 \cdot 10^{15} - 7.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ электрическая проводимость образца практически не изменялась по сравнению с его исходным состоянием. Из этого следует, что после ионной обработки содержание кислорода в материале изменялось несущественно. При этом, согласно данным РФА, кубическая фаза диоксида циркония в образцах отсутствовала.

При увеличении плотности энергии в импульсе до $W_i = 3.0 \text{ J/cm}^2$ и флюенса до $f = 9.4 \cdot 10^{15} - 2.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ наблюдается гигантское повышение электропроводности образцов и уменьшение ее энергии активации (рис. 4 кривые 1, 2). Причем максимальный эффект роста проводимости достигался при $f = 9.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 4 кривая 2), при котором в образце происходило образование максимального количества кубической фазы ZrO_2 .

Нами установлено, что после термического отжига облученной керамики в воздушной среде при $T = 250^\circ\text{C}$ в течение 20 min исчезают рентгеновские рефлексы, присутствующие в кубической фазе ZrO_2 (рис. 3, d). При этом также не наблюдается рост электропроводности, индуцированный ионным пучком (рис. 4, кривая 5). Описанное поведение при отжиге модифицированных ионным пучком образцов удовлетворительно объясняется протеканием окислительного процесса вследствие хемосорбции атмосферного кислорода и его диффузии в поверхностные слои материала. Тем самым восстанавливается исходное стехиометрическое состояние поверхности образца.

Совокупность приведенных результатов свидетельствует о существовании прямой корреляционной связи между величиной кислородной нестехиометрии, возникающей под действием ионного пучка в образце, и содержанием кубической фазы ZrO_2 .

Обращает на себя внимание тот факт, что при флюенсе ионного облучения $f = 2.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ для керамических образцов характерны более низкие значения электропроводности и концентрации кубической фазы, чем при флюенсе ионного облучения $f = 9.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Вероятнее всего, это может быть обусловлено интенсивным испарением поверхностных слоев материала, которые, как правило, обладают повышенной кислородной нестехиометрией.

Было проанализировано влияние ионной обработки на механические характеристики приповерхностных слоев керамики. Полученные результаты приведены в таблице. Они свидетельствуют об уменьшении в результате ионной обработки керамики микротвердости, нанотвердости, а также модуля Юнга по сравнению с ее исходным состоянием.

Заключение

1. Облучение циркониевой керамики мощным импульсным ионным пучком приводит к плавлению приповерхностного слоя. Последующая его кристаллизация сопровождается формированием в нем микроструктуры, которая в отличие от исходного состояния образца состоит из вытянутых по направлению к обрабатываемой поверхности зерен.

2. Воздействие на керамику ионного пучка с импульсной плотностью энергии 3 J/cm^2 вызывает существенное изменение фазового состава диоксида циркония вследствие образования в приповерхностных слоях образца высокотемпературной кубической модификации. Данный эффект обусловлен созданием в керамике в условиях ионного облучения высокой концентрации нестехиометрических вакансий кислорода.

3. Формирование в керамике ионно-модифицированных слоев, характеризующихся высоким уровнем кислородной нестехиометрии, сопровождается значительным увеличением их электрической проводимости на 3–4 порядка.

4. При обработке керамики МИП ускоренных ионов происходит понижение численных значений таких механических характеристик приповерхностных слоев материала, как микротвердость, нанотвердость и модуль Юнга.

Работа выполнена в рамках НИР по Госзаданию „Наука“.

Список литературы

- [1] Быстрицкий В.М., Диденко А.Н. Мощные ионные пучки. М.: Энергоатомиздат, 1984. С.234.

- [2] *Погребняк А.Д., Ремнев Г.Е., Чистяков С.А., Лигачев А.Е.* // Изв. вузов. Физика. 1987. № 1. С. 52–65.
- [3] *Хирвонен Дж.К., Клейтон С.В.* Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Дж.М. Поута, Г. Фоги, Д.К. Джекобсона. М.: Машиностроение. 1987. 424 с.
- [4] *Remnev G.E., Shulov V.A.* // Laser and Particle Beams. 1993. Vol. 14. № 4. P. 707–731.
- [5] *Mazur R.G., Dickey D.H.* // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113. № 3. P. 255–259.
- [6] *Пичугин В.Ф., Франгульян Т.С.* // Перспективные материалы. 2000. № 6. С. 26–35.
- [7] *Кабышев А.В., Конусов Ф.В., Лопатин В.В., Кураков А.Г.* // Перспективные материалы. 2001. № 1. С. 70–75.
- [8] *Pichugin V.F., Frangulyan T.S., Kryuchkov Yu.Yu., Feodorov A.N.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1993. Vol. 80/81. P. 1203–1206.
- [9] *А.П. Суржиков А.П., Е.Н. Лысенко, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян, Н.Н. Коваль, И.М. Гончаренко, С.В. Григорьев.* // Перспективные материалы. 2003. № 4. С. 62–69.