На правах рукописи

Васильев Иван Петрович

ТЕХНОЛОГИЯ АКТИВАЦИОННОГО СПЕКАНИЯ ОКСИД-ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПОТОКОВ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

Специальности:

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор **Суржиков Анатолий Петрович**

Официальные оппоненты: **Плетнёв Пётр Михайлович,** доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет путей сообщения»(«СГУПС»), г. Новосибирск, профессор кафедры физики

Смирнов Серафим Всеволодович, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»(ФГБОУ ВО «ТУСУР»), профессор кафедры физической электроники

Ведущая организация: ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФПМ СО РАН), г.Томск

Защита состоится «22» мая 2018 г. в 14^{00} часов на заседании диссертационного совета Д212.269.08 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте http://portal.tpu.ru/council/915/worklist

Автореферат разослан «___»_____2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д212.269.08 **Ивашкина Е.Н.**

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Диоксид циркония является основой для получения циркониевой керамики и композитов на ее основе. Циркониевая керамика обладает высокой твёрдостью и химической стойкостью, трещиностойкостью и прочностью на уровне конструкционных металлических сплавов, поэтому она широко применяется в различных областях техники, например, в качестве конструкционных материалов для изготовления волочильных фильер в кабельной промышленности. Благодаря химической и биологической нейтральности циркониевая керамика применяется в медицине в качестве материала для изготовления протезов. Присущая диоксиду циркония при температурах свыше 600 °С ионная проводимость открывает широкие перспективы использования в водородной энергетике в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах.

Свойства керамики на основе диоксида циркония во многом определяются качеством исходных порошков, режимами тепловой обработки. Последние при традиционном термическом способе нагрева ограничены из-за высокой инертности нагревательных систем. Это ограничение не позволяет полностью реализовать возможности керамики. Область использования композиционной керамики могла бы быть существенно увеличена за счет расширения технологических приемов ее спекания и обработки.

В связи с вышесказанным, большие перспективы имеют радиационные методы воздействия потоками заряженных частиц, таких, как электроны и ионы. Именно такой способ воздействия может дать возможность реализовать технологические режимы нагрева, которые традиционными способами нагрева реализовать невозможно. Это направление особенно важно для создания наноструктурированной керамики. Большую перспективу и актуальность имеют радиационные методы обработки готовой керамики с целью формирования градиентных керамических структур, практическое применение которых имеет большие перспективы, например, для создания широкого спектра датчиков, в частности газов, упрочненных слоев или, наоборот, обладающих пониженной по сравнению с основной матрицей прочностными свойствами. Процессы формирования структуры и фазового состава циркониевой керамики в условиях радиационно-термической (РТ) обработки и технологические процессы спекания и модификации керамических материалов с использованием высокоинтенсивных пучков заряженных частиц мало изучены, поэтому тема диссертационной работы является актуальной.

Степень разработанности темы

Радиационные методы воздействия с целью синтеза, спекания и модификации оксидных материалов разрабатываются с 80-х годов XX века. Основы радиационно-термических технологий получения и обработки

керамических материалов были сформированы при участии ученых институтов СО РАН (ИХТТ и ИЯФ) и Томского политехнического университета. В основном эти исследования проводились для сложно оксидных материалов, в частности, ферритов, и преимущественно исследования были направлены на разработку физических основ их синтеза и спекания. Что касается циркониевой керамики и композитов на ее основе: систематические исследования пучковых способов нагрева и оценка их перспектив для использования с целью спекания и поверхностной обработки не проводились. Кроме того, в последнее время наблюдается существенный прогресс в технологиях промышленного получения нанопорошков диоксида циркония. В этой связи возникает потребность в разработке новых технологических процессов получения из таких порошков керамики, которая сохранила бы структурное состояние, близкое к исходным порошкам. В этом направлении большой перспективой должны обладать радиационные методы спекания, в частности в пучке ускоренных электронов.

Радиационно-термический обжиг за счет проявления радиационных эффектов позволит существенно снизить процессы агломерации исходных порошинок во время спекания, тем самым сохранив исходное наносостояние спекаемой прессовки. Подобные работы проводились для СВЧ-нагрева и показали перспективность радиационных методов спекания. Работы по поверхностной обработке керамических материалов высокоинтенсивными электронными пучками были выполнены преимущественно для корундовой керамики.

Для керамики на основе диоксида циркония были выполнены пробные исследования, которые показали высокую эффективность использования интенсивных потоков заряженных частиц. Вопросы исследования воздействия интенсивных ионных пучков на циркониевую керамику ранее не рассматривались. Технологические аспекты радиационных методов воздействия рассмотрены только для получения нанопорошков диоксида кремния и синтеза ферритов.

Объекты исследования: ультрадисперсные и нанопорошки стабилизированного диоксида циркония, полученные промышленным способом отечественным и зарубежным производителями, и керамика, полученная из данных порошков методами термического и радиационного обжига, включая керамику, модифицированную воздействием электронных и ионных пучков.

Предмет исследования: физико-химические процессы формирования керамических наноструктурированных материалов, включая градиентную керамику, при спекании или модифицировании под воздействием высокоинтенсивных пучков ускоренных электронов или ионов, а также в условиях нагрева в печах сопротивления.

Цель работы: разработка технологий изготовления керамики на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, а также получения

градиентных структур и модификации поверхности материала с использованием радиационно-термических методов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Отработка технологических режимов прессования и спекания компактов из ультрадисперсных порошков стабилизированного диоксида циркония, полученных в условиях промышленного производства, определение методом дилатометрии параметров, характеризующих процесс спекания.
2. Отработка методики определения фазового состава циркониевой керамики, подвергнутой механической шлифовке.
3. Отработка методических вопросов проведения радиационно-термической обработки керамики в пучке ускоренных электронов, включая изготовление оснастки для проведения спекания керамики в пучке ускоренных электронов, и методики измерения температуры объекта, нагреваемого ионизирующим излучением
4. Установление с применением кинетического анализа процесса консолидации ультрадисперсных порошков диоксида циркония основных параметров процесса спекания при термическом нагреве и на основе полученных данных прогнозирование оптимальных режимов радиационно-термического спекания в пучке электронов с энергией 1–4 МэВ.
5. Отработка технологических режимов и установление основных закономерностей формирования микроструктуры и механических свойств циркониевой керамики при радиационно-термическом спекании в пучке электронов с энергией 1–2 МэВ.
6. Отработка технологических режимов поверхностной обработки циркониевой керамики в высокоинтенсивных электронном и ионном пучках и установление закономерностей изменения ее приповерхностных физико-механических свойств.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено, что эффективная температура спекания керамики при ее радиационно-термическом нагреве непрерывным электронным пучком с энергией 1–2 МэВ снижается по сравнению с термическим нагревом на величину порядка 200 °С, что позволяет получать наноструктурированную керамику при пониженных температурах и временах нагрева. Данный эффект является следствием поверхностно-рекомбинационного механизма высокотемпературного радиационно-стимулированного массопереноса в ионных структурах.
2. Установлено, что при локальном радиационном нагреве под действием высокоинтенсивных электронных и ионных пучков происходит формирование градиентной керамической структуры с изменёнными по отношению к внутренним слоям свойствами, что придает керамике новые функциональные свойства, которые невозможно сформировать традиционными способами обработки.

3. Установлено, что механическая обработка поверхности керамики абразивами приводит к образованию моноклинной (m) фазы в ее приповерхностных слоях. Показано, что образующиеся в результате шлифовки зерна моноклинной фазы при последующем кратковременном термическом отжиге при T=1000 °C испытывают обратный фазовый переход в тетрагональную (t) модификацию.

Теоретическая значимость

Расширены представления о процессах, проходящих в объеме керамики на основе диоксида циркония при термическом и радиационно-термическом спекании, а также о влиянии на микроструктуру и физико-механические свойства приповерхностных слоёв керамики её облучения пучками заряженных частиц. Получены новые научные знания о влиянии неупругой механической деформации на фазовый состав керамики, состоящей из частично стабилизированного диоксида циркония.

Практическая значимость работы:

1. Разработана технология получения малогабаритных изделий на основе диоксида циркония. Отработаны технологические режимы спекания и поверхностной обработки керамики интенсивными пучками ускоренных частиц. Разработаны технологические схемы спекания и модифицирования керамики на основе стабилизированного диоксида циркония с использованием источников высокоинтенсивных пучков электронов (спекание, модификация) и ионов (модификация). Разработаны практические рекомендации по применению радиационно-термических обработок пучками заряженных частиц при производстве керамики и получения керамики с градиентными свойствами.

2. Определено оптимальное время обработки методом механоактивации исходного порошка плазмохимического диоксида циркония в планетарной мельнице, которое составило 15 мин.

3. Разработана методика проведения рентгеноструктурного анализа циркониевой керамики. При этом рекомендовано обязательное проведение восстановительного кратковременного отжига при температуре близкой 1000 °C перед началом исследований.

Методология и методы диссертационного исследования

Исходя из цели и задач по разработке технологии изготовления керамики на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, а также получения градиентных структур и модификации поверхности материала с использованием радиационно-термических методов, была принята методология исследования, заключающаяся в развитии гипотезы об интенсификации процессов спекания, реструктуризации и изменения физико-механических свойств приповерхностных слоев спеченной керамики под влиянием радиационно-термических воздействий потоками заряженных частиц. В методологию включены следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ, метод гидростатического взвешивания, сканирующая электронная

микроскопия, методы термического анализа, микротвердометрия по Виккерсу, обработка статистических данных в соответствии с критерием Стьюдента, облучение непрерывным пучком электронов, облучение импульсным пучком электронов, облучение пучком ионов.

При этом предполагалось, что РТ воздействие на электронную подсистему спекаемого материала будет интенсифицировать процессы уплотнения, диффузионного взаимодействия между частицами, что позволит проводить спекание компактов из ультрадисперсных порошков при пониженных температурах и, как следствие, минимизировать процессы роста зерен в процессе обжига, т.е. получать наноструктурированную керамику.

Также предполагается, что при поверхностной обработке ускоренными частицами будет реализован недостижимый традиционным тепловым методом обработки локальный перегрев приповерхностного слоя, что даст возможность подбором режимов обработки получать градиентную керамику с широким заданным набором приповерхностных свойств.

Использовались методы исследования: рентгенофазовый метод, метод горизонтальной дилатометрии, термогравиметрический метод, метод гидростатического взвешивания, микротвердометрия, нанотвердометрия, статистическая обработка выборок экспериментальных значений с использованием критерия Стьюдента.

Положения, выносимые на защиту:

1. Граничные положения удельной мощности пучка 8,54–10,64 кВт/см^2 при радиационно-термическом обжиге оксид-циркониевой керамики, обеспечивающие снижение температуры обжига на 200 °С при сохранении наноразмерной структурной керамики (размер кристаллов 210–690 нм)

2. Условия формирования градиентной структуры путем воздействия на оксид-циркониевую керамику сильноточными пучками низкоэнергетических электронов с плотностью мощности электронов 18 Дж/см^2 обеспечивает увеличение твердости с 7 до 17 ГПа. Увеличение твердости до 15,2 ГПа обеспечивается воздействием пучками ионов алюминия с плотностью энергии 0,078 Дж/см^2

3. Положение о релаксационном обжиге оксид-циркониевой керамики при Т=(1000±10)°С для восстановление тетрагональной модификации диоксида циркония из наведенной при механической обработке моноклинной модификации.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием проверенных измерительных и вычислительных методик, комплекса современных технических средств, выступлениями на конференциях и публикацией статей в соответствующих журналах.

Личный вклад автора

Автор принял активное участие в формулировке цели и задач исследования, в планировании и проведении экспериментов. Им

самостоятельно проведены следующие работы: изготовление образцов, определение физико-механических свойств полученной керамики, обработка полученных данных, разработка экспериментальной ячейки для радиационно-термического спекания керамики, проведение экспериментов, разработка программ для ЭВМ для анализа экспериментальных данных, на две из них получены соответствующие свидетельства.

Апробация работы:

Результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований опубликованы в ведущих высокорейтинговых научных отечественных и зарубежных журналах, доложены и прошли апробацию на международных конференциях: II Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2013); Международная конференция школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых «Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее» (Томск, 2013); XX Юбилейная международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2014); XI Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2014); XII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2015); Всероссийская научно-техническая конференциия студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР-2015» (Томск, 2015); XIII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2016); XXVI Международная конференция «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 2016).

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 164 стр. машинописного текста и состоит из 6 разделов: введения, обзора источников литературы, методической главы, двух практических глав, в которых изложены результаты оригинальных исследований, заключения. Диссертация завершается выводами и заключением по работе, содержит 45 рисунков, 14 таблиц и 2 приложения. Список литературы состоит из 139 наименований.

Публикации

В диссертацию вошли материалы 31 печатных публикаций, из них 20 публикаций в журналах, рекомендуемых ВАК, 9 докладов в сборниках трудов конференций, 2 свидетельства на регистрацию программы для ЭВМ.

Содержание работы

Во введении дано обоснование выбора темы, определены задачи исследования, показана актуальность данного направления, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен аналитический обзор актуальных способов получения и компактирования керамических порошков, а также способы обжига и поверхностной обработки керамики на их основе, состояние керамического производства циркониевой керамики, включающее вопросы получения исходных керамических порошков, их предварительной обработки, способов их прессования, спекания и обработки поверхности полученной керамики. Обозначены цели и задачи работы.

Во второй главе представлены характеристики используемых порошков, полученных плазмохимическим (ПЦИ–8) и золь-гель (TZ–3Y–E, TOSOH) методами. Физические характеристики спеченной керамики (плотность, пористость) определялись методом гидростатического взвешивания. Микроструктура исследовалась при помощи сканирующей электронной микроскопии.

Решены методические вопросы учета влияния механической обработки поверхности керамики на ее структурно-фазовое состояние. Согласно данным рентгенофазового анализа, спеченная керамика не содержит моноклинной фазы диоксида циркония (рис. 1*а*). Шлифовка образца приводит к появлению на дифрактограмме пиков, характерных для моноклинной фазы ZrO_2 (рис. 1*б*).

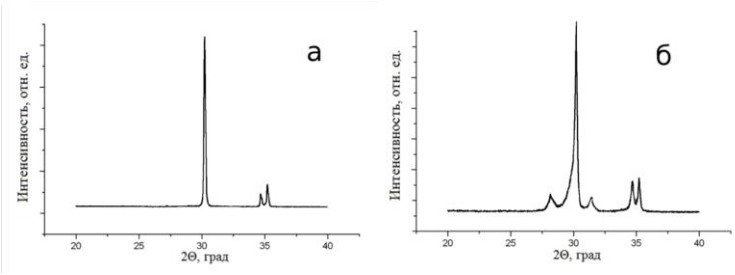

Рисунок 1 – Дифрактограммы керамики из ультрадисперсных порошков системы ZrO_2 –Y_2O_3 до*(а)* и после(б) механической обработки.

Полировка образца привела к исчезновению пиков, характерных для моноклинной фазы, что позволило сделать вывод о локализации её в приповерхностных слоях. Экспериментальным путем была определена толщина этого слоя, которая составила порядка 20 мкм. Серия отжигов керамического образца при температурах 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С показала, что при Т=1000 °С происходит переход наведенной моноклинной фазы диоксида циркония в тетрагональную, что проявлялось в исчезновении с дифрактограммы пиков, появившихся после шлифовки (рис. 1*б*).

Рассмотрены вопросы организации и проведения экспериментов по радиационно-термической обработке керамических материалов пучками заряженных частиц. Дано описание и характеристики ускорительной техники. В качестве основного метода измерения температуры выбран метод термопары с охлаждаемым концом. Использовалась термопара S-типа (платинородий – платина) с заземленным спаем. Такая конструкция термопары позволяла снизить наводки от электромагнитного излучения, сопутствующего взаимодействию потока электронов с веществом.

Обоснована необходимость изготовления экспериментальной ячейки с водяным охлаждением (рис. 2). Импульсные пучки низкоэнергетических электронов (энергия электронов 20 кэВ, ток в импульсе 18А/см^2, длительность импульса 50мкс) использовались как для спекания, так и для модифицирования.

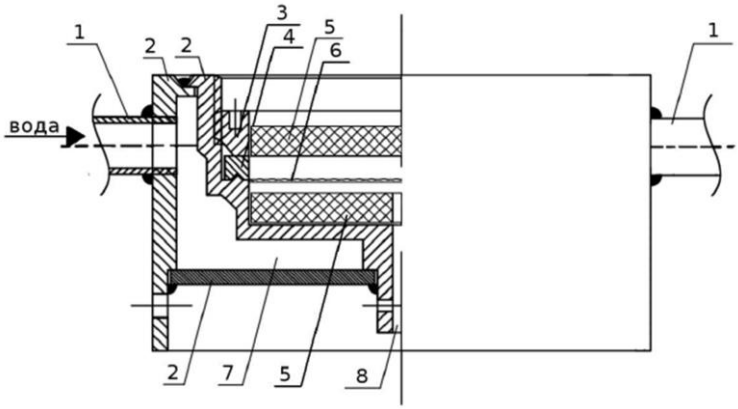

Рисунок 2 – Ячейка для высокотемпературного спекания: 1 – ввод/выводохлаждения; 2 – корпус ячейки; 3 – винт; 4 — прижимная шайба; 5 – термостатирующая футеровка из шамотного кирпича; 6 – сетка; 7 – водяная рубашка ячейки; 8 – ввод термопары.

Высокоэнергетические непрерывные электронные пучки (энергия электронов 1.4 МэВ, токи пучка 6,3-7,6 мА) применялись только для спекания керамики.

Одними из основных параметров керамики являются размер зерна и твердость, которые определяются экспериментально и представляют собой массивы данных. В настоящей работе использовался соответствующий математический аппарат, имеющий в своей основе статистическую обработку выборок данных в соответствии с критерием Стьюдента. На первом этапе обработки происходит определение среднего значения:

$$H_{CP}=\frac{1}{n}\sum_{1}^{n} H_i \quad , \qquad (1)$$

где n – число элементов в выборке; $H_{ср}$ — среднее значение; H_i — элемент выборки, после чего идет оценка среднеквадратичного отклонения:

$$s=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{1}^{n}\left(H_i-H_{CP}\right)^2} \quad . \qquad (2)$$

Границы области значений, в которой находится значение искомой величины (доверительные интервалы), при заданной доверительной вероятности определяются в соответствии с критерием Стьюдента:

$$b=\frac{s}{\sqrt{n}}t(\gamma) \qquad (3),$$

где t(γ) – табличная функция, зависящая от доверительной вероятности γ и количества элементов в выборке n; b – значение доверительного интервала для доверительной вероятности γ.

Исходя из цели и задач по разработке технологии изготовления керамики на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, а также получения градиентных структур и модификации поверхности материала с использованием радиационно-термических методов, была принята методология

исследования, заключающаяся в развитии гипотезы об интенсификации процессов спекания, реструктуризации и изменения физико-механических свойств приповерхностных слоев спеченной керамики под влиянием радиационно-термических воздействий потоками заряженных частиц.

Показано, что имеющаяся в распоряжении методическая и аппаратная база достаточна для решения поставленных задач.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния предварительной обработки исходных порошков на параметры прессовок и готовой спеченной циркониевой керамики, проведен сравнительный анализ образцов циркониевой керамики, спеченной термическим и радиационно-термическим методами. Фазовый состав определялся методом рентгеновской дифрактометрии (рис. 3)

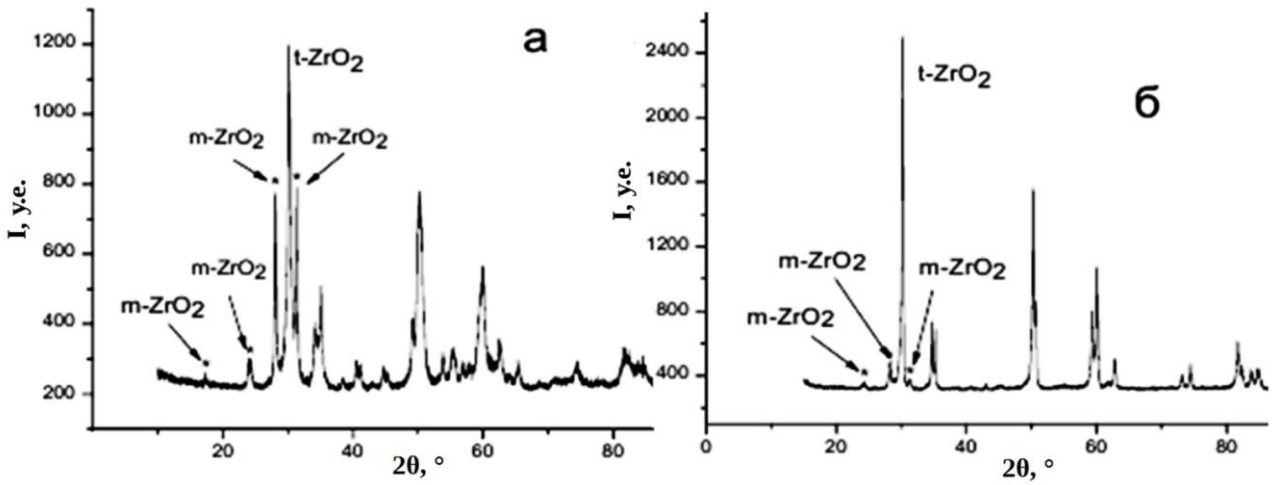

Рисунок 3 – Дифрактограммы порошков ПЦИ-8(а) и спеченной из них керамики(б)

Определены оптимальные режимы механоактивации циркониевых порошков перед процедурой прессования с использованием планетарной мельницы «Активатор-2SL». Результаты исследования влияния способов прессования на плотность прессовок и спеченной керамики представлены в таблице 1. Определено оптимальное время механоактивации в планетарной мельнице, которое для плазмохимических порошков ПЦИ-8 составило 15 мин.

Таблица 1 – Влияние предварительной обработки исходных порошков на плотность прессовки и готовой керамики

Способ обработки порошка	$\rho_{пр}$, г/ см^3	$\rho_к$, г/см^3, $T_{сп}$=1550°С, 1час.	$\rho_к$, г/см^3, $T_{сп}$=1600°С, 1час.
Пресс., Р=920 МПа, помол	2,65	5,6	5,67
Помол в ПМ t=7,5мин.	2,64	5,47	5,5
Помол в ПМ t=15мин.	3,1	5,51	5,52
Помол в ПМ t=30мин.	3,12	5,21	5,12

Видно, что, несмотря на более высокие показатели плотности прессовки, увеличение времени механоактивации в планетарной мельнице приводит к снижению плотности готовой керамики.

Методом дилатометрии исследовано влияние давления прессования (рис. 4*а*), а также температуры спекания на процессы уплотнения компактов из

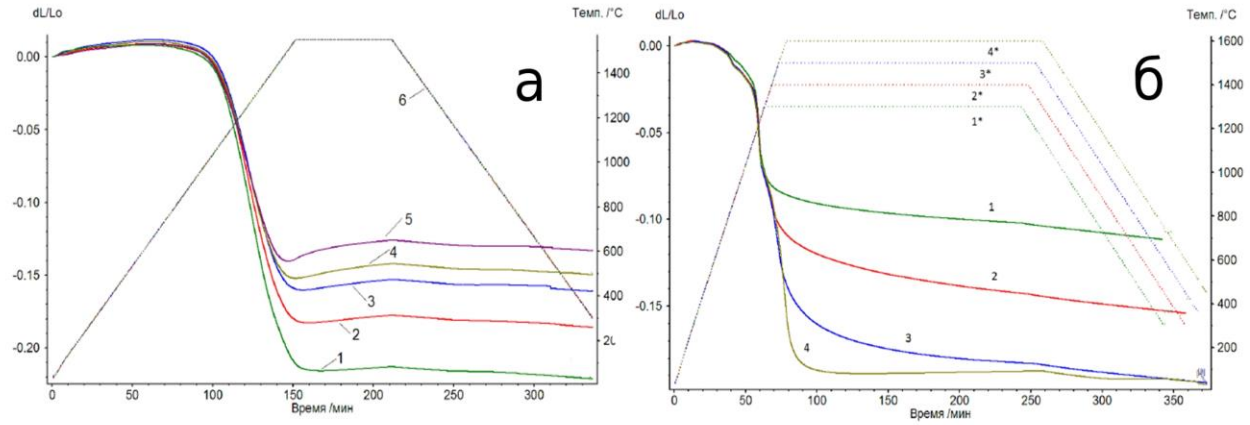

Рисунок 4 – Кинетические зависимости линейной усадки компактов диоксида циркония: *а* – кривые 1-5 соответствуют давлениям прессования 150–900 МПа соответственно, T= 1550 °C, изотермическая выдержка — 1ч; *б* – кинетические зависимости линейной усадки корундо-циркониевого композита при нагреве до температур 1300–1600 °C (кривые 1–4 соответственно)

ультрадисперсных плазмохимических корундо-циркониевых порошков при обжиге (рис. 4*б*).

Показано, что давление прессования не оказывает влияния на температуру начала интенсивной усадки, которая составляет T~730–750 °C и обусловлена высокой дисперсностью порошка. Из рисунка 4*а* видно, что интенсивность процессов усадки исследуемых компактов настолько высока, что основной вклад в усадку наблюдается на стадии нагрева. Из рис. 4*б* видно, что повышение температуры спекания приводит к увеличению доли усадки, приходящейся на стадию нагрева, но при этом, в отличие от спекания компактов из диоксида циркония (рис. 3*а*), уменьшение вклада изотермической стадии температурной программы в усадку компакта происходит не так интенсивно.

Приводятся результаты исследования процессов фазовой стабильности циркониевой и корундо-циркониевой керамики в течение времени. Экспериментальные исследования низкотемпературного старения показали, что в материале протекают обратимые термостимулированные структурно-фазовые m↔t превращения, которые сопровождаются изменением его объемной инверсии. При этом дилатометрические линии m–t и t–m переходов формируют явно выраженную петлю гистерезиса, у которой мартенситная точка смещена относительно температурной точки в сторону более низких температур.

Далее приводятся и анализируются данные по сравнительному анализу микроструктуры и механических свойств керамических структур на основе диоксида циркония, спеченных традиционным (термическим) способом и на ускорителе ЭЛВ-6 в непрерывном пучке ускоренных электронов с энергией 1,4 МэВ. Результаты исследования физических и механических свойств керамики, а также микроструктуры представлены в таблице 2. Анализ данных таблицы 2, позволяет сделать вывод о том, что радиационно-термический обжиг существенно активирует процесс уплотнения керамики в области низких температур.

Таблица 2 – свойства керамики, спеченной из коммерческих порошков TZ-3Y-E термическим и радиационно-термическим обжигом

T, °C	Термический обжиг				Радиационно-термический обжиг			
	$\rho_{отн}$	θ, %	$R_з$, нм	H_V, ГПа	$\rho_{отн}$	θ , %	$R_з$	H_V, ГПа
1200	0,86	14	200	7,7	0,993	<1	210	13,7
1300	0,95	5	250	12,5	0,97	3	304	13,5
1400	0,99	1	270	12,9	0,96	4	690	13,3
1500	0,99	1	400	13,1				
1600	0,99	1	690	13,2				

Максимальное значение относительной плотности и твердости керамики, спеченной непрерывным пучком ускоренных электронов, приходится на температуру 1200 °С, что заметно ниже 1400–1500°С для аналогичных значений данных параметров у керамики, спеченной термическим методом. Результаты анализа экспериментальных данных, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, позволяют сделать вывод о том, что радиационно-термический обжиг оказал стимулирующее действие на рост зерен. В наибольшей степени этот эффект проявляется при температуре спекания 1400 °С. Представленные в таблице 2 данные иллюстрируют этот эффект.

Совокупность полученных данных свидетельствует о проявлении радиационно-термического эффекта, позволяющем на 200 °С снизить температуру спекания, что делает перспективным использование ускорительной техники для спекания нанокерамики. При этом намечается существенное снижение потребляемой мощности оборудования по сравнению с традиционным термическим спеканием. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися литературными данными по синтезу и спеканию ферритов в пучках высокоэнергетических электронов и с данными по спеканию керамики сильноточными низкоэнергетическими электронами.

Экспериментально определены оптимальные режимы обжига керамики в непрерывном пучке ускоренных электронов, использование которых предполагает предложенная в работе технологическая схема получения радиационно-термическим методом композиционной керамики на основе диоксида циркония с улучшенными эксплуатационными свойствами (рис. 5*а*).

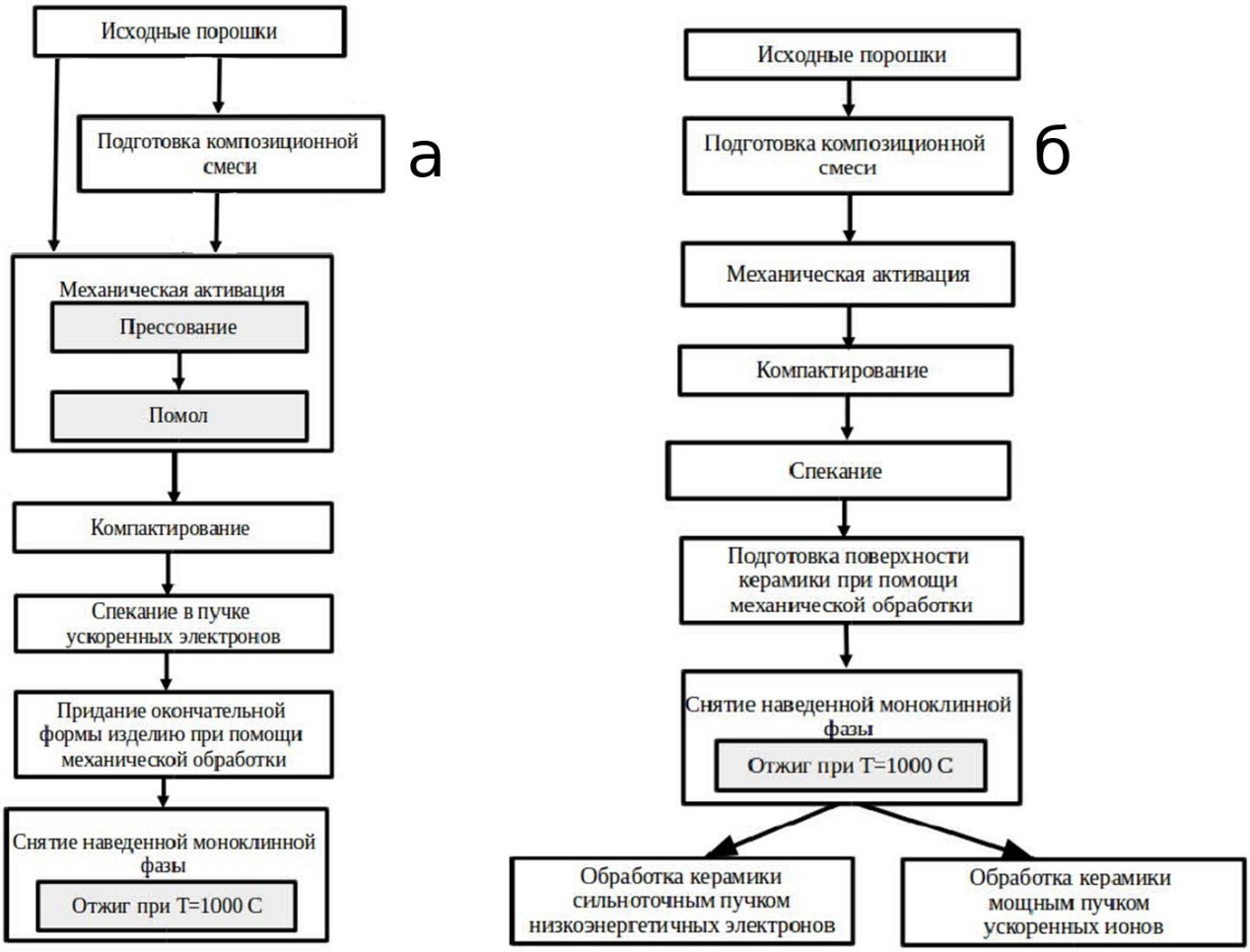

Рисунок 5 – технологические схемы радиационно-термического спекания (*а*) и модифицирования(*б*) циркониевой керамики

В качестве новых дополнительных операций схема содержит операции прессования, помола ультрадисперсных порошков спекания в пучке ускоренных электронов, отжиг при Т=1000 °С готового изделия. Существенное снижение температуры обработки позволяет заметно уменьшить интенсивность процессов зернообразования и тем самым сохранить микроструктуру готовой керамики близкую к среднему размеру порошка в компактах. Создание более мелкозернистой структуры положительно сказывается на улучшении свойств керамики за счет создания в ней наноструктурированного состояния.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния обработки приповерхностных слоев циркониевой керамики пучками заряженных частиц: сильноточным импульсным пучком низкоэнергетичных электронов, мощными импульсными пучками ионов алюминия и углерода.

В работе использовались сильноточные импульсные пучки низкоэнергетичных электронов с энергией ускоренных электронов Е=20 кэВ, плотностью тока в импульсе 18 А/см^2 и длительностью импульса 50 мкс. Установлено, что облучение поверхности циркониевой керамики

сильноточными импульсными пучками низкоэнергетичных электронов приводит к заметному изменению рельефа поверхности. В исходном состоянии (рис. 6а) зерна керамики имеют четкие границы, видна развитая система открытых пор. Облучение керамики электронами, согласно микрофотографии, полученной методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 6*б*), приводит к оплавлению приповерхностных слоев, а также к возникновению нестехиометрических вакансий кислорода, о чем свидетельствует изменение цвета керамики.

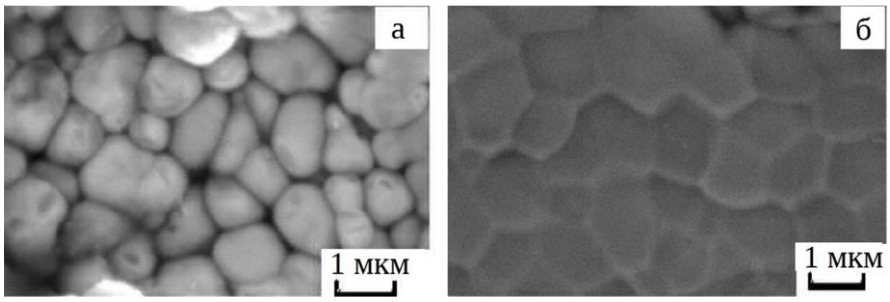

Рисунок 6 – Микрофотографии поверхности циркониевой керамики до (а) и после (б) обработки электронным пучком

Как показали исследования сколов облученной и не облученной керамики, воздействие пучком электронов приводит к образованию в приповерхностных слоях циркониевой керамики специфической микроструктуры, состоящей из более крупных зерен, ориентированных в направлении к поверхности, размеры которых в продольном и поперечном направлении отличаются примерно в 5 раз (рис. 7*б*).

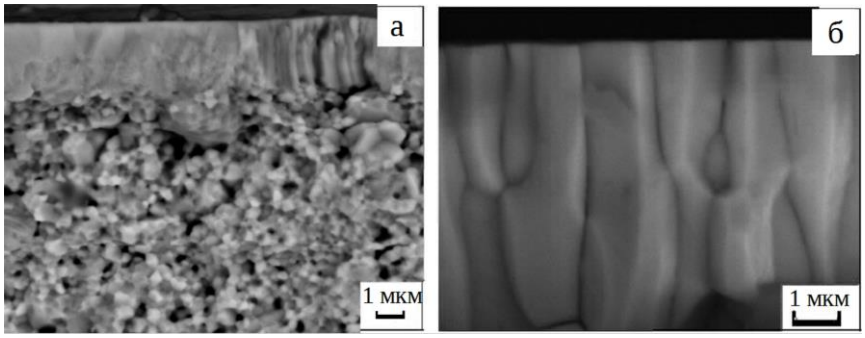

Рисунок 7 – Микрофотографии сколов циркониевой керамики после обработки пучком ионов углерода(а) и электронным (б) пучком

Кроме того, облученные образцы циркониевой керамики характеризуются более высокими показателями микротвердости, что является следствием отсутствия системы пор в приповерхностных слоях материала.

Облучение образцов мощным пучком ионов углерода и алюминия также, как и обработка сильноточным импульсным пучком низкоэнергетичных электронов приводит к оплавлению поверхности циркониевой керамики. Кроме того, согласно исследованиям методом вторичной ионной масс-спектрометрии (рис. 8), в приповерхностных слоях керамики, облученной ионами углерода, образуются нестехиометрические вакансии кислорода, что вызывает стабилизацию высокотемпературной кубической модификации диоксида циркония.

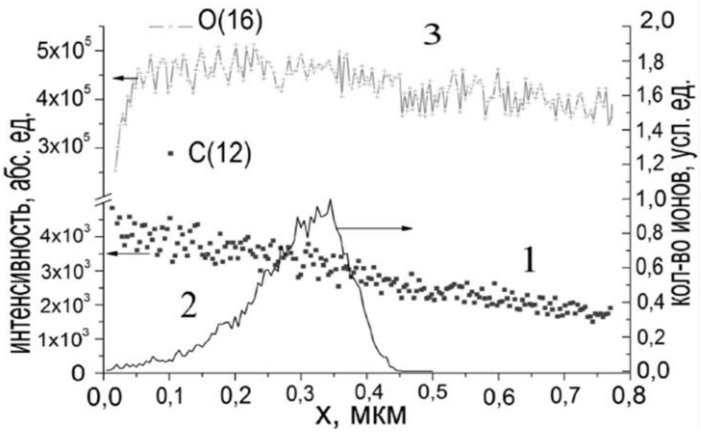

Рисунок 7 – Глубинные профили распределения ионов килосрода (кривая 3) и имплантированных ионов углерода(1 – эксперимент, 2 – расчет) в приповерхностных слоях циркониевой керамики

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии керамики, облученной пучком ионов углерода с энергией ускоренных ионов E=200 кэВ, длительностью импульса тока 100 нс, плотностями тока в импульсе 40 и 150 А/см^2, показало образование в приповерхностной области структуры аналогичной керамике облученной пучком электронов (рис. 7*а*).

Согласно результатам исследования физико-механических свойств образцов, облучение ионами углерода привело к повышению пластичности приповерхностных слоев керамики относительно исходного ее состояние, что проявилось в виде уменьшения значений микротвердости, нанотвердости и модуля Юнга.

Облучение поверхности циркониевой керамики ионами алюминия с энергией E= 78 кэВ, плотностью тока в импульсе 4 мА/см^2 и длительностью импульса 250 мкс, в отличие от обработки пучком ионов углерода, не приводит к изменению фазового состава приповерхностных слоев, а также увеличивает их стойкость к пластической и упругой деформации.

На основе проведенных исследований составлена технологическая схема с рекомендациями по реализации модифицирования приповерхностных слоев керамики на основе диоксида циркония при помощи пучков заряженных частиц(рис. 5*б*). В качестве новых дополнительных операций схема содержит операции прессования и помола ультрадисперсных порошков, отжиг керамики при T=1000 °C, поверхностную обработку изделия сильноточным импульсным пучком низкоэнергетических электронов или мощными ионными пучками в зависимости от его назначения.

В заключении сформулированы результаты исследований процессов, протекающих при спекании циркониевой керамики, а также влияния на свойства приповерхностных слоев циркониевой керамики воздействия импульсного сильноточного пучка низкоэнергетичных электронов и ионных пучков; даны рекомендации по радиационно-термическому спеканию циркониевой керамики и устранению влияния механической обработки на корректность определения фазового состава.

Основные выводы

1. Механическая обработка поверхности диоксида циркония приводит к появлению моноклинной фазы в приповерхностных слоях керамики на основе

стабилизированного тетрагонального диоксида циркония, что заметно влияет на корректность определения фазового состава объемных слоев материала методом рентгенофазового анализа. Для устранения наведённой фазы необходимо проводить полировку или нормализующий отжиг, температура которого была определена экспериментальным путем в текущем исследовании и керамики состава ZrO_2–$3Y_2O_3$ оказалась равной 1000 °С. Второй способ является наиболее предпочтительным, поскольку не требует выполнения трудоемких операций, и не происходит потери материала, что произошло бы при механической полировке.

2. Способность к компактированию ультрадисперсных порошков (УДП) возрастает при проведении операции механоактивации. Оптимальное время активации в планетарной мельнице 15 мин. Увеличение времени механической активации порошковой смеси в планетарной мельнице не приводит к повышению плотности готовой керамики, несмотря на заметный рост плотности компактов. Для улучшения прессуемости целесообразно проводить операцию компактирования при повышенном давлении перед проведением обработки в планетарной мельнице.

3. Старение циркониевой керамики зависит от изменения фазового состава во время хранения. Увеличение пористости композиционной керамики системы (ZrO_2–3Y) – Al_2O_3 при одновременном снижении размера зерен t–ZrO_2 не вызывает кардинального ускорения процессов ее фазовой деградации. Основную роль в данном процессе играет содержание стабилизирующей добавки в виде оксида иттрия в циркониевой фазе композита, уменьшение молярного содержания которой приводит к резкому ускорению процессов его низкотемпературного старения.

4. Эффективность уплотнения компактов из УДП стабилизированного циркония во время термической обработки определяется плотностью компактов. Линейной зависимости от плотности при этом не наблюдается. В связи с основной особенностью спекания УДП, заключающейся в протекании начальной стадии уплотнения, в течение которой происходит образование шейки между соседними контактирующими частицами и их перегруппировка, наноразмерные порошковые прессовки обладают особой быстротой уплотнения на этой стадии за счет скольжения маленьких зерен друг относительно друга вдоль границы зерна, достигая минимума зернограничной энергии. Если компакт обладает не очень высокой плотностью, этот процесс проходит более эффективно, что позволяет частично сгладить неоднородность, вызванную неравномерным распределением материала во время компактирования. В плотных образцах протекание данного процесса затруднено, что ведет к возникновению «запечатанных» микрообъемов материала с неоднородной плотностью, понижающих общую плотность керамики и образующих крупные закрытые поры. Согласно проведенным исследованиям, для плазмохимических УДП диоксида циркония превышение плотностью прессовки значения

2,65 г/см^3 приводит к заметному снижению плотности керамики, спеченной из этой прессовки. Именно расширение на стадии изотермической выдержки содержащихся в них газов и сложность миграции закрытых пор к поверхности являются основными причинами меньшей плотности керамики, спеченной из более плотных компактов.

5. Спекание керамики в непрерывном пучке ускоренных электронов с энергией 1–4 МэВ налагает особые требования к используемому оборудованию. Как показали проведенные эксперименты, спекание керамики целесообразно проводить в термостатируемой ячейке с обязательным наличием дополнительного охлаждения. Необходимая оснастка была изготовлена. При спекании керамики на основе диоксида циркония в непрерывном потоке ускоренных электронов установлено существенное (почти на 200 °С) снижение температуры при радиационно-термическом спекании компактов, изготовленных из порошка TZ–3Y–E, по сравнению с термическим спеканием. Исследования полученных образцов показали, что керамика, спеченная в пучке ускоренных электронов при Т=1200 °С, характеризуется повышенными значениями плотности, микротвердости и меньшим размером зерна относительно керамики, обжиг которой был проведен по оптимальному для резистивного спекания режиму.

6. Обработка поверхности керамики на основе диоксида циркония сильноточным импульсным пучком низкоэнергетических электронов (СИПНЭ) с плотностью тока электронов в импульсе 18 А/см^2 и выше формирует градиентную керамическую структуру с измененными по сравнению с глубинными слоями свойствами. В результате воздействия СИПНЭ приповерхностные слои приобретают блочную структуру с границами между блоков в виде трещин, которые распространены на глубину не более толщины оплавленного слоя. Микроструктура приповерхностного слоя изменяется, что проявляется в образовании вытянутых по направлению электронного воздействия зерен сечением 1,4 мкм и длиной 7 мкм. При этом также замечено увеличение значения микротвердости приповерхностных слоев.

7. Облучение циркониевой керамики мощным импульсным ионным пучком по своей природе совпадает с воздействием СИПНЭ, т.е. обусловлено радиационно-тепловым воздействием. Обработка ионами углерода с плотностью энергии 3 Дж/см^2 и более в импульсе приводит к плавлению приповерхностного слоя. Ионное облучение циркониевой керамики приводит к нарушению стехиометрии по кислороду, являющегося причиной изменения фазового состава приповерхностных слоев, проявляющегося в виде присутствия на дифрактограммах отчетливых рефлексов, соответствующих кубической фазе диоксида циркония. После воздействия импульса облучения образца во время охлаждения идет рекристаллизация, приводящая к образованию в нем микроструктуры, которая в отличие от исходного состояния

образца состоит из вытянутых по направлению к обрабатываемой поверхности зерен.

8. Формирование в керамике ионно-модифицированных слоев, характеризующихся высоким уровнем кислородной нестехиометрии, сопровождается значительным увеличением их электрической проводимости на 3−4 порядка. При этом происходит понижение численных значений таких механических характеристик приповерхностных слоев материала, как микротвердость, нанотвердость и модуль Юнга.

9. Облучение циркониевой керамики ускоренными ионами алюминия не изменяет фазовый состав приповерхностных слоев, при этом обработка поверхности образца приводит к увеличению нанотвердости керамики, а также стойкости приповерхностных слоев к упругой и пластической деформации, и, соответственно, уменьшению модуля Юнга.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (список ВАК):

1. **Васильев И.П.** К вопросу об определении фазового состава в объеме образцов циркониевой керамики / Гынгазов С.А., Васильев И.П., Франгульян Т.С. // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – № 2. – С. 102-105.

2. **Васильев И.П.** Исследование кинетики уплотнения компактированных ультрадисперсных порошков системы $ZrO_2(Y)$–Al_2O_3 при обжиге в температурном интервале 1300–1600 °С / Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Васильев И.П. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – №. 1/2. – С. 57-61.

3. **Васильев И.П.** Электронно-микроскопические исследования приповерхностных слоев композиционной керамики системы $ZrO_2(Y)$ – Al_2O_3 модифицированных сильноточным пучком низкоэнергетических электронов / Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Васильев И.П. // Перспективные материалы. – 2014. – № 1. – С. 55-59.

4. **Васильев И.П.** Диагностика фазовых превращений при отжиге ультрадисперсных плазмохимических порошков системы 80Al2O3 - 20(ZrO2-Y) / Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С., Васильев И.П. // Контроль. Диагностика. – 2014. – № 13. – С. 17-20.

5. **Васильев И.П.** Действие сильноточного импульсного электронного пучка низкоэнергетических электронов на приповерхностные слои пористой циркониевой керамики / Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Васильев И.П. // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40. – Вып. 17. – С. 78-86.

6. **Васильев И.П.** Исследование методом дилатометрии процессов спекания композиционной керамики из ультрадисперсных порошков системы $ZrO_2(Y)$-Al_2O_3 при различных температурно-временных режимах обжига / Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Васильев И.П. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 3. – С. 116-120.

Версия: **Vasiljev I.P.** A Dilatometric Study of Sintering of Composite Ceramics Manufactured from Ultrafine $ZrO_2(Y)–Al_2O_3$ Powders Under Different Thermal-Temporal Firing Conditions / Surzhikov A. P. , Franguljyan T. S. , Gyngazov S. A. , Vasiljev I. P. // Russian Physics Journal. – 2014. – Vol. 57. – No. 3. – P. 411-415.

7. **Васильев И.П.** Исследование низкотемпературного старения пористой композиционной керамики системы $ZrO_2(Y)$-Al_2O_3 / Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Васильев И.П. // Стекло и керамика. – 2014. – №. 10. - С. 40-44.

8. **Васильев И.П.** Исследование фазовой стабильности композиционной керамики на основе диоксида циркония / Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Васильев И.П. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – №. 11. – С. 124-129.

9. **Васильев И.П.** Ионная обработка циркониевой керамики мощными импульсными пучками / Гынгазов С. А. , Васильев И. П. , Суржиков А. П. , Франгульян Т. С. , Чернявский А. В. // ЖТФ. – 2015. – Т. 85. - Вып. 1. – С. 132-137.

Версия: **Vasiljev I.P.** Ion Processing of Zirconium Ceramics by High-Power Pulsed Beams / Gyngazov S.A., Vasiljev I.P., Surzhikov A.P., Franguljyan T.S., Chernyavsky A.V. // Technical Physics. – 2015. – Vol. 60. – No. 1. – P. 128-132.

10. **Vasiljev I.P.**, Gyngazov S. A. , Franguljyan T. S. , Chernyavsky A. V. Modification of zirconia ceramics by treating the surface of powerful pulsed ion beams // Energy Fluxes and Radiation Effects: Book of Abstracts of International Congress, Tomsk, September 21-26, 2014. - Tomsk: Publishing House of IOA SB RAS, 2014 – p. 330

11. **Vasiljev I.P.** The Effect of a Low-Energy High-Current Pulsed Electron Beam on Surface Layers of Porous Zirconium Ceramics / Surzhikov A. P. , Franguljyan T. S. , Gyngazov S. A. , Vasiljev I. P. // Technical Physics Letters. - 2014 - Vol. 40 - №. 9. - p. 762-765

12. **Vasiljev I.P.** Investigation of the structural-phase state of ultrafine plasmochemical ZrO2(Y) powders / Gyngazov S.A., Vasiljev I.P., Franguljyan T.S., Khaydukova V.M., Mylnikova T.S. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. 66. – No. 1. Article number 012021. – P. 1-5.

13. **Vasiljev I.P.** Electron Microscopy Studies of Near-Surface Layers of $ZrO_2(Y)–Al_2O_3$ Composite Ceramic Modified by High Current Beam of Low-Energy Electron / Surzhikov A.P., Franguljyan T.S., Gyngazov S.A., Vasiljev I. P. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. – Vol. 5. – No. 5. – P. 536-539.

14. **Vasiljev I.P.** Investigation of Low-temperature Aging of Porous Composite Ceramic in the System $ZrO_2(Y)–Al_2O_3$ / Surzhikov A.P., Franguljyan T.S., Gyngazov S.A., Vasiljev I.P. // Glass and Ceramics. – 2015. – Vol. 71. – No. 9-10. – P. 373-376.

15. **Vasiljev I.P.** Thermal transformations in ultrafine plasmochemical zirconium dioxide powders / Surzhikov A.P., Gyngazov S.A., Franguljyan T.S., Vasiljev I.P. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2015. – Vol. 119. – Issue 3. – P. 1603-1609.

16. **Vasiljev I.P.** Effect of High Intensity Pulsed Ion Beam of Carbon on Subsurface Layers of Zirconia Ceramics / Surzhikov A.P., Vasiljev I.P., Gyngazov S.A., Franguljyan T.S., Chernyavsky A.V. // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1085. – P. 270-275.

17. **Vasiljev I.P.** An investigation of phase stability of a composite ATZ ceramic material / Surzhikov A.P., Franguljyan T.S., Gyngazov S.A., Vasiljev I.P. // Russian Physics Journal. – 2015. – Vol. 57. – No. 11. – P. 1593-1599.

18. **Vasiljev I.P.** Deformation characteristics of the near-surface layers of zirconia ceramics implanted with aluminum ions / Gyngazov S.A., Vasiljev I.P., Franguljyan T.S., Chernyavsky A.V. / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 93. Article number 012026. - P. 1-5.

19. **Vasiljev I.P.** Sintering of zirconia ceramics by intense high-energy electron beam / Surzhikov A.P., Franguljyan T.S., Gyngazov S.A., Vasiljev I.P. // Ceramics International. – 2016. – Vol. XX. – Issue X. – P. 1-5.

20. **Vasil'ev I.P.** Investigation of sintering behavior of ZRO_2 (Y) ceramic green body by means of non-isothermal dilatometry and thermokinetic analysis / Surzhikov A.P., Ghyngazov S.A., Frangulyan T.S., Vasil'ev I.P., Chernyavskii A.V. // Journal of thermal analysis and Calorimetry. – 2017. – Vol. 128. – No. 2. – P. 787-794.

Свидетельства:

1. Свид. 2016617641 Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. Обработка экспериментальных данных микротвердости, полученных методом Виккерса/ **И.П.Васильев,** А.Л.Астафьев, заявитель и правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» – № 2016614963; заявл. 17.05.16; опубл. 12.07.16, Реестр программ для ЭВМ. – 1 с.

2. Свид. 2016617642 Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. Определение плотности твердых тел геометрическим и теоретическим методами, а также методом гидростатического взвешивания с определением открытой и закрытой пористости/ **И.П.Васильев** А.Л.Астафьев, заявитель и правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» – № 2016614964; заявл. 17.05.16; опубл. 12.07.16, Реестр программ для ЭВМ. – 1 с.