

**ВОЗДЕЙСТВИЕ МОЩНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ УГЛЕРОДА НА  
ПРИПОВЕРХНОСТНЫЕ СЛОИ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ**

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

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: zarkvon@tpu.ru

**ACTION OF POWERFUL PULSED CARBON ION BEAM ON SUBSURFACE LAYERS OF  
ZIRCONIA CERAMICS**

I.P. Vasil'ev, S.A. Ghyngazov, T.S. Frangulyan, A.V. Chernyavskii

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Surzhikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: zarkvon@tpu.ru

*The modifying effects of powerful pulsed beam (PPB) of accelerated carbon ions on subsurface layers zirconium ceramics composition (mol%)  $97\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$  were investigated. The ion beam had the following parameters: the energy of the accelerated ions is  $E = 200 \text{ keV}$ , current pulse duration equal  $\tau_u = 100 \text{ ns}$ , pulse current density  $j_i = 40$  and  $150 \text{ A/cm}^2$ . The total number of pulses was  $N = 100$  and  $300$ . At current densities  $j_i = 40$  and  $150 \text{ A/cm}^2$  during the pulse  $2,5 \cdot 10^{13}$  and  $9,4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  ions  $\text{C}^+$  are implanted in the sample, respectively. The structural-phase state, elemental composition and mechanical properties of subsurface ceramic layers modified by ion beam were investigated. The size of the grains in the longitudinal direction on average 4 times larger than in the transverse direction. According X-ray diffractometry data the carbon ions implantation in the surface layer of ceramics is not accompanied by the formation of new impurity phases. When processing ceramics by ion PPB with  $W_i = 3 \text{ J/cm}^2$  (fluence  $f \geq 9,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) the formation of zirconia cubic phases up to 30 wt. % is observed. Based on analysis of the elemental composition irradiated surface layers by SIMS method and their electrical conductivity a conclusion was drawn that the main cause of the cubic phase stabilization in zirconia is the formation non-stoichiometric oxygen vacancies with high concentrations under ion treatment. It was found that action of ion beam on ceramics leads to a magnitude reduction of such mechanical characteristics as microhardness, nanohardness and Young's modulus.*

В последние годы большой интерес вызывают методы поверхностной обработки, основанные на применении сильноточных импульсных пучков ускоренных ионов [1, 2]. Целью настоящей работы является установление эффектов модифицирования, вызванных действием мощного пучка ускоренных ионов углерода на приповерхностные слои циркониевой керамики.

Исследовалась циркониевая керамика состава (моль%)  $97\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$ , спеченная из ультрадисперсных порошков, полученных плазмохимическим способом. Ионный пучок  $\text{C}^+$  имел следующие параметры: энергия ускоренных ионов составляла  $E=200 \text{ кэВ}$ , длительность импульса тока  $\tau_{\text{и}}=100 \text{ нс}$ , плотность тока в импульсе  $j_{\text{и}}=40$  и  $150 \text{ А/см}^2$ . Скважность составляла 8 с. Указанным характеристикам соответствовала плотность энергии в импульсе  $W_{\text{и}}=0,8$  и  $3 \text{ Дж/см}^2$ . Обработка проводилась серией из 50 импульсов с

перерывом в 5 минут. Общее количество импульсов составляло  $N=100$  и  $300$ . При плотностях тока  $j_{и} = 40$  и  $150 \text{ А/см}^2$  во время действия импульса в образец имплантируется  $2,5 \cdot 10^{13}$  и  $9,4 \cdot 10^{13}$  ионов углерода, соответственно.

Структурно-фазовое состояние приповерхностных слоев облученной керамики анализировали методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Их элементный состав изучали методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Статическую электрическую проводимость модифицированных слоев измеряли в интервале температур  $T=25-250 \text{ }^\circ\text{C}$  двухзондовым методом сопротивления растекания [3]. Механические характеристики керамики исследовали методами микро и наноиндентирования.

На основании проведенных исследований установлено, что обработка керамики мощным импульсным пучком ускоренных ионов  $\text{C}^+$  приводит к оплавлению поверхностного слоя. Результаты микроскопических исследований поперечного сечения образца, приведенные на рис. 1, показывают, что зона проплавления составляет около 3 мкм. На некоторых участках этой зоны проявляется ее микроструктура. Видно, что по своей форме зерна в приповерхностной области и объема образца отличаются друг от друга. В приповерхностных слоях они вытянуты по направлению к поверхности. При этом размеры зерен в продольном и поперечном направлениях отличаются почти в 4 раза.

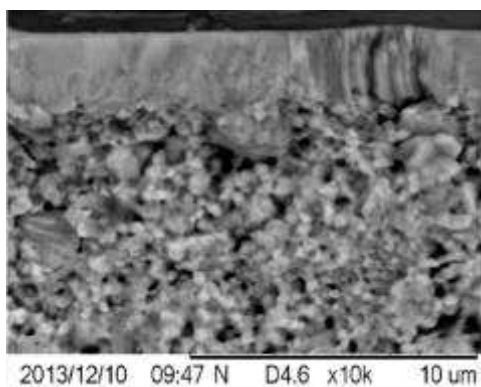


Рис. 1. Микрофотография поперечного излома циркониевой керамики после ионной обработки

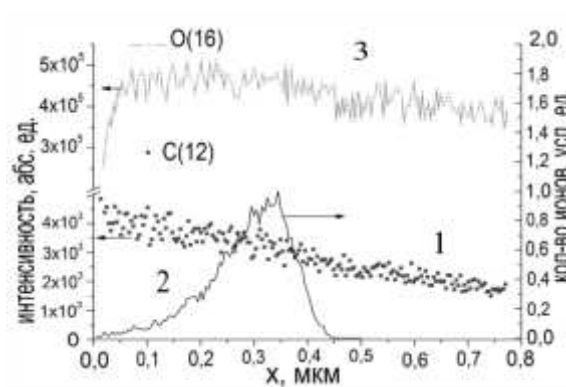


Рис. 2. Глубинные профили распределения ионов кислорода (кривая 3) и имплантированных ионов углерода (1 – эксперимент; 2 – расчет) в приповерхностных слоях керамики

На рис. 2. представлены измеренные методом ВИМС глубинные профили распределения имплантированных в образец ионов  $\text{C}^+$ , а также собственных ионов кислорода в приповерхностном слое керамики. Концентрация имплантированных частиц плавно убывает по мере увеличения расстояния от поверхности. Данная зависимость отличается от рассчитанного по программе TRIM профиля, который имеет кривой с максимумом. Это несоответствие является результатом влияния диффузионных процессов на формирования профиля имплантированных частиц при облучении образцов МИП.

Из данных приведенных на рис 2 видно, что приповерхностные слои облученной керамики характеризуются дефицитом кислорода. Бомбардировка ускоренными ионами поверхности оксидного материала приводит к разрыву связи ионов кислорода с металлом и преимущественной десорбции кислорода при его низком парциальном давлении. Тем самым нарушается стехиометрия поверхностного слоя по кислороду. Согласно результатам РФА (табл.1) имплантация в приповерхностный слой керамики ионов углерода в количестве  $3,1 \cdot 10^{19} - 3,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  не сопровождалась образованием новых

примесных фаз. Однако из данных, приведенных в таблице видно, что при больших дозах облучения МИП наблюдается образование большого количества фазы диоксида циркония с кубическим упорядочиванием. Максимальное содержание кубической фазы в образцах имело место при флюенсе ( $f$ ) ускоренных ионов  $f = 2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Следует также отметить тот факт, что обработка керамики МИП вызывает существенное уменьшение размеров ОКР присутствующих в материале фаз. Причем размер ОКР фазы  $c\text{-ZrO}_2$  составляет всего 15 нм. Таким образом, установлен факт образования в приповерхностном слое циркониевой керамики при ионном облучении наноразмерных частиц кубической фазы. Основная причина стабилизации кубической фазы в диоксиде циркония заключается в образовании при ионной обработке высокой концентрации нестехиометрических вакансий кислорода.

Таблица 1. Структурно-фазовые и механические характеристики приповерхностных слоев керамики до и после ионной обработки

Режим обработки	Фазовый состав, масс.%	$L_t$ , нм	$(\Delta d/d)_t \cdot 10^3$	$L_c$ , нм	$(\Delta d/d)_c \cdot 10^3$	$H_v$ , ГПа	$H_N$ , ГПа	$E$ , ГПа
До обработки	100 t - $\text{ZrO}_2$	101	0,2	-	-	10,6	14,5	231
$W_{и}=0,8 \text{ Дж/см}^2, N=300$	100 t - $\text{ZrO}_2$	54	0,8	-	-	4,1	-	-
$W_{и}=3,0 \text{ Дж/см}^2, N=100$	(57 t+30 c) $\text{ZrO}_2$	34	1,4	15-20	2,3	6,1	9,8	157
$W_{и}=3,0 \text{ Дж/см}^2, N=300$	(79 t+21c) $\text{ZrO}_2$	33	1,3	-	-	5,1	-	-

Примечание:  $L_t, L_c$ - размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей тетрагональной ( $t$ ) и кубической ( $c$ ) фаз, соответственно;  $(\Delta d/d)_t, (\Delta d/d)_c \cdot 10^3$ -величина микроискажений  $t$  и  $c$  решетки  $\text{ZrO}_2$ , соответственно;  $H_v, H_N, E$ - микротвердость, нанотвердость и модуль Юнга, соответственно.

Результаты, приведенные в таблице 1, свидетельствуют об изменении механических свойств приповерхностных слоев циркониевой керамики после ионной обработки. Облучение приводило к уменьшению значений микротвердости, нанотвердости, и модуля Юнга. Это указывает на увеличение пластичности модифицированного МИП слоя по сравнению с исходным его состоянием.

Авторы выражают благодарность профессору Ремневу Г.Е. за помощь в организации экспериментов по облучению образцов.

*Работа выполнена в рамках НИР по Госзаданию «Наука»*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников В.В., Ремнев Г.Е., Гусельников В.И., Гуцина Н.В., Можаровский С.М., Филиппов А.В., Кайгородова Л.И. Иницируемые импульсными мощными ионными пучками изменения микроструктуры холоднодеформированного алюминий-литиевого сплава 1441 // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2010. – № 2. – С. 32–38.
2. Surzhikov A. P. , Lysenko E. N. , Gyngazov S. A. , Franguljyan T. S. , Koval N. N. , Goncharenko I. M., Grigorjev S. V. Ion-plasma Treatment of Lithium-titanium Ferrites // ELEKTROTECHNICA & ELEKTRONICA. – 2012. – V. 47. – №. 5–6. – P. 201–204
3. Mazur R.G., Dickey D.H. A spreading resistance technique for resistivity measurement on silicon // Journal of The Electrochemical Society – 1966. – V. 113. – № 3. – P. 255–259