

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

*На правах рукописи*

БОЛТУЕВА ВАЛЕРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦИРКОНИЕВОЙ  
И АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук  
Гынгазов Сергей Анатольевич

Томск – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. ОБЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ.....</b>	<b>15</b>
1.1 Характеристика и свойства керамики на основе диоксида циркония.....	15
1.1.1 Кристаллический полиморфизм диоксида циркония .....	16
1.1.2 Технологические возможности стабилизации диоксида циркония .....	20
1.1.3 Процесс трансформационного упрочнения циркониевой керамики.....	24
1.2 Ионное облучение как метод модификации конструкционных материалов .....	26
1.2.1 Взаимодействие ускоренных ионов с твердым телом .....	27
1.2.2 Технологические направления применения ионного облучения .....	33
1.3 Современное состояние и перспективы развития ионного облучения ...	38
1.3.1 Влияние непрерывных ионных пучков на твердые тела .....	40
1.3.2 Влияние импульсных ионных пучков на твердые тела .....	49
1.3.3 Влияние быстрых тяжелых ионов на твердые тела.....	55
1.4 Выводы по главе 1 .....	63
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ .....</b>	<b>68</b>
2.1 Методология диссертационного исследования .....	68
2.2 Объекты исследования и методика получения опытных образцов.....	69
2.3 Методы и методики исследования структуры, фазового состава и механических свойств оксидной керамики.....	73
2.4 Режимы воздействия ионных пучков на оксидную керамику .....	82
<b>ГЛАВА 3. НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ИОННАЯ ОБРАБОТКА ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ.....</b>	<b>83</b>
3.1 Методика проведения обработки непрерывными низкоэнергетическими ионными пучками.....	83

3.2	Исследование воздействия низкоэнергетической ионной обработки на циркониевую керамику.....	85
3.3	Исследование воздействия низкоэнергетической ионной обработки на алюмооксидную керамику.....	96
3.4	Выводы по главе 3 .....	101
<b>ГЛАВА 4. СРЕДНЕЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ИОННАЯ ОБРАБОТКА ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ.....</b>		<b>104</b>
4.1	Методика проведения обработки импульсными среднеэнергетическими ионными пучками.....	104
4.2	Исследование воздействия импульсных ионных пучков на алюмооксидную керамику .....	107
4.3	Исследование воздействия интенсивных импульсных ионных пучков на циркониевую керамику.....	120
4.4	Выводы по главе 4 .....	125
<b>ГЛАВА 5. ВОЗДЕЙСТВИЕ БЫСТРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ .....</b>		<b>128</b>
5.1	Методика проведения облучения быстрыми тяжелыми ионами.....	128
5.2	Рентгеновский дифракционный анализ.....	130
5.3	Просвечивающая электронная микроскопия.....	134
5.4	Твердость циркониевой керамики .....	138
5.5	Выводы по главе 5 .....	142
<b>РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ .....</b>		<b>144</b>
<b>ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....</b>		<b>149</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>		<b>154</b>
<b>СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ.....</b>		<b>156</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....</b>		<b>157</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1 – ПРОТОКОЛ РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ.....</b>		<b>179</b>

**ПРИЛОЖЕНИЕ 2 – АКТ            О            ВНЕДРЕНИИ            МАТЕРИАЛОВ  
ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ В АО «НПЦ «ПОЛЮС» ..... 180**

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Керамические материалы характеризуются функциональностью свойств (твердость, химическая стойкость, высокая температура плавления и т.д.), доступностью сырья, простотой технологией получения по сравнению с металлами и полимерами. В технике наиболее широко применяются керамики на основе диоксида циркония (ДЦ) и оксида алюминия (ОА). Детали и изделия из ДЦ и ОА являются востребованными на современном рынке керамической продукции. В силу высокой механической прочности и химической устойчивости они часто используются для замены узлов, обычно изготавливаемых из металлов и сплавов. В радиационном материаловедении керамика из ДЦ и ОА считаются одними из наиболее перспективных керамик для использования в качестве инертного матричного топлива, для изготовления емкостей с целью транспортировки и хранения радиоактивных материалов.

Из-за особенностей структуры, фазового строения, механических и теплопроводящих свойств обработка керамики с целью придания необходимых размеров и свойств традиционными методами, например, отжигом в печи сопротивления, механической обработкой, чрезвычайно затруднительна. Применение этих видов обработки, как правило, не эффективно. В этой связи актуальными становятся вопросы управления структурой, свойствами и проведения механической обработки с использованием нетрадиционных методов воздействия. Одним из таких методов является обработка концентрированными потоками (КП) заряженных частиц.

Актуальность диссертационной работы обусловлена перспективами использования КП ускоренных частиц (ионов) с целью поверхностной модификации и создания градиентных структур в керамике для расширения и улучшения их функциональных и эксплуатационных свойств, а также высокими потребностями радиационного материаловедения в керамических материалах с новыми уникальными свойствами в поверхностном слое, который обладает

повышенной стойкостью к воздействию ионизирующего излучения. Актуальность темы также подтверждается направленностью на решение одного из важнейших вопросов физики конденсированного состояния – экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений на природу изменений физических свойств конденсированных веществ.

**Степень разработанности темы исследования.** Достижения в области модификации материалов методом воздействия КП ускоренных ионов преимущественно касаются металлов и сплавов. Наиболее существенный вклад в развитие данного направления внесли отечественные ученые Д. И. Тетельбаум, Г. Г. Бондаренко, Ю. П. Шаркеев, В. В. Овчинников, Г. Е. Ремнев, А. И. Пушкарев, А. И. Рябчиков, А. В. Кабышев, С. И. Коновалов, В. Е. Громов. Среди зарубежных можно выделить П. А. Селищева, ЮАР; Ф. Джурабекову, Финляндия; В. В. Углова, Беларусь; А. Т. Акылбекова, А. И. Купчишина, Казахстан и др.

В последние годы метод воздействия КП ионов стали использовать с целью модификации керамических материалов (С. А. Гынгазов, А. В. Кабышев, В. А. Скуратов, Е. М. Окс и др.).

Это направление еще только формируется, и исследования носят несистемный характер. Для керамических материалов показана лишь возможность их модификации, без конкретизации физической природы структурной перестройки и изменения свойств. До сих пор оставались неясными вопросы выбора вида и режимов поверхностной обработки для достижения наибольшей эффективности ионного воздействия.

**Цель исследования** – установление закономерностей структурных и фазовых превращений, эффектов поверхностной модификации оксидной керамики при воздействии ускоренными ионами с энергией от 30 кэВ до 167 МэВ и разработка практических рекомендаций по использованию ионной обработки с целью направленного формирования поверхностных свойств керамических изделий.

Для реализации цели необходимо выполнить следующие **задачи**:

1. Провести анализ современного состояния и перспектив использования ионной обработки для модификации керамических материалов с целью улучшения их физико-химических свойств.

2. Изучить влияние обработки низкоэнергетическими (30 кэВ) ионами аргона при плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и  $500 \text{ мкА/см}^2$  и дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  на структурно-фазовое состояние и механические свойства (микротвердость, модуль упругости) керамик на основе диоксида циркония и оксида алюминия.

3. Исследовать изменения структуры, фазового состава и механических свойств (микротвердость, модуль упругости) керамики на основе оксида алюминия под воздействием пучков среднеэнергетических (200 кэВ) ионов углерода при плотности энергии  $0,3\text{--}1,5 \text{ Дж/см}^2$ .

4. Изучить влияние обработки среднеэнергетическими (300 кэВ) ионами азота при плотности энергии  $3,6 \text{ Дж/см}^2$  и  $5 \text{ Дж/см}^2$  на структурно-фазовое состояние и механические свойства (микротвердость, модуль упругости) керамики на основе диоксида циркония.

5. Установить влияние пучков высокоэнергетических (167 МэВ) ионов ксенона при плотности тока  $3,95 \text{ нА/см}^2$  и дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  на структурные и фазовые превращения, изменение механических свойств (микротвердость, модуль упругости) керамики на основе диоксида циркония.

6. Выполнить сравнительный анализ полученных результатов и разработать рекомендации по практическому применению каждого вида ионной обработки для эффективной модификации керамических материалов.

**Объектом исследования** является керамика, полученная из нанопорошка частично стабилизированного оксидом иттрия (мол. 3 %) диоксида циркония, и керамика из оксида алюминия.

**Предмет исследования** – физико-химические процессы формирования микроструктуры и свойств керамик на основе диоксида циркония и оксида алюминия при воздействии концентрированных потоков ускоренных ионов.

**Научная новизна работы** состоит в следующем:

1. Впервые установлен эффект дальнего действия для оксидной керамики, заключающийся в том, что облучение керамик на основе диоксида циркония и оксида алюминия непрерывными пучками низкоэнергетических ионов аргона при энергии 30 кэВ, плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и  $500 \text{ мкА/см}^2$  и дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  приводит к формированию послекаскадных упругих и ударных волн, распространяющихся вглубь материала и инициирующих на своем пути перестройку кристаллической структуры, приводящую к повышению механических характеристик (микротвердость, модуль упругости) на глубине, значительно превышающей величину радиационного внедрения имплантируемых ионов. Эффект аналогичен установленному ранее для металлов и сплавов.

2. Впервые установлено, что облучение керамики на основе оксида алюминия интенсивными импульсными пучками среднеэнергетических ионов углерода при энергии 200 кэВ и плотности энергии  $1 \text{ Дж/см}^2$  приводит к формированию в поверхностном слое структуры «столбчатого типа», которая характеризуется более мелким размером зерен по сравнению с зёрнами в объеме керамики. Показано, что сформированная структура «столбчатого типа» повышает микротвердость облученной поверхности до 2,5 раз. Получена керамика с градиентной структурой в поверхностном слое, в котором по мере удаления от поверхности изменяются фазовый состав и механические свойства. Конкретизированы границы параметров импульсного ионного пучка (энергия ионов 200 кэВ, плотность энергии  $1 \text{ Дж/см}^2$  и  $1,5 \text{ Дж/см}^2$ ), обеспечивающие максимальную эффективность модификации керамики. На примере керамики на основе диоксида циркония показано, что повышение плотности энергии ионов азота до  $3,5 \text{ Дж/см}^2$  и  $5 \text{ Дж/см}^2$  и энергии до 300 кэВ приводит к резкому плавлению и эрозии поверхности, что приводит к снижению эффективности ионной модификации.

3. Впервые для керамики из частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) установлено, что облучение быстрыми тяжелыми ионами



ксенона при энергии 167 МэВ и дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  приводит к перестройке кристаллической кислородной подрешетки, которая сопровождается образованием метастабильной нетрансформируемой  $t''$ -фазы в облученном слое ЧСДЦ, вследствие чего модифицированный слой обладает повышенными по сравнению с исходным состоянием механическими свойствами. Показано, что облучение быстрыми тяжелыми ионами ксенона с энергией 167 МэВ приводит к формированию поверхностного слоя с градиентной структурой, фазовым составом и механическими свойствами.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** На примере керамик на основе диоксида циркония и оксида алюминия получены новые научные представления о физических процессах, протекающих в оксидной керамике в условиях ионного воздействия в широком энергетическом диапазоне (от 30 кэВ до 167 МэВ), влияющие на структурно-фазовую перестройку и изменение механических свойств.

Предложены режимы модификации и получения поверхностного градиентного слоя как по структуре и фазовому составу, так и по свойствам (механические) в керамике на основе диоксида циркония и оксида алюминия в широком энергетическом спектре и с разными типами ионов. Показано, что поверхностная обработка ионными пучками является эффективным методом изменения структуры и фазового составов поверхностного слоя оксидной керамики. Такая обработка приводит к формированию градиентной структуры в керамике, свойства которой значительно отличаются от свойств необработанной керамики.

Технологические режимы поверхностной обработки, предложенные в исследовании, рекомендованы для реализации мелкосерийных производств изделий из керамики, когда требуемые технические характеристики не могут быть достигнуты при применении традиционных методов керамической технологии.

На примере керамик на основе диоксида циркония и оксида алюминия показано, что такие типы оксидной керамики обладают высокой стойкостью к радиационным (ионизирующим) излучениям.

Метод ионного облучения может быть использован для поверхностного упрочнения и получения градиентных структур с целью расширения областей применения керамики на основе диоксида циркония и оксида алюминия (с. 180 диссертации).

**Методология и методы исследования.** Основа методологии диссертационной работы заключается в выдвижении и проверке гипотезы о возможной оптимизации параметров и режимов ионной обработки, которые обеспечат условия протекания перестройки структурно-фазового состояния поверхностного слоя, приводящей к повышению эксплуатационных свойств керамических материалов.

В работе использовались следующие ионные ускорители: ИЛМ-1 (УрО РАН, г. Екатеринбург), ТЕМР-4М (г. Томск), ТЕМР-6 (г. Далянь, Китай), циклотрон ИЦ-100 ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна).

В качестве практических и экспериментальных методов, методик применялись: микроструктурный анализ (Hitachi TM-3000, JEOL ARM-200F), рентгенофазовый анализ (ARL X'TRA); механические испытания: измерение нанотвердости и микротвердости (Nano Indenter G200, Zwick ZHV1M); измерение электропроводности (двухзондовый метод сопротивления растекания).

Для получения опытных образцов, измерения плотности, пористости и механических свойств использовались стандартные методики, рекомендованные ГОСТ.

### **Научные положения, выносимые на защиту**

1. Рост сжимающих напряжений в поверхностном слое керамик на основе диоксида циркония и оксида алюминия и одновременное протекание фазовой перестройки  $t \rightarrow m$  в керамике на основе диоксида циркония под действием ионной обработки непрерывными пучками ионов аргона при энергии 30 кэВ, плотности тока 300 мкА/см<sup>2</sup> и дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>

до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ , приводят к увеличению микротвердости на глубине, превышающей средний проективный пробег ионов.

2. Увеличение микротвердости керамик на основе диоксида циркония и оксида алюминия на глубине, превышающей средний проективный пробег ионов аргона, связано с проявлением эффекта дальнего действия.

3. Формирование в поверхностном слое микроструктуры «столбчатого типа» в керамике на основе оксида алюминия в результате процессов плавления и рекристаллизации под действием облучения интенсивными импульсными ионными пучками при энергии 200 кэВ и плотности энергии  $1 \text{ Дж/см}^2$ , приводит к повышению микротвердости модифицированного слоя до 2,5 раз.

4. Формирование метастабильной нетрансформируемой  $t''$ -фазы вследствие перестройки кристаллической кислородной подрешетки в поверхностном слое керамики из частично стабилизированного диоксида циркония при облучении быстрыми тяжелыми ионами ксенона при энергии 167 МэВ и дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . В результате чего модифицированный слой обладает повышенными по сравнению с исходным состоянием механическими свойствами.

**Личный вклад автора.** Результаты исследования, представленные в работе, получены лично автором, а также при его непосредственном участии в исследовании в сотрудничестве с научными коллективами Проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников Томского политехнического университета, лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна) и Института электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург).

Автором совместно с научным руководителем д.т.н. Гынгазовым С. А. сформулированы цель и задачи работы. Автором лично изготовлены образцы, спланированы и проведены эксперименты, обработаны экспериментальные данные, проведен анализ полученных данных и сделаны выводы. Автор сформулировал основные положения, выносимые на защиту, и выводы

диссертационной работы. Автор принимал активное участие в написании статей и грантов.

**Достоверность и обоснованность полученных результатов.** Степень достоверности полученных автором результатов обеспечивалась за счет использования современных методов исследований на сертифицированном оборудовании; обусловлена большим объемом экспериментальных данных и их статистической обработкой; верификацией экспериментальных данных при помощи сравнения с измерениями, полученными с применением известных общепринятых методов; корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью; сопоставлением установленных в работе закономерностей с фактами, полученными другими исследователями; апробацией на международных научных конференциях; публикацией научных статей в рецензируемых журналах, включая высокорейтинговые журналы, входящие в высокий квартиль.

**Апробация работы.** Основные результаты исследования были опубликованы в российских и международных научных высокорейтинговых журналах, а также доложены и обсуждены на международных научных конференциях, таких как: 21<sup>st</sup> International conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (г. Томск, 2019); 20<sup>th</sup> International conference on Radiation Effects in Insulators (г. Нур-Султан (г. Астана), Казахстан, 2019); Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР» (г. Томск, 2018, 2019, 2020); Международная конференция «Радиационная физика твердого тела» (г. Севастополь, 2018, 2020, 2021); Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2019); Международная научно-техническая конференция «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC–2018) (г. Москва, 2018) и на двух Всероссийских научных конференциях.

*Работы по теме научного исследования поддержаны:*

– персональной стипендией имени Ж. И. Алферова для молодых ученых в области физики и нанотехнологий (2021–2022 гг., 2020–2021 гг.);

– стипендией Правительства Российской Федерации для аспирантов и студентов государственных организаций, осуществляющих образовательную деятельность по образовательным программам среднего профессионального образования и высшего образования (2020–2021 гг.).

*Работы выполнялись при финансовой поддержке:*

– Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания «Наука»: FSWW-2020-0008 (19.0045.ГЗБ.2020) (2020–2022 гг.), (руководитель д.ф.-м.н. Л. Г. Сухих);

– Гранта Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета: ВИУ-ОКД-210/20 (2020 г.) (руководитель д.ф.-м.н. А. П. Суржиков);

– Гранта Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета: ВИУ-ПНИЛ ЭДИП-76/2019 (2019 г.), (руководитель д.т.н. С. А. Гынгазов);

– Российского научного фонда (РНФ): РНФ №17-19-01082 (2017–2019 гг.), (руководитель д.т.н. С. А. Гынгазов).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 25 работ, из которых 4 публикации в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией, 8 публикаций в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science (из них 4, входящие в первый и второй квартиль), 15 публикаций в сборниках трудов конференций; 1 результат интеллектуальной деятельности (Know how (ноу-хау)).

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует пунктам 3 «Экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений: высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ», и 6 «Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а также технологические свойства изделий, предназначенных для использования в

различных областях промышленности и медицины» паспорта специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния», технические науки.

**Структура и объем работы.** Диссертация представлена на 180 страницах машинописного текста и включает в себя введение, пять глав, основные выводы, заключение, список сокращений и условных обозначений, список используемой литературы, приложения. Диссертационная работа содержит 55 рисунка, 17 таблиц; список литературы, состоящий из 190 наименований.

## **ГЛАВА 1. ОБЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ УСКОРЕННЫХ ИОНОВ**

Глава разделена на блоки. Первый блок посвящен характеристике керамических материалов на основе диоксида циркония (ДЦ). Описаны характеристики и свойства, технологические особенности стабилизации и упрочнение под действием трансформационного механизма циркониевой керамики.

Во втором блоке представлено описание физических основ взаимодействия концентрированных потоков ускоренных частиц с твердым телом, закономерностей радиационно-индуцированных процессов, которые протекают в облученных материалах.

В третьем блоке выполнен аналитический обзор достижений в области радиационного материаловедения и приведены предложенные механизмы, приводящие к изменению физико-химических свойств материалов. Особое внимание уделено технологическому применению ионного облучения в целях модификации материалов. Показано, что влияние ионизирующего излучения на физико-химические свойства оксидных диэлектриков практически не изучено. Отмечено, что экспериментальные данные обладают весьма ограниченной информацией об эффективной модификации поверхности оксидной керамики.

В четвертом блоке приведены краткий анализ главы 1 и недостатки существующих технологических приемов ионного облучения керамических материалов. На основании проведенного аналитического обзора сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

### **1.1 Характеристика и свойства керамики на основе диоксида циркония**

Керамика, полученная из порошка ДЦ, обычно используемая большинством производителей, представляет собой тетрагональный поликристаллический ДЦ, который частично стабилизирован оксидом иттрия [1–3]. ДЦ явно превосходит

любой другой эквивалентный промышленный материал по своим механическим свойствам. Обладая очень высокой прочностью и ударной вязкостью, стойкостью к износу и истиранию, а также коррозионной стойкостью, данный тип керамики работает в условиях эксплуатации, в которых не могут выдержать пластмассы, металлы и другие керамические материалы. Биосовместимость циркониевой керамики с живыми организмами позволила применять ее в медицинской промышленности в качестве материала для разного рода имплантатов и медицинских инструментов [3–5]. Несмотря на перечисленные преимущества, керамика может подвергаться процессу «старения». Суть данного процесса состоит в нежелательном мартенситном  $t \rightarrow m$  переходе, который приводит к ухудшению механических характеристик, тем самым сокращая срок эксплуатации деталей [6, 7]. Период эксплуатации деталей из ДЦ определяется его устойчивостью к образованию трещин и их росту, а также к низкотемпературной деградации во влажной среде. Известно, что в настоящее время для повышения устойчивости керамики на основе ЧСДЦ используются как традиционные, так и нетрадиционные методы. К традиционным методам принято относить: уменьшение размеров зерен, замену стабилизирующих агентов или увеличение концентрации стабилизирующих добавок [1, 4, 7, 8]. К нетрадиционным методам изменения физико-химических свойств керамики относят облучение концентрированными потоками ускоренных частиц [9–11].

### **1.1.1 Кристаллический полиморфизм диоксида циркония**

ДЦ представляет собой кристаллическое твердое вещество белого цвета. В природе он встречается в виде полупрозрачного (иногда прозрачного) минерала бадделеита – редкого минерала с моноклинной призматической кристаллической структурой, т. е. минерала, имеющего неравные векторы, содержащего в себе до 92...96 % оксида. Технически ДЦ извлекают из ортосиликата циркония – основного минерала циркона  $ZrSiO_4$  [1, 4, 12]. Бадделеит и циркон нельзя



использовать в качестве исходных материалов в виде ДЦ, т. к. они содержат в себе примеси различных металлических элементов (например, уран, торий), которые делают их радиоактивными [13]. Проведя определенные технологические процессы, которые приводят к эффективному разделению этих элементов, полученный чистый порошок ДЦ можно использовать в керамической промышленности. Из-за высокого сродства циркония к кислороду он не встречается в природе в чистом виде. Его можно найти только в виде твердых растворов включения (рисунок 1.1). По этой причине технологический процесс получения чистого циркония также является многоступенчатым.

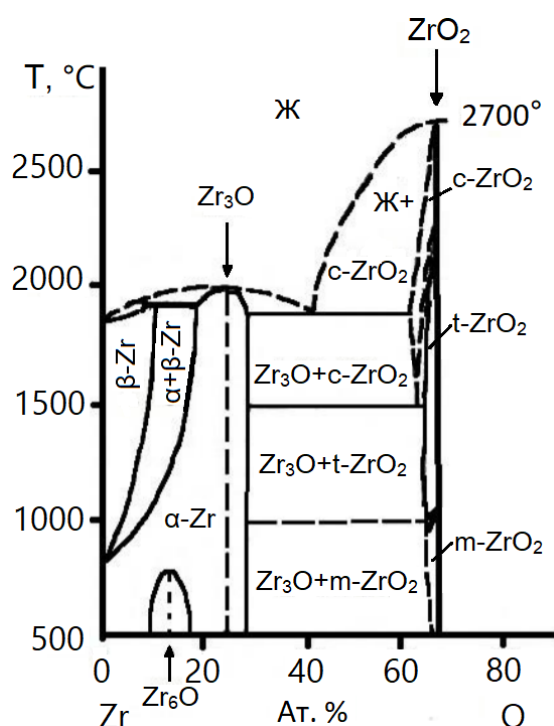


Рисунок 1.1 – Диаграмма различных состояний соединений Zr–O [14, 15]:

$\alpha$ -Zr – низкотемпературная модификация циркония с гексагональной плотноупакованной решеткой;  $\beta$ -Zr – высокотемпературная модификация циркония с кубической объемно-центрированной решеткой;  $Zr_3O$  и  $Zr_6O$  – твердые растворы, упорядоченные по атомам кислорода;  $c$ - $ZrO_2$  – кубический твердый раствор;  $t$ - $ZrO_2$  – тетрагональный твердый раствор;  $m$ - $ZrO_2$  – моноклинный твердый раствор

Появление гексагонального твердого раствора  $\alpha$ -Zr авторы [14–16] фиксируют при температурах не более 1133 К. Преобразование  $\alpha$ -Zr в  $\beta$ -Zr происходит при температуре выше 1133 К. Известно, что растворимость кислорода в цирконии различная. Если для  $\beta$ -Zr растворимость кислорода

составляет 2 масс.%, то для  $\alpha$ -Zr – 6,8 масс.%. В науке доказано, что существуют различные субоксиды, к примеру  $Zr_2O$ ,  $ZrO$ ,  $Zr_2O_3$ , но из-за специфических условий образования появление их является непредсказуемым. Поэтому принято считать, что в системе Zr–O образуется только одно стабильное соединение ДЦ  $ZrO_2$  [14–16].

Известно, что кристаллический ДЦ является полиморфным материалом и встречается в трех сингониях: моноклинной, тетрагональной и кубической (рисунок 1.2).

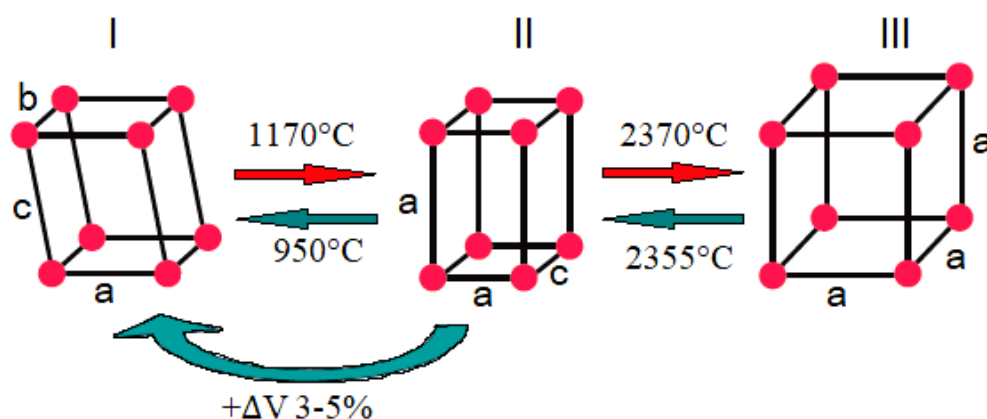


Рисунок 1.2 – Сингонии кристаллических решеток диоксида циркония [4]:

I – моноклинная ( $m$ -ZrO<sub>2</sub>); II – тетрагональная ( $t$ -ZrO<sub>2</sub>); III – кубическая ( $c$ -ZrO<sub>2</sub>)

Помимо трех широко распространенных сингоний, существует орторомбическая кристаллическая решетка ДЦ, которая появляется при приложении высокого давления. Параметры элементарных ячеек моноклинной, тетрагональной и кубической сингоний ДЦ отличаются друг от друга (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Нормированные значения кристаллических решеток и плотности диоксида циркония [14]

Тип кристаллической решетки ZrO <sub>2</sub>	Параметры элементарной ячейки			
	a <sub>i</sub> , Å	b <sub>i</sub> , Å	c <sub>i</sub> , Å	Плотность, г·см <sup>-3</sup>
Моноклинная (m)	5,1	5,2	5,3	5,68
Тетрагональная (t)	3,64		5,27	6,1
Кубическая (c)	5,1			6,27

Процесс полиморфизма происходит как с ростом температуры, так и при увеличении давления в сторону образования кристаллических решеток высших сингоний. Чистый ДЦ является моноклинным (m) и стабилен при комнатной температуре и нормальном давлении. С повышением температуры примерно от 1170 °С материал превращается в тетрагональную (t), а затем, начиная примерно с 2370 °С до температуры плавления 2716 °С, – в кубическую (c) структуру флюорита [4, 16, 17].

Превращения в кристаллической решетке являются мартенситными и характеризуются следующим: они являются бездиффузионными (т. е. включают только скоординированные сдвиги в положениях решетки по сравнению с переносом атомов); перестройка происходит при изменении температуры в диапазоне, а не при определенной температуре; превращение сопровождается деформацией. Этот диапазон превращения ограничен мартенситной начальной и мартенситной конечной температурами. Однако с этими превращениями связаны заметные изменения объема твердого тела: при нагревании ДЦ во время моноклинного превращения в тетрагональное происходит уменьшение объема примерно на 5 %, и, наоборот, в процессе охлаждения наблюдается увеличение объема на 3–5 %. Такое значительное изменение объема материала приводит к растрескиванию, что является недопустимым при изготовлении различных изделий и делает невозможным применение чистого ДЦ в промышленных масштабах [4, 7, 13, 18].

Появление кубической фазы ДЦ при высокой температуре объясняется значительными тепловыми колебаниями атомов кристаллической решетки. В кубическом ДЦ ионы кислорода испытывают повышенное давление из-за стесненного состояния. Полиморфная трансформация  $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$  с понижением температуры является бездиффузионной. Эти процессы стремятся к нулю с понижением температуры, что приводит к увеличению стесненности ионов кислорода, в результате чего происходит полиморфное превращение  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  [4, 19].

ДЦ обладает отличной устойчивостью к химическим веществам и коррозии без характерной для технической керамики хрупкости. Среди всех основных тонкодисперсных керамических материалов ДЦ обладает исключительной прочностью и вязкостью разрушения при комнатной температуре. Другие основные свойства этого материала включают высокую плотность, твердость и износостойкость, хорошие фрикционные свойства, способность работать при высоких температурах (до 2400 °С), немагнитность, низкую теплопроводность, электрическую изоляцию, коэффициент теплового расширения, аналогичный железу, а модуль упругости как у стали. В связи с этим в современном мире ДЦ называют «керамическая сталь». Благодаря химической инертности и превосходным механическим свойствам ДЦ считается одним из самых перспективных реставрационных материалов.

Наибольший практический интерес представляют высокотемпературные полиморфные модификации ДЦ, т. к. они обладают повышенными механическими характеристиками по сравнению с моноклинной фазой.

Стабилизировать высокотемпературные модификации при низких температурах возможно, сгенерировав достаточное число кислородных вакансий в кристалле. Эти вакансии способствуют увеличению дефектности анионной подсистемы, продуцируют локальные напряжения, тем самым обеспечивая сохранение устойчивого состояния высокотемпературных фаз [19–21].

### **1.1.2 Технологические возможности стабилизации диоксида циркония**

Процесс стабилизации с кристаллохимической точки зрения заключается в приобретении прочных устойчивых связей кристаллической решеткой  $ZrO_2$ , которые не подвергаются разрушению во время термических нагревов вплоть до температуры плавления.

Стабилизация более симметричных тетрагональной и кубической решетчатых структур достигается путем смешивания чистого ДЦ с оксидами,

которые имеют низкую валентность, такими как  $MgO$ ,  $La_2O_3$ ,  $CaO$  и  $Y_2O_3$ , или их комбинациями. При этом кубическая и тетрагональная фазы аналогичны фазам, которые появляются в чистом ДЦ, но они содержат ионы легирующей примеси, замещенные на позициях  $Zr^{4+}$ , и имеют долю свободных вакансий кислорода для сохранения нейтральности заряда [4, 6].

Известны три механизма стабилизации  $t-ZrO_2$  с наиболее распространенными добавками  $Y_2O_3$  и  $CeO_2$ : добавки, индуцирующие кислородные вакансии, которые обычно являются трехвалентными (например,  $Gd^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  и  $Y^{3+}$ ); четырехвалентные примеси меньшего или большего размера по отношению к оксидным катионам (например,  $Ti^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$ ); или примеси, приводящие к компенсации заряда ( $YNbO_4$ ,  $YTaO_4$ ) [22–26]. Другой, второстепенный, механизм стабилизации включает матричное ограничение зерен  $t-ZrO_2$ , удерживаемых внутри нетрансформирующихся материалов. Состав и количественное содержание стабилизирующей добавки зависят от требований, предъявляемых к готовым материалам из ДЦ.

Другим подходом к эффективному использованию способности ДЦ к трансформации, вызванной напряжением, является его комбинирование с матрицей из оксида алюминия, что приводит к получению закаленного оксида алюминия [27, 28].

Каждый стабилизированный ДЦ обладает уникальными специфическими свойствами, которые отвечают требованиям к его эксплуатации для каждого конкретного случая и в определенных условиях.

Magnesia Stabilized Zirconia (MSZ) – стабилизированный магнезией ДЦ; предназначен для высокотемпературных применений; не подвержен фазовым трансформациям при повышенных температурах; содержит неоднородную микроструктуру для защиты от скольжения по границам зерен; упрочненный; обладает высокой вязкостью разрушения.

Ceria Stabilized Zirconia (CSZ) – стабилизированный церием при высоких температурах ДЦ, а также в средах с высоким или низким pH; обладает повышенной прочностью; сохраняет прочность при эксплуатации во влажной

среде; оксид церия заполняет вакансии в кристаллической структуре ДЦ, предотвращая деградацию при низких температурах.

Zirconia Toughened Alumina (ZTA) – оксид алюминия, упрочненный цирконием; является композитным керамическим материалом; обеспечивает на 20–30 % большую прочность, чем оксид алюминия, при более низкой стоимости, чем стабилизированный ДЦ; обладает повышенной прочностью; характеризуется более высокой ударной вязкостью, твердостью и износостойкостью, чем чистый оксид алюминия.

Yttria Stabilized Zirconia (YTZP) – стабилизированный оксидом иттрия ДЦ; содержит мелкозернистую микроструктуру преимущественно тетрагональной фазы; обладает чрезвычайно высокой прочностью и ударной вязкостью; закален с целью предотвращения распространения трещин; характеризуется превосходной химической стойкостью и износостойкостью.

Стабилизация ДЦ оксидом иттрия заключается в образовании одной кислородной вакансии в катионной подрешетке путем внедрения двух ионов трехвалентного иттрия (рисунок 1.3).

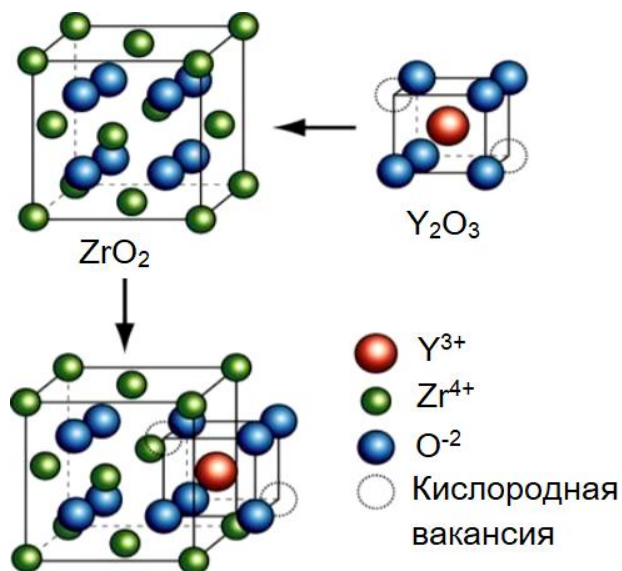


Рисунок 1.3 – Структурная схема образования кислородных вакансий в диоксиде циркония [29]

В результате получается система, где два иона трехвалентного иттрия соединены с одной кислородной вакансией, которая под механическим

воздействием на твердое тело проявляет свойства неупругой релаксации. Благодаря скоординированным сдвигам система перестраивается в энергетически выгодные положения решетки, которые создают дополнительную стабильность флюоритовой структуре [4, 29].

Следует отметить, что в твердом растворе  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$  существует широкий диапазон появления кубического ДЦ (рисунок 1.4), характеризующегося стабильностью до комнатной температуры [4, 30–32].

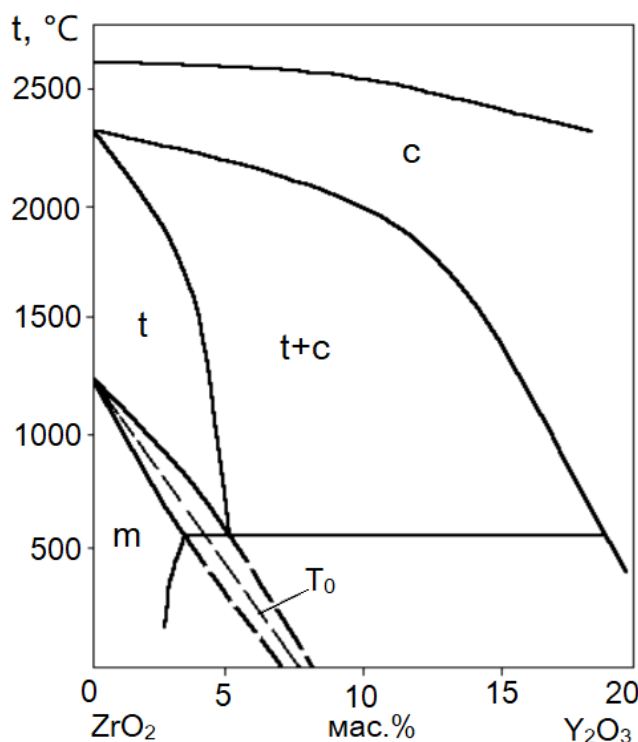


Рисунок 1.4 – Диаграмма фазового перехода системы  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ :  
 $T_0$  – температура мартенситного перехода  $m$ - $ZrO_2 \leftrightarrow t$ - $ZrO_2$  [4]

Количество легирующей примеси, необходимое для полной кубической стабилизации, начинается от 8 мол.% в случае легирующей примеси  $Y_2O_3$  с созданием одной кислородной вакансии на каждые два иона иттрия. Частичная стабилизация тетрагонального ДЦ может происходить при концентрациях примеси 2–5 моль.% в зависимости от размера зерна [18, 33].

Интервалы температур, которые представлены на рисунке 1.4, являются условными и зависят от скоростей нагрева и охлаждения твердого раствора, а также от размера зерен.

Частично стабилизированная циркониевая керамика является уникальной благодаря эффекту трансформационного упрочнения, который не свойственен ни одному из типов керамики. Эффективность данного физического явления зависит от количества моноклинных и тетрагональных фазовых включений в керамике.

### 1.1.3 Процесс трансформационного упрочнения циркониевой керамики

ДЦ обладает уникальным свойством, которое заключается в препятствовании распространению трещин посредством так называемого механизма трансформационного упрочнения [6, 34–37]. Никакой другой керамический материал не обладает такой высокой вязкостью разрушения в сочетании с такой высокой стабильностью.

Смысл данного механизма следует из явления полиморфизма ДЦ, способности стабилизировать тетрагональную и кубическую фазы и характерного мартенситного перехода  $t \leftrightarrow m$ . Реализация трансформационного упрочнения возможна при условии, что спеченная керамика содержит в себе частицы тетрагональной фазы, которые способны трансформироваться в моноклинный ДЦ. Такое превращение может быть вызвано действием внешних нагрузок, температуры и механической обработки поверхности [35, 36].

На рисунке 1.5 представлен процесс трансформационного упрочнения. В результате приложения внешней нагрузки (например, внедрение индентора; измерение прочности методом параллельных царапин) возникают трещины, которые будут распространяться в объеме материала до тех пор, пока на их пути не встретятся частицы тетрагональной фазы, которые будут способны трансформироваться. Данные частицы находятся в сжатом или когерентно связанном положении, поэтому устойчивы к мартенситному  $t \rightarrow m$  преобразованию даже при низкой температуре. В вершине трещин, которые распространяются в объеме, возникает поле напряжений, и частицы получают энергию, которой достаточно для фазового превращения. В результате энергия



распространяющейся трещины переходит в энергию мартенситного перехода, и, следовательно, рост трещины прекращается [34, 37].

Конечным результатом является увеличение объема на 3–5 % на переднем конце трещины во время протекания фазовой  $t \rightarrow m$  трансформации. Под действием трансформации инициируются сжимающие напряжения в противопоставление растягивающим напряжениям, которые способствуют протеканию трещин вглубь твердого тела. Данный процесс является началом механизма трансформационного упрочнения, который подавляет распространение трещин и упрочняет керамику. Диссипация энергии происходит в области протекания трансформации, и в конечном итоге трещина прекращает распространяться, и прочность керамики повышается [35, 38–40].

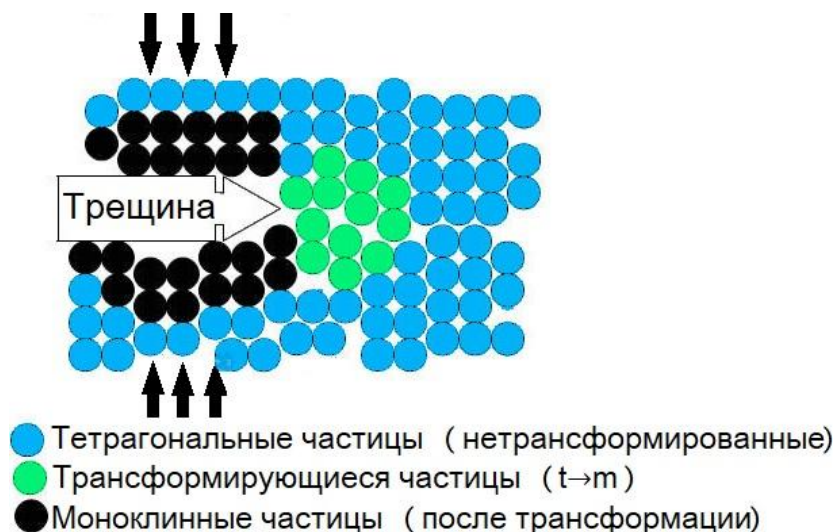


Рисунок 1.5 – Иллюстрация процесса трансформационного упрочнения [38]

Важно отметить, что механизм трансформационного упрочнения будет протекать в керамике, у которой открытая пористость составляет не более 15 %, поскольку в менее плотном материале происходит уменьшение величины локальных напряжений, которой становится недостаточно для протекания фазовых трансформаций [41].

## **1.2 Ионное облучение как метод модификации конструкционных материалов**

Среди важнейших задач современного материаловедения можно назвать поиск новых источников энергии, способных заменить природные запасы нефти и газа, материалов для новых электронных устройств, позволяющих обрабатывать колоссально растущий объем информации, и материалов, которые можно использовать как в легкой и тяжелой промышленности, так и в медицинской отрасли.

Керамика используется во всех ранее упомянутых приложениях: в качестве новых видов ядерного топлива, сжигающего ядерные отходы; контейнеров для хранения радиоактивных веществ; элементов оптоэлектронных устройств или частей протезов, заменяющих больные или поврежденные органы человека, и т. д. Уникальные свойства керамики, такие как термостойкость, химическая инертность, малый вес и исключительная твердость, делают ее идеально подходящей для этих целей. Однако современные материалы лишь в редких случаях могут соответствовать требованиям, предъявляемым к материалам нового поколения.

Как показано в ряде работ [9, 10, 42–45], более улучшенные свойства могут быть получены при использовании многофазных материалов или при объединении различных объемных и поверхностных свойств материала в результате соответствующих обработок поверхности, основанных на воздействии концентрированными потоками ускоренных частиц (к примеру, электронов, ионов, атомов, нейтронов). Применение пучков ускоренных ионов в технологии модификации материалов не теряет своей актуальности в современных исследованиях и является одним из востребованных и развивающихся методов поверхностной обработки [9, 10, 46, 47].

Ионизирующее излучение может вызывать в керамических материалах конкурирующие эффекты. Хорошо известно, что ионизирующее излучение может обуславливать повреждение смещения и структурно-фазовую перестройку в

керамических материалах. При высокой электронной тормозной способности вблизи ионного трека также могут создаваться дополнительные повреждения смещения за счет процессов неупругого столкновения (смещение БТИ). С другой стороны, благодаря явлению ионизационной диффузии ионизирующее излучение, повышая подвижность точечных дефектов, может восстанавливать повреждения смещений в различных керамических диэлектриках. Поэтому, изменяя условия облучения, а следовательно, электронную и ядерную тормозные способности, ионизирующее излучение может приводить как к существенному повышению, так и к снижению физико-химических свойств керамических материалов.

### **1.2.1 Взаимодействие ускоренных ионов с твердым телом**

Традиционные методы поверхностной обработки конструкционных материалов с целью усовершенствования их физико-химических и других свойств продолжают интенсивно развиваться. Несмотря на это, научно-технический прогресс предъявляет всё более высокие требования к техническим характеристикам готовых конструкционных материалов. Принципиально новый подход к модификации материалов показал перспективность применения нетрадиционных методов поверхностной обработки – концентрированными потоками энергии, включая потоки плазмы, пучки заряженных частиц, в частности ионные пучки [10, 11, 46–49].

Известно [46, 50, 51], что ускоренные в электростатическом поле ионизованные атомы или молекулы внедряются в поверхностный слой твердой мишени. Энергия ионов может варьироваться в диапазоне от килоэлектрон-вольт до мегаэлектрон-вольт и более. Особенностью воздействия ускоренных ионов на мишень является широкая возможность модификации свойств твердых тел в тонком приповерхностном слое, толщина которого сравнима с пробегом ионов, что способствует изготовлению контролируемых, неоднородных по свойствам и

глубине функциональных структур с заданными характеристиками, которые невозможно получить, используя традиционные методы.

Существенные характеристики процесса ионного внедрения – длина пробега ионов в мишени, степень нарушения кристаллической решетки и распределение концентрации внедренной примеси в объеме твердого тела. На глубину внедрения ионов оказывает влияние не только ускоряющее напряжение, но и масса ионов, а также масса атомов мишени.

Для изображения траектории движения концентрированных потоков частиц геометрически принято использовать несколько длин пробега, которые зависят от энергии ускоренных частиц. На рисунке 1.6 схематично представлено движение ускоренного иона в мишени. Среднеквадратичное отклонение движения ионов в твердом теле показано на рисунке 1.7.

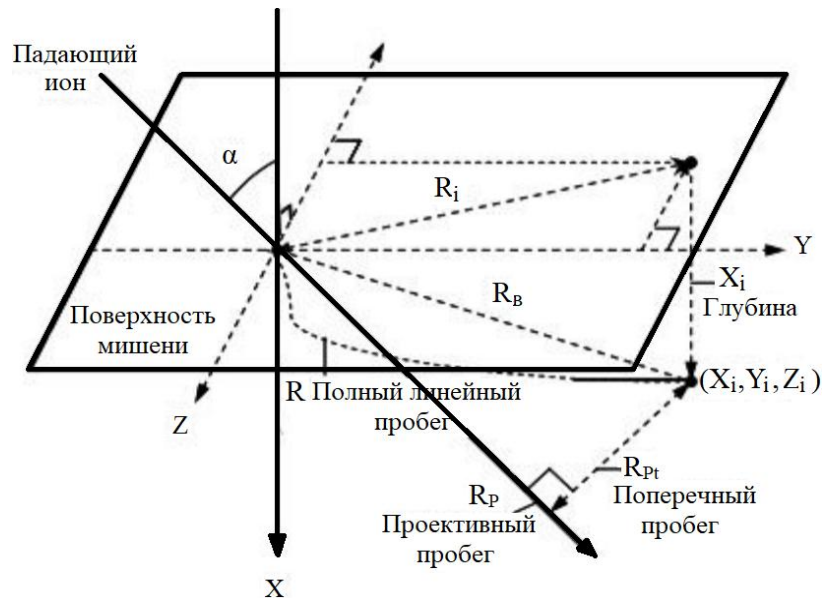


Рисунок 1.6 – Траектория движения бомбардирующего иона в твердом теле [52]

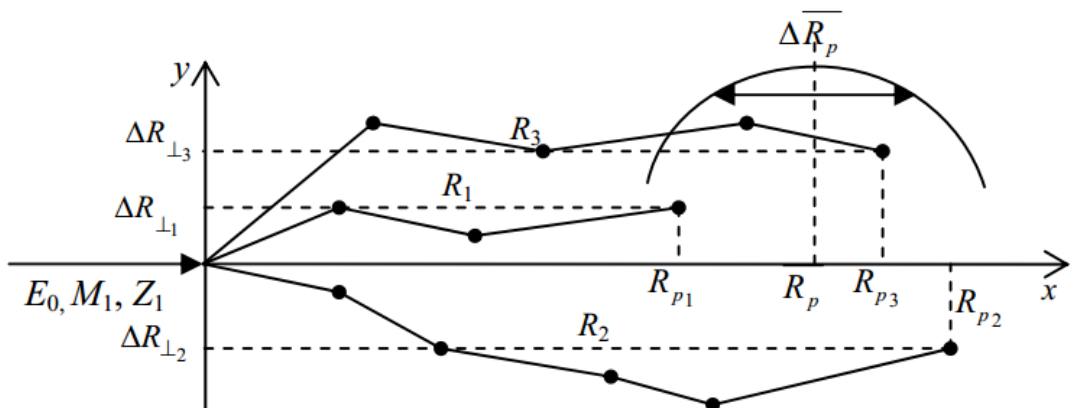


Рисунок 1.7 – Распределение пробегов ионов в объеме мишени [50]

Ускоренный ион, достигнув поверхности мишени, в точке с нулевыми координатами под углом  $\alpha$  к нормали поверхности внедряется и продолжает двигаться внутри объема мишени, останавливаясь в точке  $(X_i, Y_i, Z_i)$ . Путь, который преодолел ион во время движения в мишени, испытывая при этом столкновения и отклонения от первоначальной траектории, называется полным пробегом  $R$  (рисунки 1.6, 1.7). Вектор, который соединяет исходную точку внедрения иона с положением полной остановки  $(X_i, Y_i, Z_i)$ , принято называть векторным пробегом  $R_B$ . Проекция векторного пробега  $R_B$  на первоначальное направление движения иона называется проективным, или проецированным, пробегом  $R_p$ . Путь от конечной точки остановки до прямой линии, которая соответствует направлению первоначального движения иона, принято называть поперечным пробегом  $R_{pt}$  [53]. По причине того, что число столкновений и энергия, которая передается во время этих столкновений, представляют собой переменные величины, которые характеризуют случайный процесс, глубина внедрения ускоренных ионов будет неодинаковой. В результате распределение ионов по глубине мишени происходит согласно статистическому закону Гаусса и характеризуется средним проецированным пробегом  $R_p$  и среднеквадратичным отклонением  $\Delta R_p$  (рисунок 1.7). При решении практических задач следует учитывать параметр проекции пробега на ось  $Y$  (боковое рассеяние)  $\Delta R_{\perp}$  (рисунок 1.7).

Ион, сталкиваясь с поверхностью мишени и внедряясь в нее, испытывает столкновения с ее частицами, передавая им свою энергию. Продолжать движение в твердом теле ион будет до тех пор, пока его кинетическая энергия не станет равной нулю. Энергетические потери обусловлены неупругими столкновениями с электронами атомов мишени (электронное торможение) или упругими столкновениями с атомами мишени (ядерное торможение) [51, 54, 55].

Неупругие столкновения ионов с электронами твердого тела приводят к явлениям возбуждения и ионизации атомов и молекул, диссоциации молекул в результате передачи энергии электронам, а также возбуждения всей электронной подсистемы твердого тела. Упругие столкновения ионов с атомами вещества

сопровождаются смещением атомов кристаллической решетки (появляются радиационные дефекты), отражением ионов (обратное рассеяние), поверхностным распылением атомов, усилением колебаний атомов вокруг своих равновесных положений (разогрев вещества).

На рисунках 1.8 и 1.9 приведены общая иллюстрация и схема, соответственно, по систематизации главных физических процессов, которые происходят в приповерхностном слое в процессе взаимодействия ускоренных ионов с твердым телом. Атомы или группы атомов облучаемой мишени способны обратно рассеивать бомбардирующие ионы. Бомбардирующие ионы становятся обратно рассеянными и отклоняются от первоначального пути, испытав столкновение и обмен кинетической энергией с атомами мишени. При этом энергия ускоренных ионов, переданная атомам мишени, которые находятся на поверхности, может быть достаточной для смещения этих атомов из положения со слабой химической связью с кристаллической решеткой мишени в положение, в котором связь станет сильнее.

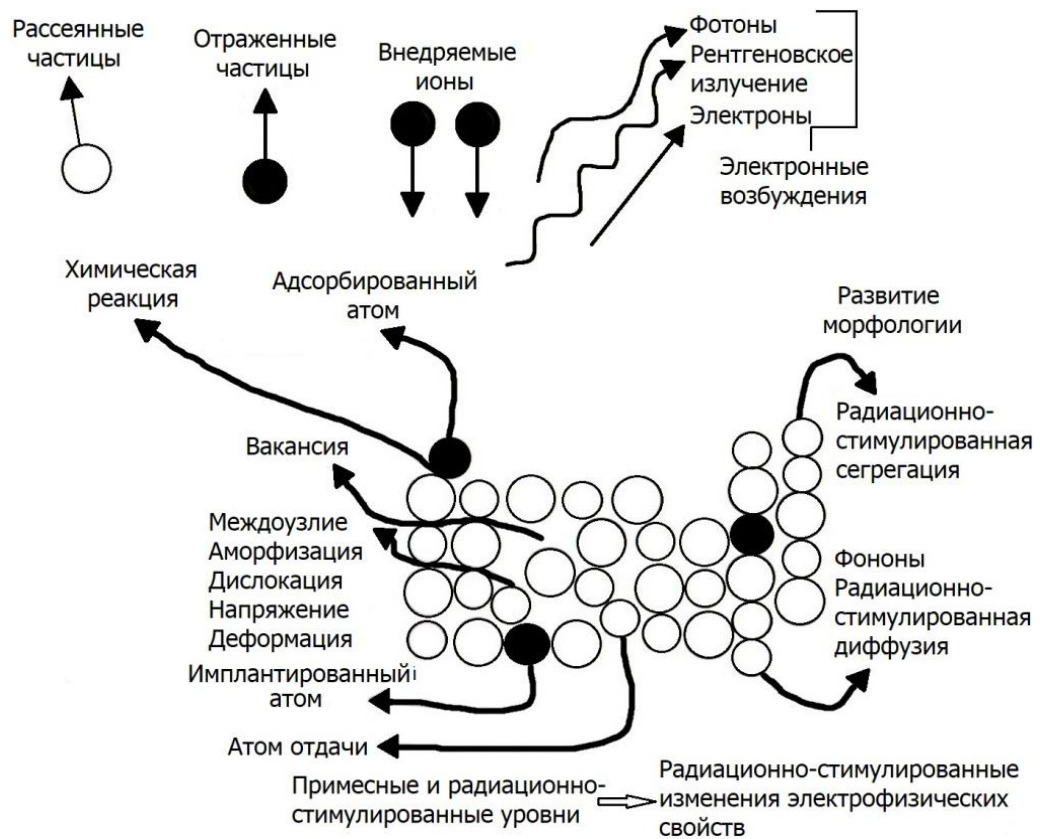


Рисунок 1.8 – Схематическая иллюстрация главных физических процессов взаимодействия «ион – мишень» [46]

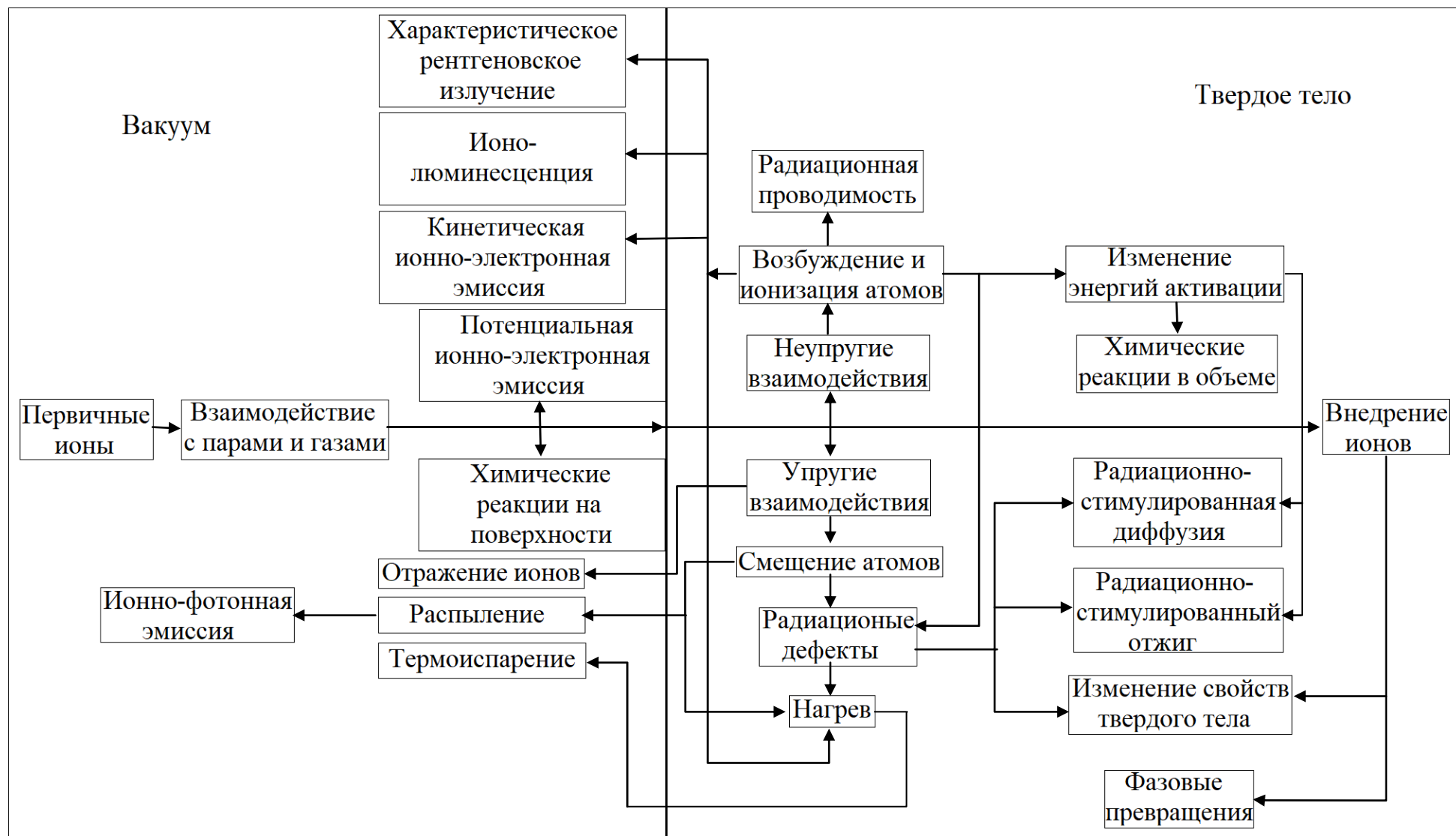


Рисунок 1.9 – Блок-схема основных процессов взаимодействия ускоренных ионов с твердым телом

Процесс физического распыления будет наблюдаться, когда ионы, которые соударяются с поверхностью, передадут импульс атомам мишени, достаточный для разрыва химической связи между ними. Ионы способны имплантироваться в кристаллическую решетку и оставаться там, истратив свою энергию. Данное физическое явление называется ионным внедрением, или ионной имплантацией. Бомбардирующие ионы, обладающие положительным зарядом, в результате процесса оже-нейтрализации (переход электрона из зоны проводимости на уровень основного состояния атома с передачей выделившейся энергии другому электрону) способны захватывать на поверхности электроны и отражаться от нее в виде нейтральных атомов.

Адсорбированные ионы возникают в результате протекания химической реакции между бомбардирующими ионами и атомами мишени. Вторичная ионная эмиссия наблюдается в результате возбуждения атомов до ионизованного состояния и удаления их с поверхности мишени. При соблюдении определенных технологических условий возможно появление вторичной электронной эмиссии. В результате протекания химической реакции бомбардирующих ионов с атомами поверхности мишени могут образовываться новые химические соединения, причем приповерхностный слой атомов может оказаться в газообразном состоянии и испариться (химическое распыление) [46, 56].

Ионы, которые обладают достаточным ускоряющим напряжением для преодоления вышеперечисленных препятствий, имплантируются в твердое тело и продолжают движение в его объеме, вызывая следующие последствия: структурные дефекты с их последующим пространственным перераспределением, метастабильные состояния, расслоение мишени на фазы. Поведение твердого тела при больших и малых дозах облучения будет различным [52].

Низкий темп генерации радиационно-стимулированных дефектов в структуре мишени наблюдается при малых дозах облучения. Изолированные вакансии и междоузельные атомы появляются случайным образом по всему поверхностному слою, который подвергся облучению. Междоузельные атомы, обладающие более высокой энергией, исчезают при взаимодействии с



собственными вакансиями или при контакте с другими вакансиями вследствие радиационно-стимулированной диффузии. Высокий рост генерации дефектов и относительная вероятность взаимодействия «междоузельный атом – междоузельный атом» при больших дозах облучения способен приводить к ускорению аннигиляции дефектов либо к ее замедлению.

Превалирование каждого из эффектов, описанных выше, происходит в определенном интервале энергий ускоренных ионов, что делает возможным выборочно применять их в целях модификации различных свойств материала в технологии производства конструкционных изделий. Бомбардировка ускоренными ионами приводит к изменению практически всех свойств (механические, электрические, оптические, магнитные) поверхностного слоя твердых тел.

### **1.2.2 Технологические направления применения ионного облучения**

Процессы, происходящие в материале при облучении ионами с энергией, которая варьируется в широком диапазоне, условно классифицируют на группы [52, 56, 57].

Главное отличие состоит в энергии налетающих ионов, вследствие этого действие сводится к влиянию на различные поверхностные, поверхностно-объемные и объемные свойства облученных материалов.

В настоящее время отмечают несколько ключевых направлений применения ионизирующего излучения в целях модификации различных материалов. Технологические требования и условия облучения зависят от поставленных целей и задач.

#### *Облучение низкоэнергетическими ионами*

➤ Распыление и травление поверхности твердых тел. Сфокусированные ускоренные ионы широко применяют в целях планаризации поверхности

материалов, которые используются в производстве нано- и микроэлектроники, а также при изготовлении оптики коротковолнового излучения [52, 58]. Энергия ускоренных ионов выбирается такой, чтобы повреждения на поверхности облучаемого материала свести к минимуму. Для планаризации в наибольшей степени эффективно применение легких ионов, таких как водород, углерод, азот и др. Это связано с тем, что такие ионы легче извлечь и они обладают большими пробегами в сопоставлении с тяжелыми ионами. К примеру, в работе [59] применяли метод ионно-лучевой планаризации поверхности оптических веществ ионами кислорода с энергией 0,5 кэВ в целях получения наноразмерного перепада высоты неоднородности поверхности рельефа. Более того, планаризация под действием ионного облучения обязательна для того, чтобы обеспечить высокое качество адгезии покрытий с рабочей поверхностью материала. При этом применяют и газовые, и металлические ионы [60]. Помимо планаризации ионное облучение применяют с целью выявления исходной зеренной структуры твердого тела для изучения морфологии поверхности методами электронной микроскопии [61].

➤ Осаждение тонких пленок. При определенных технологических условиях возможно осаждение тонкопленочных покрытий на подложечные материалы. При этом можно получить однослойные или многослойные как монопленки (ионная эпитаксия), так и поликристаллические и аморфные пленки. Полученные пленки обладают хорошим качеством, высокой плотностью и минимальным количеством дефектов кристаллической структуры.

➤ Ионное легирование. Первое упоминание об ионной имплантации встречается в конце 40-х годов XX века. На протяжении 80-ти лет ионное легирование не теряет своей актуальности, а технологическое оборудование, предназначенное для имплантации, постоянно подвергается модернизации.

Ионная имплантация широко применяется в современной микро- и наноэлектронике при создании радиотехнических приборов с полупроводниковыми структурами. Этот передовой и эффективный способ позволяет имплантировать донорные или акцепторные примеси в

полупроводниковые материалы с заданной концентрацией [62, 63]. В технологии ионного легирования полупроводниковых структур применяют ионы в энергетическом диапазоне от 3 до 200 кэВ [64, 65]. Технология ионной имплантации не требует нагрева до высоких температур и соблюдения градиента концентрации легирующих примесей, в отличие от диффузионного метода имплантации. Легирование ионами происходит при достаточно низкой температуре за счет кинетической энергии ускоренных ионов. Вследствие этого возможно легирование материалов с низкой температурой плавления, к примеру, арсенида индия, а также материалов с невысоким коэффициентом диффузии, карбида кремния, например [56]. К числу основных направлений использования ионной имплантации в полупроводниковой индустрии можно отнести: создание структур типа silicon-on-insulator (кремний на изоляторе) [66]; управление параметрами транзисторов типа «металл-оксид-полупроводник» [67]; производство маломощных транзисторов сверхвысокочастотного диапазона из кремния и германия [68]; изготовление диодов [69].

Одним из перспективных направлений применения ионного легирования считается имплантация атомов различных элементов в строго контролируемой дозе в металлы и сплавы. Во-первых, известный метод применяется в радиационном материаловедении, в котором проводятся исследования кинетики скопления внедренных газов, образования газовых пузырей и механического разрушения поверхности бомбардирующего материала [70]. Во-вторых, применяя ионное внедрение, можно увеличить коррозионную стойкость и механическую прочность материалов [71]. В-третьих, имплантация используется в технологии синтеза новых композиционных материалов [72].

Одновременно с ионной имплантацией могут протекать такие физические явления, как ионное перемешивание, селективное распыление, селективное удаление атомов.

Известно [73, 74], что во время ионного облучения может наблюдаться перераспределение концентрации атомов на границе разделов слоев материалов разного состава, которое обуславливает инициированные процессы каскадных

повреждений. К таким процессам приводят: развитие теплового пика во время образования плотного каскада атомных смещений в области, которая прилегает к границе двух фаз; радиационно-стимулированная диффузия; легирование атомами отдачи в процессе развития разряженных каскадов атомных смещений.

Селективность распыления происходит за счет разной пороговой энергии смещения атомов, которые входят в состав многокомпонентных твердых тел. Такое физическое явление нашло применение в исследованиях поверхности твердых тел при послойном анализе химического состава. Для проведения таких научных исследований широкое применение нашли методы вторичной ионной масс-спектропии, оже-электронной спектропии, рентгеновской фотоэлектронной спектропии. Не считая послойное профилирование, ионное облучение инертными газами, такими как аргон, неон, гелий и др., в энергетическом диапазоне 0,5–5 кэВ применяется для того, чтобы частично восстанавливать оксиды, нитриды и карбиды металлов [75].

Важным параметром, который следует учитывать во время анализа влияния облучения твердых мишеней легкими ионами при энергиях не более 5 кэВ касательно глубины модификации химического состава и физико-химических свойств материалов, считается проективный пробег ионов. Это обусловлено тем, что значительное изменение состава веществ под влиянием легких ионов вызвано не физическим распылением атомов с поверхности мишени, а радиационно-стимулированной диффузией смещенных атомов под действием облучения с дальнейшим испарением в вакуум. В то же время максимальная глубина области изменения химического состава твердых тел определяется не глубиной выхода ионов, которые легко распылить, а длиной проективного пробега ионов в облучаемой мишени [59].

#### *Облучение высокоэнергетическими ионами*

В современном мире одним из прогрессивных инструментальных методов нанотехнологий считается облучение БТИ. С помощью технологии облучения БТИ получают трековые мембраны, или иначе «ядерные фильтры» [76],

технология используется с целью управления критическими параметрами высокотемпературной сверхпроводящей керамики [77], а также при создании проводящих каналов [78].

Доминирующим механизмом передачи энергии, при энергии более 1 МэВ/нуклон БТИ, который вызывает изменение свойств облученных материалов, считается неупругое столкновение с последующей потерей энергии БТИ при возбуждении электронной подсистемы твердых тел [79]. При этом стандартное значение энергетических потерь при обозначенном столкновении находится в диапазоне от  $\text{эВ}\cdot\text{Å}^{-1}$  до  $\text{кэВ}\cdot\text{Å}^{-1}$ .

БТИ, проходя через кристаллическую решетку, инициируют ряд взаимосвязанных эффектов. Вдоль траектории ионов происходит образование треков, представляющих собой цилиндрические области, в которых нарушена плотность и деформированы химические связи. Данные треки находятся в окружении нетронутой матрицы. Наблюдаются фазовые трансформации и дефектообразование. Помимо этого, может происходить оплавление и аморфизация материала в местах движения БТИ.

Степень модификации материала во время облучения БТИ связана с электронными свойствами веществ: подвижностью электронов на уровне Ферми и их концентрацией, типом проводимости бомбардируемой мишени (металлической, диэлектрической, полупроводниковой). Более того, главную роль выполняют структурные свойства и толщина твердого тела (объемная мишень или тонкопленочное покрытие). Также стоит учитывать параметры облучения: энергию и массу бомбардирующих ионов.

Трекообразование в металлах, сплавах, соединениях с металлической проводимостью будет наблюдаться при достаточно высоких плотностях энергии, которая выделяется в электронную подсистему бомбардируемого материала. Как продемонстрировано в научном труде [80], во время облучения никельциркония ионами свинца с энергией 0,7 ГэВ энергетические потери составили  $4,3 \text{ кэВ}/\text{Å}$ .

Полупроводники и диэлектрики на порядок меньше поглощают энергию БТИ электронной подсистемой. Исследование формирования скрытых треков

приводится в работе [81], в качестве экспериментального материала выступил оксид кремния, который интегрировали в кремниевую подложку.

Облучение высокотемпературных сверхпроводников БТИ применяется с целью генерации дефектов вдоль трека, которые служат дополнительными центрами закрепления волны зарядовой плотности, тем самым приводя к повышению плотности критического тока [82]. В перовскитных манганитах системы  $(La, Sr)MnO$ , которые содержат в себе огромное магнитное сопротивление, облучение ионами железа с энергией около 100 кэВ [83] приводит к управлению удельным сопротивлением и повышению магнитного сопротивления, благодаря чему расширяется область применения таких веществ.

Технология облучения БТИ главным образом находит применение в целях изменения свойств в объеме твердых тел, что обуславливает ограниченный характер применения данной технологии для модификации свойств тонкопленочных покрытий.

### **1.3 Современное состояние и перспективы развития ионного облучения**

Научные исследования и технические поиски часто находятся в тесном контакте друг с другом для успешных разработок передовых и функциональных материалов, а также для контроля и прогнозирования характеристик материалов с целью удовлетворения растущих потребностей общества в технике и технологиях, обеспечивающих энергосбережение и производство, сохранение чистой окружающей среды и национальной безопасности.

Модификация ионными пучками десятилетиями использовалась в самых разных областях как в качестве мощного исследовательского инструмента для изучения процессов и свойств твердотельных материалов, так и в качестве средства контролируемого изменения электрических, физических, химических, механических и оптических свойств твердых поверхностей. Процессы взаимодействия ионов с веществом приводят не только к изменению

функциональных свойств, но и к модификации состава, структуры и рельефа поверхности материалов.

Гибкость, обеспечиваемая ионными пучками для управления изменениями свойств материалов посредством взаимодействия ионов с веществом, связана с тем, что современные установки могут генерировать ионы с энергией почти от нуля (доли эВ) до очень высоких показателей (ГэВ). Также существует возможность контроля плотности потока ионов в широком диапазоне, охватывающем от  $10^7$  см<sup>-2</sup> до  $10^{14}$  см<sup>-2</sup> в случае БТИ и на порядки больше в случае ионов с низкой энергией. Воздействие ионного пучка на материалы зависит от энергии ионов, плотности потока и типа ионов. Взаимодействие иона с твердым телом выступает решающим фактором в модификации материала, индуцированной ионным пучком.

Важнейшей задачей современного материаловедения является решение проблем, связанных с изготовлением деталей и изделий с новыми уникальными свойствами, функциональные характеристики которых плавно изменяются по мере удаления от поверхности в объем материала. Наличие градиентной структуры позволяет материалам обладать повышенной стойкостью к внешним воздействиям и применять их в экстремальных условиях [9, 10, 46, 47, 49, 50, 53, 55, 57].

Ионная обработка как метод модификации свойств поверхностного слоя материалов имеет ряд преимуществ перед другими методами [10, 50, 55, 57]. Первоначально исследования по ионному воздействию проводились при плотностях ионного тока, не превышающих десятков и, лишь изредка, сотен мкА/см<sup>2</sup>. Для модификации свойств полупроводников требовались малые дозы облучения, обычно не превышающие  $10^{18}$  ионов/м<sup>2</sup>. В целях модификации свойств и микроструктуры металлов и сплавов доза ионного облучения должны быть на несколько порядков выше (до  $10^{22}$  ионов/м<sup>2</sup>), что потребовало разработки и использования сильноточных источников ионов с плотностью ионного тока до сотен А/м<sup>2</sup> [9, 10, 57].

Благодаря техническому прогрессу в области разработок ионных ускорителей, появилась возможность генерировать ионные пучки с энергией от единиц кэВ до МэВ (некоторые установки способны генерировать пучки с энергией эВ и ГэВ), плотностью тока от единиц нА/см<sup>2</sup> до А/см<sup>2</sup>. В зависимости от технических возможностей ускорительных установок ионные пучки классифицируют на следующие группы [10, 46, 57]:

- непрерывные ионные пучки;
- интенсивные импульсные ионные пучки (ИИИП);
- быстрые тяжелые ионы (БТИ).

Несмотря на общие закономерные физические явления, протекающие во время взаимодействия «бомбардирующий ион – мишень», существуют различия в процессах модификации: ускоренные ионы разного типа приводят к разным изменениям физико-химических свойств.

Внедрение ионов в твердое тело в классическом понимании называют ионной имплантацией – процесс обработки ионами, которые обладают кинетической энергией от нескольких десятков до нескольких сотен кэВ и проникают на глубину порядка нескольких микрометров. В современном понимании термин «ионная имплантация» несколько расширен, т. к. при кинетической энергии МэВ так же происходит внедрение ионов, но на глубину до десятков микрометров.

Степень модификации поверхности материалов и преобладание какого-либо из физических процессов, которые свойственны ионной обработке, зависят от параметров ионного пучка и режимов ионной обработки.

### **1.3.1 Влияние непрерывных ионных пучков на твердые тела**

Впервые использование ионной модификации непрерывными ионными пучками было направлено на решение задач полупроводниковой технологии [84]. С помощью ионной имплантации в полупроводниках создавались области:



донорные и акцепторные, с повышенной концентрацией основных и неосновных носителей, изолирующие (структуры типа «кремний на изоляторе»), магнитных нанокластеров. В настоящее время применение ионной имплантации в полупроводниковой технологии не теряет своей актуальности.

Общеизвестно, что детали и изделия состоят преимущественно из металлов и сплавов. С технологическим прогрессом растут требования к функциональным свойствам изделий из металлов и сплавов, в результате чего ионная обработка нашла свое применение при решении задач модификации данных материалов [9–11, 49, 55, 83]. В настоящее время существуют достаточно подробные научные исследования физических явлений, протекающих под действием непрерывных ионных пучков, которые были изучены на металлах и сплавах [10, 48, 51, 56, 71, 74].

Многочисленные исследования показали [46, 47, 57, 76], что проникновение ионов в поверхность металлических мишеней составляет несколько десятков или сотен нанометров при средних энергиях ионов (10–1000 кэВ). В этом слое при ионной имплантации происходит изменение микроструктуры и химического состава. Однако влияние пучков ускоренных ионов не ограничивается имплантированной зоной. Модификация структурно-фазового состояния может происходить в приповерхностном слое, расположенном за пределами имплантированной зоны. Толщина этого слоя колеблется от нескольких до десятков микрометров и более. Приповерхностный слой с измененным структурно-фазовым состоянием был назван зоной ионного влияния [85], а явление структурно-фазовой модификации в приповерхностном слое при ионной имплантации получило название дальнего действия эффекта [46, 85]. Однако объяснение фактов, получивших название дальнего действия эффектов, оказалось задачей не из легких. В различных исследованиях под этим термином понимают эффекты различной природы, существенно различающиеся по «степени» дальнего действия. Такие эффекты связаны с образованием дислокационных структур, каналированием, сфокусированными замещениями, эффектами радиационно-стимулированной диффузии и т. д. Эти эффекты, как

правило, можно наблюдать на расстояниях порядка нескольких долей или единиц микрометров.

В настоящее время существует два экспериментально подтвержденных механизма дальнего действия. Они связаны, во-первых, с генерацией новых дислокаций в процессе высокодозной (от  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>) ионной имплантации в полях статических напряжений, создаваемых внесенными примесями и распространением дислокаций в объеме мишени (рассмотрены в работах Ю. П. Шаркеева, А. Н. Диденко, Е. В. Козлова, Е. А. Лигачева, А. И. Рябчикова и др.) [10, 46]; во-вторых, с наномасштабными эффектами взрывного энерговыделения в областях, которые разогреты до 3000–5000 К под действием облучения и в которых происходят плотные каскады атомных смещений, приводя к структурным и фазовым трансформациям в метастабильных средах на глубине, превышающей на несколько порядков пробег ионов, уже при низких дозах облучения от  $10^{14}$  см<sup>-2</sup>. При этом время воздействия ионов может достигать до нескольких секунд. Данные результаты отражены в работах ученых Института электрофизики УрО РАН В. В. Овчинникова, Ю. Е. Крейнделя, Г. А. Месяца и др. [85].

В цикле работ Ю. П. Шаркеева, Е. В. Козлова и др. показано, что дальнедействующий эффект заключается в изменении дефектной структуры и/или структурно-фазового состояния в зоне ионного воздействия металлического материала. Рисунок 1.10 демонстрирует предложенную в научном труде [46] схему физических процессов, которые связаны с эффектом дальнего действия в ионно-облученной металлической мишени. Согласно схеме в ионно-легируемом материале выделяют две области. Первая область – облученный поверхностный слой толщиной  $[R_p + (2-3) \cdot \Delta R_p]$ , в котором образуются точечные дефекты и их скопления (дислокационные петли, поры), радиационно-стимулированные и радиационно-индуцированные выделения, происходит формирование развитой дислокационной структуры, появляются процессы радиационно-стимулированной диффузии и радиационно-индуцированной сегрегации, может происходить процесс аморфизации (характерно для полупроводников). Авторы отмечают, что

в данной области наблюдается повышение уровня механических напряжений после ионного облучения с высокими значениями дозы. Эффект дальнего действия проявляется во второй области, которая считается достаточно удаленной от поверхности. Данная область содержит наведенные облучением структурные несовершенства типа точечных дефектов и их небольших скоплений, дислокационные петли и поры, сверхглубокое проникновение имплантированных примесных атомов, помимо приведенных изменений, может происходить структурно-фазовая перестройка материала. Толщина зоны ионного воздействия колеблется от нескольких до десятков микрометров и более.

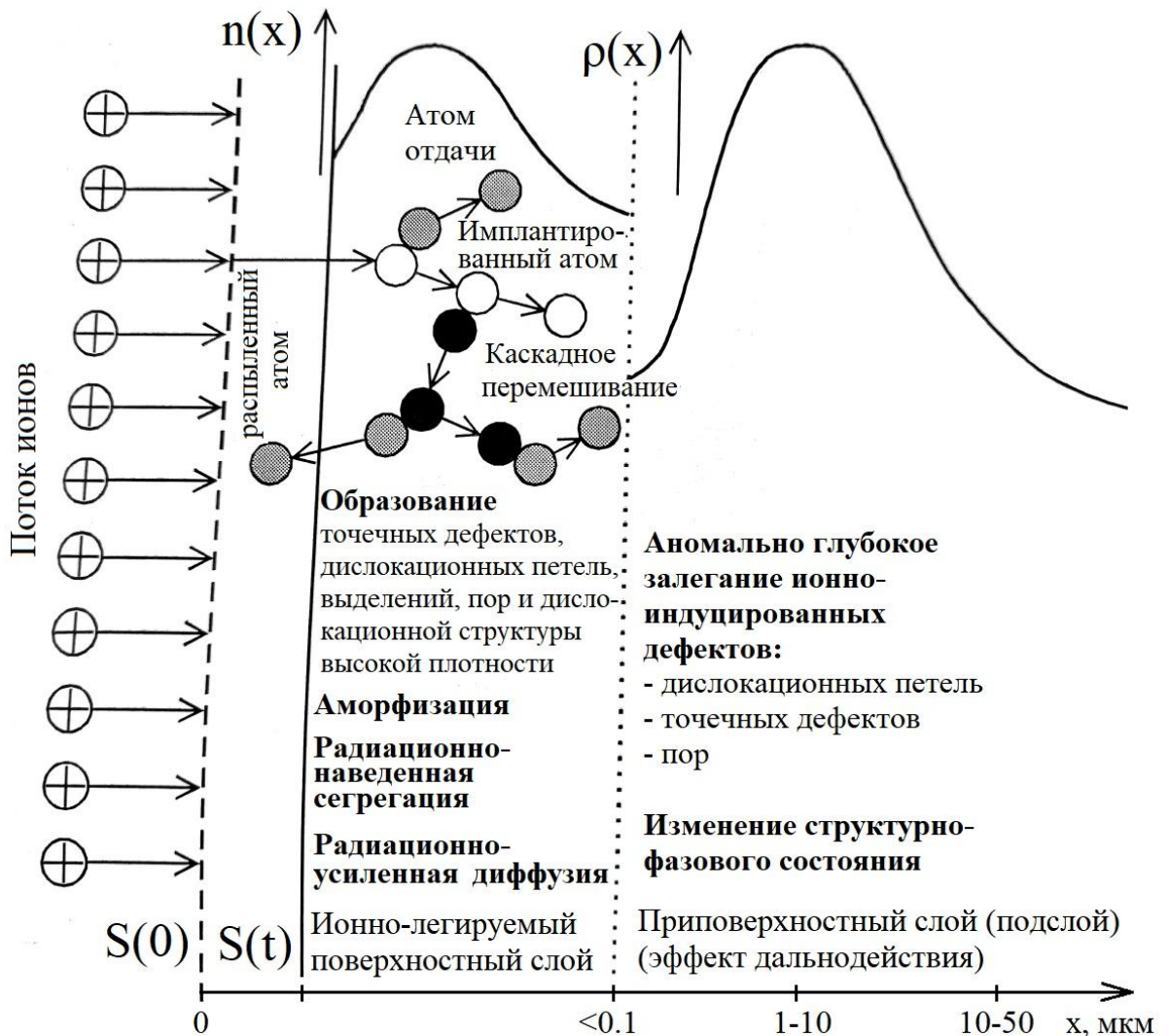


Рисунок 1.10 – Схема физических процессов и эффектов дальнего действия в металлической мишени при ионной имплантации [46]:

$n(x)$  – концентрация ионно-имплантируемых ионов;

$\rho(x)$  – скалярная плотность дислокаций;

$S(0)$  и  $S(t)$  – положения поверхности мишени до и после ионной имплантации

Физические модели и механизмы, которые объясняют распространение имплантированных атомов, точечных дефектов, дислокаций и т.д. на глубину, которая превышает средний пробег ионов в твердом теле, а также структурно-фазовые перестройки, опираются на представления об ударных волнах (и связанные с ними возникающие динамические напряжения) и воздействия статических напряжений, которые возникают в ионно-облученном слое материала [46, 57].

Отечественные и зарубежные ученые доказали, что плотные каскады атомных смещений, которые являются зонами взрывного энерговыделения, способны излучать посткаскадные ударные волны. Было показано, что такие волны могут оказывать значительные радиационно-динамические воздействия на твердые тела, в результате чего происходят структурно-фазовые трансформации. Данные эффекты дают возможность значительно увеличивать глубину воздействия ускоренных ионов на твердое тело, понижать температуру облучения и ускорять ряд протекающих физических процессов.

Развитие плотного каскада атомных смещений до достижения состояния «тепловых всплесков» происходит за время порядка пикосекунд. Как показано авторами [46, 85], для достижения такого состояния достаточно 5-ти столкновений на атом.

Е. Johnson и др. [86] обнаружили мартенситные превращения, инициированные высокодозным ионным облучением в нержавеющей стали и чистом никеле на глубинах, в несколько раз превышающих предполагаемые пробеги ионов, за счет накопления статических напряжений, вызванных имплантированными примесями в поверхностном слое. В некоторых работах изучалось образование оксидов алюминия и нитридов [87], карбидов и карбонитридов [88] в результате ионной имплантации химически активных элементов в алюминий и его сплавы. Показано, что малые атомные радиусы и высокая подвижность ионов  $O^+$ ,  $N^+$ ,  $C^+$  и  $B^+$  позволяют увеличить зону облучения за счет повышения температуры мишени или постимплантационного отжига. Эти исследования свидетельствуют об увеличении микротвердости, коррозионной

стойкости и износостойкости алюминиевых сплавов. С помощью высокоэнергетических ионов  $\text{Ne}^+$  и  $\text{Kr}^+$  [89] был модифицирован поверхностный слой металлов и сплавов толщиной в несколько десятков микрон. По данным [89], такая обработка наиболее эффективна для улучшения трибологических, коррозионных и прочностных свойств поверхностного слоя материалов.

Все эти процессы происходят в зоне непосредственного проникновения ионов или вблизи нее.

Наноразмерные динамические эффекты имеют совершенно иную природу. Наблюдаемые при малых дозах облучения, эти процессы имеют очень короткие характерные времена, высокие локальные давление и температуру, способные инициировать самораспространяющиеся структурные и фазовые превращения в неравновесных средах. «Радиационное встряхивание» резко увеличивает подвижность атомов (как внедренных, так и замещения) и снижает температурный порог подвижности атомов и дефектов. Вероятно, можно говорить о снижении некоторой средней энергии активации процессов.

Это приводит к снижению температуры протекания процессов на 100–300 К, увеличению глубины воздействия до  $(10^4\text{--}10^5)\cdot R_p$ , увеличению скорости протекания процессов на 2–3 порядка [85].

С развитием различных отраслей промышленности, разработкой и появлением керамических материалов с усовершенствованным составом появилась возможность заменять изделия из металлов и сплавов на керамику благодаря ее повышенным прочностным свойствам и устойчивости к агрессивным средам. Технический прогресс предъявляет высокие требования к функциональным свойствам не только деталей из металла и сплава, но и керамических изделий.

Авторами работы [90] установлены зависимости изменения кристаллографических характеристик, оптических и проводящих свойств нитрида алюминия ( $\text{AlN}$ ) от дозы облучения ионами углерода с энергией 40 кэВ. Установлено, что в результате облучения в поверхностном слое наблюдается

образование примесной фазы карбида алюминия ( $Al_4C_3$ ), приводящее к изменению плотности керамики и среднего размера кристаллитов. Определено, что увеличение концентрации примесных фаз в структуре приводит к дополнительным искажениям межплоскостных расстояний и деформации кристаллической решетки. Показано, что основной вклад в изменение структурных свойств вносят каскады вторичных дефектов, а также имплантированные ионы углерода, образующие карбидные фазы с высокими флюенсами облучения.

Большинство экспериментов включало попытки (безуспешные) сделать аморфным полностью стабилизированный ДЦ. Облучение полностью стабилизированного оксидом иттрия ДЦ (Y-FSZ) ионами ксенона (5–10 мол.%  $Y_2O_3$ ) высокими дозами не указывает ни на склонность к аморфизации (при температурах облучения до 20 К), ни на другие кристаллофазовые превращения (240 кэВ  $He^+$ , 400 кэВ  $He^{++}$ , 1,5 МэВ  $He^+$ , 60 кэВ  $He^{++}$ , 370 кэВ  $He^{++}$ ) [91]. В криогенных условиях облучения в ДЦ не наблюдалось аморфизации до пикового уровня повреждения атомного смещения не менее 100 dpa (смещение на атом). Эта пиковая доза намного превышает ту, которая необходима для аморфизации шпинели алюмината магния ( $MgAl_2O_4$ ), которая сама по себе является материалом с высокой радиационной устойчивостью [91]. В работах [92, 93] наблюдали существенное упрочнение (15 %) Y-FSZ при низких дозах ионов Хе с последующим размягчением до уровня на 15 % ниже необлученного значения при более высоких дозах Хе. Исследования влияния облучения ионами  $Al^+$  и  $Zr^+$  на Y-FSZ,  $Ar^+$  и  $As^+$  на ЧСДЦ (Y-PSZ) показывают значительные изменения твердости или вязкости разрушения ДЦ [91]. Такие выводы были сделаны на основании полученных результатов микроиндентирования по методам Кнупа и Виккерса. Используя технику наноиндентирования, авторы [94] получили небольшое изменение твердости (и модуля упругости) Y-FSZ при увеличении плотности потока ионов Хе.

Как показано в работах [95, 96], ионное воздействие сопровождается увеличением электропроводности у различных оксидных диэлектриков, в

частности у оксида магния, кварца и ниобата лития, а также ферритовой и электротехнической керамики. Максимальное увеличение электропроводности (на 9 порядков) наблюдается при облучении флюенсом  $10^{24}$ – $5 \cdot 10^{24}$  м<sup>-2</sup>. Переход поверхностного слоя высокоомных диэлектриков из изолирующего в проводящее состояние сопровождается резким снижением энергии активации электропереноса от 1,5 эВ до нескольких сотых эВ, показывая смену механизма проводимости. Авторами показано, что данный эффект носит фундаментальный характер и практически не зависит от природы ускоренных ионов. Проанализировав полученные результаты в совокупности с данными, которые характеризуют структурное состояние модифицированных слоев, авторы утверждают, что главную роль в образовании резистивного состояния играет нарушение стехиометрии поверхности диэлектрических материалов вследствие преимущественной десорбции кислорода под действием ионного облучения.

Результаты исследования структуры и микротвердости алюмооксидной керамики после ионного воздействия приводятся в работе [97]. Для сравнения степени модификации поверхности керамики авторами было выбрано облучение среднеэнергетическими (более 200 кэВ) ионными пучками углерода и имплантация ионов бора и аргона с энергией 40 кэВ, при этом плотности тока ионного пучка составляли  $40 \div 120$  А/см<sup>2</sup> и 10 мкА/см<sup>2</sup>, соответственно. Согласно рентгеноструктурному анализу явных структурных изменений в процессе модификации поверхности не наблюдается. При разных видах ионного облучения керамики происходит повышение твердости поверхностного слоя. Понижение твердости наблюдалось при плотности тока ионного пучка более 100 А/см<sup>2</sup>. На основании проведенного исследования выявлено, что определяющую роль при модификации поверхности керамики играют процессы пластической деформации.

Влияние ионного облучения во время спекания алюмооксидной и циркониевой керамики рассмотрено в работе [98]. В эксперименте использовались ионы титана и алюминия с энергией до 40 кэВ, плотность тока ионного пучка составляла до 25 мА/см<sup>2</sup>. Согласно полученным результатам, применение ионного облучения во время спекания компактов приводит к

повышению эксплуатационных свойств керамики. Обработанные поверхности продемонстрировали понижение коэффициента трения на 10 % и увеличение микротвердости на 10–12 %. Авторами показано, что применение комплексного подхода в керамической технологии позволяет решать различные задачи, связанные с процессами создания керамических изделий. По мнению авторов, внедрение ионного облучения в традиционную керамическую технологию способно снизить затраты на изготовление инструментов за счет увеличения механических свойств материалов.

Известно [99–102], что  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  является основным компонентом и наиболее стабильной фазой корундовой керамики (оксид алюминия, глиноземная керамика), которую обычно получают через промежуточные фазы или так называемые метастабильные фазы путем термической обработки.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , как наиболее важная метастабильная фаза оксида алюминия, широко изучена теоретически и экспериментально благодаря ее применению в качестве катализатора или каталитической подложки [101, 102]. Метастабильная фаза  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  не может быть получена из  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  обычной термической обработкой. Однако прямое превращение  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  было достигнуто с помощью ионного облучения. Авторы работ [99–102] в своих исследованиях для облучения монокристаллического оксида алюминия использовали ионы золота, циркония и аргона, при этом ускоряющее напряжение было 400 кВ, 175 кВ и 1 кВ соответственно, при дозах облучения  $10^{16}$ – $10^{17}$   $\text{см}^{-2}$ . Согласно полученным результатам, авторы пришли к выводу, что как тепловое напряжение, так и развитые дефекты, вызванные ионным облучением, играют важную роль в процессе фазового превращения.

Результат преобразования (перестройки) той или иной среды определяется как характером и интенсивностью внешнего воздействия, так и ответной реакцией среды. Понятно, что если среда находится в состоянии термодинамического равновесия, то внешние возмущения обратимо или необратимо отклонят ее от этого состояния. Среды, находящиеся в некотором промежуточном, метастабильном состоянии с повышенной энергией, при интенсивных внешних



воздействиях могут, наоборот, претерпевать преобразования с переходом в состояния, более близкие к равновесным.

### 1.3.2 Влияние импульсных ионных пучков на твердые тела

Одним из развивающихся методов повышения прочностных свойств материалов в последние 25 лет является использование ИИИП высокой плотности для модификации поверхностного слоя материалов [103, 104]. В основе этого метода лежит использование импульсных ускорителей, позволяющих создавать наносекундные импульсы легких ионных пучков (50–100 нс) с энергией 150–400 кэВ, при плотности ионного тока 10–400 А/см<sup>2</sup> и высокой плотности энергии – от 0,3 до 15 Дж/см<sup>2</sup>. При этом плотность мощности чрезвычайно высока на поверхности мишени и составляет порядка 10<sup>6</sup>–10<sup>10</sup> Вт/см<sup>2</sup> [10, 103, 104].

Схематически механизм воздействия импульсных ионных пучков на твердые тела показан на рисунке 1.11. Во время воздействия одиночного импульса за короткий промежуток времени передается огромное количество энергии поверхности материала мишени. Это приводит к возникновению ударных процессов дефектообразования в приповерхностном слое, сравнимых с процессами быстрого плавления материала и быстрого охлаждения, что является причиной последующей перестройки кристаллической структуры [105, 106]. Такие процессы связаны с тем, что температура нагрева материала под действием импульса за очень короткие промежутки времени может достигать 10<sup>5</sup>–10<sup>8</sup> К/с, что обуславливает образование в структуре приповерхностного слоя метастабильных фаз или областей, содержащих высокую концентрацию дислокационных дефектов или искажений, которые могут привести к образованию армирующего слоя. К тому же обработка ИИИП всегда сопровождается образованием дефектов, таких как кратеры, трещины и отслаивание на поверхности материала. Также, варьируя количеством ударных импульсов, можно управлять степенью изменения поверхностного слоя и

изменением прочностных и структурных характеристик. Между тем, тепловое напряжение и ударная волна, вызванные высоким температурным градиентом, также будут распространяться от поверхности вглубь материала [10, 104, 106]. При этом свойства материалов могут изменяться на десятки и сотни микрометров в глубину.

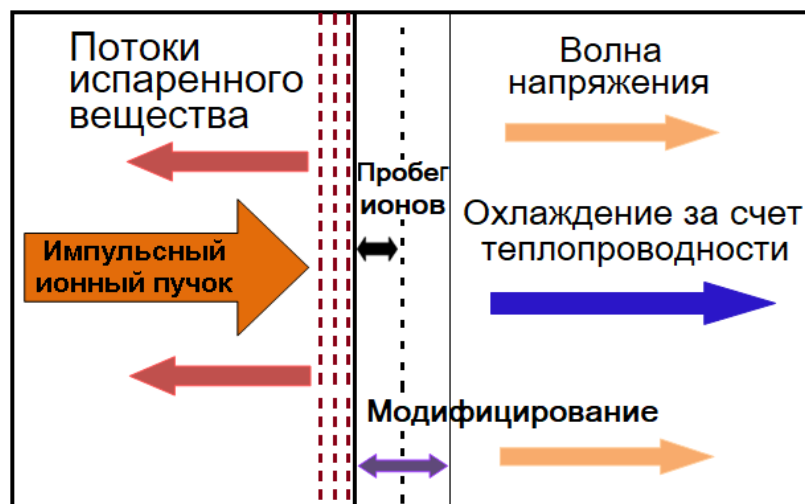


Рисунок 1.11 – Механизм воздействия импульсных ионных пучков на материалы

В зависимости от плотности ионного тока и плотности энергии, эффект, который окажет импульсный ионный пучок на материал, будет различным (рисунок 1.12). Когда значения плотности тока  $j_i \leq 30 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $W_i \leq 0,4 \text{ Дж/см}^2$  наблюдается короткоимпульсная ионная имплантация. В соответствии с поставленными задачами, варьируя рабочими параметрами пучка в широком диапазоне  $30 \leq j_i \leq 90 \text{ А/см}^2$ ,  $0,4 \leq W_i \leq 1 \text{ Дж/см}^2$ , можно добиться различной степени модификации материалов. С увеличением плотности тока  $j_i \geq 90 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $W_i \geq 1 \text{ Дж/см}^2$  превалирующим физическим процессом, который влияет на изменение поверхности мишени, является абляция. Исходя из выше сказанного, существенным фактором, влияющим на свойства обрабатываемой мишени, является тепловое воздействие пучка, а не ионная имплантация.

На сегодняшний день наиболее изучены процессы, приводящие к изменению структурно-механических свойств под действием импульсных пучков, на тугоплавких металлических материалах и нержавеющей сталях, применяемые

в атомной энергетике и машиностроении [9, 10, 47, 103]. В большинстве работ авторы указывают на повышение прочностных и механических характеристик материалов при малой глубине модифицированного поверхностного слоя. Это свидетельствует о создании упрочняющего покрытия в результате рекристаллизационных процессов и образования метастабильных состояний под действием импульсных пучков.

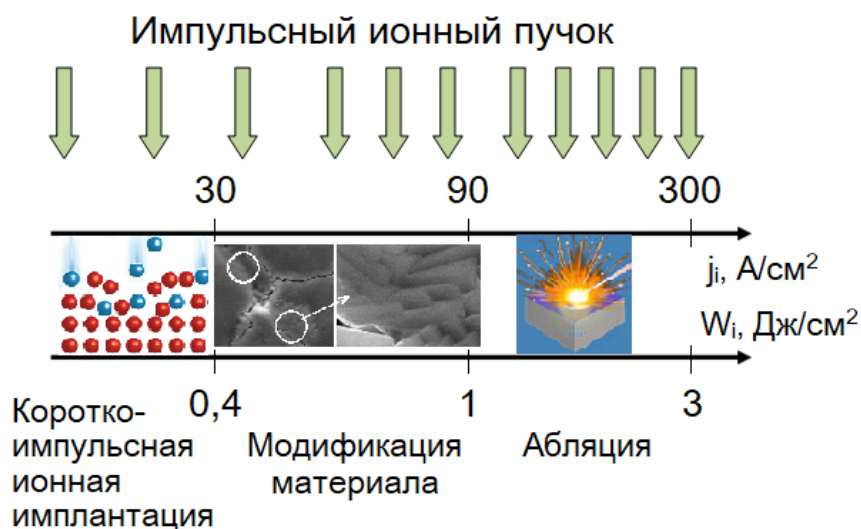


Рисунок 1.12 – Эффект, оказываемый импульсными ионными пучками на твердые тела

S. M. Miao и M. K. Lei [107] исследовали морфологию поверхности покрытий  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  толщиной 50 мкм на стали, облученной высокоинтенсивным импульсным ионным пучком состава  $30\%\text{C}^+ + 70\%\text{N}^+$ . Условия облучения были следующие: ускоряющее напряжение 300 кВ, плотность ионного тока 300 и 500  $\text{A/cm}^2$ . Количество импульсов варьировалось от 1 до 10. Авторами показано, что происходит уплотнение покрытия  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при облучении ИИИП. С увеличением плотности тока наблюдается образование более толстого переплавленного слоя, который сопровождается небольшим появлением микротрещин. Облучение ИИИП с большим количеством импульсов приводит к формированию более однородной и гладкой поверхности с уплотненной структурой, благодаря чему происходит упрочнение облученной поверхности покрытия.

Целью проведения исследовательских работ Х. G. Nan и др. [108] являлось повышение коррозионной стойкости пленок микродугового оксидирования (МДО) на магниевом сплаве AZ31. Облучение ИИИП образцов пленок МДО проводили с энергией ионов 300 кэВ и плотностью ионного тока  $200 \text{ A/cm}^2$ . Показано, что ИИИП приводит к переплаву слоя в несколько микрометров и повышению коррозионной стойкости. Повышение коррозионной стойкости облученных пленок МДО авторы объясняют модификацией структуры с образованием плотного верхнего слоя, который действует как эффективный барьер для проникновения электролита и, таким образом, замедляет коррозионно-реакционный процесс. Кроме того, замечено, что продукты реакции в значительной степени задерживаются на границе раздела между пленками МДО и подложкой из магниевом сплава, что так же снижает скорость коррозии. Кроме того, метод ИИИП обеспечивает структурную модификацию и повышение коррозионной стойкости пленок МДО без ухудшения их механических свойств.

Исследованы изменения характеристик вольфрама под действием теплового излучения импульсного ионного пучка высокой интенсивности [109]. Ионный пучок преимущественно состоял из ионов углерода (70 %) и водорода (30 %) при ускоряющем напряжении 250 кВ при различной плотности энергии для разного числа импульсов. Анализ фазового состояния показал, что в вольфраме не происходит явных фазовых структурных изменений, но возникают микронапряжения. Авторы отмечают, что, согласно СЭМ-анализу, на поверхности вольфрама не было видимых радиационных повреждений при низкой частоте облучения (3 и 10 раз) и низкой плотности энергии ( $0,25 \text{ Дж/см}^2$  и  $0,7 \text{ Дж/см}^2$ ). Трещины появлялись на поверхности вольфрама после 100-кратного и 300-кратного облучения. Трещины и отслоение появились на поверхности вольфрама при плотности энергии облучения  $1,4 \text{ Дж/см}^2$  и  $2,0 \text{ Дж/см}^2$ . В работе показано, что поверхностная нанотвердость вольфрама уменьшалась с увеличением времени импульса и плотности энергии. Авторы сделали вывод, что увеличение плотности энергии ионов оказывает более существенное влияние на радиационное повреждение вольфрама, чем увеличение числа импульсов.

Полученные результаты указывают на то, что радиационные повреждения, возникающие на поверхности вольфрама в условиях высокой тепловой нагрузки, ограничивают его применение.

В последние годы возник интерес к исследованиям влияния ИИИП на физико-химические свойства керамических материалов. Это связано с тем, что их стали активно использовать в различных отраслях промышленности для замены металлических изделий.

Цикл работ D. V. Ananchenko и др. посвящен исследованиям облучения монокристаллов сапфира  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  мощными (300 кэВ) импульсными ионными пучками  $\text{C}^+/\text{H}^+$ . Авторами показано, что такой вид облучения вызывает интенсивную генерацию центров F-типа [110]. Отмечено, что после облучения наблюдается интенсивная термолюминесценция в широкой температурной области 350–700 К. С увеличением плотности энергии ионного пучка интенсивность термолюминесценции уменьшается. Авторы связывают это с образованием сложных дефектов, а также с частичным разрушением радиационно-индуцированных дефектов, которые появляются в процессе нагрева поверхности кристалла при облучении ионным пучком. Согласно данным измерения импульсной катодолюминесценции, которые представлены в указанной работе, термическая стабильность радиационно-индуцированных дефектов F-типа, образующихся при облучении МИИП, сопоставима с термической стабильностью этих дефектов в кристаллах, подвергнутых нейтронному и длительному ионному облучению. Одной из особенностей импульсного ионного облучения монокристаллов сапфира является появление ранее неизвестной полосы излучения импульсной катодолюминесценции (2,85 эВ), что указывает на образование новых, вероятно, сложных дефектов. Кинетика отжига радиационно-индуцированных дефектов была проанализирована с точки зрения управляемых диффузией бимолекулярных реакций между центрами F-типа и комплементарными промежуточными ионами кислорода. Хорошее соответствие экспериментальных данных и моделирования позволило авторам предположить, что отжиг  $\text{F}^+$ -центров в сапфире, облученном

ионами, происходит за счет диффузии кислородных междоузлий, подвижность которых зависит от дозы облучения.

С. А. Гынгазов и др. обнаружили значительное улучшение электропроводности в зоне облучения циркониевой керамики за счет потери кислорода после облучения 100 импульсами ИИИП углерода при энергии 200 кэВ и плотности тока  $150 \text{ А/см}^2$  [111]. Установлено, что основной причиной повышения микротвердости являются микроструктурные изменения (рисунок 1.13). Тем не менее, дефекты, такие как кратеры, трещины или расслоение, могут появиться на поверхности после облучения ИИИП с высоким воздействием.

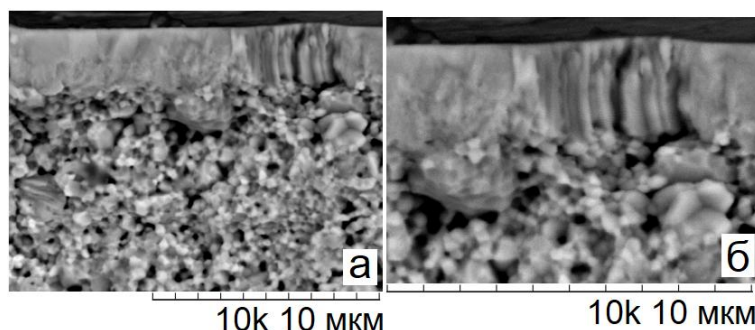


Рисунок 1.13 – Микрофотография поперечного излома циркониевой керамики после ионной обработки: а – исходный снимок, б – увеличенный фрагмент поверхностного модифицированного слоя [111]

В работах [9, 10, 47, 103] на поверхности алюмооксидной керамики после облучения ИИИП обнаружены трещины. В работах С. А. Масляева, Г. Г. Бондаренко и др. также сообщается об образовании кратеров и трещин на поверхности алюмооксидной керамики [112]. Важно знать эволюцию дефектов, вызванных ИИИП, для эффективного его использования.

Влияние ИИИП на поверхность алюмооксидной керамики представлено в работе [106]. Г. Е. Ремнев и др. в своей работе использовали ионный пучок, который состоял из протонов и ионов углерода в соотношении 7:3. Рабочие параметры в экспериментах: длительность импульса 80 нс, ускоряющее напряжение 360 кВ, плотность тока  $170 \text{ А/см}^2$ , что соответствовало дозе  $8,7 \cdot 10^{13} / \text{см}^2$  в импульсе. В ходе исследований было выявлено, что ИИИП в реализованных условиях приводит к прямому фазовому преобразованию

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что к образованию метастабильной фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит комбинированный эффект быстрого повторного затвердевания и термического напряжения, вызванный температурным градиентом при облучении ИИИП. Авторами замечено, что доля фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  увеличивается с увеличением числа импульсов облучения. Отмечено, что ИИИП приводят к измельчению зерна, появлению трещин на поверхности и увеличению шероховатости. Плотность поверхностных трещин уменьшалась, в то время как шероховатость увеличивалась по мере увеличения числа импульсов.

Стоит отметить, что, несмотря на возникший научный интерес, исследований в данной области проводится крайне мало и, соответственно, всестороннего понимания и подробного описания процессов, протекающих в приповерхностном слое керамических материалов, облученных ИИИП, по-прежнему нет.

Таким образом, показано, что для твердых тел характерными протекающими процессами, вызванными облучением ИИИП (МИИП), являются быстрое нагревание и охлаждение с высоким градиентом температуры, что приводит к плавлению, испарению, плазменной абляции и образованию термических напряжений и ударных волн. Протекающие явления могут привести к структурно-фазовой перестройке и образованию дефектов. Независимо от состава облученного материала (керамика, металлы, сплавы) наблюдается изменение функциональных свойств твердых тел под действием ИИИП. Степень модификации и глубина изменения свойств зависит от рабочих параметров облучения твердых тел ИИИП.

### **1.3.3 Влияние быстрых тяжелых ионов на твердые тела**

Изучение эффектов, которые вызывают БТИ в материалах, началось в конце 1950-х годов в основном с изоляторов и использования осколков деления, генерируемых ядерными реакторами. Исследования позволили установить, что

потери электронной энергии, которые происходят у этих ионов, могут создавать значительные атомные перестройки в различных типах материалов. В частности, было обнаружено [113–116], что высокоэнергетические ионы ( $E \geq 1$  МэВ) могут привести к таким физическим явлениям, как:

- гигантская анизотропная деформация в аморфных твердых телах;
- восстановление дефектов, созданных ядерными столкновениями;
- повреждение облучаемой мишени независимо от ее исходной структуры (кристаллической или аморфной).

Кроме того, было обнаружено, что во многих материалах, которые могут стать аморфными под действием упругих столкновений, потеря электронной энергии может также вызвать фазовый переход вдоль пути иона при переходе из кристаллического в аморфное состояние. В работах [116–119] сообщалось, что могут происходить фазовые трансформации, которые не приводят к образованию аморфного слоя.

Общим в этих исследованиях является то, что, как правило, существует порог потерь электронной энергии, ниже которого создаваемые дефекты не являются сплошными, а выше которого поврежденная область имеет вид цилиндрического объема, вытянутого вдоль пути иона. Величина этого порога существенно зависит от электронных и структурных свойств облучаемого материала.

Наиболее полное изучение в этой области было выполнено в магнитных оксидах (таких как  $Y_3Fe_5O_{12}$ ) [120] благодаря сочетанию различных методов исследования, которые выявили возникновение различных типов повреждений по мере увеличения потерь электронной энергии:

- треки, состоящие из последовательных сферических неупорядоченных областей вдоль пути иона;
- частичное перекрытие поврежденных сфер;
- неупорядоченные области, имеющие прерывистую цилиндрическую форму;



– непрерывно поврежденные аморфные области с закономерно увеличивающимся диаметром.

Порог энергетических потерь на электронное торможение для появления этих непрерывных ионных треков составляет около 4–5 кэВ/нм. Изменения радиусов треков с потерей энергии на электронное торможение также изучались во многих других оксидах, таких как кварц [121], слюда [121] и высокотемпературный сверхпроводник  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [122]. Из этих исследований следует, что порог потерь энергии на электронное торможение для образования полностью неупорядоченных непрерывных цилиндрических треков составляет порядка нескольких кэВ/нм и что аморфизация обычно протекает по механизму одиночного ионного удара.

Однако аморфизация не единственный процесс, который может быть вызван БТИ. Например, облучение монокристаллов  $\text{UO}_2$  ионами Хе с энергией 340 МэВ приводит к явлению полигонизации, которое заключается в образовании зерен субмикронного размера ( $\sim 10$  нм), имеющих очень небольшие угловые смещения (в среднем  $\sim 0,1^\circ$ ) относительно исходной ориентации [123]. Кроме того, некоторые результаты показали, что БТИ также могут вызывать переход в другую кристаллическую фазу. Например, оксид иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , который переходит из кубической в моноклинную фазу после облучения ионами Та с энергией 1 ГэВ или Рб с энергией 0,86 ГэВ [124]. Можно также указать на превращение фазы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$  в фазу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  после облучения ионами  $^{57}\text{Fe}$  с энергией 100 МэВ при 100 К смешанного оксида, содержащего обе фазы [125].

Научные результаты фазовых трансформаций, которые не приводят к образованию аморфного слоя, были получены при исследованиях ДЦ [117, 119, 126] и гафния [118]. Установлено, что оба оксида переходят из моноклинной в тетрагональную фазу после облучения БТИ различными флюенсами ионов I с энергией 250 МэВ. Такой фазовый переход наблюдается при комнатной температуре, когда потери энергии на электронное торможение превышают эффективный порог около 12 кэВ/нм для циркония и около 20 кэВ/нм для гафния. В спектрах чистого ДЦ (рисунок 1.14) наблюдается заметное изменение при

облучении, связанное с уменьшением интенсивности линий (111) исходной моноклинной фазы, связанной с ростом нового пика, соответствующего линии (101) тетрагональной фазы [114].

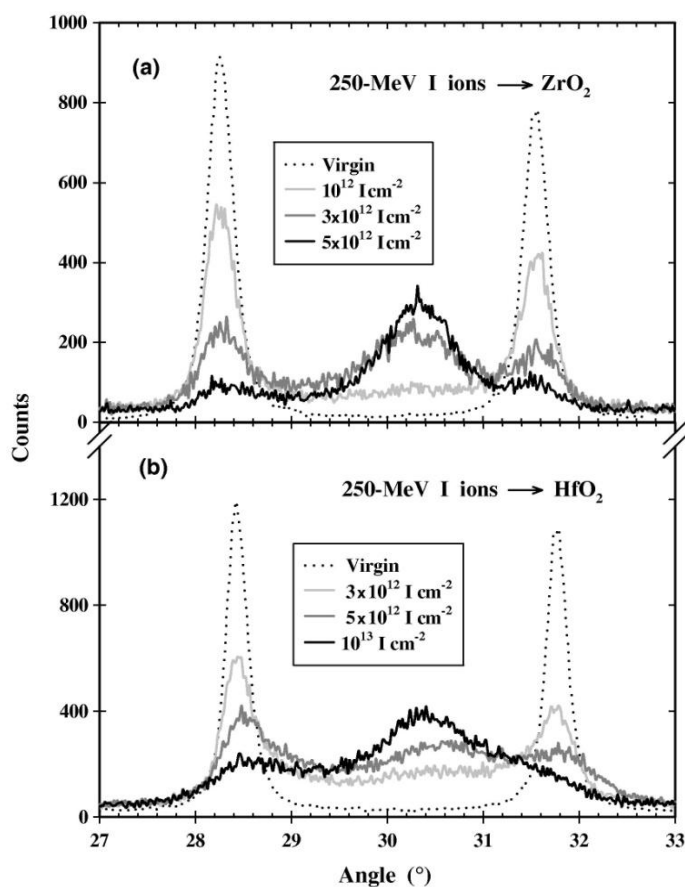


Рисунок 1.14 – Рентгенограммы образцов чистого диоксида циркония (а) и гафния (б), облученных различными флюенсами ионов I с энергией 250 МэВ [114]

Кроме того, было обнаружено, что изменение доли тетрагональной фазы зависит от флюенса ионов и имеет сигмоидальный характер. Это изменение объясняется механизмом фазового превращения, зависящим от числа ударов ионов, которое необходимо для создания достаточного количества радиационных дефектов, в том числе кислородных вакансий [114, 117, 118].

Сочетание таких свойств, как высокие значения твердости, коррозионной стойкости и трещиностойкости, коэффициент теплового расширения, сравнимый со сталями, а также низкие значения теплопроводности, позволяет использовать керамику из ДЦ в качестве одного из основных кандидатов конструкционных материалов для высокотемпературных ядерных реакторов [127–129].

Экстремальные условия эксплуатации материалов (повышенная температура, давление, потоки частиц) определяют ряд строгих требований к ним, в частности к их радиационной стойкости к воздействию нейтронов, альфа-частиц и осколков деления. Присущее циркониевой керамике свойство полиморфизма [127, 130] может привести к фазовой трансформации под радиационным воздействием в результате протекающих ядерных реакций. Так, например, фазовый переход из моноклинной (m) либо кубической (c) фазы в тетрагональную (t) может вызывать изменение объема и сопутствующую генерацию остаточных напряжений, деформацию и растрескивание.

Особое внимание уделено полиморфным превращениям, вызванным внешними воздействиями, в частности ионизирующим излучением, в керамике на основе чистого  $ZrO_2$ . Так, например, в работе [131] представлены результаты полиморфных превращений типа  $m-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$  под действием облучения тяжелыми ионами. В частности, авторами установлено, что полиморфные превращения происходят при флюенсах выше  $5 \cdot 10^{12}$  ион/см<sup>2</sup>. Более того, если на образцы оказывалось дополнительное внешнее воздействие, полиморфные превращения протекали значительно быстрее и при меньших флюенсах. Авторы также установили, что уменьшение массы иона в случае внешних воздействий, в том числе приложенного давления, приводит к тому, что полиморфные превращения протекают при меньших флюенсах. Зависимость механизмов полиморфного превращения от величины потерь энергии изучалась в работе [132]. Установлено, что основные фазовые полиморфные превращения происходят при флюенсе выше  $3 \cdot 10^{12}$  ион/см<sup>2</sup> для ионов, у которых потери энергии на электронное торможение превышают 12 кэВ/нм. При этом механизм полиморфных превращений авторы связывают с процессами преобразования энергии электронных потерь в тепловую, приводящими к фазовым превращениям за счет усиления тепловых колебаний кристаллической решетки. В работе [133] было показано, что облучение  $Ag^{6+}$  с энергией ионов 80 МэВ приводит к появлению анизотропных дефектов и кластерных дефектных образований. В то же время установлено, что облучение при высоких температурах вызывает

уменьшение концентрации дефектов. Авторы связывают это с эффектом аннигиляции радиационных дефектов в результате отжига. Следует отметить, что в ряде работ имеются разногласия относительно флюенса и энергии налетающих ионов, приводящих к процессам полиморфных превращений в керамике.

Так, например, в ряде работ [134, 135] указывается, что механизмы полиморфных превращений инициируются при облучении низкоэнергетическими ионами, для которых ядерные столкновения играют основную роль в энергетических потерях, что приводит к большим значениям смещения атомов. Однако, несмотря на все достоинства ДЦ, проблема полиморфных превращений, сопровождающихся изменением структурных и прочностных свойств, может негативно сказаться на радиационной стойкости этой керамики. Как показано в работе [136], протекание полиморфных превращений под действием облучения высокоэнергетическими ионами очень сильно зависит от энергии ионов и дозы облучения. В то же время в данной работе показано влияние типа иона на скорость полиморфного превращения, а также на флюенс облучения. Авторы пришли к выводу, что основную роль в полиморфных превращениях играет энергия ионов, от которой зависят энергетические потери ионов и количество энергии, передаваемой кристаллической структуре.

При этом было установлено, что чем тяжелее налетающий ион, тем более выражено и интенсивно протекает процесс полиморфных превращений. Такое поведение в первую очередь связано с потерями энергии ионов при взаимодействии с кристаллической структурой, которые определяют количество энергии, передаваемой кристаллической решетке материала. В этом случае кинетическая энергия ионов при столкновении может быть преобразована в тепловую энергию, что, в свою очередь, приводит к образованию локальных нагретых областей небольшого объема (диаметром 3–10 нм, в зависимости от типа ионов). Время жизни таких локальных областей, согласно общепринятой теории теплового пика, составляет  $10^{-13}$ – $10^{-15}$  с, а максимальная температура может превышать несколько тысяч градусов [137]. Образование таких локальных областей в структуре керамики может приводить к инициированию процессов

полиморфных превращений, а увеличение флюенса облучения и, следовательно, увеличение степени перекрытия таких локальных областей приводит к усилению эффекта трансформации кристаллической решетки. В этих процессах важную роль играет энергия налетающих ионов, от которой зависит величина энергетических потерь, а следовательно, и скорость полиморфных превращений [138].

Фазовые трансформации ограничивают использование чистого  $ZrO_2$ , который существует в моноклинной фазе при нормальных условиях. Однако широкое применение нашли высокотемпературные  $t-ZrO_2$  и  $c-ZrO_2$  фазы. Эти фазы могут быть стабилизированы добавлением других оксидов с кубической решеткой, преимущественно  $Y_2O_3$  [139]. При этом наибольший интерес представляет ЧСДЦ, обладающий повышенной вязкостью разрушения за счет трансформационного упрочнения. Главной особенностью ЧСДЦ является  $t \leftrightarrow m$  фазовое превращение в области приложения напряжения, которое поглощает часть энергии трещины, что способствует замедлению ее роста. Очевидно, что повышенная вязкость разрушения повышает надежность изделия и увеличивает срок его службы [140].

В ряде научных работ [141, 142] описаны результаты облучения тяжелыми ионами с энергиями от 340 кэВ до 870 МэВ моноклинного и кубического ДЦ. Исследования показали [142], что полностью стабилизированный ДЦ обладает высокой радиационной стойкостью. Например, авторами [141] показано, что в нанокристаллическом стабилизированном ДЦ при облучении ионами  $Kr^+$  при энергии 400 кэВ концентрация дефектов обратно пропорциональна размеру зерна. В исследовании был замечен сопутствующий радиационно-индуцированный рост зерен, который вызывал растрескивание, создаваемое локальными напряжениями на границе облученного слоя. Авторы работы [142] облучали  $c-ZrO_2$  ионами  $Pb$  при энергии 940 МэВ и дозе  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ . В работе показано, что подобное облучение не приводит к фазовой трансформации и аморфизации приповерхностного слоя  $c-ZrO_2$ . Наблюдается только увеличение параметра кристаллической решетки, которое индуцирует сжимающее напряжение в облучаемом слое. Кроме того, при

таких условиях облучения происходит увеличение микротвердости облученной поверхности на 15 %.

Важную роль в структурных изменениях играют размерные эффекты, в частности радиационно-индуцированный рост зерен под действием облучения. Так, в работе [143] установлено, что в керамике на основе наноструктурного стабилизированного кубического ДЦ под действием облучения ионами Au с энергией 2 МэВ основным механизмом радиационного повреждения является рост зерен и образование кислородных вакансий в структуре.

В работе [93] авторами описаны результаты облучения нестабилизированного m-ZrO<sub>2</sub> и стабилизированного ДЦ ионами Хе и I с энергией 340–400 кэВ и 72 МэВ соответственно. Отмечается, что облучение стабилизированного ДЦ ионами Хе и I при дозах от 10<sup>17</sup> до 2·10<sup>21</sup> м<sup>-2</sup> не приводит к аморфизации и изменению фазового состава облученного слоя, хотя наблюдается достаточно высокая концентрации дефектов. Облучение m-ZrO<sub>2</sub> в таких же условиях приводит к трансформации в кубическую или тетрагональную фазу, что сопровождается уплотнением ZrO<sub>2</sub> порядка 5 %.

Авторами работы [144] показано, что облучение m-ZrO<sub>2</sub> ионами Kr при энергии 4 МэВ и дозах от 2·10<sup>15</sup> до 2·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> приводит к моноклинно-тетрагональному фазовому переходу. При таких условиях облучения можно добиться стабилизации высокотемпературной тетрагональной фазы при комнатной температуре без применения стабилизирующих добавок. Аналогичные результаты после облучения m-ZrO<sub>2</sub> БТИ были получены другими научными группами [117, 145]. Авторы [117, 119, 127, 145] отмечают, что происходит образование треков вдоль траектории БТИ, вокруг которых наблюдается фазовый переход m-ZrO<sub>2</sub> → t-ZrO<sub>2</sub>.

Несмотря на значительное количество работ по влиянию облучения БТИ на свойства и структуру моноклинной и кубической модификаций ZrO<sub>2</sub>, систематических исследований по влиянию такого вида облучения на радиационную стойкость ЧСДЦ ZrO<sub>2</sub>-3мол.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не проводилось.

#### 1.4 Выводы по главе 1

Резюмируя выполненный литературный обзор исследования структурных особенностей и физико-механических свойств керамики на основе диоксида циркония и оксида алюминия, их зависимости от химического состава и дальнейшей обработки, следует отметить, что, выбрав определенный способ обработки и химический состав, можно управлять свойствами указанных материалов, тем самым получая готовую керамику, которая отвечает конкретным требованиям потребителей.

Традиционные подходы (к примеру, использование различных добавок, уменьшение размера зерен, механическая обработка и т. д.), применяемые в керамической технологии, являются недостаточными и порой неэффективными для получения керамики на основе диоксида циркония и оксида алюминия с новыми уникальными свойствами.

В настоящее время в технологии модификации твердых тел активно применяются пучки ускоренных ионов. Метод ионного воздействия на материалы является одной из востребованных и развивающихся технологий поверхностной обработки. Благодаря научно-техническому прогрессу ионные ускорители постоянно подвергаются модернизации. Ввиду этого появляется возможность проведения ионного облучения при ранее недостижимых условиях и рабочих параметрах.

Метод поверхностной обработки в пучке ускоренных ионов показал уникальные возможности модификации твердых тел, благодаря чему удастся получить материалы с усовершенствованными свойствами и градиентными структурами внутри объема [46, 56, 57, 60, 74, 95, 112].

Воздействие, которое ионное облучение оказывает на морфологию, фазовые превращения и свойства твердых тел, рассмотрены и изучены преимущественно на металлах и сплавах. В зависимости от режима (непрерывный или импульсный) и рабочих параметров (энергия ионов, плотность тока, флюенс (доза), тип ионов)

ионного пучка воздействие, оказываемое на твердые тела, будет различным [49, 50, 62, 71, 79, 84, 106].

Широкий спектр экспериментальных работ по взаимодействию непрерывных ионных потоков проведен с применением ионов аргона в энергетическом диапазоне 20-40 кэВ и при дозах  $10^{15}$ - $10^{18}$  см<sup>2</sup> и выполнен преимущественно на металлах и сплавах (например, нержавеющей сталь,  $\alpha$ -Fe, Cu, Fe-Ni, Fe-Al, Ti, монокристаллы (Mo, Cu, W и т.д.), поликристаллы (Ni, Cu, W и т.д.) и т.д. В научных трудах [9–11, 46, 47, 48, 56, 57] подробно описаны физические процессы, протекающие при воздействии ионных пучков на твердые тела, в частности дана характеристика физической природе эффекта дального действия, а также рассмотрены их закономерности, приводящие к модификации поверхностных свойств металлов и сплавов.

В модифицированном слое толщиной не более 0,1 мкм под действием непрерывных ионных пучков происходит имплантация ионов, следовательно, существует вероятность изменения химического состава, изменяется структура твердых тел: образуются выделения и метастабильные фазы, появляются радиационные дефекты и аморфизация и т.п. В то же время толщина модифицированного слоя может достигать единицы или даже десятки микрометров. Изменение структурно-фазового состояния и механических свойств на аномальной глубине ученые связывают с проявлением эффекта дального действия, физическая природа которого объясняется генерацией ударных волн и возникновением напряжений в ионно-облученном слое материала.

Важным направлением радиационного материаловедения, в котором проводится немало исследований, является взаимодействие интенсивных импульсных ионных пучков с твердыми телами. В данной области используют ионные пучки при плотности энергии 0,3-15 Дж/см<sup>2</sup> и плотности тока 10-300 А/см<sup>2</sup>, при этом энергия ионов варьируется от 150 до 500 кэВ [10, 103, 104]. Генерируемые ионные пучки обладают высокой плотностью мощности порядка  $10^6$ - $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>. Следовательно, импульсный ионный пучок способен передавать огромное количество энергии поверхности мишени. Такое воздействие приводит



к возникновению ударных процессов дефектообразования в приповерхностном слое, приводящие к процессам быстрого плавления и охлаждения, что является причиной последующей перестройки кристаллической структуры.

Несколько иной механизм эффекта дальнего действия свойственен при воздействии на твердые тела интенсивных импульсных ионных пучков. С увеличением числа ударных импульсов будут расти тепловое напряжение и ударная волна, которые вызваны температурным градиентом. Распространение теплового напряжения и ударной волны приводит к увеличению точечных дефектов и их скоплений, а также дислокаций на больших глубинах (до 200 мкм). Характерно, что во время движения волны может происходить, как перемещение примесных и смещенных атомов, дислокаций, так и зарождение новых. Перечисленные процессы обуславливают фазовую перестройку и упрочнение глубоких слоев облученного материала.

В настоящем литературном обзоре показано, что основное внимание научных групп уделено исследованиям воздействия импульсных ионных пучков с высокими значениями плотности тока  $150 \leq j_i \leq 500 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $1,4 \leq W_i \leq 10 \text{ Дж/см}^2$ . Характерная энергия ионов импульсных ионных пучков находится в диапазоне 100-400 кэВ. Вероятно, это связано с тем, что когда значения плотности тока  $j_i \leq 30 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $W_i \leq 0,4 \text{ Дж/см}^2$  наблюдается короткоимпульсная ионная имплантация. Следовательно, физические процессы, возникающие в металлах и сплавах, имеют ту же природу проявления, что и во время облучения непрерывными ионными пучками. С увеличением плотности тока  $j_i \geq 100 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $W_i \geq 1,5 \text{ Дж/см}^2$  возможно проявление абляции. Благодаря высокому коэффициенту теплопроводности металлы и сплавы легко отводят тепло и, следовательно, уменьшается вероятность появления абляции, но превалирование данного процесса может в конечном итоге снизить эффективность модификации материалов.

Отмечается, что помимо исследований воздействия непрерывных и импульсных ионных пучков на твердые тела, проводятся работы с

использованием высокоэнергетических (быстрых) тяжелых ионов (БТИ) ионов. Применение БТИ довольно ограничено ввиду сложной и дорогостоящей конструкции ускорительной техники. В настоящее время БТИ активно используют в двух направлениях: создание ядерных фильтров (мембран) [57] и имитационных исследованиях [117, 119]. С развитием атомной и космической промышленности возникает необходимость в новых материалах, которые способны работать в экстремальных условиях и обладают высокой радиационной стойкостью. Благодаря сочетанию в себе разнообразных свойств, делает керамику из частично стабилизированного диоксида циркония одним из основных кандидатов конструкционных материалов для высокотемпературных ядерных реакторов, для создания специальных контейнеров и изделий в целях хранения, транспортировки ядерных продуктов.

В настоящее время пучки ускоренных ионов стали активно применяться в технологии модификации керамических материалов [106, 111, 112, 114, 119, 143]. Следовательно, актуальными являются научные исследования, направленные на изучение влияния поверхностной ионной обработки керамики с применением различных типов ионов, в широком диапазоне энергий и плотности тока.

Несмотря на количество проведенных исследований по воздействию ионного облучения на свойства и структуру оксидной керамики, систематических работ по влиянию такого вида облучения на физико-механические свойства частично стабилизированного диоксида циркония и керамики на основе оксида алюминия не проводилось.

Следует отметить, что выполненные экспериментальные и теоретические исследования в данном направлении, не позволяют спрогнозировать получение определенных результатов, нет практических рекомендаций и сравнительных данных, на основании которых проводился бы прогноз поведения оксидной керамики при изменении, как режима ионного воздействия, так и параметров ионного пучка.

В соответствии с проведенным анализом литературных данных, сформулирована **цель исследования** – установление закономерностей

структурных и фазовых превращений, эффектов поверхностной модификации оксидной керамики при воздействии ускоренными ионами с энергией от 30 кэВ до 167 МэВ и разработка практических рекомендаций по использованию ионной обработки с целью направленного формирования поверхностных свойств керамических изделий.

Для реализации цели необходимо выполнить следующие **задачи**:

1. Провести анализ современного состояния и перспектив использования ионной обработки для модификации керамических материалов с целью улучшения их физико-химических свойств.

2. Изучить влияние обработки низкоэнергетическими (30 кэВ) ионами аргона при плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и  $500 \text{ мкА/см}^2$  и дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  на структурно-фазовое состояние и механические свойства (микротвердость, модуль упругости) керамики на основе диоксида циркония и оксида алюминия.

3. Исследовать изменения структуры, фазового состава и механических свойств (микротвердость, модуль упругости) керамики на основе оксида алюминия под воздействием пучков среднеэнергетических (200 кэВ) ионов углерода при плотности энергии  $0,3\text{--}1,5 \text{ Дж/см}^2$ .

4. Изучить влияние обработки среднеэнергетическими (300 кэВ) ионами азота при плотности энергии  $3,6 \text{ Дж/см}^2$  и  $5 \text{ Дж/см}^2$  на структурно-фазовое состояние и механические свойства (микротвердость, модуль упругости) керамики на основе диоксида циркония.

5. Установить влияние пучков высокоэнергетических (167 МэВ) ионов ксенона при плотности тока  $3,95 \text{ нА/см}^2$  и дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  на структурные и фазовые превращения, изменение механических свойств (микротвердость, модуль упругости) керамики на основе диоксида циркония.

6. Выполнить сравнительный анализ полученных результатов и разработать рекомендации по практическому применению каждого вида ионной обработки для эффективной модификации керамических материалов.

## **ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В данной главе описана методология диссертационного исследования. Представлены объекты исследования и методика их получения. Приведены использованные в работе ионные ускорители и условия облучения керамических образцов. Дана характеристика аналитического оборудования и методов исследования физико-химических свойств, а также методов измерения механических свойств керамических материалов.

### **2.1 Методология диссертационного исследования**

Методологическая схема диссертационного исследования представлена на рисунке 2.1. Анализ теории и практики получения модифицированной керамики на основе ЧСДЦ и алюмооксидной керамики, а также оценка имеющегося практического и научного опыта позволили выявить основные проблемы практики и теории.

Проблемы теории:

- 1) не установлены закономерности формирования модифицированного слоя керамических материалов при ионно-пучковых воздействиях;
- 2) не выявлен характер влияния режимов и параметров ионной обработки на морфологию, фазообразование и изменение механических свойств керамики.

Проблемы практики:

- 1) отработанные технологические режимы и параметры ионной обработки исследованы преимущественно на металлах и сплавах, не отработаны технологические условия обработки на керамических материалах;
- 2) существующие технологические приемы не ориентированы на обеспечение эффективного модифицирования поверхностного слоя керамических материалов.

На основе анализа установленных проблем была сформулирована гипотеза: ионно-пучковое воздействие приводит к структурной перестройке, фазовым превращениям и повышению механических свойств поверхностного слоя

керамических материалов. Предполагается, что ионная обработка при оптимальных режимах и параметрах обеспечит эффективную модификацию керамики.

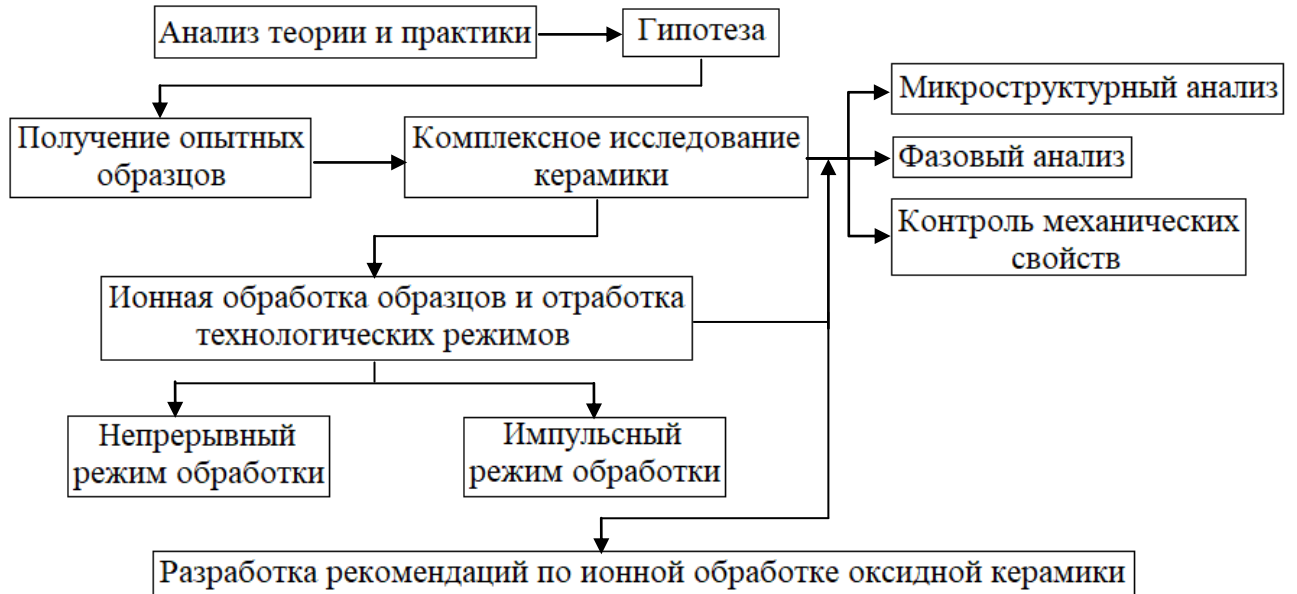


Рисунок 2.1 – Методологическая схема диссертационного исследования

Развитие гипотезы опирается на то, что доказано положительное действие ионных пучков на металлы и сплавы. Ионная обработка приводит к перестройке микроструктуры в наноразмерное состояние и фазовому преобразованию, в результате чего наблюдается упрочнение поверхностного слоя металлов и сплавов.

## 2.2 Объекты исследования и методика получения опытных образцов

Объектами исследования являлись керамика на основе диоксида циркония и оксида алюминия.

*Керамика на основе диоксида циркония.*

В качестве исходного материала для опытных образцов из керамики на основе диоксида циркония использовался порошок марки TZ-3Y-E фирмы Tosoh

(Япония) из частично стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония состава  $ZrO_2$ -3мол.% $Y_2O_3$ . В таблице 2.1 приведены характеристики порошка марки TZ-3Y-E фирмы Tosoh и свойства спеченной керамики из данного порошка согласно технической документации [146].

Таблица 2.1 – Характеристики порошка марки TZ-3Y-E фирмы Tosoh и свойства спеченной керамики

$Y_2O_3$ (моль%)	3
$Y_2O_3$ (вес%)	$5,15 \pm 0,3$
$Al_2O_3$ (вес%)	$0,25 \pm 0,1$
$SiO_2$ (вес%)	$\leq 0,02$
$Fe_2O_3$ (вес%)	$\leq 0,01$
$Na_2O$ (вес%)	$\leq 0,04$
Размер кристаллитов, нм	27
Размер частиц D (50), мкм	0,6
Размер гранул D (50), мкм	60
Удельная поверхность ( $m^2/g$ )	$16 \pm 3$
Плотность керамики ( $g/cm^3$ )	6,05
Прочность на изгиб (МПа)	1200
Твердость по Виккерсу (ГПа) ( $H_V10$ )	12,5

Опытные образцы получали по традиционной керамической технологии. Исходный материал в виде порошка засыпался в цилиндрическую пресс-форму диаметром 9 мм. В данной работе применялся метод холодного одноосного прессования для получения компактов из ЧСДЦ. Таблетирование проводилось при давлении порядка 150 МПа. С целью уменьшения пристеночного трения между порошком и стенками пресс-формы применялась смазка на основе графита. Плотность прессованных образцов в среднем составляла 2,9–3,1  $g/cm^3$ .

Спекание «таблеток» проводилось в высокотемпературной муфельной печи СНОЛ 12/16. Процесс спекания происходил при температуре 1400 °С в течение 1 ч. Нагрев и охлаждение печи осуществлялись со скоростью 10 °С/мин. Внешний вид образцов представлен на рисунке 2.2. Диаметр и толщина спеченных образцов составили 7,5 мм и 2,8÷3,2 мм соответственно. Анализ результата

измерения среднего значения плотности  $\rho$  образцов показал, что экспериментальное значение плотности близко к теоретическому (таблица 2.1) и составляет  $5,8 \div 5,9 \text{ г/см}^3$ . При этом открытая пористость  $\theta_0$  составляет не более 2 %.

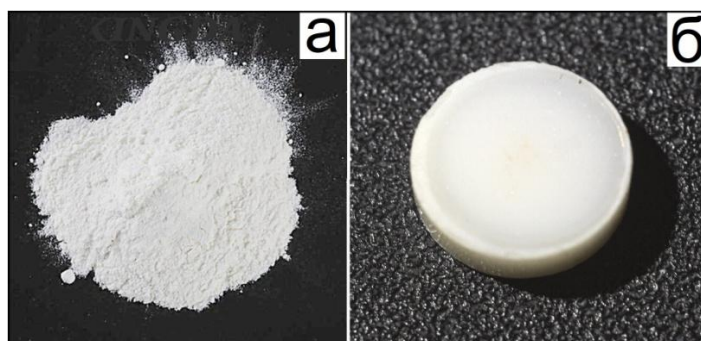


Рисунок 2.2 – Внешний вид образцов из керамики на основе диоксида циркония:

а – исходный порошок; б – спеченная «таблетка»

С целью улучшения качества поверхности образцов проводили шлифование и полирование. Шлифование проводили в два этапа: первый этап заключался в механической обработке поверхностей с использованием абразивного порошка с размером фракций 20 мкм, на втором этапе – с размерами фракций  $3 \div 5$  мкм. Плоскопараллельное состояние поверхности достигалось применением абразивного порошка из оксида алюминия. Как показано в работе [147], шлифование поверхности вызывает наведенный мартенситный фазовый  $t \rightarrow m$  переход в поверхностном слое керамики. Для устранения влияния появившегося мартенситного перехода на результаты рентгенофазового анализа рекомендуется проводить термический отжиг либо полирование поверхности образцов, которая подвергалась шлифованию [147]. В настоящей работе процесс полирования проводили с применением алмазной пасты с размером фракций 0,5–1 мкм. Полирование приводит к получению зеркального блеска поверхности и устраняет наведенную фазу  $m\text{-ZrO}_2$  в процессе шлифования.

Поскольку циркониевая керамика обладает свойствами полиморфизма, актуальными являются исследования, направленные на изучение поведения данного типа керамики с целью определения механизмов радиационной повреждаемости.

*Керамика на основе оксида алюминия.*

В качестве дополнительного исследуемого объекта, с целью подтверждения выдвинутой гипотезы, использовались опытные образцы из коммерческих подложек из вакуумплотной керамики на основе оксида алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), выпускаемые российской промышленностью стандартных размеров 60×48 мм и толщиной 0,5÷1 мм, предназначенные для гибридных интегральных микросхем.

Данный тип керамики считается модельным материалом для исследования физико-механических свойств. В таблице 2.2 приведены химический состав и физико-механические свойства опытных образцов керамического материала [148].

Таблица 2.2 – Химический состав и физико-механические свойства керамического материала

$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	94,4
$\text{SiO}_2$ (%)	2,74
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	0,03
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (%)	0,48
$\text{MnO}$ (%)	2,35
Механическая прочность (МПа)	300–630
Высокий предел прочности при сжатии (ГПа)	2–4
Плотность ( $\text{г/см}^3$ )	3,75–3,95
Твердость по Виккерсу (ГПа)	15–19

При подготовке к эксперименту объемные керамические подложки были разрезаны инструментом с алмазным наконечником на образцы размером не более 1 см<sup>2</sup> (рисунок 2.3). Подложка на основе оксида алюминия была с односторонней полировкой.

Представляет интерес проверка работоспособности выдвинутой гипотезы на материале с химической устойчивостью, высокими температурной стабильностью и механическими свойствами, каким и является алюмооксидная керамика.

Выбор объектов исследования основан на высоком спросе данной керамики в различных отраслях промышленности и потребностью расширения областей их



применения за счет формирования новых уникальных свойств поверхностном слое.

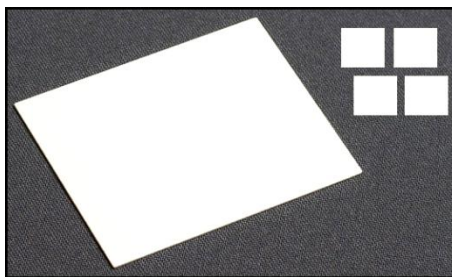


Рисунок 2.3 – Внешний вид образцов из алюмооксидной керамики

Ионному облучению подвергали полированную поверхность опытных образцов как из ДЦ, так и из алюмооксидной керамики.

Установление физической природы модификации на двух типах оксидной керамики под действием концентрированных потоков заряженных ионов позволит выявить общие закономерности поведения оксидной керамики и провести селекцию материалов с высокой радиационной стойкостью в условиях проведенного исследования.

### **2.3 Методы и методики исследования структуры, фазового состава и механических свойств оксидной керамики**

#### *Измерение плотности и пористости*

Измерения плотности и пористости опытных образцов проводились в соответствии с методиками ГОСТ 2409-2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения» [149].

Оценка плотности и пористости экспериментальных образцов проводилась по методу гидростатического взвешивания с применением высокоточных весов Shimadzu AUW220D. В данной работе в качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода.

Расчет плотности керамических образцов из ЧСДЦ происходил с применением формулы:

$$\rho = \frac{m_B^c \cdot \rho_{H_2O}}{m_B^c - m_{H_2O}}, \quad (2.1)$$

где  $m_B^c$  – масса сухого образца на воздухе;

$\rho_{H_2O}$  – плотность дистиллированной воды (0,9978 г/см<sup>3</sup>);

$m_{H_2O}$  – масса образца в дистиллированной воде во время гидростатического взвешивания.

Формула (2.1) справедлива для определения плотности керамики без системы открытых пор. В случае, когда образцы содержат в себе поры, они должны вымачиваться в рабочей жидкости до момента постоянства массы с целью нивелирования погрешности, вносимой системой открытых пор. В таком случае расчет плотности и открытой пористости образцов проводится согласно следующим выражениям:

$$\rho = \frac{m_B^c \cdot \rho_{H_2O}}{m_B^{H_2O} - m_{H_2O}}, \quad (2.2)$$

$$\theta_o = \frac{m_B^c \cdot \rho_{H_2O}}{m_B^c - m_{H_2O}}, \quad (2.3)$$

где  $m_B^{H_2O}$  – масса образца на воздухе, после насыщения в дистиллированной воде.

### *Микроструктурный анализ*

Микроструктура керамических образцов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi TM-3000. В качестве детектора в микроскопе используется высокочувствительный полупроводниковый детектор обратно рассеянных электронов. Источником электронов является предварительно центрированный вольфрамовый катод. СЭМ керамики проводили при ускоряющем напряжении 5 кВ и 15 кВ в двух режимах исследования: стандартном высоковакуумном и режиме снятия зарядки с образцов (низковакуумный режим). На поверхность образцов наносились двухсторонняя электропроводящая углеродная лента или металлические покрытия толщиной не более 100 нм с целью снятия электрического заряда и улучшения качества

получаемого изображения. Для исследования микроструктуры поверхностного слоя по глубине изготавливались поперечные шлифы образцов.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения (high-resolution transmission electron microscopy) были выполнены в Центре высокоразрешающей электронной микроскопии Университета Нельсона Манделы (Порт-Элизабет, ЮАР). Образцы для ПЭМ были извлечены в пределах 1 мкм от облучаемой поверхности с использованием методики сфокусированного ионного пучка на установке FEI Helios Nanolab 650. Сфокусированный пучок ионов Ga с энергией 30 кэВ использовался для вырезания и предварительного утонения образцов, а ионы Ga с энергией 1 кэВ использовались для окончательной полировки. Образцы анализировались с помощью микроскопа JEOL ARM-200F, работающего при 200 кВ.

#### *Структурно-фазовый анализ*

Исследование структурно-фазового состояния образцов проводилось методом рентгеновской дифрактометрии в классической симметричной геометрии на отражение Брегга-Брентано. В данной работе использовался рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA. Регистрация дифрактограмм осуществлялась при постоянном токе 25 мА и напряжении 30 кВ в диапазоне углов от 10 до 90° со скоростью сканирования 0,02°/с. Длина волны излучения медной рентгеновской трубки  $\lambda (K_{\alpha}) = 1.5418 \text{ \AA}$ . Полнопрофильный анализ структурно-фазового состояния проводился с применением программного обеспечения Powder Cell 2.5 [150, 151]. Аутентификация присутствующих в образцах фаз осуществлялась с использованием порошковой базы данных PDF-4 Международного центра дифракционных данных.

Произведена оценка глубины проникновения рентгеновского излучения.

Рентгеновское излучение, проходя через вещество, ослабляется по закону  $I = I_0 \cdot \exp(-\mu x)$ , где  $x$  – пройденное расстояние,  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения. Линейный коэффициент не постоянен для вещества, он зависит от агрегатного состояния. Массовый коэффициент поглощения  $\mu/\rho$ , является

константой для каждого элемента при заданной длине волны рентгеновского излучения, где  $\rho$  – плотность. Массовый коэффициент поглощения соединения вычислили по выражению:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \cdot \frac{m_i}{M}, \quad (2.4)$$

где  $\rho$  – плотность вещества ( $\rho(\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3) = 5,85 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3,85 \text{ г/см}^3$ );

$\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i$  – массовый коэффициент поглощения элемента;

$m_i$  – масса атомов  $i$ -го элемента в моле вещества;

$M$  – масса моля вещества.

В таблице 2.3 представлены табличные коэффициенты и расчетные значения параметров.

Таблица 2.3 – Постоянные коэффициенты и расчетные значения параметров для керамики ЧСДЦ и оксида алюминия

Керамика Элемент	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Zr	O <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
Массовый коэффициент поглощения $\mu/\rho$ (CuK <sub><math>\alpha</math></sub> ), см <sup>2</sup> /г	143	11,5	134	11,5	48,6	11,5
Масса моля вещества M, г	349,02				102	
Масса атомов $i$ -го элемента в моле вещества $m_i$ , г	91,22	32	177,8	48	54	48
Линейный коэффициент поглощения $\mu$ , см <sup>-1</sup>	638,23				121,4	
$1/\mu$ , мкм	15,6				30	

В качестве меры глубины проникновения рентгеновского излучения принимается  $\mu^{-1}$ , это глубина, на которой излучение ослабляется в  $e$  раз. Согласно расчетам рентгеновское излучение CuK <sub>$\alpha$</sub>  ослабевает в  $e$  раз, проходя расстояние 15,6 мкм в керамике ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 30 мкм в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Измерение нанотвердости и микротвердости*

На глубину внедрения индентора влияет тип индентора, сила, с которой давит индентор на материал, и твердость опытных образцов.

Нанотвердость  $H_{IT}$  и модуль упругости  $E_{IT}$  поверхностного слоя керамики оценивали с помощью полностью автоматизированной измерительной зондовой системы NanoTest 600, а микротвердость измеряли на твердомере Nano Indenter G200 и Zwick ZHV1M.

Зондовые системы NanoTest 600 и Nano Indenter G200 позволяют измерять физико-механические свойства методом невосстановленного отпечатка вдавливанием модифицированной трехгранной алмазной пирамиды Берковича ( $\alpha = 65,27^\circ$ ) в широком диапазоне нагрузок. Установки дают возможность строить кривую вдавливания в режиме реального времени, а также автоматически рассчитывать значения твердости в соответствии с ISO 14577 [152]. Для всех образцов была измерена матрица из  $6 \times 3$  точек вдавливания с расстоянием 50 мкм между каждой точкой в направлениях X и Y.

Во время проведения измерений на NanoTest 600 использовалась нагрузка в диапазоне от 1 мН до 100 мН. Измерения на Nano Indenter G200 проводились при нагрузке на индентор 0,25 Н (~ 25 г) и 0,5 Н (~ 50 г). При нагрузке от 1 мН до 100 мН индентор внедрялся на глубину от 24 нм до 740 нм, а при силе 0,25 Н и 0,5 Н – не более 800 нм и 1,5 мкм соответственно. Расчет  $H_{IT}$  и  $E_{IT}$  проводился автоматически, на основе анализа разгрузочных ветвей, полученных по методу Оливера-Фарра [153]. Расчетное значение коэффициента Пуассона для керамики было 0,2. Скорость подхода индентора к поверхности была установлена на 20 нм/с.

Микротвердость  $H_V$  оценивалась по методу восстановленного отпечатка по методу Виккерса [154] на микротвердомере Zwick ZHV1M. Вдавливание индентора происходило под действием силы 3 Н (~ 300 г) в течение 10 с. При такой нагрузке глубина внедрения индентора варьировалась от 2 до 4 мкм.

Глубина внедрения индентора зависела от состояния поверхностного слоя керамики.

Твердость по Виккерсу измеряется путем плавного вдавливания индентора, который представляет собой четырехгранную алмазную пирамиду (с углом  $136^\circ$  между противоположными гранями), в исследуемую поверхность образца с дальнейшим измерением диагонали отпечатка (рисунок 2.4). Под твердостью, измеренной по методу Виккерса, понимается отношение удельного давления к площади поверхности полученного отпечатка.

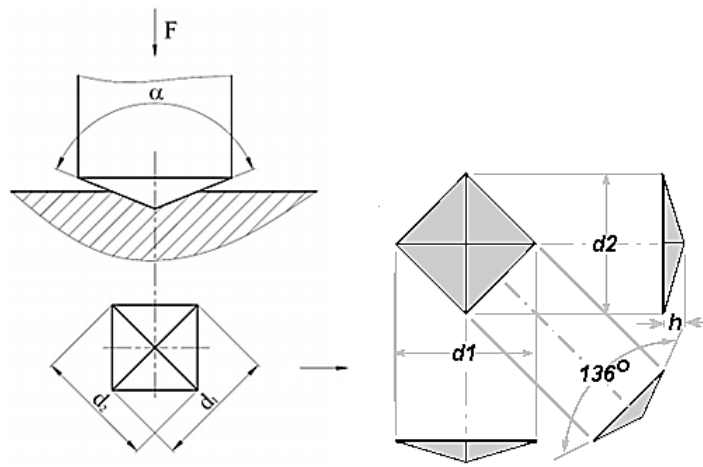


Рисунок 2.4 – Схема измерения твердости по Виккерсу [154]

Твердость по Виккерсу вычисляют по формуле 2.5:

$$H_V = \frac{2 \cdot P \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (2.5)$$

где  $P$  – нагрузка, кгс ( $\text{кгс} = 9,807 \text{ Н}$ ,  $\text{кгс}/\text{м}^2 = 9,807 \text{ Па}$ );

$\alpha$  – угол между противоположными гранями пирамиды при вершине, равный  $136^\circ$ ;

$d$  – среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Глубина проникновения индентора в образец рассчитывается по формуле:

$$h = \frac{d}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot \tan \frac{\alpha}{2}} \approx \frac{d}{7,0006}. \quad (2.6)$$

Преимущество метода Виккерса заключается в том, что данным методом можно испытывать материалы высокой твердости из-за применения алмазной пирамиды.

Измерения механических свойств (нанотвердость ( $H_{IT}$ ), микротвердость ( $H_V$ ,  $H_{IT}$ ), модуль упругости  $E_{IT}$ ) проводились при комнатной температуре на воздухе при обычной влажности. С целью проведения статистического анализа данных на поверхность образцов наносилось не менее 18 отпечатков индентора. Статистическая погрешность измерений составила не более 10 %.

#### *Определение электропроводности*

В рамках данной работы использовался двухзондовый метод измерения сопротивления растекания (рисунок 2.5).

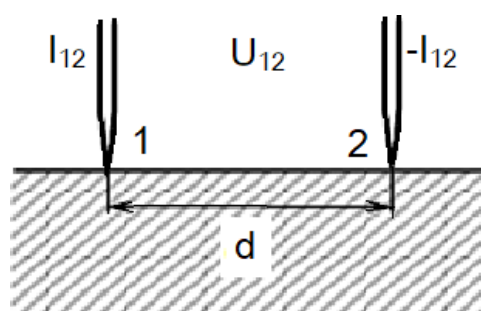


Рисунок 2.5 – Схема измерения сопротивления растекания двухзондовым методом

Суть метода заключается в измерении сопротивления между металлическим зондом и образцом, который зафиксирован на его плоской поверхности [155]. Метод опирается на линейность вольтамперной характеристики при небольшом напряжении ( $U < k \cdot T / e$ ; где  $k$  – постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К),  $e$  – заряд электрона ( $1,610^{-19}$  К)) точечного контакта «металл – образец», которая обусловлена уменьшением ширины запрещенной зоны и возрастанием концентрации носителей заряда в связи с механическими нарушениями под точечным зондом [156].

Известно, что сопротивление растекания  $R_p$  однозначно связано с объемным удельным электрическим сопротивлением  $\rho$  образца. Данная связь определяется решением уравнения Лапласа для каждого частного случая [156].

Когда расстояние между зондами много больше радиуса металлического контакта «зонд – образец» ( $d \gg r$ ,  $U(d) \rightarrow 0$ ), сопротивление растекания

рассчитывается как  $R_p = U_{12}/(2 \cdot I_{12})$ . Тогда объемное удельное электрическое сопротивление рассчитывается как:

$$\rho = (U/I) \cdot r \cdot \pi, \quad (2.7)$$

где  $U$  – напряжение, которое приложили к зонду, В;

$I$  – ток, который протекает в цепи, мкА, нА;

$r$  – радиус металлического контакта «зонд – образец», м.

Блок-схема измерения температурной зависимости тока объемной проводимости керамики по методу сопротивления растекания приведена на рисунке 2.6.

С источника постоянного тока Б5-45 (1) подавалось напряжение  $U$ . Роль зондов выполняли два прижимных заостренных металлических контакта (6). Опытные образцы закреплялись на полированной поверхности столика (3), материал которого изготовлен из немагнитной нержавеющей стали. Столик (3) и стержень (4) выполняют функцию электрического вывода с одного из зондов на источник постоянного тока (1).

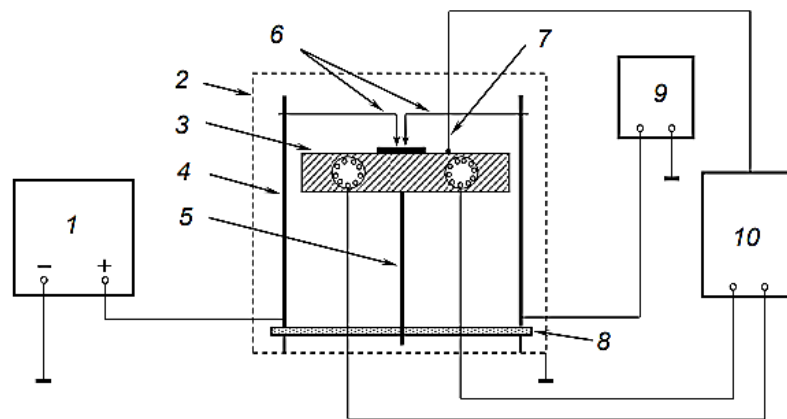


Рисунок 2.6 – Блок-схема измерения температурной зависимости тока объемной проводимости керамики по методу сопротивления растекания [156]

Второй стержень обеспечивал вывод с другого зонда на универсальный вольтметр (9). Карболитовое основание (8) обеспечивало электроизоляцию двух электрических выводов друг от друга. Экранирование измерительной ячейки от внешних электромагнитных помех осуществлялось металлическим заземленным



экраном (2). Кроме того, были применены экранированные провода с разъемами типа СР-50. Нагрев опытных образцов осуществляется с помощью спирального нагревателя, который встроен в столик (3). Спиральный нагреватель управляется источником постоянного тока с терморегулятором «ВАРТА» ТП-403 (10) и дифференциальной хромель-алюмелевой термопарой (7).

Источник постоянного тока создан согласно простой выпрямительной схеме, с применением понижающего трансформатора, выпрямляющего диодного моста и емкостного фильтра. Регулирование тока в нагревательных спиралах осуществляется с помощью микропроцессорного терморегулятора «ВАРТА» ТП-403, интегрированного в корпус источника тока и тиристорного преобразователя, который включен в первичную обмотку трансформатора. Терморегулятор «ВАРТА» дает возможность устанавливать в большом диапазоне скорость линейного нагрева и охлаждения керамики, а также длительность температурных выдержек с точностью поддержания температуры  $1^\circ$ .

На первый зонд подается положительный потенциал с источника постоянного тока. В электрической цепи второго зонда измеряется требуемый ток  $I_{12}$  с применением универсального вольтметра В7-21А (9).

В общем случае температурная зависимость тока подчиняется закону Аррениуса:

$$I = I_0 \cdot \exp \left[ \frac{E_a}{k \cdot T} \right], \quad (2.8)$$

где  $I_0$  – постоянная, слабо зависящая от температуры  $T$  образца;

$E_a$  – энергия активации электропереноса на постоянном токе;

$k$  – постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К).

Значение энергии активации объемного электропереноса  $E_a$  определяется по тангенсу угла наклона аппроксимационной прямой, которая проводится через экспериментальные точки температурной зависимости тока объемной проводимости, построенной в следующих координатах:  $\ln(\sigma) = F [1/T]$ .

## 2.4 Режимы воздействия ионных пучков на оксидную керамику

Модификация оксидной керамики рассматривалась относительно режима ионного воздействия и рабочих параметров пучка ускоренных ионов.

Первый режим обработки – радиационно-пучковая модификация непрерывным пучком ускоренных ионов аргона и ксенона. Данный режим воздействия сопровождается эффектами нетеплового радиационно-динамического воздействия ионными пучками на поверхность керамики. Второй – влияние мощных импульсных пучков ускоренных ионов углерода и азота. Воздействие такого режима ионной обработки обеспечивает высокую скорость нагрева и последующее охлаждение приповерхностного слоя.

Согласно общепринятой терминологии [46, 55], в рамках данной работы энергия ионов условно разделена на низкоэнергетические, среднеэнергетические, и высокоэнергетические ионы (рисунок 2.7).

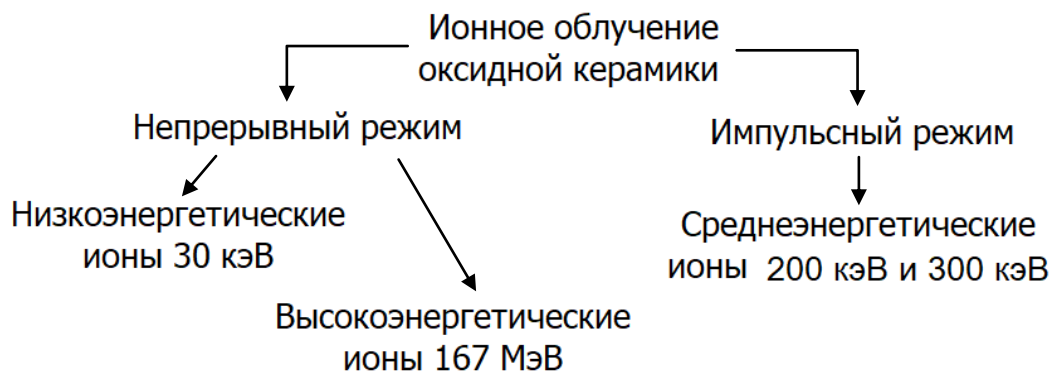


Рисунок 2.7 – Схематическое представление режимов ионной обработки оксидной керамики

Параметры ионных пучков, выбранные для исследования, охватывают диапазон, который освоили производители ускорительной техники применительно к решению технологических задач, связанных с модифицированием свойств поверхностного слоя материалов и изделий.

Описание используемых в данном исследовании ионных ускорителей и выбранных рабочих параметров ионного пучка будет представлено в 3, 4 и 5 главах.

## ГЛАВА 3. НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ИОННАЯ ОБРАБОТКА ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

### 3.1 Методика проведения обработки непрерывными низкоэнергетическими ионными пучками

Воздействие низкоэнергетическими ионными пучками на циркониевую и алюмооксидную керамику осуществлялось ионами аргона в непрерывном режиме. Обработка проводилась на ионном имплантере ИЛИМ-1 (УрО РАН, г. Екатеринбург). Имплантер имеет встроенный ионный источник «Пульсар-1М», принцип работы которого основан на тлеющем разряде низкого давления с холодным полым катодом [157].

Энергия ионов аргона составляла 30 кэВ, плотность ионного тока – 300 мкА/см<sup>2</sup> (Режим А) и 500 мкА/см<sup>2</sup> (Режим Б). Дозу падающих на поверхность ионов изменяли в интервале от  $9,4 \cdot 10^{15}$  до  $10^{18}$  см<sup>-2</sup>. В таблице 3.1 приведены реализованные режимы и рабочие параметры ионной обработки опытных керамических образцов из частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ).

Таблица 3.1 – Рабочие параметры ионного пучка

Режим	Энергия ионов U, кэВ	Плотность тока j, мкА·см <sup>-2</sup>	Номер образца i	Время обработки t, с	Доза $d \cdot 10^{16}$ , ион·см <sup>-2</sup>
А <sub>i</sub>	30	300	1	5	0,94
			2	13	2,4
			3	48	9
			4	60	11
			5	270	50
			6	536	100
Б <sub>i</sub>		500	1	7	2,2
			2	39	12
			3	310*	100

\*Примечание: суммарное время обработки: 50 с, 4 раза по 45 с и 2 раза по 40 с. Это связано с сильным нагревом установки внутри камеры (порядка 1000 °С) (выше греть по технической документации не рекомендовано). Автоматический контроль температуры в ходе облучения осуществлялся с помощью компьютерной системы измерения цифровых сигналов на базе модулей ADAM-4000. Температуру внутри камеры замеряли термопарой типа хромель-алюмель, которая приваривалась к образцу-свидетелю из нержавеющей стали толщиной 1 мм.

Обработку образцов из алюмооксидной керамики проводили при той же энергии ионов и плотности тока ионного пучка, которые были реализованы в Режиме А (таблица 3.1) для циркониевой керамики. Ионное воздействие на образцы из оксида алюминия оказывали в течение 6 и 54 с. В течение этого времени была набрана доза падающих на поверхность ионов  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  и  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  соответственно.

Проективный пробег ионов аргона в ЧСДЦ и алюмооксидной керамике рассчитывали с помощью программных продуктов, которые основаны на решении кинетических уравнений Больцмана [158] и по методу Монте-Карло (TRIM) [159]. С помощью математического пакета программы TRIM получены профили распределения внедренных ионов аргона и их траектория движения в ЧСДЦ и алюмооксидной керамике при энергии 30 кэВ (рисунок 3.1 и 3.2).

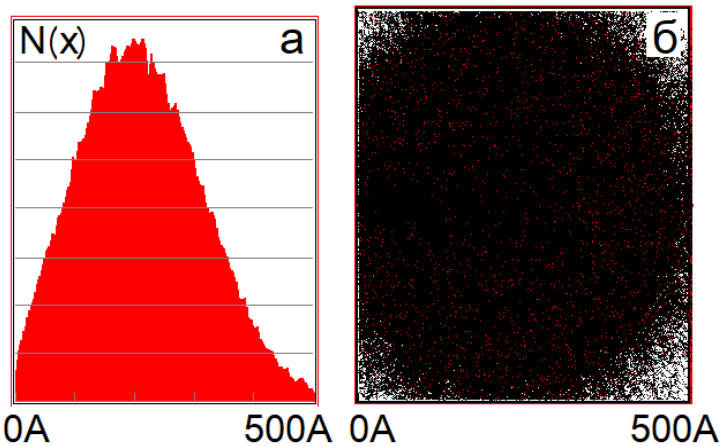


Рисунок 3.1 – Распределение имплантированных ионов аргона (а) и их траектория движения (б) в ЧСДЦ

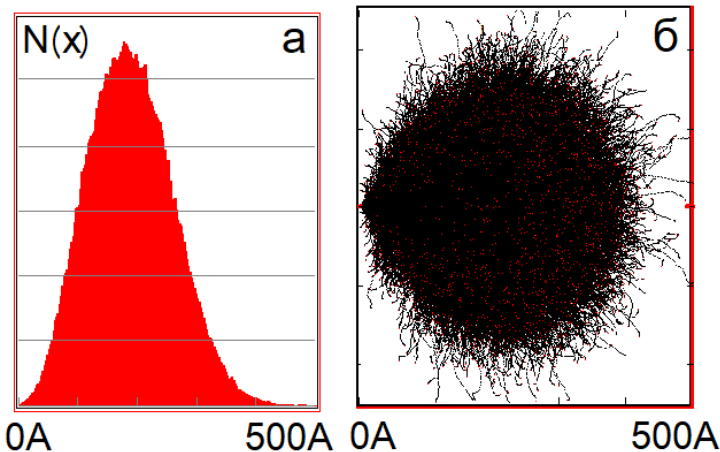


Рисунок 3.2 – Распределение имплантированных ионов аргона (а) и их траектория движения (б) в алюмооксидной керамике

Приближенные расчетные значения среднего проективного пробега ионов аргона при энергии 30 кэВ составили 205 Å (20,5 нм) в ЧСДЦ (рисунок 3.1) и 188 Å (18,8 нм) в алюмооксидной керамике (рисунок 3.2).

Известно[46, 47, 49, 57], что во время движения в твердом теле ион испытывает столкновения и теряет свою энергию. Различают два основных вида энергетических потерь: ионизационные и потери на образование фононов. В таблице 3.2 приведены энергетические потери иона аргона в циркониевой и алюмооксидной керамике.

Таблица 3.2 – Энергетические потери одного налетающего иона аргона с энергией 30 кэВ в оксидной керамике

Керамика	Энергетические потери, %		
	Ионизация	Образование вакансий	Фононы
ЧСДЦ	34,68	2,87	62,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,43	2,69	58,88

Следует отметить, что энергия иона тратится не только на ионизацию и образование вакансий в облучаемом материале. При энергии иона 30 кэВ большая часть кинетической энергии иона аргона при торможении в керамиках из ЧСДЦ и оксида алюминия расходуется на фононы и достигает более 55 % от общей энергии (см. таблицу 3.2).

## **3.2 Исследование воздействия низкоэнергетической ионной обработки на циркониевую керамику**

### *Сканирующая электронная микроскопия*

На рисунке 3.3 представлена поверхность (вид сверху) опытных образцов из ЧСДЦ до и после ионного воздействия. Видно (рисунок 3.3 а), что после спекания поверхность образцов имеет зеренную структуру, размеры зерен которой изменяются в широком диапазоне (от 0,3 до 10 мкм). После механической

обработки (процессов шлифования и полирования) (рисунок 3.3 б) поверхность становится «зеркальной» и зеренная структура не наблюдается. На «зеркальной» поверхности отчетливо заметны поры, а также царапины, которые появляются вследствие механической обработки абразивом.

Ионная обработка в Режиме А при дозах от  $10^{16}$  см<sup>-2</sup> до  $10^{17}$  см<sup>-2</sup> приводит к визуализации зерен керамики (рисунок 3.3 в) [160]. Как показывает проведенный анализ, зеренная структура первоначально начинает проявляться в местах максимальной концентрации дефектов и пор.

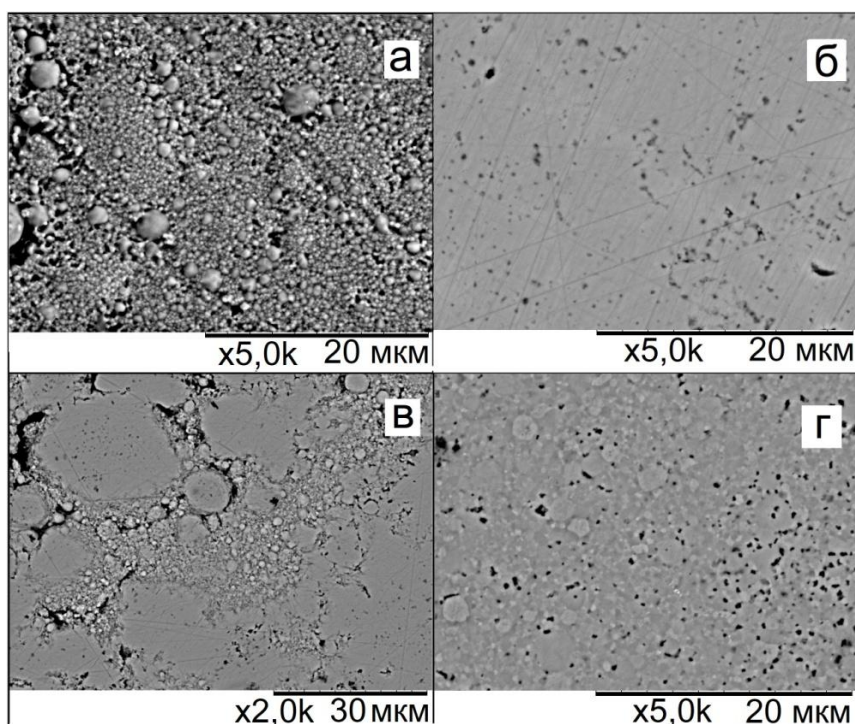


Рисунок 3.3 – Поверхность (вид сверху) циркониевой керамики до (а, б)

и после (в, г) ионной обработки:

а – после спекания; б – после шлифования и полирования;

в –  $d = 10^{16}$  см<sup>-2</sup>; г –  $d = 10^{18}$  см<sup>-2</sup>

Повышение дозы облучения до  $10^{18}$  см<sup>-2</sup> приводит к равномерной по всей поверхности керамики визуализации исходной зеренной структуры (рисунок 3.3 г) [160]. При обработке в Режиме Б наблюдается еще большее травление материала в областях межзеренных границ. Под действием ионной обработки при таких параметрах пучка (таблица 3.3) зеренная структура визуализируется вследствие различной скорости ионного травления объема зерен

и межзеренных границ. Скорость травления в объеме зерен существенно ниже по сравнению с местами межзеренных границ, т. к. они содержат в себе наименьшее количество дефектов.

### Рентгенодифракционный анализ

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рисунок 3.4 а) исходный порошок ЧСДЦ содержал не более 20 % моноклинной фазы. Показано (рисунок 3.4 б), что керамические образцы после процесса спекания и механической обработки (шлифования и полирования) содержат только тетрагональную фазу [160]. В исходном состоянии она имеет следующие параметры кристаллической решетки:  $a = b = 3,607 \text{ \AA}$  и  $c = 5,175 \text{ \AA}$ .

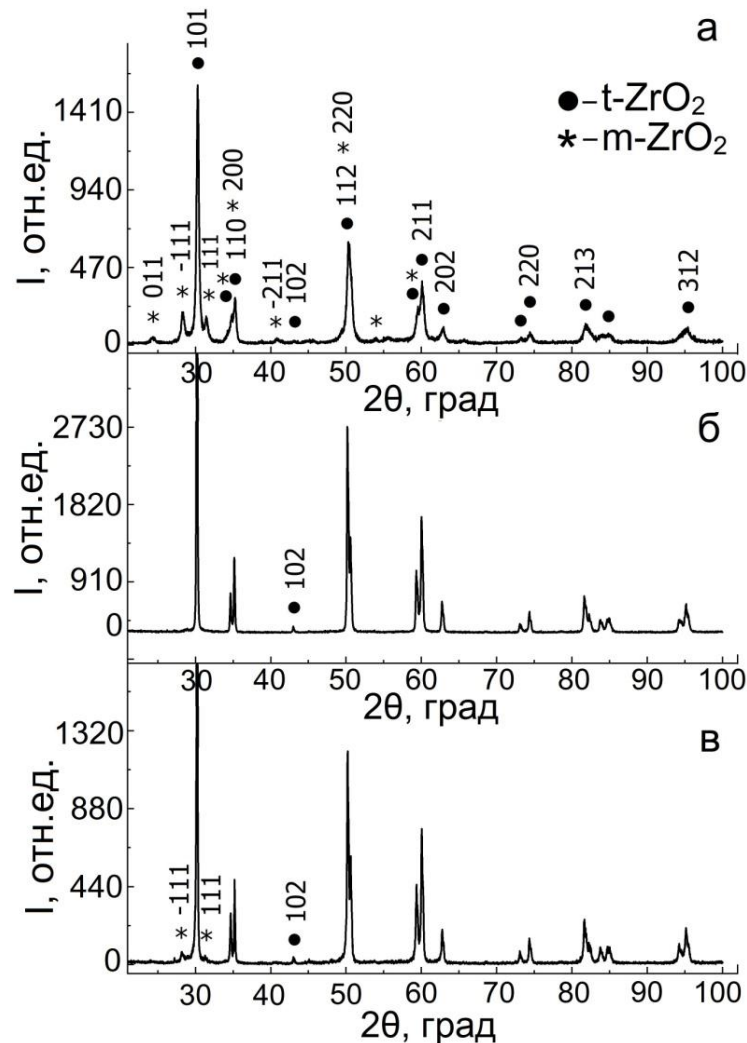


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы циркониевой керамики:

а – исходный порошок; б – после спекания и полирования;

в – Режим А,  $d = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Под действием ионной обработки в Режиме А при дозах до  $2,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  происходит структурная перестройка, которая вызывает появление моноклинной фазы, содержание которой не превышает 12 % (рисунок 3.4 в) [160]. Увеличение дозы обработки от  $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  не приводит к повышению количества моноклинной фазы. Содержание моноклинной фазы не превышает 5–6 %. Повышение плотности тока до  $500 \text{ мкА/см}^2$  так же не приводит к увеличению количества моноклинной фазы. Облучение при плотности тока  $500 \text{ мкА/см}^2$  (Режим Б) и дозах  $2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и  $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  приводит к формированию моноклинной фазы не более 5–6 %. Анализ результатов РФА показал, что моноклинной фазы в ЧСДЦ не наблюдается после облучения как в Режиме А, так и в Режиме Б при дозе  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

Изменение количества моноклинной фазы в облученном слое ЧСДЦ, связано, во-первых, с параметрами ионного пучка, а именно, плавное повышение дозы от  $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ , постепенно увеличивает распыление облучаемой поверхности, а повышение плотности тока с  $300 \text{ мкА/см}^2$  до  $500 \text{ мкА/см}^2$  только усиливает распыление поверхностного слоя, в котором происходит фазовая перестройка. Данный вывод согласуется с проведенным анализом полученных изображений методом СЭМ (рисунок 3.3 в, г). Во-вторых, фазовый анализ проводился с глубины около 15 мкм (таблица 2.3), следовательно, вклад в регистрируемый сигнал дифрактограмм преимущественно вносился с более глубоких слоев керамики, в которых не происходило фазовой перестройки.

Наблюдаются изменения микроискажений кристаллической решетки ( $\Delta d/d$ ) и области когерентного рассеяния (L) (таблица 3.3), и уширение дифракционных пиков FWHM (полная ширина на уровне половинной амплитуды) после ионной обработки. Перечисленные изменения происходят на глубине не менее 15 мкм (таблица 2.3).

С увеличением дозы обработки микроискажения кристаллической решетки увеличиваются (таблица 3.3) [160]. Уменьшение микроискажений, возможно, связано с релаксационными процессами, которые протекают в системе дефектов при обработке в Режиме А при дозе  $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .



Таблица 3.3 – Зависимость микроискажений кристаллической решетки и области когерентного рассеяния t-ZrO<sub>2</sub> от дозы обработки в Режиме А и в Режиме Б

Плотность тока, мкА/см <sup>2</sup>	Доза, 10 <sup>16</sup> см <sup>-2</sup>	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	L, нм
0	0	0,6	124
300 (Режим А)	0,94	0,65	93
	2,4	0,7	89
	9	0,5	90
	11	0,65	115
	50	0,65	75
	100	0,7	42
500 (Режим Б)	2,2	0,6	128
	9	0,7	58
	100	0,9	139

Описанные выше изменения связаны не только с радиационно-индуцированной фазовой перестройкой, но и с протекающими радиационно-динамическими (послекаскадные ударные волны) и радиационно-стимулирующими (образование дефектов) воздействиями ионных пучков на керамику. Воздействие ионизирующего излучения приводит к генерации сжимающих напряжений в облученном слое [9, 46, 47, 57].

#### *Микротвердость циркониевой керамики*

Низкоэнергетическая обработка ионами аргона с энергией 30 кэВ при плотности тока 300 мкА/см<sup>2</sup> и 500 мкА/см<sup>2</sup> приводит к изменению микротвердости ( $H_{IT}$ ,  $H_V$ ) (рисунок 3.5 а, б) и эффективного модуля упругости  $E_{IT}$  (рисунок 3.6) поверхностного слоя ЧСДЦ [160]. Нагрузка на индентор при измерении  $H_{IT}$  составляла 0,5 Н, а при исследовании  $H_V$  – 3 Н. Глубина внедрения индентора в ЧСДЦ при данных нагрузках составила  $1,5 \pm 0,1$  мкм и  $3 \pm 0,1$  мкм соответственно.

Видно (рисунок 3.5 а), что  $H_{IT}$  изменяется в зависимости от дозы облучения и может варьироваться от минимального до максимального значения относительно  $H_{IT}$  исходной керамики. В то время как  $H_V$  (рисунок 3.5 б)

независимо от рабочих параметров ионной обработки выше  $H_V$  необлученной керамики.

Важно отметить, что после ионной обработки в Режиме А для микротвердости имеет место минимум при малых значениях дозы порядка  $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (рисунок 3.5 а и б, кривые 2). В обоих случаях, когда плотность тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и  $500 \text{ мкА/см}^2$ , микротвердость керамики существенно зависит от дозы обработки.

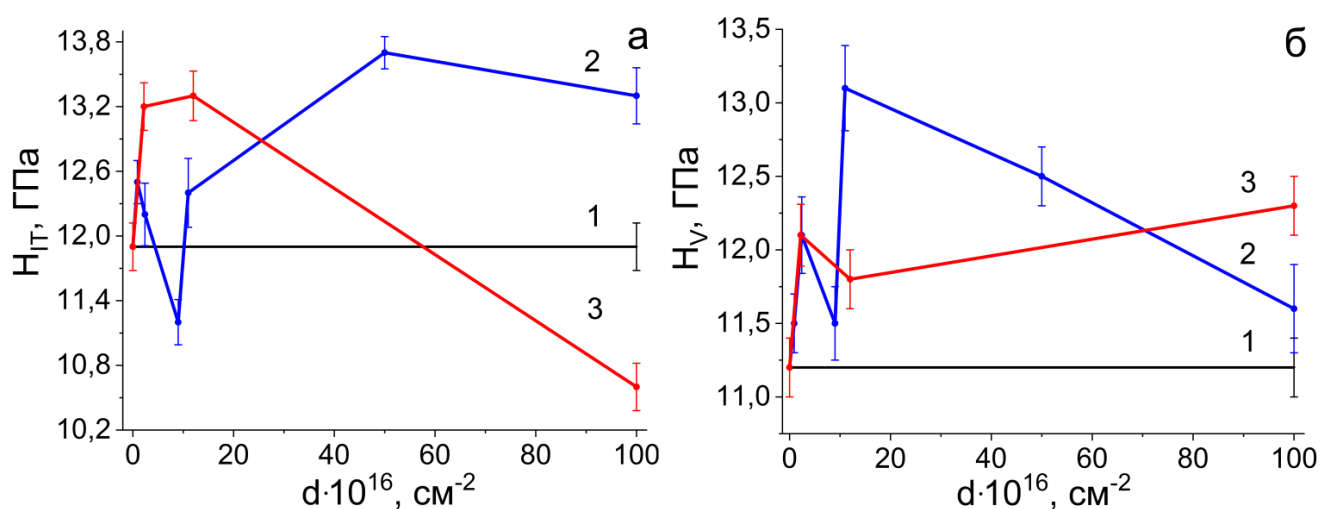


Рисунок 3.5 – Микротвердость (а – нагрузка на индентор 0,5 Н) и (б – нагрузка на индентор 3 Н) циркониевой керамики до (кривые 1) и после ионной обработки (кривая 2 –  $j = 300 \text{ мкА/см}^2$ ; кривая 3 –  $j = 500 \text{ мкА/см}^2$ )

Изменение  $H_{IT}$  и  $H_V$  под действием облучения в Режиме А и Б с увеличением дозы объясняется протеканием фазовых трансформаций  $t \rightarrow m$  (рисунок 3.4 в) и ростом сжимающих напряжений. Для кривых 2 и 3 на рисунке 3.5 (а и б) максимум достигается в результате роста сжимающих напряжений на фоне малой интенсивности фазовых трансформаций.

Резкое уменьшение микротвердости после ионного воздействия в Режиме А при дозе  $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (рисунок 3.5 а и б, кривые 2) вероятно происходит из-за релаксационных процессов, которые протекают в системе дефектов, и, как следствие, уменьшения остаточных сжимающих напряжений. Такой вывод подтверждается данными таблицы 3.3, из которой видно, что микроискажения кристаллической решетки после обработки в Режиме А при дозе  $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

уменьшаются по сравнению со значениями, полученными после обработки при дозах выше  $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Уменьшение микротвердости (рисунок 3.5 а, кривая 2 и 3) для Режимов А и Б после достижения максимума, вероятно, происходит в результате распыления модифицированного тонкого приповерхностного слоя керамики под действием ионной обработки при больших значениях дозы. Это подтверждается не только смещением максимума на кривой 3 в сторону меньшей дозы и большим наклоном участка кривой 3 после достижения максимума с увеличением плотности ионного тока (Режим Б), по сравнению с кривой 2 для Режима А, у которого плотность ионного тока меньше, но и результатами СЭМ (рисунок 3.3 в, г).

После прохождения максимума на кривой 3 (рисунок 3.5 б) так же, как и на кривой 2 для Режима А (рисунок 3.5 б), имеется участок спада. Но далее с ростом дозы имеет место увеличение микротвердости, которое на конечном участке кривой 3 превышает значение микротвердости в точке максимума. Это увеличение можно объяснить эффектом дальнего действия, который характерен для металлов и сплавов [46, 85]. При больших значениях плотности тока, когда доза увеличивается, влияние сжимающих напряжений на изменение микротвердости становится больше, чем влияние фазовой трансформации  $m \leftrightarrow t$ . Как результат мы наблюдаем рост микротвердости на кривой 3 (рисунок 3.5 б) при дозе более  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

Графическое изображение изменения эффективного модуля упругости под действием ионной обработки представлено на рисунке 3.6.  $E_{IT}$  учитывает тот факт, что упругие смещения происходят как в образце, который обладает модулем Юнга ( $E$ ) и коэффициентом Пуассона ( $\nu$ ), так и в самом инденторе с упругими константами  $E_i$  и  $\nu_i$ . Изменение  $E_{IT}$  подтверждает предположение о главной роли сжимающих напряжений при больших значениях плотности тока, когда доза увеличивается, в изменении механических свойств материала.

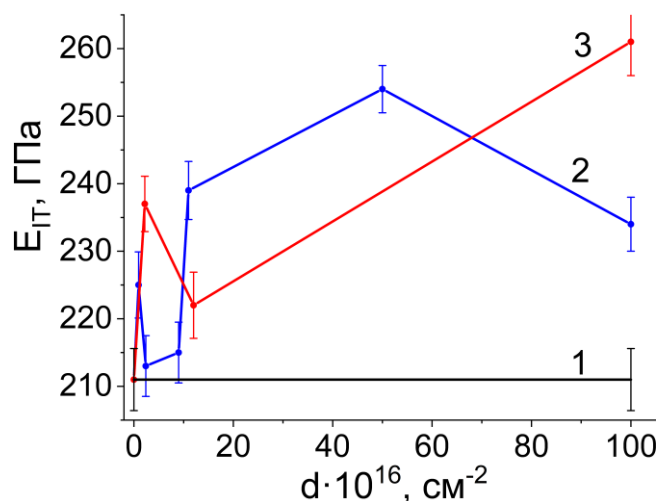


Рисунок 3.6 – Эффективный модуль упругости  $E_{ГТ}$  циркониевой керамики до (кривая 1) и после ионной обработки (кривая 2 –  $j = 300$  мкА/см<sup>2</sup>; кривая 3 –  $j = 500$  мкА/см<sup>2</sup>)

Количественную оценку стойкости образцов циркониевой керамики к внешним воздействиям проводили с использованием отношений  $H_{ГТ}/E_{ГТ}$  – показатель сопротивления к износу и  $H_{ГТ}^3/E_{ГТ}^2$  – параметр сопротивления пластической деформации [165, 166]. Графическое изображение изменения показателя сопротивления к износу и параметра сопротивления пластической деформации ЧСДЦ представлено на рисунке 3.7.

Из графиков на рисунке 3.7 видно, что, несмотря на повышение микротвердости и эффективного модуля упругости, после ионного воздействия показатель сопротивления к износу  $H_{ГТ}/E_{ГТ}$  будет меньше, чем до ионной обработки, а параметр сопротивления пластической деформации  $H_{ГТ}^3/E_{ГТ}^2$  может быть как выше, так и ниже значения исходной керамики.

Известно [165, 166], что чем больше параметры  $H_{ГТ}/E_{ГТ}$  и  $H_{ГТ}^3/E_{ГТ}^2$ , тем выше сопротивление к износу и стойкость к пластической деформации. В литературе [165, 166] указано, что поверхность материала не только должна быть достаточно твердой, чтобы сопротивляться пластической деформации, но также она должна быть способна упруго изгибаться во время приложения нагрузки. Необходимо подбирать оптимальное сочетание модуля упругости и твердости для обеспечения наилучших характеристик при внешних воздействиях.

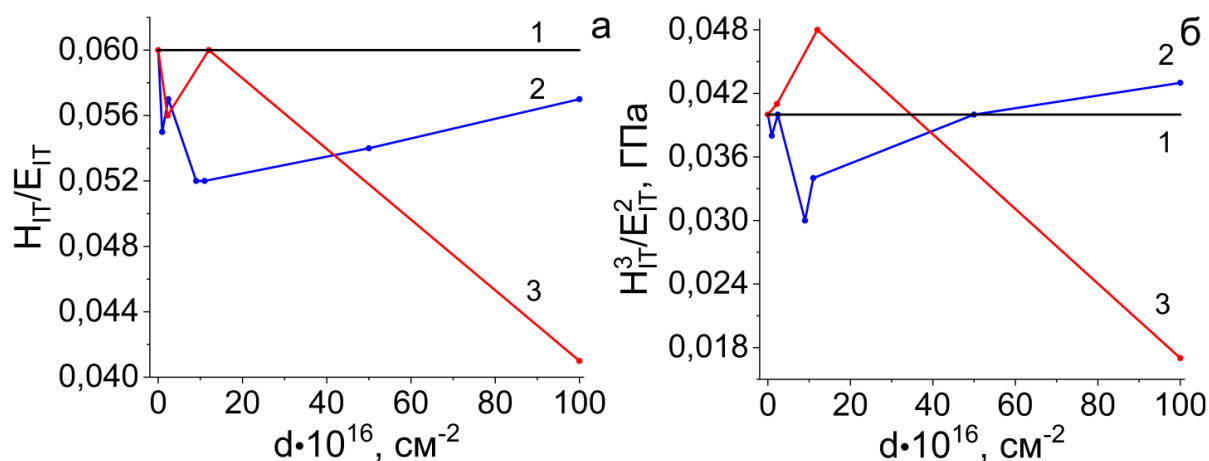


Рисунок 3.7 – Показатель сопротивления к износу (а) и параметр сопротивления пластической деформации (б) циркониевой керамики до (кривые 1) и после ионной обработки (кривая 2 –  $j = 300 \text{ мкА/см}^2$ ; кривая 3 –  $j = 500 \text{ мкА/см}^2$ )

С целью установления глубины изменения микротвердости ЧСДЦ было проведено послойное снятие слоев облученной поверхности [167]. Для данной цели использовались облученные образцы с наибольшим увеличением микротвердости (таблица 3.4).

По данным таблицы 3.4 видно, что наибольший рост микротвердости наблюдается при облучении образцов в Режиме А и дозе  $1,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . При данных параметрах ионного пучка увеличение микротвердости составляет порядка 17 %. Облучение ЧСДЦ при дозах  $2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  в Режиме Б приводит к практически одинаковому росту микротвердости, который составляет 8–9 %.

Таблица 3.4 – Микротвердость опытных образцов ЧСДЦ до и после облучения

Режимы	Доза облучения, $\text{см}^{-2}$	Микротвердость, ГПа
	0	$11,2 \pm 0,2$
Режим А	$9,4 \cdot 10^{15}$	$11,5 \pm 0,2$
	$2,4 \cdot 10^{16}$	$12,1 \pm 0,3$
	$9 \cdot 10^{16}$	$11,5 \pm 0,3$
	<b><math>1,1 \cdot 10^{17}</math></b>	<b><math>13,1 \pm 0,2</math></b>
	$5 \cdot 10^{17}$	$12,5 \pm 0,2$
	$10^{18}$	$11,6 \pm 0,3$
Режим Б	<b><math>2,2 \cdot 10^{16}</math></b>	<b><math>12,1 \pm 0,2</math></b>
	$1,2 \cdot 10^{17}$	$11,8 \pm 0,3$
	<b><math>10^{18}</math></b>	<b><math>12,3 \pm 0,2</math></b>

Графическое изображение изменения микротвердости ЧСДЦ по глубине в зависимости от рабочих параметров ионного пучка представлено на рисунке 3.8. За начальную точку отсчета принималась поверхность образца, которая подвергалась контакту с ионным пучком. Послойное снятие поверхностного слоя облученных образцов проводили методом шлифования, применяя алмазную пасту, у которой размер частиц составляет порядка 0,5–1 мкм. Толщину опытных образцов до и после процесса шлифования определяли индикатором И4 часового типа, цена деления которого составляет 10 мкм.

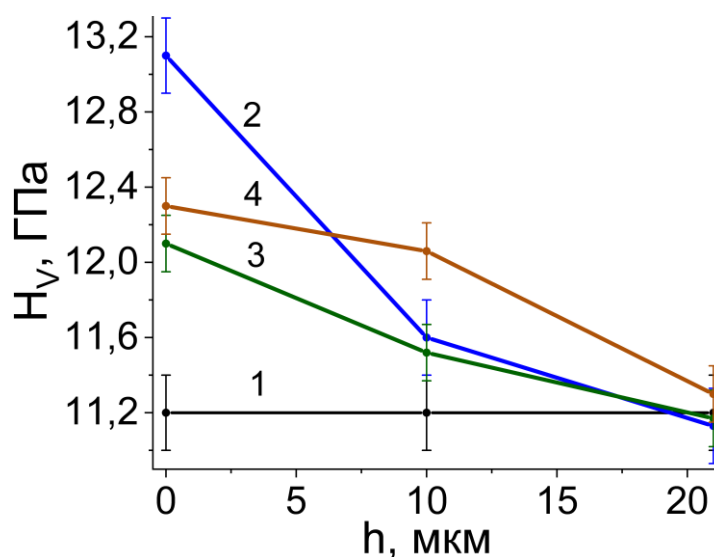


Рисунок 3.8 – Изменение микротвердости облученной керамики по глубине образцов:

- 1 – в исходном состоянии; 2 – Режим А ( $d = 1,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ );  
 3, 4 – Режим Б ( $d = 2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  соответственно)

Анализ графика (рисунок 3.8) показывает, что каждое снятие тонкого слоя приводит к снижению микротвердости [167], т. е. микротвердость облученных образцов стремится к значению  $N_v$  до ионного воздействия: на глубине порядка 20 мкм численные значения микротвердости облученных образцов (кривые 2, 3, 4) становятся равными со значением микротвердости в исходном состоянии (кривая 1).

Таким образом, ионное воздействие инициирует изменение микротвердости керамических образцов на глубине порядка 20 мкм. Согласно проведенным

расчетам с использованием программного продукта TRIM (пункт 3.1) средний пробег ионов в ЧСДЦ составляет 20,5 нм. Поэтому в качестве объяснения механизма упрочнения керамики на глубине, которая превышает глубину проективного пробега ионов аргона, предлагается ударно-волновой механизм (УВМ). Влияние УВМ на механические свойства твердых тел достаточно подробно исследовано на металлах и сплавах [46, 47, 57, 85]. Суть УВМ заключается в распространении послекаскадных упругих и ударных волн вглубь материала. В результате происходит генерация дефектов, возникают динамические и статические напряжения, увеличение которых происходит с ростом дозы облучения внедряемых ионов [46, 57, 85]. УВМ приводит к увеличению области генерации дефектов, динамических и статических напряжений в твердом теле до десятков и более микрометров. Вследствие этого ионное воздействие резко повышает подвижность атомов (как промежуточных, так и замещающих), способствуя перестройке кристаллической структуры в метастабильном материале, таким образом, приводя к изменению механических свойств твердого тела.

Выдвинутое предположение о механизме упрочнения керамики согласуется с результатами моделирования в программе TRIM. Согласно таблице 3.2 энергия имплантированных ионов преимущественно расходуется на образование фононов. Следовательно, при достаточной энергии фононы способны сгенерировать ударную волну, которая распространяется вглубь керамики, инициируя перестройку кристаллической структуры.

Установлено, что путем подбора рабочих параметров ионного пучка достигается увеличение микротвердости до 17 % в модифицированном поверхностном слое керамики из частично стабилизированного диоксида циркония.

### 3.3 Исследование воздействия низкоэнергетической ионной обработки на алюмооксидную керамику

#### *Сканирующая электронная микроскопия*

На рисунке 3.9 представлена поверхность образцов керамических пластин на основе оксида алюминия (ОА) до (а) и после (б) ионного воздействия. В исходном состоянии поверхность опытных образцов керамики из ОА была полированной (рисунок 3.9 а). Как можно заметить (рисунок 3.9 а), исходная поверхность образцов содержит поры и дефекты, которые распределены произвольно.

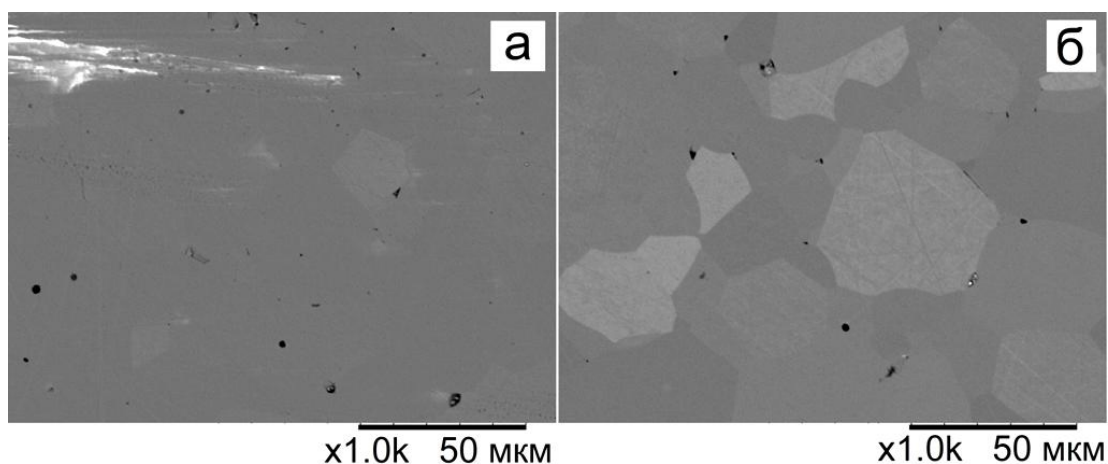


Рисунок 3.9 – Поверхность (вид сверху) керамики на основе оксида алюминия до (а) и после (б) ионной обработки: б –  $d = 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Ионное воздействие низкоэнергетическим пучком ионов аргона не приводит к структурным изменениям поверхностного слоя керамики из ОА (рисунок 3.9 б). Замечено, что обработка при дозе  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  не изменяет внешний вид поверхности керамики относительно исходного состояния. Увеличение дозы обработки до  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  приводит к визуализации зеренной структуры керамики (рисунок 3.9 б). Размеры зерен керамики изменяются в диапазоне от 10 до 50 мкм. Выявление зеренной структуры происходит из-за различных скоростей травления поверхности зерен и межзеренных границ. Скорость травления в местах межзеренных границ выше, чем на поверхности зерен, т. к. они содержат в себе наибольшее количество дефектов.



### Рентгенодифракционный анализ

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рисунок 3.10), исходные керамические образцы состоят из основного компонента  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с параметрами решетки:  $a = b = 4,758 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,9894 \text{ \AA}$ .  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  является наиболее стабильной фазой керамики на основе ОА [101, 102].

Анализ полученных результатов РФА показал, что ионная обработка при плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и дозах падающих на поверхность ионов  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  и  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  не вызывает фазовую перестройку в алюмооксидной керамике (рисунок 3.10) [168]. Во-первых, наблюдается процесс распыления облученного поверхностного слоя керамики (рисунок 3.9 б). Во-вторых, регистрация дифрактограмм происходит с более глубоких слоев (около 30 мкм), на которые, вероятно, ионное облучение оказывает минимальное воздействие.

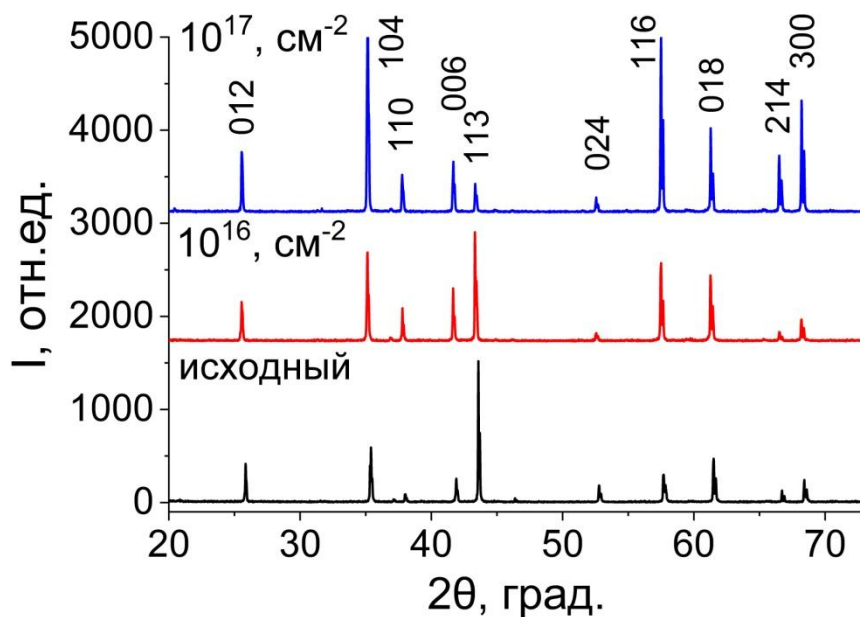


Рисунок 3.10 – Рентгенограммы алюмооксидной керамики в исходном состоянии и после ионного воздействия

Как видно из рентгенограмм (рисунок 3.10), несмотря на то, что фазовой перестройки не происходит, ионная обработка алюмооксидной керамики приводит на глубине около 30 мкм к изменению интенсивностей рефлексов от систем плоскостей кристаллической решетки. Наибольшая интенсивность рефлекса рентгенограммы образцов до обработки фиксировалась от плоскости (113). С

увеличением дозы обработки наблюдается линейное уменьшение интенсивности рефлексов (113) и (012). Интенсивность пиков (104), (110), (006), (116), (018), (214) и (300), наоборот, линейно возрастает (рисунок 3.10). Дефекты, ударная волна и остаточное напряжение, возникающие в поверхностном слое материала, во время или после обработки непрерывным ионным пучком, увеличивают или уменьшают интенсивность рефлексов от систем плоскостей.

Как видно из таблицы 3.5, ионная обработка приводит к изменению микроискажений кристаллической решетки ( $\Delta d/d$ ) и области когерентного рассеяния ( $L$ ). С увеличением дозы обработки микроискажения кристаллической решетки увеличиваются, а область когерентного рассеяния уменьшается (таблица 3.5) [168].

Таблица 3.5 – Изменение микроискажений кристаллической решетки и областей когерентного рассеяния под действием ионного облучения

Плотность тока, мкА/см <sup>2</sup>	Доза, 10 <sup>16</sup> см <sup>-2</sup>	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	L, нм
0	0	0,2	195
300	1	0,3	119
	10	0,4	103

По совокупности полученных данных рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа сделан вывод, что к изменению интенсивностей рефлексов от систем плоскостей и увеличению микроискажений кристаллической решетки на глубине около 30 мкм приводят послекаскадные ударные волны, сгенерированные фононами (таблица 3.2) под действием ионного облучения.

#### *Микровердость алюмооксидной керамики*

Низкоэнергетическая обработка ионами аргона с энергией 30 кэВ при плотности тока 300 мкА/см<sup>2</sup> приводит к изменению микротвердости  $H_{IT}$  (рисунок 3.11, кривая 2) и эффективного модуля упругости  $E_{IT}$  (рисунок 3.11, кривая 3) поверхности алюмооксидной керамики [168]. Оценку микротвердости и эффективного модуля упругости керамических образцов проводили при нагрузке

на индентор 0,25 Н (при такой нагрузке глубина внедрения индентора составила  $1 \pm 0,1$  мкм).

Ионное воздействие при дозе  $10^{16}$  см<sup>-2</sup> приводит к росту  $H_{IT}$  и  $E_{IT}$  (рисунок 3.11, кривые 2 и 3 соответственно) в поверхностном слое керамики. С увеличением дозы наблюдается понижение характеристик  $H_{IT}$  и  $E_{IT}$ , но вне зависимости от рабочих параметров ионного пучка  $H_{IT}$  и  $E_{IT}$  после обработки выше значений  $H_{IT}$  и  $E_{IT}$  необлученной керамики (рисунок 3.11, кривая 1).

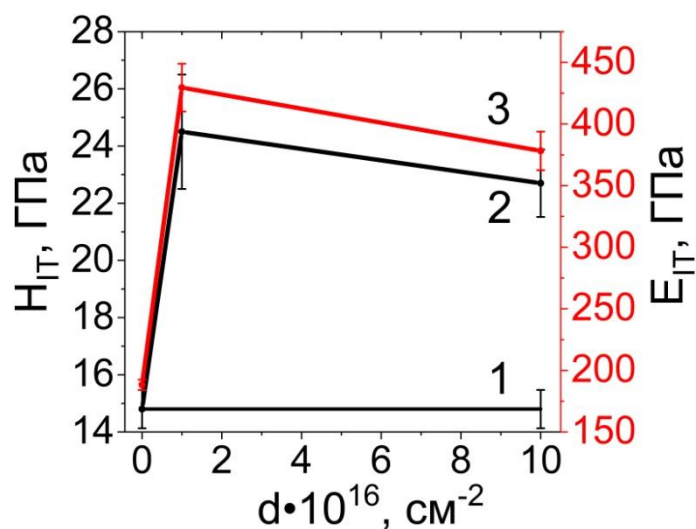


Рисунок 3.11 – Микротвердость и эффективный модуль упругости керамики до (кривая 1) и после (кривые 2, 3) ионной обработки

Согласно расчетам средний пробег ионов в керамике из ОА составляет 18,8 нм. Таким образом, ионное воздействие приводит к изменению микротвердости и модуля упругости образцов на глубине, которая превышает средний пробег ионов аргона в керамике из оксида алюминия. В качестве объяснения механизма упрочнения керамики предлагается ударно-волновой механизм. Как и в случае с ЧСДЦ (п. 3.2), в керамике из ОА энергия имплантированных ионов преимущественно расходуется на образование фононов (таблица 3.2). Следовательно, фононы генерируют послекаскадные ударные волны, которые распространяются вглубь керамики, инициируя перестройку кристаллической структуры и изменяя как механические свойства, так и отклик сигнала дифрактограмм.

Наблюдаемое понижение  $H_{IT}$  и  $E_{IT}$  объясняется одновременным протеканием двух физических процессов, которые возникают в результате радиационного воздействия: радиационно-динамические эффекты (генерация дефектов) и распыление тонкого поверхностного модифицированного слоя (рисунок 3.9 б). Превалирование процесса распыления над ионной имплантацией в конечном итоге может привести к уменьшению эффективности модификации поверхности керамики.

Для оценки сопротивления керамических образцов механическому контактному воздействию до и после облучения были рассчитаны параметры (таблица 3.6) на основе измеряемых при индентировании характеристик.

Расчет упругого восстановления  $R_e$  и ползучести  $C_{IT}$  образцов из алюмооксидной керамики до и после облучения проводили по формулам 3.1 и 3.2.

$$C_{IT} = ((h_2 - h_1) / h_1) \cdot 100 \%, \quad (3.1)$$

$$R_e = ((h_{max} - h_p) / h_{max}) \cdot 100 \%, \quad (3.2)$$

где  $h_2 = h_{max}$  – глубина индентирования после выдержки под нагрузкой, нм;

$h_1$  – глубина индентирования при достижении испытательной нагрузки, поддерживаемой постоянной, нм;

$h_p$  – остаточная глубина вдавливания индентора после снятия нагрузки.

Таблица 3.6 – Механические параметры алюмооксидной керамики до и после облучения непрерывным ионным пучком

$d, \text{см}^{-2}$	$H_{IT}/E_{IT}$	$H_{IT}^3/E_{IT}^2, \text{ГПа}$	$R_e, \%$	$C_{IT}, \%$
0	0,08	0,09	55,9	3,9
$10^{16}$	0,06	0,08	52,4	2,9
$10^{17}$	0,06	0,08	55,2	1,9

Анализируя таблицу 3.6, можно увидеть, что, несмотря на повышение микротвердости и эффективного модуля упругости (рисунок 3.11), после ионного воздействия показатель сопротивления к износу  $H_{IT}/E_{IT}$  и параметр сопротивления пластической деформации  $H_{IT}^3/E_{IT}^2$  будут меньше значения показателей исходной керамики.

Ионное воздействие приводит к незначительному уменьшению  $R_c$  (таблица 3.6) при дозе  $10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Вероятно, это связано с тем, что при данных условиях обработки, возникающие в материале радиационно-динамические дефекты, инициируют пластичное состояние в приповерхностном слое керамики. С ростом дозы облучения наблюдается распыление модифицированного слоя (рисунок 3.9), который может содержать в себе различные структурные дефекты, что приводит к уменьшению  $C_{IT}$ .

### 3.4 Выводы по главе 3

По результатам исследования влияния облучения непрерывных пучков ионов аргона с энергией 30 кэВ на структуру и механические свойства керамик из частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия отмечено следующее.

Ионная обработка при плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и дозах до  $2,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  вызывает появление в облученном слое частично стабилизированного диоксида циркония моноклинной фазы не более 12 %. С ростом дозы облучения от  $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  содержание моноклинной фазы не превышает 6 %. Аналогичные результаты получены для образцов частично стабилизированного диоксида циркония, которые обработаны при плотности тока  $500 \text{ мкА/см}^2$  и дозах от  $2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Увеличение дозы облучения как в Режиме А, так и в Режиме Б до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  не приводит к фазовой перестройке. Количество регистрируемой моноклинной фазы связано, во-первых, с параметрами ионного пучка: повышение дозы до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ , увеличивает распыление облучаемой поверхности, а повышение плотности тока с  $300 \text{ мкА/см}^2$  до  $500 \text{ мкА/см}^2$  только усиливает процесс распыления, в котором происходит фазовая перестройка. Во-вторых, вклад в регистрируемый сигнал дифрактограмм преимущественно вносится с более глубоких слоев керамики (не менее 15 мкм).

Облучение керамики из оксида алюминия при плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и дозах падающих на поверхность ионов  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  и  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  не приводит к изменению фазового состава в поверхностном слое. Наблюдается изменение интенсивностей рефлексов от систем плоскостей, микроискажений кристаллической решетки и области когерентного рассеяния на глубине около 30 мкм.

Ионное воздействие в непрерывном режиме при плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и  $500 \text{ мкА/см}^2$  и дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  не сопровождается процессами оплавления, растрескивания и вторичной кристаллизацией поверхностного слоя керамик из частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия, наблюдается распыление поверхности с повышением как дозы, так и плотности тока ионного пучка. Характерным для двух типов керамик является превалирование процесса распыления над ионной имплантацией при повышении, как дозы ( $>10^{17} \text{ см}^{-2}$ ), так и плотности тока ( $>300 \text{ мкА/см}^2$ ) ионного пучка.

Ионное воздействие приводит к упрочнению поверхностного слоя керамик из частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия. Степень изменения микротвердости и модуля упругости зависит от параметров ионного пучка.

Увеличение микротвердости и модуля упругости в поверхностном слое частично стабилизированного диоксида циркония на 17% и 15% наблюдается после обработки при плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и дозах падающих на поверхность ионов  $1,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  соответственно. Облучение при плотности тока  $500 \text{ мкА/см}^2$  и дозах от  $2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  приводит к росту микротвердости и модуля упругости от 3 % до 8 %. С ростом дозы и плотности тока наблюдается снижение степени упрочнения поверхностного слоя керамики. Изменение механических свойств в поверхностном слое под воздействием ионного облучения происходит из-за протекания фазовых трансформаций  $t \rightarrow m$  и роста сжимающих напряжений.

Облучение при плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и дозе  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  приводит к повышению микротвердости и модуля упругости поверхностного слоя керамики из оксида алюминия на 55 % и в 2 раза соответственно. Микротвердость и модуль упругости повышается на 40 % и в 1,7 раз соответственно после обработки при дозе  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Изменение механических свойств происходит из-за роста сжимающих напряжений.

Понижение микротвердости и модуля упругости в поверхностном слое керамик из частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия связано с распылением облученного слоя, при повышении дозы ( $>10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) и плотности тока ( $>300 \text{ мкА/см}^2$ ), в котором происходит изменение механических свойств.

Эффект дальнего действия приводит к изменению микротвердости и модуля упругости в поверхностном слое керамик из частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия на глубине, на порядок превышающей глубину имплантации ионов. Образованные фононы, в результате энергетических потерь имплантированных ионов, генерируют ударные волны, которые распространяются вглубь керамики, приводя к увеличению области генерации дефектов и сжимающих напряжений, инициируя перестройку кристаллической структуры, таким образом, изменяя механические свойства на глубине, которая на порядок превышает глубину внедрения ионов.

Облучение непрерывными пучками ионов аргона при энергии 30 кэВ и плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и  $500 \text{ мкА/см}^2$  приводит к формированию в керамике из частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия поверхностного слоя с градиентной структурой, в котором по мере удаления от поверхности изменяются фазовый состав и механические свойства.

Результаты исследования опубликованы в работах [160, 167, 168].

## ГЛАВА 4. СРЕДНЕЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ИОННАЯ ОБРАБОТКА ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

### 4.1 Методика проведения обработки импульсными среднеэнергетическими ионными пучками

*Облучение алюмооксидной керамики импульсными ионными пучками  
углерода*

Воздействие среднеэнергетическими интенсивными ионными пучками на алюмооксидную керамику осуществлялось ионами углерода в импульсном режиме. Облучение образцов проводили на импульсном ускорителе ионов ТЕМП-4М [169, 170] Томского политехнического университета при остаточном давлении в камере  $10^{-4}$  Торр ( $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па).

Энергия ионов углерода составляла 200 кэВ, плотность ионного тока –  $15 \text{ А/см}^2$ ,  $50 \text{ А/см}^2$  и  $85 \text{ А/см}^2$ , плотность энергии в импульсе  $W_1$   $0,3 \text{ Дж/см}^2$ ,  $1 \text{ Дж/см}^2$  и  $1,5 \text{ Дж/см}^2$  соответственно. Длительность импульса (при половинном максимуме ускоряющего напряжения) равнялась 80 нс, частота повторения импульсов –  $8 \text{ с}^{-1}$ . В таблице 4.1 приведены рабочие параметры ионного облучения опытных образцов из алюмооксидной керамики.

Таблица 4.1 – Рабочие параметры ионного пучка

Энергия ионов U, кэВ	Плотность тока j, А·см <sup>-2</sup>	Плотность энергии W <sub>1</sub> , Дж·см <sup>-2</sup>	Количество импульсов N	Доза d·10 <sup>14</sup> , см <sup>-2</sup>
200	15	0,3	20	1,5
			100	7,5
			300	22,5
	50	1	10	2,5
			30	7,5
			100	25
	85	1,5	3	1,275
			10	4,25
			30	12,75



Эффект ионной обработки исследовался в зависимости от плотности энергии ионного пучка и дозы облучения, которые были установлены количеством импульсов  $N$ . Число импульсов изменялось от 3 до 300. По ориентировочным оценкам при плотности тока  $15 \text{ А/см}^2$ ,  $50 \text{ А/см}^2$  и  $85 \text{ А/см}^2$  во время действия одного импульса доза падающих на поверхность ионов составляла  $7,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ,  $2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  и  $4,25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  соответственно.

С помощью математического пакета программы TRIM [159] получены профили распределения внедренных ионов углерода и их траектория движения в алюмооксидной керамике при энергии 200 кэВ (рисунок 4.1).

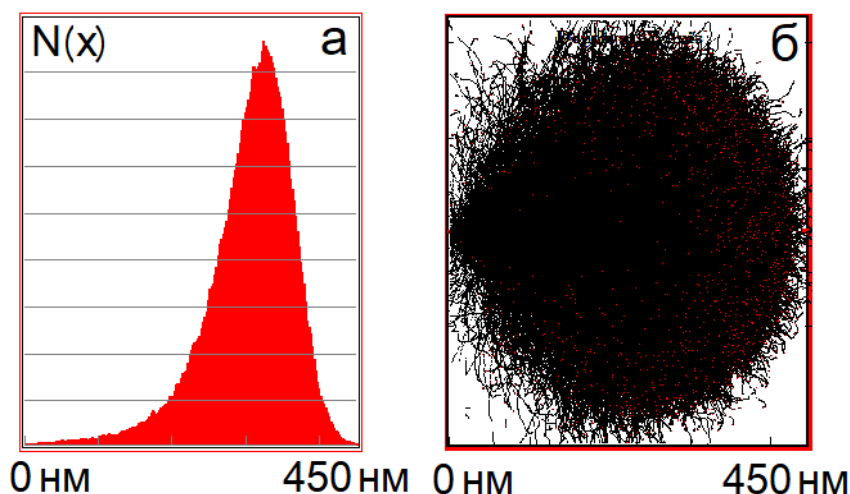


Рисунок 4.1 – Распределение имплантированных ионов углерода (а) и их траектория движения (б) в алюмооксидной керамике

Приближенное расчетное значение среднего проективного пробега ионов углерода при энергии 200 кэВ составило  $3030 \text{ \AA}$  (303 нм) (рисунок 4.1). В таблице 4.2 приведены энергетические потери иона углерода в алюмооксидной керамике.

Таблица 4.2 – Энергетические потери одного налетающего иона углерода с энергией 200 кэВ в оксидной керамике

Керамика	Энергетические потери, %		
	Ионизация	Образование вакансий	Фононы
$\text{Al}_2\text{O}_3$	84,64	0,65	14,71

Следует отметить, что потери на ионизацию возрастают пропорционально увеличению энергии иона. Видно (таблица 4.2), что при кинетической энергии иона 200 кэВ во время торможения в алюмооксидной керамике энергетические потери преимущественно связаны с ионизацией и не более 15 % от общей энергии иона углерода расходуется на фононы.

*Облучение циркониевой керамики импульсными пучками ионов азота*

Воздействие среднеэнергетическими ионными пучками на циркониевую керамику осуществлялось ионами азота в импульсном режиме. Облучение образцов проводили на импульсном ускорителе ионов ТЕМП-6 [171] (Даляньский технологический университет, г. Далянь, Китай).

Энергия ионов азота составляла 300 кэВ, плотность ионного тока – 150–200 А/см<sup>2</sup>, плотность энергии в импульсе  $W_1 = ((3,5 \text{ и } 5) \pm 5 \%) \text{ Дж/см}^2$ . Количество импульсов  $N$  равнялось 1 и 2.

На рисунке 4.2 представлены профили распределения внедренных ионов азота и их траектория движения в циркониевой керамике при энергии 300 кэВ.

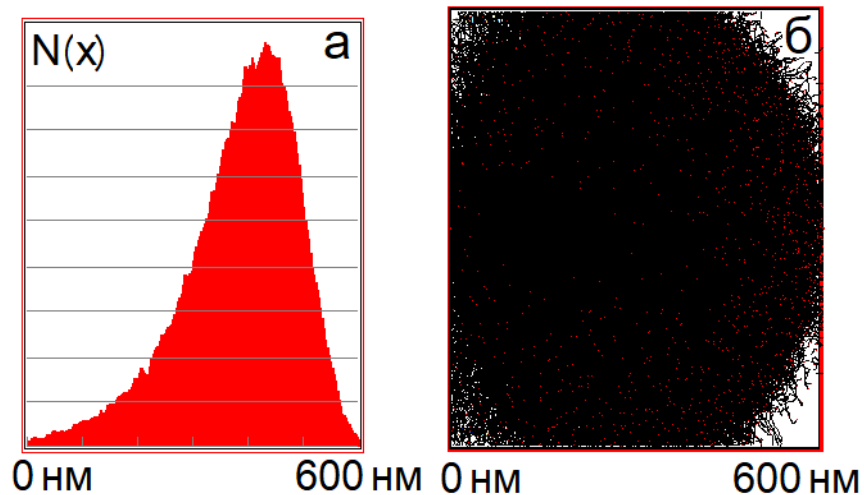


Рисунок 4.2 – Распределение имплантированных ионов азота (а) и их траектория движения (б) в циркониевой керамике

Приближенное расчетное значение среднего проективного пробега ионов азота при энергии 300 кэВ составило 4180 Å (418 нм) (рисунок 4.2). В таблице 4.3 приведены энергетические потери иона азота в циркониевой керамике.

Таблица 4.3 – Энергетические потери одного налетающего иона азота с энергией 300 кэВ в оксидной керамике

Керамика	Энергетические потери, %		
	Ионизация	Образование вакансий	Фононы
ЧСДЦ	84,2	0,68	15,11

Более 80 % от общей кинетической энергии иона азота при торможении в ЧСДЦ тратится на ионизацию. При энергии иона 300 кэВ около 15 % от общей энергии иона расходуется на фононы (таблица 4.3).

#### 4.2 Исследование воздействия импульсных ионных пучков на алюмооксидную керамику

##### *Сканирующая электронная микроскопия*

Результаты электронной микроскопии поверхности и поперечного излома образцов (рисунки 4.3 и 4.4), которые были облучены интенсивными импульсными ионными пучками (ИИИП) при различной плотности тока и плотности энергии (таблица 4.1), показали, что состояние поверхностного слоя строго зависит от рабочих параметров ионного пучка.

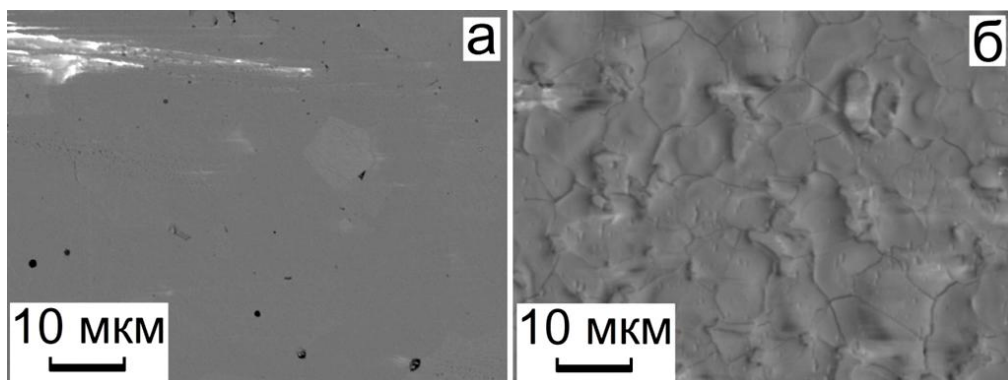


Рисунок 4.3 – Поверхность алюмооксидной керамики (вид сверху) до (а) и после (б) облучения: б –  $j = 85 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 1,5 \text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 30$

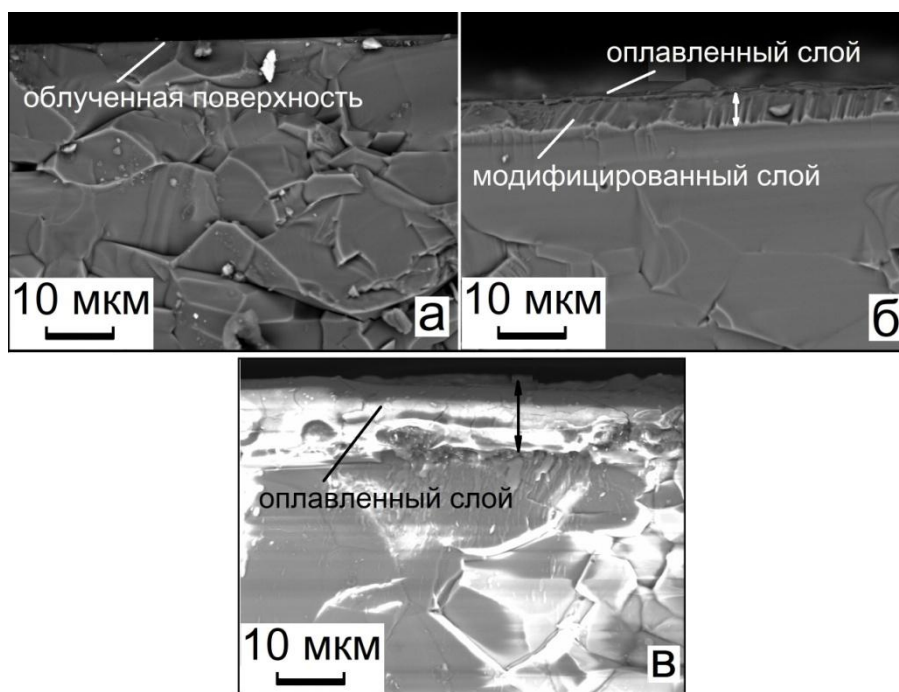


Рисунок 4.4 – Поперечный излом облученных образцов  
из алюмооксидной керамики:

а –  $j = 15 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 0,3 \text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 100$ ; б –  $j = 50 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 1 \text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 100$ ;  
в –  $j = 85 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 1,5 \text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 30$

В исходном состоянии поверхность опытных образцов была полированной с содержанием небольших пор и дефектов (рисунок 4.3 а). Обработка ИИИП при  $j = 15 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 0,3 \text{ Дж/см}^2$  количеством импульсов 20, 100 и 300 не вызывает оплавления поверхности керамики. Увеличение  $j$  и  $W_1$  приводит к изменению морфологии поверхности облученных керамических образцов. Наблюдается оплавление поверхности керамики с последующей рекристаллизацией, которая сопровождается формированием сетки микротрещин, тем самым разделяя поверхность на микроблоки (рисунок 4.3 б). Средний размер микроблоков варьируется от 10 до 20 мкм. Поры после воздействия ИИИП не наблюдаются [172].

Установлено, что в зависимости от рабочих параметров ионного пучка облучение ИИИП приводит к различным морфологическим изменениям поверхностного слоя керамики (рисунок 4.4). СЭМ анализ показал, что

морфологических изменений по глубине облученных образцов при  $j = 15 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 0,3 \text{ Дж/см}^2$  ( $N = 20, 100, 300$ ) (рисунок 4.4 а) не происходит.

На поверхности керамики после воздействия ИИИП при  $j = 50 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 1 \text{ Дж/см}^2$  наблюдается тонкий приповерхностный слой толщиной не более 1 мкм, который показывает, что происходил процесс плавления с последующей рекристаллизацией. Облучение при таких рабочих параметрах ионного пучка приводит к формированию в поверхностном слое микроструктуры «столбчатого типа» толщиной порядка 6–8 мкм (рисунок 4.4 б) [172]. Замечено, что микроструктура, образованная во время процесса рекристаллизации, ориентирована по направлению действия ионного пучка. Образование микроструктуры «столбчатого типа» в результате радиационного воздействия показано в работах [147, 173].

Размер растущих зерен зависит от количества переданной энергии поверхности керамики и от времени воздействия ионного пучка. Из-за низкой теплопроводности керамики (массовый состав  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 90\%$ ,  $\lambda = 20 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  при  $t = 200^\circ\text{C}$  и  $\lambda = 6,2 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  при  $t = 1600^\circ\text{C}$ ), по сравнению с металлами, за время воздействия ионного пучка 80 нс переданной энергии достаточно для того, чтобы поверхность керамики нагрелась до температуры плавления ( $t_{\text{пл}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2050^\circ\text{C}$ ). Нагрев обеспечивает достаточную диффузионную подвижность атомов и миграцию границ, в результате чего происходит самопроизвольный процесс уменьшения протяженности границ. Такая перестройка является следствием миграционных процессов роста одних зерен за счет других и выражает сущность рекристаллизации. При этом изменяется структурное состояние поверхностного слоя: размеры и форма зерен, их распределение и даже кристаллографическая ориентировка (текстура). Так как периодичность импульсов составляла 8 с, за этот промежуток времени облученная поверхность остывала и с понижением температуры уменьшалась диффузия атомов и, следовательно, рост зерен прекращался. С каждым последующим воздействием импульса процесс рекристаллизации повторялся. В результате переходных процессов нагрева и

охлаждения в поверхностном слое сформировалась структура «столбчатого типа», которая характеризуется более мелким размером зерен по сравнению с зернами в объеме керамики. Образование такой структуры обусловлено термоактивированными процессами диффузии.

Увеличение рабочих параметров ионного пучка до  $j = 85 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 1,5 \text{ Дж/см}^2$  ( $N = 3, 10, 30$ ) приводит к формированию оплавленного поверхностного слоя толщиной порядка 9–11 мкм (рисунок 4.4 в). Замечено, что образованные трещины после процесса рекристаллизации распространяются на всю толщину оплавленного слоя. Отмечено, что с увеличением как  $j$ , так и  $W_1$  формирование микроструктуры «столбчатого типа» не происходит [172]. Вероятно, это связано с высокими скоростями нагрева материала при воздействии ИИИП, в результате чего материал не успевает остыть и рекристаллизоваться между импульсами. С увеличением числа импульсов толщина оплавленного слоя практически не увеличивается, возможно, из-за протекания процесса эрозии, который характерен для облучения ИИИП [10, 47, 137].

Воздействие интенсивных импульсных ионных пучков при плотности тока  $50 \text{ А/см}^2$  и  $85 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии в импульсе  $1 \text{ Дж/см}^2$  и  $1,5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к формированию поверхностного слоя с градиентной структурой (рисунок 4.4 б, в).

#### *Рентгенодифракционный анализ*

Рентгенофазовый анализ показал, что как в исходном состоянии (рисунок 4.5 а), так и после воздействия ИИИП керамические образцы содержат фазу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с параметрами решетки:  $a = b = 4,758 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,9894 \text{ \AA}$ .

Как видно из рентгенограмм (рисунок 4.5), несмотря на то, что на глубине около 30 мкм фазовой перестройки не происходит, ионное воздействие при различных параметрах пучка оказывает неоднозначное влияние на интенсивность рефлексов от систем плоскостей кристаллической решетки алюмооксидной керамики (рисунок 4.5 б, в, г) [174]. Наибольшая интенсивность рефлекса до

обработки образцов фиксировалась от плоскости (113), как показано на рентгенограмме (рисунок 4.5 а).

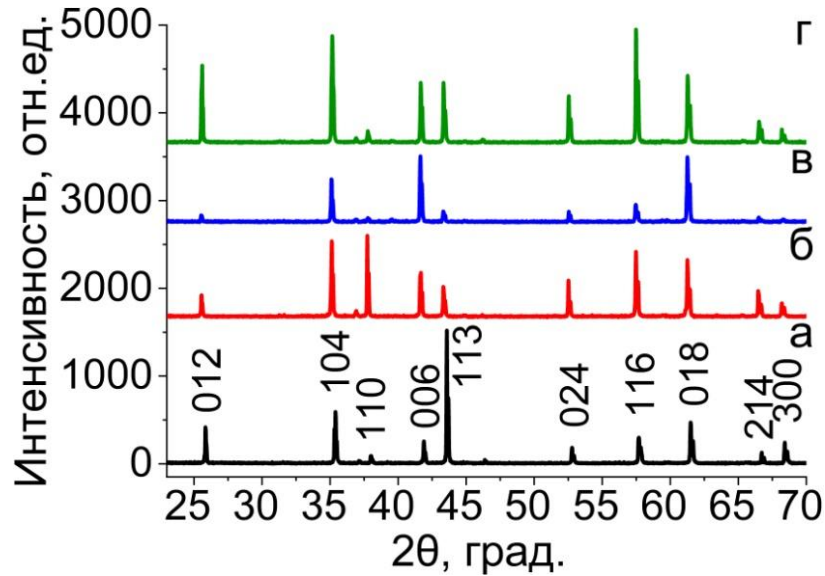


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы образцов из алюмооксидной керамики до (а) и после облучения (б–г):

$$\text{б} - j = 15 \text{ А/см}^2, W_1 = 0,3 \text{ Дж/см}^2, N = 300; \text{в} - j = 50 \text{ А/см}^2, W_1 = 1 \text{ Дж/см}^2, N = 100;$$

$$\text{г} - j = 85 \text{ А/см}^2, W_1 = 1,5 \text{ Дж/см}^2, N = 30$$

Облучение при плотности тока и плотности энергии  $15 \text{ А/см}^2$  и  $0,3 \text{ Дж/см}^2$  соответственно приводит к линейному уменьшению интенсивности рефлексов от плоскостей (012) и (113) и к увеличению интенсивности рефлексов от плоскостей (104), (110), (006), (024), (116), (122), (018), (214) (рисунок 4.5 б). Результатом повышения  $j$  и  $W_1$  до  $50 \text{ А/см}^2$  и  $1 \text{ Дж/см}^2$  соответственно является заметное ослабление интенсивностей рефлексов от плоскостей (рисунок 4.5 в). Вероятно, это связано с формированием в поверхностном слое микроструктуры «столбчатого типа» (рисунок 4.4 б), которая состоит из более мелких зерен по сравнению с размером зерен в объеме керамики, за счет чего изменяет отклик рентгеновской дифракции от систем плоскостей. Наблюдается рост интенсивностей рефлексов после облучения при  $j = 85 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 1,5 \text{ Дж/см}^2$  (рисунок 4.5 г). Сверхбыстрый процесс повторного затвердевания расплавленной поверхности, ударная волна и остаточное напряжение во время или после облучения ИИИП вызывают рекристаллизацию в приповерхностном слое

материала и вращение поликристаллических зерен, что увеличивает или уменьшает интенсивность рефлексов от систем плоскостей [134, 175, 176].

Как видно из таблицы 4.4, ионная обработка приводит к изменению микроискажений кристаллической решетки и области когерентного рассеяния. Степень изменения зависит от параметров ионного пучка (таблица 4.4) [174].

Как показано на рисунке 4.4 (а), при воздействии ИИИП при  $j = 15 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 0,3 \text{ Дж/см}^2$  не происходит оплавления и рекристаллизации поверхностного слоя керамики. В этом случае уменьшение параметра  $L$  с увеличением числа импульсов и повышение  $\Delta d/d$  по сравнению с исходным значением (таблица 4.4), вероятно, связано с протекающими радиационно-динамическими воздействиями ионных пучков на керамику (образование дефектов и остаточного напряжения).

Таблица 4.4 – Зависимость микроискажений кристаллической решетки и области когерентного рассеяния от условий облучения

Плотность тока $j$ , $\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$	Плотность энергии $W_1$ , $\text{Дж}\cdot\text{см}^{-2}$	Количество импульсов $N$	Доза $d\cdot 10^{14}$ , $\text{см}^{-2}$	$\Delta d/d\cdot 10^{-3}$	$L$ , нм
0	0	0	0	0,2	195
15	0,3	20	1,5	0,1	147
		100	7,5	0,5	116
		300	22,5	1,2	39
50	1	10	2,5	1,2	47
		30	7,5	0,8	52
		100	25	0,1	129
85	1,5	3	1,275	0,2	105
		10	4,25	0,1	151
		30	12,75	-	-

Резкое уменьшение  $L$  и рост  $\Delta d/d$  при  $j = 50 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 1 \text{ Дж/см}^2$  ( $N = 10$ ) объясняется изменением морфологии поверхностного слоя керамики. Возникший градиент температур в облучаемом слое приводит к оплавлению и последующей рекристаллизации с формированием в поверхностном слое структуры с мелкими зернами, которые дают рентгеновский отклик, а также к образованию дефектов и остаточных напряжений. Наблюдаемое увеличение  $L$  с ростом числа импульсов



до  $N = 30$  и  $100$  связано с ростом кристаллических зерен, а уменьшение  $\Delta d/d$ , вероятно, связано с процессом рекристаллизации, в течение которого происходит релаксация дефектов во время структурной перестройки и высвобождение тепловой энергии через образованные микротрещины (рисунок 4.3 б). Аналогичное изменение  $L$  и  $\Delta d/d$  замечено у образцов, облученных с  $j = 85 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 1,5 \text{ Дж/см}^2$  ( $N = 3, 10$ ).

Известны работы [139, 177], в которых показано, что под действием ионного облучения происходит фазовая перестройка из термодинамически стабильной фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в метастабильную форму  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Авторами отмечено, что такой фазовый переход невозможен при обычной термической обработке. В работе [177] авторы наблюдали переход  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при облучении монокристаллического оксида алюминия непрерывными ионными пучками при энергии ионов  $175 \text{ кэВ}$  и дозах  $10^{15}\text{--}10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Воздействие импульсного ионного пучка при ускоряющем напряжении  $360 \text{ кВ}$  и плотности тока  $170 \text{ А/см}^2$ , что соответствовало дозе  $8,7 \cdot 10^{13} \text{ см}^2$  (за импульс), на фазовое превращение  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  поликристаллического оксида алюминия рассмотрено в работе [139]. В настоящей работе фазовой перестройки не обнаружено, вероятно, это связано с меньшим энергетическим воздействием на поверхность алюмооксидной керамики по сравнению с условиями радиационного облучения (энергия ионов, плотность тока, плотность энергии), которые рассмотрены в работах [139, 177].

#### *Твердость алюмооксидной керамики*

Среднеэнергетическая обработка ИИИП с энергией  $200 \text{ кэВ}$  при плотности тока  $15 \text{ А/см}^2$ ,  $50 \text{ А/см}^2$  и  $85 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $0,3 \text{ Дж/см}^2$ ,  $1 \text{ Дж/см}^2$  и  $1,5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к изменению нанотвердости  $H_{IT}$  (рисунок 4.6), эффективного модуля упругости  $E_{IT}$  (рисунок 4.7) и микротвердости  $H_V$  (рисунок 4.8) поверхностного слоя алюмооксидной керамики [174, 178].

### А. Нанотвердость $H_{IT}$

На рисунке 4.6 представлены кривые изменения нанотвердости облученных при различных рабочих параметрах ионного пучка керамических образцов в зависимости от количества импульсов. Измерения проводились при максимально приложенной нагрузке  $P_{max}$  на индентор 5 мН (рисунок 4.6 а) и 100 мН (рисунок 4.6 б). При  $P_{max}$  равной 5 мН и 100 мН, глубина внедрения индентора составляет 68 нм и 455 нм соответственно. На такой глубине нанотвердость  $H_{IT}$  приповерхностного слоя алюмооксидной керамики до и после воздействия ИИИП составляет  $35,53 \pm 1,42$  ГПа (рисунок 4.6 а, кривая 1) и  $29,78 \pm 0,84$  ГПа (рисунок 4.6 б, кривая 1) соответственно.

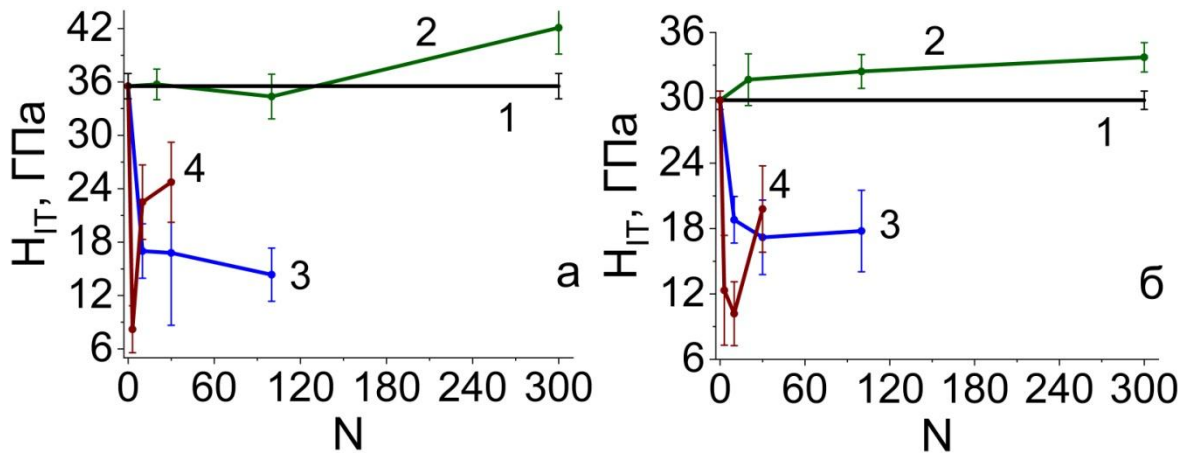


Рисунок 4.6 – Изменение нанотвердости керамики в зависимости от количества импульсов до (кривые 1) и после воздействия ИИИП:

кривые 2 –  $j = 15$  А/см<sup>2</sup>,  $W_1 = 0,3$  Дж/см<sup>2</sup>; кривые 3 –  $j = 50$  А/см<sup>2</sup>,  $W_1 = 1$  Дж/см<sup>2</sup>;

кривые 4 –  $j = 85$  А/см<sup>2</sup>,  $W_1 = 1,5$  Дж/см<sup>2</sup>;

а – максимально приложенная нагрузка на индентор  $P_{max} = 5$  мН;

б – максимально приложенная нагрузка на индентор  $P_{max} = 100$  мН

Как видно из графиков (рисунок 4.6), выбор приложенной нагрузки на индентор практически не влияет на характер изменения кривых. Видно (рисунок 4.6, кривые 2), что при плотности тока ионного пучка 15 А/см<sup>2</sup> и плотности энергии 0,3 Дж/см<sup>2</sup> нанотвердость с ростом числа импульсов непрерывно возрастает. Согласно СЭМ анализу (рисунок 4.4 а), облучение ИИИП при  $j = 15$  А/см<sup>2</sup>,  $W_1 = 0,3$  Дж/см<sup>2</sup> не приводит к оплавлению приповерхностного

слоя образцов, следовательно, повышение нанотвердости связано с физическими явлениями, которые возникают во время взаимодействия ускоренных ионов с твердым телом (образование дефектов, возникновение сжимающих напряжений, радиационно-стимулированная диффузия), изменяя твердость керамики. Облучение ИИИП при  $j = 15 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 0,3 \text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 300$  приводит к увеличению нанотвердости по сравнению с исходным значением на 22 %.

Повышение плотности тока ионного пучка до  $50 \text{ А/см}^2$  и  $85 \text{ А/см}^2$ , а следовательно, и плотности энергии до  $1 \text{ Дж/см}^2$  и  $1,5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к снижению нанотвердости облученной поверхности (рисунок 4.6, кривые 3 и 4). Уменьшение нанотвердости связано с тепловым воздействием ИИИП на твердые тела [134, 175, 176]. На начальном этапе облучения, когда число импульсов равно 3 ( $j = 85 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 1,5 \text{ Дж/см}^2$ ) и 10 ( $j = 50 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 1 \text{ Дж/см}^2$ ), наблюдается резкое уменьшение нанотвердости керамики (рисунок 4.6, кривые 3 и 4). Такой спад связан с возникновением градиента температур на поверхности керамики при воздействии ИИИП, в результате происходит плавление с последующей быстрой рекристаллизацией. Итогом протекания данных физических процессов является сформированный приповерхностный слой, содержащий в себе различные структурные дефекты, в частности микротрещины, которые уменьшают твердость керамики. С увеличением числа импульсов наблюдается частичное залечивание трещин за счет повторяющихся последовательных процессов плавления и рекристаллизации, что приводит к возрастанию твердости облученной керамики (рисунок 4.6, кривые 3 и 4).

Модуль упругости  $E_{IT}$  приповерхностного слоя алюмооксидной керамики до воздействия ИИИП на глубине 68 нм составляет  $364 \pm 40 \text{ ГПа}$  (рисунок 4.7 а, кривая 1) и  $367 \pm 9 \text{ ГПа}$  (рисунок 4.7 б, кривая 1) – на глубине 455 нм. Характер изменения  $E_{IT}$  при различных условиях облучения ИИИП аналогичен изменениям  $H_{IT}$  (рисунок 4.6).

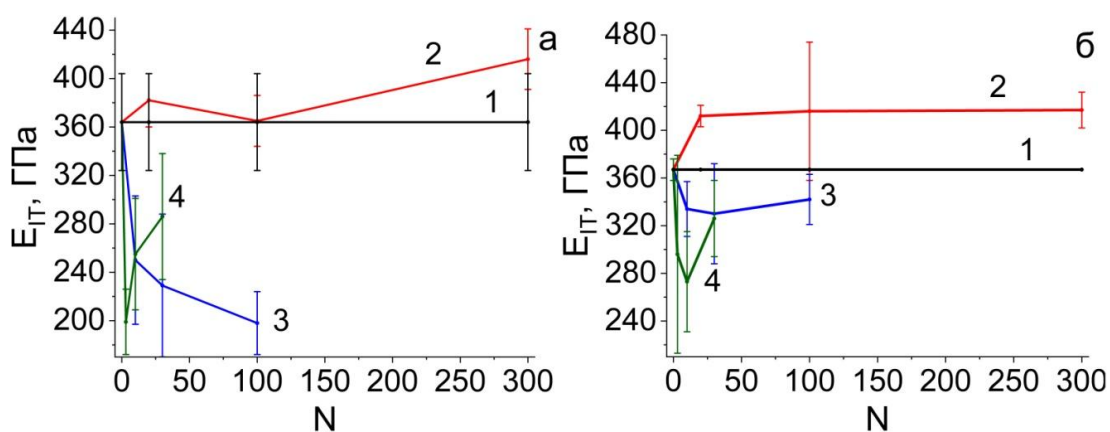


Рисунок 4.7 – Изменение модуля упругости керамики в зависимости от количества импульсов до (кривая 1) и после воздействия ИИИП: кривые 2 –  $j = 15 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 0,3 \text{ Дж/см}^2$ ; кривые 3 –  $j = 50 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 1 \text{ Дж/см}^2$ ; кривые 4 –  $j = 85 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 1,5 \text{ Дж/см}^2$ ;

а – максимально приложенная нагрузка на индентор  $P_{\max} = 5 \text{ мН}$ ;

б – максимально приложенная нагрузка на индентор  $P_{\max} = 100 \text{ мН}$

### Б. Микротвердость $H_V$

Анализ рисунка 4.8 показывает, что независимо от рабочих параметров ионного пучка облучение ИИИП приводит к повышению микротвердости поверхности керамики относительно исходного значения  $H_V$ . Микротвердость поверхностного слоя алюмооксидной керамики до воздействия ИИИП составила  $H_V = 15,2 \pm 1,31 \text{ ГПа}$  (рисунок 4.8, кривая 1). Оценка  $H_V$  проводилась при нагрузке на индентор 3 Н (глубина внедрения индентора составила  $2,7 \pm 0,13 \text{ мкм}$ ).

Во время измерений микротвердости было замечено образование трещин у краев отпечатка после снятия нагрузки. Вид образованных трещин аналогичен описанным результатам исследования изменения и поведения алюмооксидной керамики вблизи отпечатков в работе [179]. При одной и той же нагрузке трещины возникают только у части отпечатков.

Воздействие ИИИП при  $j = 15 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 0,3 \text{ Дж/см}^2$  ( $N = 20$ ) приводит к росту микротвердости приблизительно на 40 %, с увеличением количества импульсов  $N > 20$  микротвердость практически не изменяется и выходит на насыщение (рисунок 4.8, кривая 2). Показано, что при данных рабочих

параметрах пучка морфология поверхностного слоя не меняется (рисунок 4.4 а), следовательно, обработка ИИИП при таких условиях не оказывает теплового эффекта на алюмооксидную керамику.

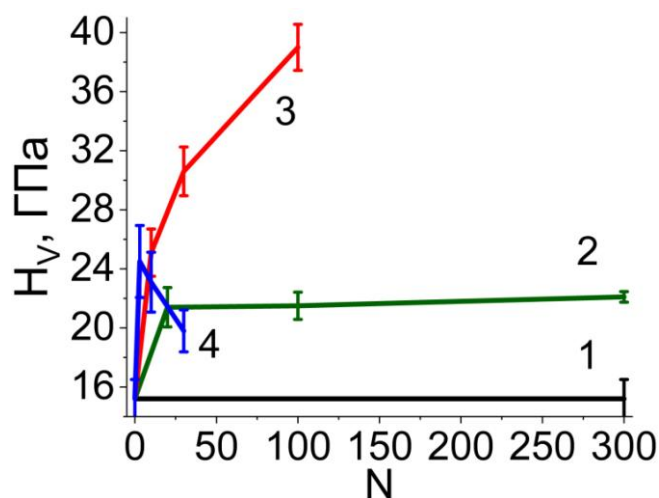


Рисунок 4.8 – Изменение микротвердости керамики в зависимости от количества импульсов до (кривая 1) и после воздействия ИИИП:

кривая 2 –  $j = 15 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 0,3 \text{ Дж/см}^2$ ; кривая 3 –  $j = 50 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 1 \text{ Дж/см}^2$ ;

кривая 4 –  $j = 85 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 1,5 \text{ Дж/см}^2$

Во время радиационной обработки ИИИП при плотности энергии  $W_1 \geq 1 \text{ Дж/см}^2$  возникает градиент температур, в результате происходит быстрое оплавление, эрозия и последующая рекристаллизация поверхностного слоя [136–139]. При плотности энергии ионного пучка  $0,3 \text{ Дж/см}^2$  с увеличением числа импульсов не происходит сильного нагрева поверхности керамики, т. к. частота повторения импульсов составляла  $8 \text{ с}^{-1}$ . Изменение микротвердости, связано с протеканием радиационно-динамических воздействий ускоренных ионов на керамику (образование дефектов и сжимающего напряжения).

Наблюдается постепенный рост микротвердости с увеличением количества импульсов (рисунок 4.8, кривая 3) при облучении ИИИП  $j = 50 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 1 \text{ Дж/см}^2$ . Видно, что  $H_v$  после облучения максимально увеличивается примерно в 2,5 раз и составляет  $39 \pm 1,6 \text{ ГПа}$ . Замечено, что глубина внедрения индентора в этом случае составила  $1,7 \pm 0,1 \text{ мкм}$ . Рост микротвердости и уменьшение глубины внедрения индентора связаны с изменением морфологии

облученной поверхности и радиационно-динамическими процессами, которые происходят под воздействием ИИИП (рисунок 4.4 б).

Повышение плотности тока и плотности энергии ионного пучка до  $85 \text{ А/см}^2$  и  $1,5 \text{ Дж/см}^2$  соответственно при облучении с  $N = 3$  приводит к росту микротвердости приблизительно на 60 %, с увеличением количества импульсов  $N > 3$  микротвердость уменьшается, но превышает исходное значение  $H_V$  (рисунок 4.8, кривая 4). Резкое уменьшение микротвердости, связано с тепловым воздействием ИИИП на поверхность керамики, в результате чего образуется сплошной слой после рекристаллизации, который содержит по всей глубине микротрещины (рисунок 4.4 в).

Известно, что ИИИП способны передавать энергию поверхностному слою материала за короткое время ( $\leq 1 \text{ мкс}$ ) в тонком слое (масштаб мкм). Плотность мощности чрезвычайно высока на поверхности материала, приближается к  $10^6 - 10^{10} \text{ Вт/см}^2$  [137]. Из-за быстрого выделения энергии материал будет подвергаться переходным процессам нагрева и охлаждения. А на поверхности материала может происходить плавление, испарение, абляция и повторное затвердевание. Между тем, термическое напряжение и ударная волна, вызванные высоким температурным градиентом и отдачей при взаимодействии ионного пучка с мишенью, также будут распространяться от поверхности вглубь материала. В результате улучшаются свойства поверхности, включая твердость, коррозионную стойкость и износостойкость на глубине, значительно превышающую как средний пробег ионов в материале, так и приповерхностный слой, который подвергся морфологическому изменению [47, 136, 137].

С целью установления глубины изменения микротвердости образцов из алюмооксидной керамики было проведено послойное снятие слоев облученной поверхности [178]. Для данной цели использовались образцы с наибольшим увеличением микротвердости.

Наибольший рост микротвердости наблюдается при облучении образцов  $j = 50 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 1 \text{ Дж/см}^2$  ( $N = 100$ ) (рисунок 4.8, кривая 3). При данных параметрах ионного пучка  $H_V$  поверхностного слоя керамики увеличилась в

2,5 раз. Изменение микротвердости облученных образцов по глубине представлено на рисунке 4.9. За начальную точку отсчета принималась облученная поверхность керамики. Послойное снятие поверхностного слоя проводили методом шлифования.

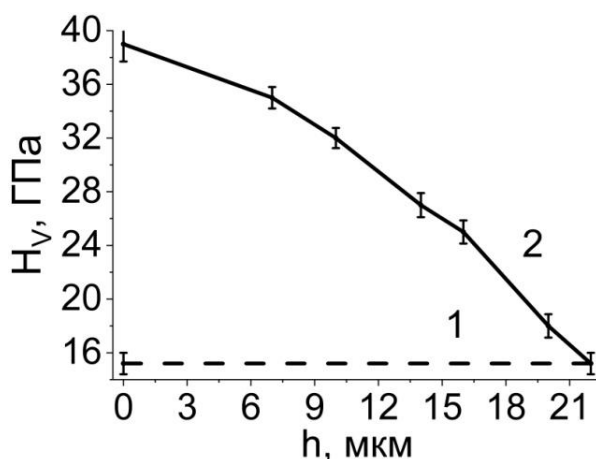


Рисунок 4.9 – Изменение микротвердости облученной керамики по глубине:

1 – в исходном состоянии; 2 –  $j = 50 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 1 \text{ Дж/см}^2$  ( $N = 100$ )

Как показано на рисунке 4.4 (б), обработка ИИИП при  $j = 50 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 1 \text{ Дж/см}^2$  ( $N = 100$ ) приводит к изменению морфологии поверхностного слоя образцов на  $6 \div 8 \text{ мкм}$ , а изменение  $H_V$  керамики фиксируется на глубине не менее  $22 \text{ мкм}$  (рисунок 4.9). Поэтому можно утверждать, что обработка ИИИП носит не только тепловой характер воздействия на поверхность керамики, но и ударно-волновой. Это проявляется в упрочнении материала на глубине, превышающей как глубину проективного пробега ионов, так и рекристаллизованного поверхностного слоя.

Установлено, что воздействие интенсивных импульсных ионных пучков при плотности тока  $50 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии в импульсе  $1 \text{ Дж/см}^2$  приводит к формированию в керамике поверхностного градиентного слоя, в котором по мере удаления от поверхности изменяются структура (рисунок 4.4 б) и механические свойства (микротвердость) (рисунок 4.9).

### 4.3 Исследование воздействия интенсивных импульсных ионных пучков на циркониевую керамику

#### *Сканирующая электронная микроскопия*

Результаты сканирующей электронной микроскопии поверхности образцов после воздействия ИИИП показали, что облучение при плотности тока 150–200 А/см<sup>2</sup> и плотности энергии  $3,5 \pm 5 \%$  Дж/см<sup>2</sup> и  $5 \pm 5 \%$  Дж/см<sup>2</sup> приводит к изменению морфологии поверхности керамики (рисунок 4.10).

В исходном состоянии поверхность опытных образцов была полированной с содержанием небольших пор и дефектов (рисунок 4.10 а). Обработка ИИИП при  $j = 150\text{--}200 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 3,5 \pm 5 \%$  Дж/см<sup>2</sup> с количеством импульсов 1 и 2 вызывает плавление поверхности керамики (рисунок 4.10 б, в).

Известно, что обработка ИИИП при плотности энергии  $W_1 \geq 1 \text{ Дж/см}^2$  всегда сопровождается образованием дефектов в виде кратеров, трещин и отслоений на поверхности материала. Среди них кратер является частой особенностью, наблюдаемой на поверхности материала, расплавленного под действием ИИИП [10, 47, 137].

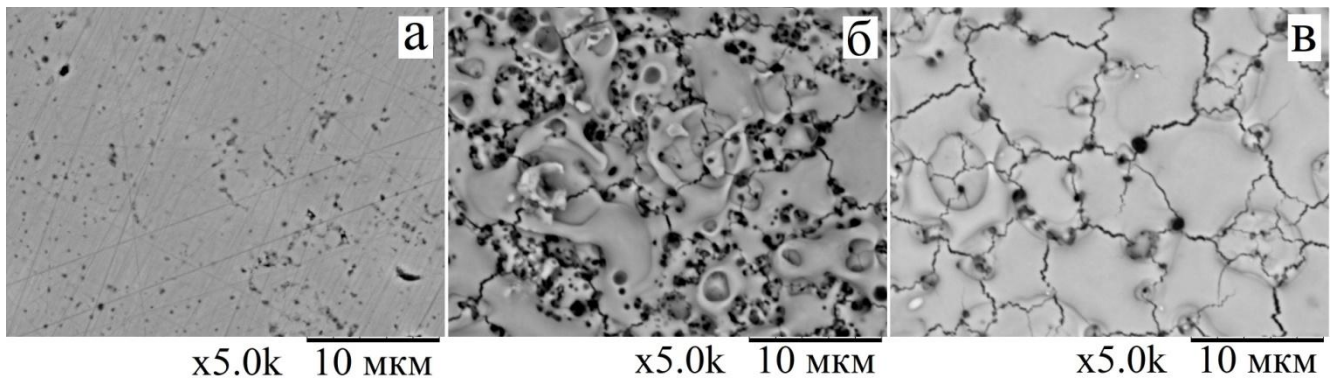


Рисунок 4.10 – Поверхность циркониевой керамики (вид сверху)

до (а) и после (б, в) облучения ИИИП: б –  $j = 150\text{--}200 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 5 \text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 1$ ;

в –  $j = 150\text{--}200 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 5 \text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 2$

Сравнительный анализ результатов СЭМ (рисунок 4.10) показал, что облучение при  $j = 150\text{--}200 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 5 \pm 5 \%$  Дж/см<sup>2</sup> ( $N = 1$ ) приводит к возникновению градиента температур, сопровождающемуся сверхбыстрым



плавлением с последующей рекристаллизацией поверхности. В результате наблюдается образование дефектов в виде кратеров и трещин (рисунок 4.10 б). Воздействие вторым импульсом приводит к повторному нагреву и охлаждению поверхности материала. В результате повторного перепада и затвердевания происходит частичное залечивание крупных микротрещин и уменьшение числа кратеров (рисунок 4.10 в) [180].

### *Рентгенодифракционный анализ*

Показано (рисунок 4.11, кривая 1), что керамические образцы в исходном состоянии содержат только тетрагональную фазу [160]. Воздействие ИИИП при плотности тока  $150\text{--}200\text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $3,5 \pm 5\% \text{ Дж/см}^2$  и  $5 \pm 5\% \text{ Дж/см}^2$  при  $N = 2$  приводит к формированию моноклинной фазы не более 13 % и 18 % соответственно [180].

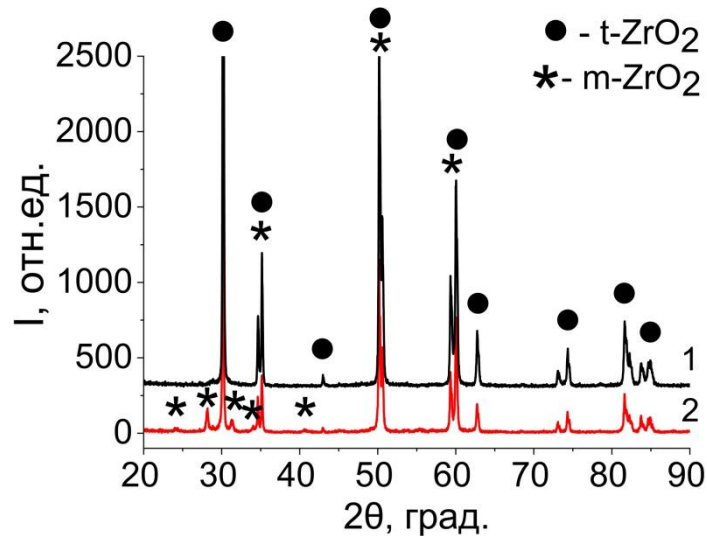


Рисунок 4.11 – Рентгенограммы циркониевой керамики:

1 – исходное состояние; 2 –  $j = 150\text{--}200\text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = 5\text{ Дж/см}^2$ ,  $N = 2$

Сверхбыстрый процесс оплавления, затвердевания расплава, ударная волна и остаточное напряжение во время или после облучения ИИИП вызывают изменение микроискажений кристаллической решетки и области когерентного рассеяния (ОКР).

Замечено, что характер изменения микроискажений кристаллической решетки и ОКР одинаковый при облучении ионным пучком  $j = 150\text{--}200\text{ А/см}^2$ ,

$W_1 = (3 \text{ и } 5) \pm 5 \% \text{ Дж/см}^2$  и количеством импульсов 1 и 2. Наблюдается рост микроискажений кристаллической решетки и уменьшение ОКР после воздействия одного импульса (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Зависимость микроискажений кристаллической решетки и области когерентного рассеяния от условий облучения

Плотность тока $j, \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$	Плотность энергии $W_1, \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$	Количество импульсов N	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	L, нм
0	0	0	0,6	124
150–200	3	1	2,4	15
		2	2,2	16
	5	1	2,3	20
		2	2,4	31

Обработка вторым импульсом приводит к небольшому уменьшению микроискажений кристаллической решетки, при этом ОКР остается практически неизменной (рисунок 4.13). Такие изменения происходят в результате сверхбыстрого плавления или даже испарения с последующим повторным затвердеванием приповерхностного слоя керамики.

#### *Электропроводность циркониевой керамики*

Электропроводность облученной керамики измеряли до и после воздействия ИИИП. В пределах чувствительности используемого измерительного прибора (1 нА) во время измерения сопротивления между металлическим зондом и необлученным образцом при подаче на электроды постоянного напряжения  $U_{\max} = 5 \text{ В}$  ток через измерительные зонды не регистрировался.

Визуально замечено, что облучение ИИИП при  $j = 150\text{--}200 \text{ А/см}^2$ ,  $W_1 = (3 \text{ и } 5) \pm 5 \% \text{ Дж/см}^2$  приводит к потемнению образцов оксидной керамики не только со стороны воздействия пучка, но и с необлученных сторон. Потемнение оксидной керамики многие авторы связывают с нарушением ее стехиометрии вследствие преимущественной десорбции кислорода под действием ионной обработки [97, 98].

Воздействие ИИИП приводит к появлению электрической проводимости в поверхностном слое циркониевой керамики (рисунок 4.12). Температурные зависимости электропроводности измерялись от комнатной температуры до 573 К. Нагрев керамических образцов происходил равномерно со всех сторон.

Первое измерение (рисунок 4.12, кривая 1) проводилось при низких температурах – от 296 К до 405 К. При повторном измерении проводимость заметно снижается (рисунок 4.12, кривая 2), что свидетельствует о протекании интенсивных окислительных процессов во время температурных измерений проводимости. Отмечено, что окислительные процессы распространяются на всю глубину модифицированного слоя. Об этом говорит характер изменения проводимости кривых 3 и 4 на рисунке 4.12, полученных после снятия поверхностного слоя толщиной не менее 10 мкм. Однако для измерения сопротивления между металлическим зондом и облученной поверхностью после нескольких проведенных измерений требуются более высокие температуры нагрева (от 400 К до 550 К) для регистрации тока (рисунок 4.12, кривые 3 и 4). Таким образом, показано, что в процессе нагрева во время измерений проводимости верхние слои поверхности керамики из проводящего состояния переходят в состояние с пониженной проводимостью (рисунок 4.12) [167].

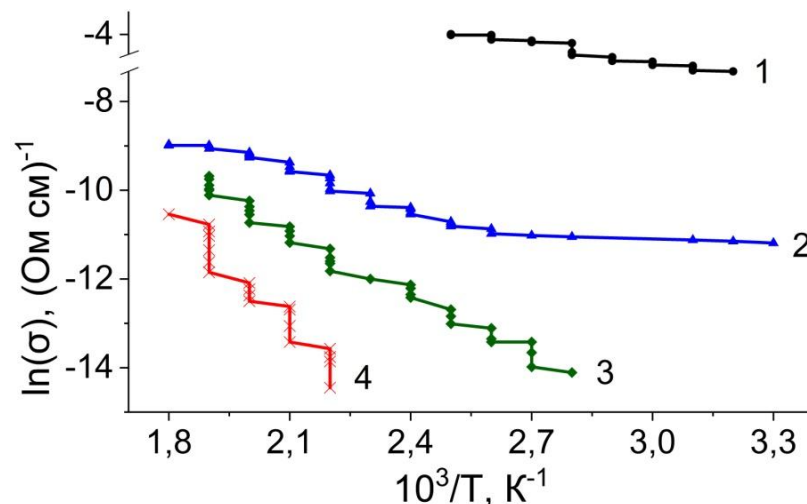


Рисунок 4.12 – Температурные зависимости электропроводности циркониевой керамики после обработки ИИИП с  $W_1 = 5 \text{ Дж/см}^2$ :

кривая 1 – первое измерение; кривая 2 – второе измерение;

кривые 3, 4 – измерение после снятия модифицированного слоя

Переход поверхностного слоя оксидной керамики в состояние с повышенной проводимостью после воздействия ИИИП сопровождается уменьшением энергии активации ( $E_a$ ) с 9,3 эВ до 1,36 эВ. Рассчитанные значения  $E_a$  и проводимости по глубине облученной керамики представлены в таблице 4.5.

Из таблицы 4.5 видно, что при первом измерении численное значение проводимости (рисунок 4.12, кривая 1) при  $T = 323$  К составило  $\sigma = 8,8 \cdot 10^{-5}$  (Ом·см)<sup>-1</sup>, а при  $T = 405$  К  $\sigma = 1,8 \cdot 10^{-4}$  (Ом·см)<sup>-1</sup>. После четвертого измерения проводимость сильно уменьшилась, и ее удалось измерить только в области температур от 450 К до 550 К (рисунок 4.12, кривая 4). Численное значение проводимости при четвертом измерении при  $T = 450$  К составило  $\sigma = 5,3 \cdot 10^{-9}$  (Ом·см)<sup>-1</sup>, а при  $T = 550$  К  $\sigma = 2,1 \cdot 10^{-7}$  (Ом·см)<sup>-1</sup>. Путем аппроксимации кривых линейной зависимостью (рисунок 4.12) установлено, что при первом измерении  $E_a = 1,36$  эВ, при четвертом  $E_a = 9,3$  эВ. То есть каждое измерение, которое сопровождается нагревом до  $T = 400-573$  К, приводит к увеличению  $E_a$ , что характерно для протекания процессов окисления.

Таблица 4.5 – Электропроводность и энергия активации циркониевой керамики после облучения ИИИП

Кривая	Температура измерения, К	Проводимость, (Ом·см) <sup>-1</sup>	Энергия активации, эВ
1	323	$8,8 \cdot 10^{-5}$	1,36
	405	$1,8 \cdot 10^{-4}$	
2	320	$1,5 \cdot 10^{-7}$	1,84
	573	$1,3 \cdot 10^{-6}$	
3	350	$3,1 \cdot 10^{-9}$	4,7
	540	$6,2 \cdot 10^{-7}$	
4	450	$5,3 \cdot 10^{-9}$	9,3
	550	$2,1 \cdot 10^{-7}$	

Таким образом, показано, что снятие окисленных модифицированных слоев не приводит к увеличению проводимости и уменьшению  $E_a$  керамики до значения, которое получили при первом измерении. Это говорит о том, что под действием термического нагрева модифицированные слои керамики окисляются,

а стехиометрический состав по кислороду восстанавливается, в результате чего наблюдается снижение электропроводности и увеличение энергии активации.

#### 4.4 Выводы по главе 4

В данной главе отражены результаты исследования влияния интенсивных импульсных пучков ионов углерода при энергии 200 кэВ, плотности ионного тока  $15 \text{ А/см}^2$ ,  $50 \text{ А/см}^2$  и  $85 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии в импульсе  $0,3 \text{ Дж/см}^2$ ,  $1 \text{ Дж/см}^2$  и  $1,5 \text{ Дж/см}^2$  на структуру и механические свойства керамики из оксида алюминия, и воздействие интенсивных импульсных пучков ионов азота при энергии 300 кэВ, плотности ионного тока  $150\text{--}200 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии в импульсе  $((3,5 \text{ и } 5) \pm 5 \%) \text{ Дж/см}^2$  на структуру и механические свойства керамики из частично стабилизированного диоксида циркония.

Степень модификации облученного поверхностного слоя керамики из оксида алюминия строго зависит от параметров ионного пучка. Обработка ИИИП при плотности тока  $15 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $0,3 \text{ Дж/см}^2$  количеством импульсов 20, 100 и 300 не вызывает оплавления поверхности керамики. Увеличение плотности тока от  $50 \text{ А/см}^2$  до  $85 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии от  $1 \text{ Дж/см}^2$  до  $1,5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к изменению морфологии поверхностного слоя, в результате процессов оплавления и последующей рекристаллизации. Облучение ИИИП при  $j = 50 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 1 \text{ Дж/см}^2$  с  $N = 100$  приводит к образованию микроструктуры «столбчатого типа» толщиной порядка 6–8 мкм, которая характеризуется более мелким размером зерен по сравнению с зернами в объеме керамики. Воздействие пучка при  $j = 85 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 1,5 \text{ Дж/см}^2$  ( $N = 3, 10, 30$ ) приводит к оплавлению поверхностного слоя толщиной 9–11 мкм с последующей рекристаллизацией и образованием микротрещин, которые распространяются по всей глубине оплавленного слоя.

Под действием ИИИП при энергии 200 кэВ, плотности ионного тока  $15 \text{ А/см}^2$ ,  $50 \text{ А/см}^2$  и  $85 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии в импульсе  $0,3 \text{ Дж/см}^2$ ,

1 Дж/см<sup>2</sup> и 1,5 Дж/см<sup>2</sup> изменение фазового состава в поверхностном слое керамики из оксида алюминия не происходит. Наблюдается изменение интенсивностей рефлексов от систем плоскостей, микроискажений кристаллической решетки и области когерентного рассеяния на глубине около 30 мкм;

Облучение ИИИП при  $j = 15 \text{ А/см}^2$  и  $W_1 = 0,3 \text{ Дж/см}^2$  с количеством импульсов 20, 100 и 300 приводит к увеличению нанотвердости от 10 % до 20 %. Наибольший рост микротвердости (в 2,5 раз) наблюдается у облученных образцов со сформированной структурой «столбчатого типа». Микротвердость повышается за счет уменьшения размера зерен в поверхностном слое керамики в результате чередующихся процессов оплавления и рекристаллизации. Показано, что преобладающим физическим явлением, которое влияет на изменение нанотвердости и микротвердости поверхностного слоя алюмооксидной керамики при облучении  $W_1 < 1 \text{ Дж/см}^2$ , является радиационно-динамическое воздействие ИИИП (образование дефектов, ударных волн), при  $W_1 \geq 1 \text{ Дж/см}^2$  – тепловое воздействие (оплавление и рекристаллизация).

Воздействие интенсивными импульсными пучками ионов углерода при энергии 200 кэВ, плотности ионного тока  $15 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии в импульсе  $0,3 \text{ Дж/см}^2$  не приводит к разупрочнению приповерхностного слоя керамики из оксида алюминия. Облучение керамики при плотности тока  $50 \text{ А/см}^2$  и  $85 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $1 \text{ Дж/см}^2$  и  $1,5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к разупрочнению приповерхностного слоя до глубины 455 нм. Однако на глубине от 1,7 мкм до 3 мкм разупрочнения не происходит, наоборот наблюдается повышение микротвердости поверхности.

Облучение интенсивными импульсными пучками ионов углерода при энергии 200 кэВ, плотности ионного тока  $50 \text{ А/см}^2$  и  $85 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии в импульсе  $1 \text{ Дж/см}^2$  и  $1,5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к формированию в алюмооксидной керамике поверхностного градиентного слоя, в котором по мере удаления от поверхности изменяются структура и механические свойства (микротвердость, модуль упругости).

Воздействие интенсивными импульсными пучками ионов азота при энергии 300 кэВ, плотности ионного тока  $150\text{--}200\text{ А/см}^2$  и плотности энергии в импульсе  $((3,5\text{ и } 5) \pm 5\%)\text{ Дж/см}^2$  приводит к сверхбыстрому плавлению с последующей рекристаллизацией, которая сопровождается образованием дефектов в виде кратеров и трещин на поверхности керамики из частично стабилизированного диоксида циркония.

Под действием ИИИП при плотности ионного тока  $150\text{--}200\text{ А/см}^2$  и плотности энергии в импульсе  $3,5 \pm 5\% \text{ Дж/см}^2$  и  $5 \pm 5\% \text{ Дж/см}^2$  формируется моноклинная фаза не более 13 % и 18 % соответственно в облученном поверхностном слое ЧСДЦ.

Облучение ИИИП приводит к нарушению стехиометрии по кислороду, в результате чего наблюдается появление электропроводности у облученных образцов из частично стабилизированного диоксида циркония.

Проведя сравнительный анализ влияния облучения ИИИП с различными рабочими параметрами ( $j$ ,  $W_1$ ), пришли к выводу, что увеличение плотности тока более  $85\text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $W_1 \geq 1,5\text{ Дж/см}^2$  приводит к нежелательным физическим явлениям, таким как эрозия и формирование кратеров, и микротрещин, в результате чего затрудняется процесс проведения измерений твердости из-за развитой морфологии облученной поверхности. Применение облучения интенсивными импульсными ионными пучками для модификации керамики становится неэффективным при высоких значениях плотности тока и плотности энергии.

Результаты исследования опубликованы в работах [167, 172, 174, 178, 180].

## ГЛАВА 5. ВОЗДЕЙСТВИЕ БЫСТРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

### 5.1 Методика проведения облучения быстрыми тяжелыми ионами

Облучение керамики из частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) высокоэнергетическими ионами ксенона в непрерывном режиме проводилось на циклотроне ИЦ-100 в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (ЛЯР ОИЯИ, г. Дубна, Россия).

Энергия ионов ксенона составляла 167 МэВ, ток пучка – 15 нА, площадь ионного пучка – 3,8 см<sup>2</sup>, дозу падающих на поверхность ионов изменяли в интервале от 5·10<sup>11</sup> см<sup>-2</sup> до 5·10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>. В таблице 5.1 приведены реализованные режимы и рабочие параметры ионной обработки образцов ЧСДЦ.

Таблица 5.1 – Параметры и время воздействия ионного пучка на керамику

Ионы	Энергия ионов U, МэВ	Плотность тока j, нА/см <sup>2</sup>	Номер образцов i	Время обработки t, мин	Доза d·10 <sup>12</sup> , ион/см <sup>2</sup>
Xe	167	3,95	1	10	0,5
			2	23	1,21
			3	82	4,28
			4	176	10
			5	841	50

Оценка плотности потока ионов ксенона проводилась по формуле 5.1:

$$F = \frac{I}{S \cdot Z \cdot e}, \quad (5.1)$$

где I – ток ионного пучка, нА;

S – площадь ионного пучка, см<sup>2</sup>;

Z – заряд ионов ксенона (Xe<sup>+26</sup>);

e – элементарный заряд (e = 1,6·10<sup>-19</sup> Кл).

Средняя плотность потока ионов ксенона с энергией 167 МэВ составляла не более 9,5·10<sup>8</sup> ион/(см<sup>2</sup>·с).



При вышеописанных рабочих параметрах ионного облучения нагрев мишени не происходит. Мишень устанавливалась на водоохлаждаемые медные держатели, которые поддерживаются при температуре около 22 °С. Температура мишени определялась в контрольных экспериментах с помощью термопар, прикрепленных к образцам.

Однородность ионного пучка не менее 5 % на поверхности облучаемого образца. Такая однородность была достигнута за счет сканирования пучка в горизонтальном и вертикальном направлениях.

Профиль распределения внедренных ионов ксенона и их траектория движения в ЧСДЦ при энергии 167 МэВ представлен на рисунке 5.1.

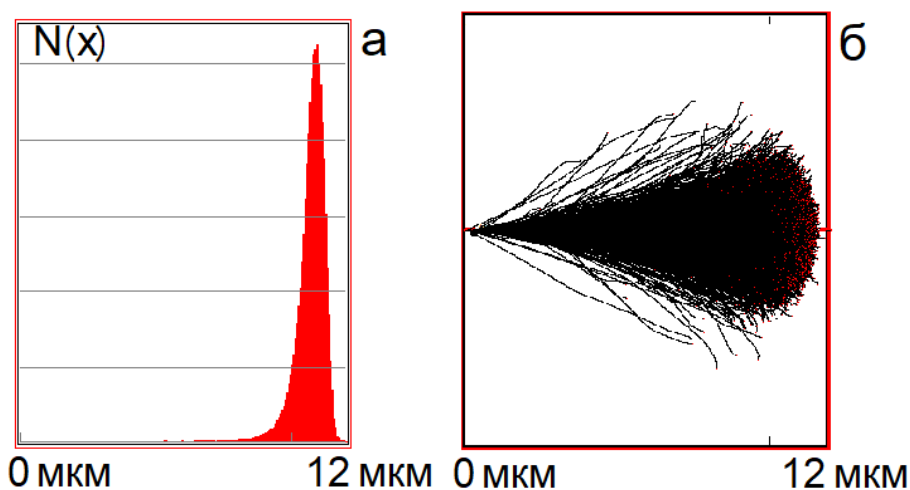


Рисунок 5.1 – Распределение имплантированных ионов ксенона (а) и их траектория движения (б) в циркониевой керамике

При энергии 167 МэВ пробег ионов ксенона в циркониевой керамике состава  $ZrO_2$ -3мол.% $Y_2O_3$  (ЧСДЦ) с плотностью 5,9 г/см<sup>3</sup> составляет порядка 10,2 мкм, а потеря энергии на электронное торможение ~ 26,4 кэВ/нм (рассчитано с помощью программы TRIM [181]).

В таблице 5.2 приведены энергетические потери иона аргона в ЧСДЦ.

Таблица 5.2 – Энергетические потери одного налетающего иона ксенона в ЧСДЦ

Керамика	Энергетические потери, %		
	Ионизация	Образование вакансий	Фононы
ЧСДЦ	97,98	0,09	1,93

Более 90 % кинетической энергии иона ксенона при торможении в ЧСДЦ тратится на ионизацию. При энергии иона 167 МэВ приблизительно 2 % от общей энергии иона расходуется на фононы (таблица 5.2).

## 5.2 Рентгеновский дифракционный анализ

Результаты рентгенодифракционного анализа экспериментальных образцов из циркониевой керамики представлены на рисунке 5.2. Показано (рисунок 5.2 а), что керамические образцы из ЧСДЦ после спекания и полировки содержат тетрагональную фазу. В исходном состоянии они имеют следующие параметры кристаллической решетки:  $a = 3,607 \text{ \AA}$  и  $c = 5,175 \text{ \AA}$ . Известно, что чистый ДЦ при нормальных условиях может быть в трех различных кристаллических модификациях: моноклинной (m), тетрагональной (t) и кубической (c) [13, 15, 18, 19]. Соотношение t, m и c фаз в  $ZrO_2$  зависит от температуры нагрева и стабилизирующих добавок [20, 24, 26, 28]. Преобладающей фазой исследуемой керамики являлась t-фаза, m- и c-фазы в образцах не регистрировались.

Облучение БТИ при дозах от  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  оказывает влияние на положение пиков (рисунок 5.2 б – е). Если до облучения (рисунок 5.2 а) пики (110), (112), (200), (211) и (220) регистрировались в положении  $35^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $51^\circ$ ,  $60^\circ$  и  $74^\circ$  соответственно, то с ростом дозы (рисунок 5.2 б – е) происходит сдвиг положения данных пиков на  $1^\circ$  в сторону уменьшения. Это может говорить о том, что облучение БТИ вызывает перестройку кристаллической структуры керамики. Также замечено (рисунок 5.2 а – е), что интенсивность и положение дифракционных пиков от плоскостей (101) и (102) после облучения остаются неизменными.

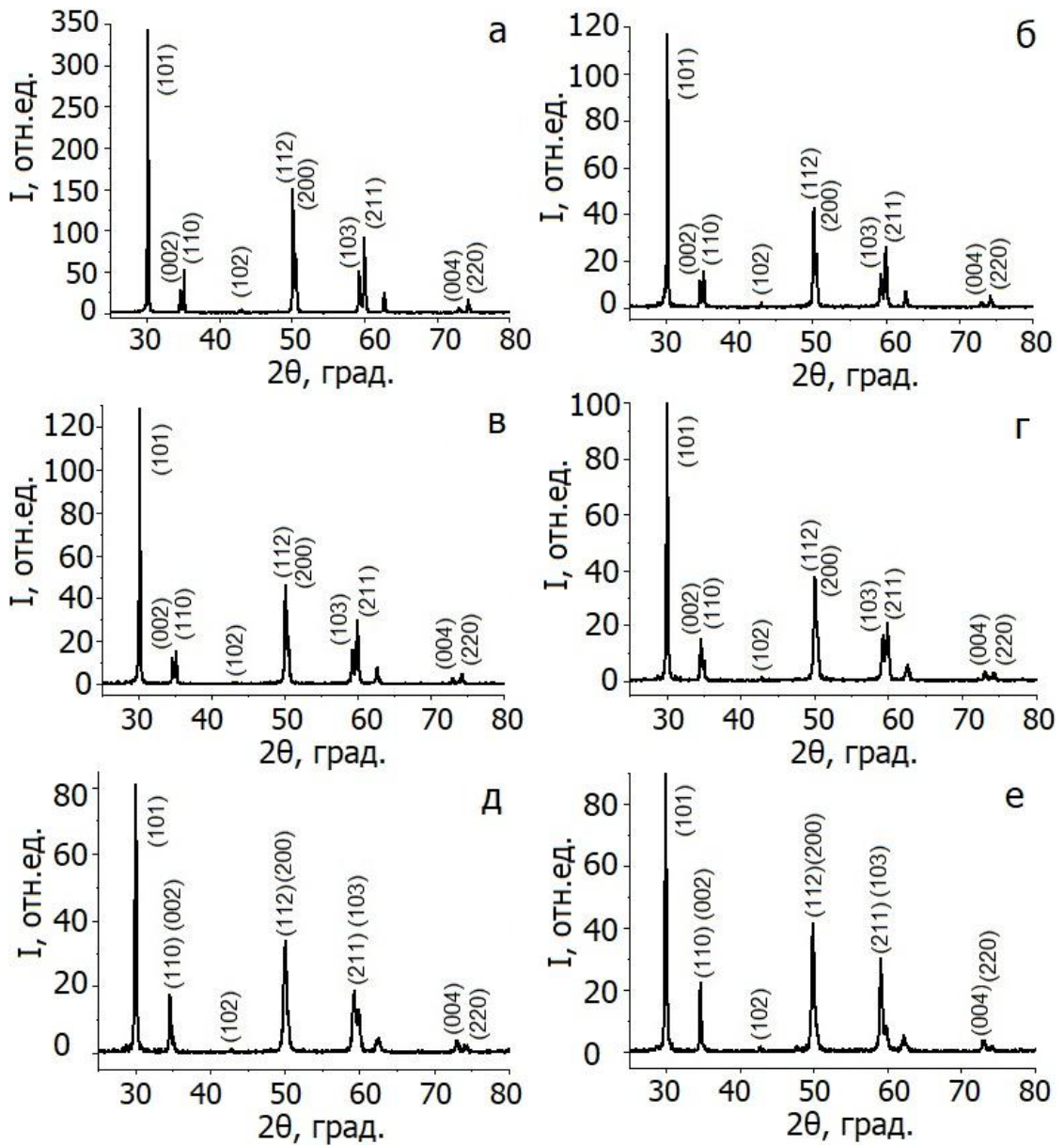


Рисунок 5.2 – Рентгенограммы, снятые в режиме скользящего пучка под углом наклона  $10^\circ$  (соответствует толщине анализируемого слоя  $\sim 3,5$  мкм) опытных образцов ЧСДЦ, облученных ксеноном:

а – исходное состояние, б -  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ; в -  $1,21 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ; г -  $4,28 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ;  
 д -  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ; е -  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  [182]

На начальном этапе роста дозы облучения ( $< 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) наблюдается увеличение параметров кристаллической решетки t-фазы (рисунок 5.3), что может свидетельствовать о том, что в облученных образцах действуют сжимающие напряжения. При этом с ростом дозы в облученном слое формируется двухфазное состояние: помимо исходной тетрагональной фазы t наблюдается образование

метастабильной фазы  $t''$ , которая также относится к тетрагональной сингонии, но с существенно отличающимися от исходной структуры параметрами (рисунок 5.3).

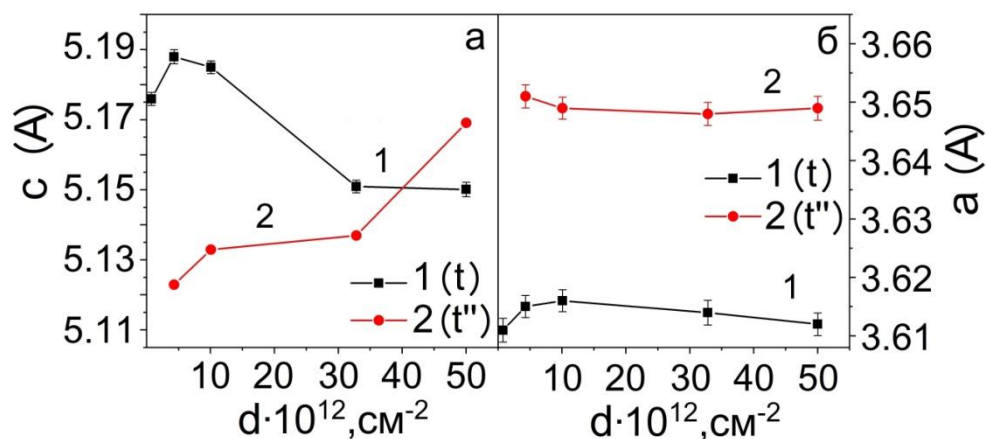


Рисунок 5.3 – Параметры кристаллических решеток с (а) и а (б)  $t$  и  $t''$  фаз в зависимости от дозы облучения ионного пучка [182]

Доля фазы  $t''$  непрерывно растет по мере увеличения дозы облучения (рисунок 5.4) и практически достигает насыщения при дозе  $\sim 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ .

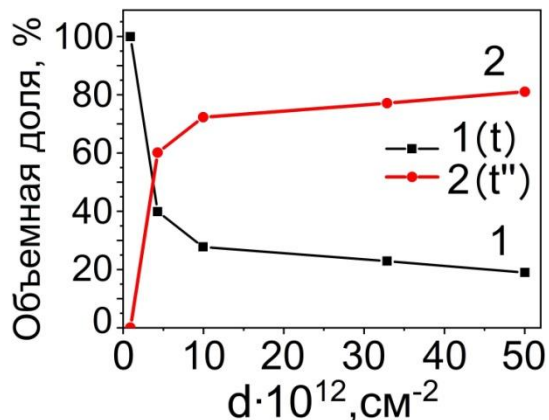


Рисунок 5.4 – Доля фаз  $t$  и  $t''$  в образцах ЧСДЦ в зависимости от дозы облучения ионного пучка [182]

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что под действием ионного облучения происходит фазовое превращение  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow t''\text{-ZrO}_2$ . Такая фазовая трансформация происходит за счет специфической перестройки кислородной подрешетки (при которой одна часть атомов кислорода смещается относительно другой) и удлинения элементарной ячейки в направлении смещения атомов кислорода. При этом средняя измеренная степень тетрагональности

( $c/a_t \cdot \sqrt{2}$ ) фазы  $t''$  составляет  $0,9961 \pm 0,0017$ , а для фазы  $t$  –  $1,0117 \pm 0,0017$ . Значением тетрагональности является  $c/a_f = c/a_t \cdot \sqrt{2}$ , где  $a_f$  – параметр псевдофлюоритовой ячейки и одновременно тетрагональной примитивной ячейки [183]. Указанные значения согласуются с литературными данными, например, из работы [184], где фаза  $t''$  была получена в порошках YSZ с высоким содержанием  $Y_2O_3$  (13 mol%). Следует отметить, что фазовые превращения  $m \rightarrow t$  или  $m \rightarrow c$  в  $ZrO_2$  наблюдались после облучения БТИ. Например, в работе [175] сообщается о фазовом переходе  $m \rightarrow t$  в  $ZrO_2$ , подвергнутом воздействию очень высоких доз БТИ.

Следует отметить, что структуры кубической  $c$  и тетрагональной  $t''$  фаз похожи. В литературе фаза  $t''$  может обозначаться как фаза  $c'$ . Обе фазы ( $c$  и  $t''$ ) имеют степень тетрагональности ( $c/a_t \cdot \sqrt{2}$ ) = 1. При этом основное отличие фазы  $t''$  состоит в том, что атомы кислорода немного смещены относительно своих позиций в кубической структуре. Вывод о том, что в структуре происходит формирование фазы именно с тетрагональной, а не с кубической сингонией был сделан на основании сравнения результатов РФА с рассчитанными рентгенограммами (рисунок 5.5).

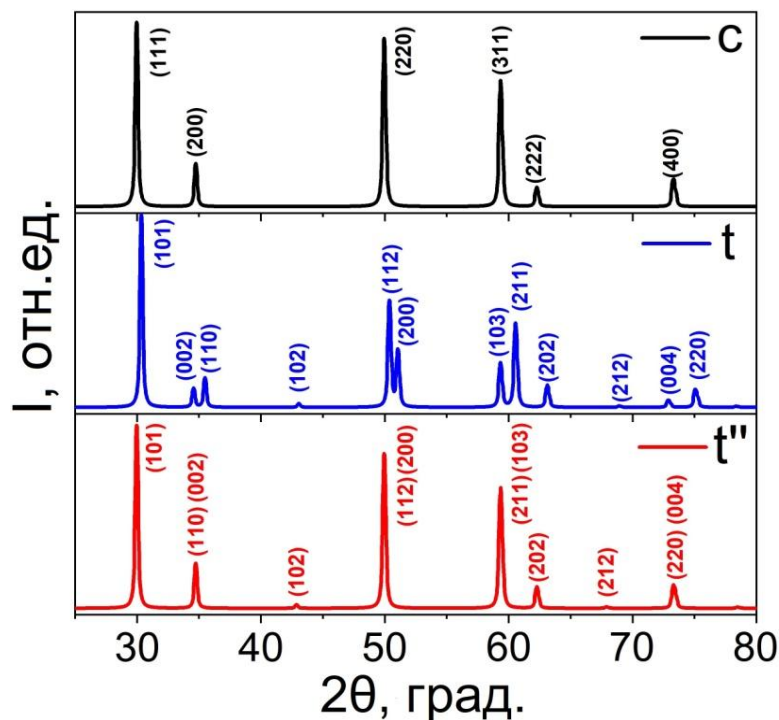


Рисунок 5.5 – Рассчитанные рентгенограммы кубической ( $c$ ) и тетрагональных ( $t$  и  $t''$ ) фаз [182]

На рисунке 5.5 приведены теоретические рентгенограммы, рассчитанные для тетрагональных ( $t$  и  $t''$ ) и кубической ( $c$ ) фаз. Как можно видеть, рентгенограммы  $c$  и  $t''$  фаз очень похожи: положения наиболее интенсивных рефлексов совпадают. Но, тем не менее, на рентгенограммах, соответствующих  $t$  и  $t''$ , можно отметить присутствие пика от плоскости (102), который в силу действия закона погасания не наблюдается на дифракционных картинах от гранецентрированной кубической кристаллической решетки. Отметим, что на рентгенограммах всех исследованных образцов интенсивность пика (102) практически не изменяется. Это может говорить о том, что если кубическая фаза и формируется в результате облучения, то ее объемная доля настолько мала, что это практически не влияет на вид рентгенограмм.

### 5.3 Просвечивающая электронная микроскопия

На рисунке 5.6 приводятся снимки просвечивающей растровой микроскопии темного поля для образцов, облученных до дозы  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  (а) и  $5,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (б). В образце, облученном при дозе  $5,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (б), наблюдаются несколько пор (черные области), в то время как образец, облученный до малой дозы, не содержит видимых пор.

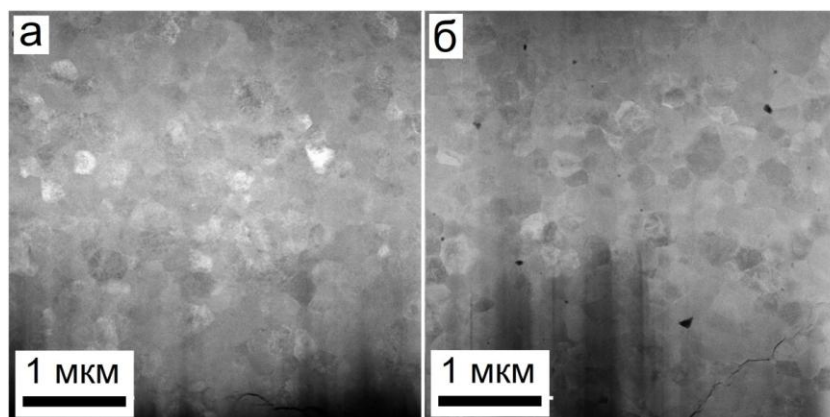


Рисунок 5.6 – Темнопольные микрофотографии просвечивающей растровой микроскопии образцов ЧСДЦ, облученных ионами ксенона до  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  (а) и  $5,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (б) [182]

Подобное формирование пор может происходить за счет образования вакансий при радиационном воздействии и в целом согласуется с идеей уменьшения плотности материала и его радиационным распуханием. Однако есть вероятность, что поры существуют в разных областях во всех образцах, поскольку исследуемый с помощью ПЭМ объем образца довольно мал.

В случае облучения до дозы  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  (рисунок 5.7) ионные треки в ЧСДЦ однородно распределены в области снимка, и близость границ зерен не влияет на это распределение. Наблюдается очень четкое изменение контраста треков между недофокусированными (а) и перефокусированными (б) снимками ПЭМ, что указывает на значительное снижение плотности внутри одиночных треков.

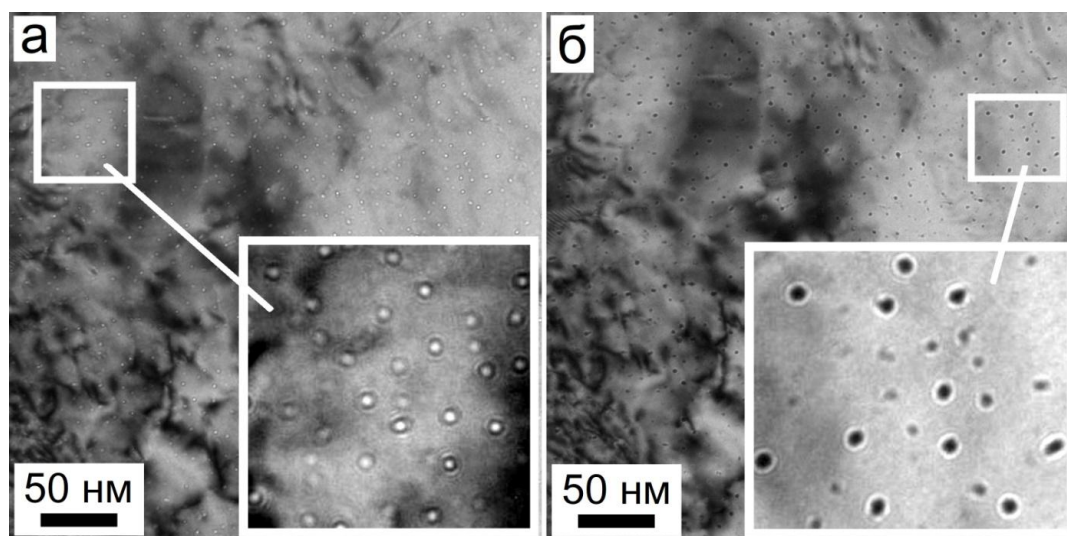


Рисунок 5.7 – Недофокусированный (а) и перефокусированный (б) снимки ПЭМ в светлом поле образцов ЧСДЦ, облученных до дозы  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  [182]

Поскольку ПЭМ имеет положительный коэффициент сферической аберрации, наблюдаемый контраст Френеля предполагает локальное снижение плотности материала в областях треков. Количество этих треков на единицу площади близко к дозе облучения, поэтому можно предположить, что эффективность образования треков близка к единице. При этом эффективность формирования треков можно определить как долю поступающих ионов, создающих треки.

На рисунке 5.8 приведены снимки ПЭМ образцов ЧСДЦ, облученных ионами ксенона с энергией 167 МэВ до дозы  $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Можно наблюдать, что

треки ионов так же, как и для меньших доз (рисунок 5.7), имеют пониженную плотность. При этом их количество на единицу площади в центральной части зерен значительно меньше, чем у границ зерен, в отличие от рисунка 5.7. При дозе  $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  доля фазы  $t''$  составляет около 60 % (рисунок 5.4), и можно заключить, что присутствие этой фазы значительно меняет реакцию керамики на облучение БТИ.

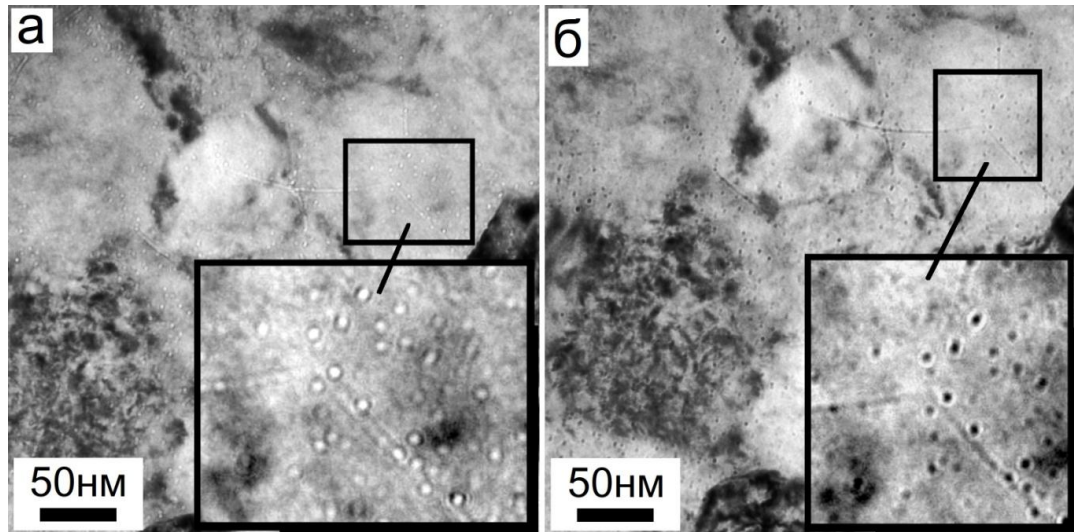


Рисунок 5.8 – Недофокусированный (а) и перефокусированный (б) снимки ПЭМ в светлом поле образцов ЧСДЦ, облученных до дозы  $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  [182]

Изображение ПЭМ в кольцевом темном поле (annular dark field (ADF)) (рисунок 5.9 б), облученных образцов до дозы  $5,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , показывает дифракционный контраст вокруг ионных треков внутри зерен, а относительная интенсивность этого контраста изменяется в зависимости от ориентации зерен. При этом изображение, полученное с помощью высокоуглового кольцевого изображения в темном поле (high-angle annular dark-field imaging (HAADF)) (рисунок 5.9 а), показывает очень слабый дифракционный контраст поврежденных областей внутри зерен, но треки рядом с порами все еще хорошо видны как темный контраст из-за их более низкой плотности. На внутренней поверхности пор вокруг этих треков видно значительное вздутие окружающего материала. Треки внутри зерен едва заметны, и лишь небольшое уменьшение интенсивности указывает на незначительное уменьшение плотности внутри трека. Это довольно незначительное уменьшение плотности также является причиной



отсутствия изменения контраста в паре недофокусированных и перефокусированных светлопольных изображений (рисунок 5.9 в, г). Единственные треки, которые демонстрируют изменение контраста, расположены в тонком срезе материала, покрывающем пору треугольной формы. Плотность треков на единицу площади составляет около  $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , что свидетельствует о наличии механизма насыщения, когда существующие треки отжигаются и заменяются новыми, аналогично эффектам, ранее наблюдавшимся в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [176].

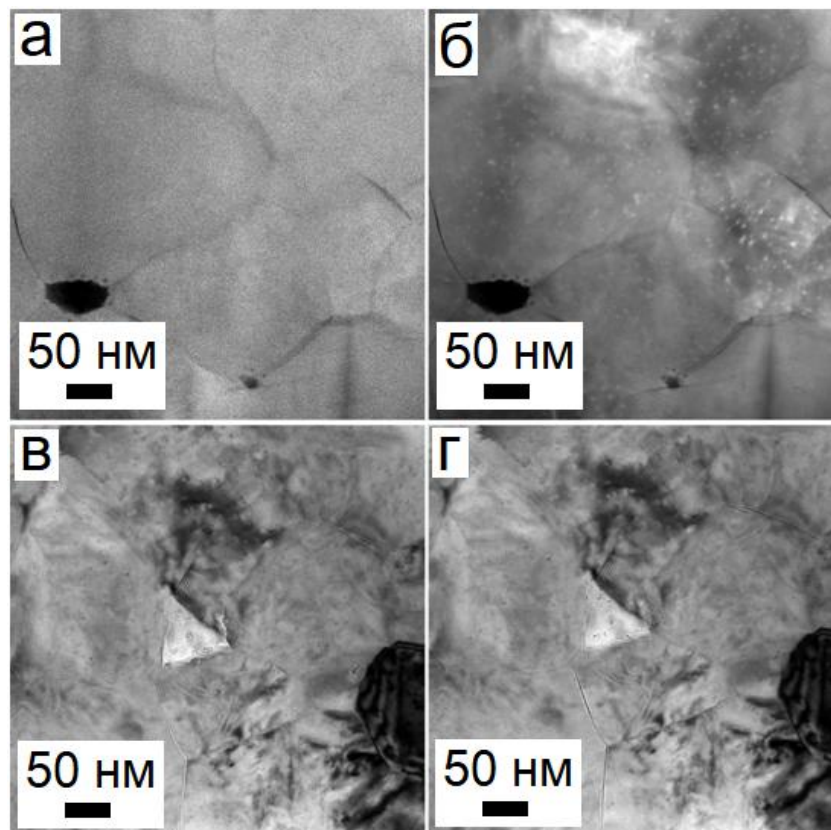


Рисунок 5.9 – Изображения HAADF (а) и ADF (б), полученные с помощью сканирующей ПЭМ, образца ЧСДЦ, облученного дозой до  $5,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , вместе с недофокусированной (в) и перефокусированной (г) светлопольной парой ПЭМ-изображений [182]

Таким образом, анализируя результаты РФА и ПЭМ, можно заключить, что различие в морфологии треков вблизи границ зерен и внутри зерен, наблюдаемое при увеличении дозы ионов, может быть объяснено за счет образования значительной доли фазы  $t''$  (до 80 %). Из полученных данных можно сделать вывод, что тетрагональная фаза  $t''$  обладает иным структурным откликом на

облучение БТИ по сравнению с тетрагональной фазой  $t$ , и в отношении этого отклика  $t''$  схожа с кубической модификацией диоксида циркония, в которой практически не наблюдаются структурные эффекты ионизации, вызываемые БТИ [134].

#### 5.4 Твердость циркониевой керамики

Оценку микротвердости ( $H_{IT}$ ) и модуля упругости ( $E_{IT}$ ) поверхностного слоя образцов ЧСДЦ до и после облучения ионами ксенона проводили при максимальной нагрузке на индентор 0,5 Н. Глубина внедрения индентора составила 1,2 мкм. Исследование микротвердости  $H_V$  керамики выполнено при нагрузке на индентор 3 Н, что соответствует глубине исследования 2,8 мкм.

Для исходных поликристаллических образцов ЧСДЦ  $H_{IT}$  и  $H_V$  составили  $21,5 \pm 0,5$  ГПа и  $13,6 \pm 0,1$  ГПа соответственно. Важно отметить, что микротвердость  $H_V$  исходных образцов соответствует значениям, приведенным в литературе:  $\sim 12\text{--}14$  ГПа [185].

Результаты исследований микротвердости керамики после ионного облучения в зависимости от дозы представлены на рисунке 5.10. Видно, что характер изменения микротвердости образцов, измеренная при различной нагрузке на индентор (0,5 Н и 3 Н), одинаковый: увеличение дозы облучения от  $5,04 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  приводит к постепенному росту микротвердости поверхности керамики, которая выходит на насыщение при дозе  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Облучение при дозе  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  приводит к небольшому снижению  $H_{IT}$  и  $H_V$  в поверхностном слое ЧСДЦ (рисунок 5.10), но при этом  $H_{IT}$  и  $H_V$  превышают исходное значение необлученных образцов на  $\sim 25\%$  и  $\sim 8\%$  соответственно. Разницу в степени упрочнения между двумя методами можно объяснить разницей в глубине проникновения индентора (1,2 мкм и 2,8 мкм). Поскольку кривая потерь энергии ионов в зависимости от глубины непостоянна, эффект упрочнения, вероятно, будет зависеть от глубины проникновения индентора. Рост

$H_{IT}$  и  $H_V$  по мере увеличения дозы от  $5,04 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  можно объяснить образованием поврежденных областей при прохождении ионов. Наблюдаемые с помощью ПЭМ треки представляют собой дефектные области с пониженной плотностью, которые могут выступать стопорами дислокаций. Подобный механизм радиационного упрочнения наблюдается практически во всех типах материалов при облучении тяжелыми ионами.

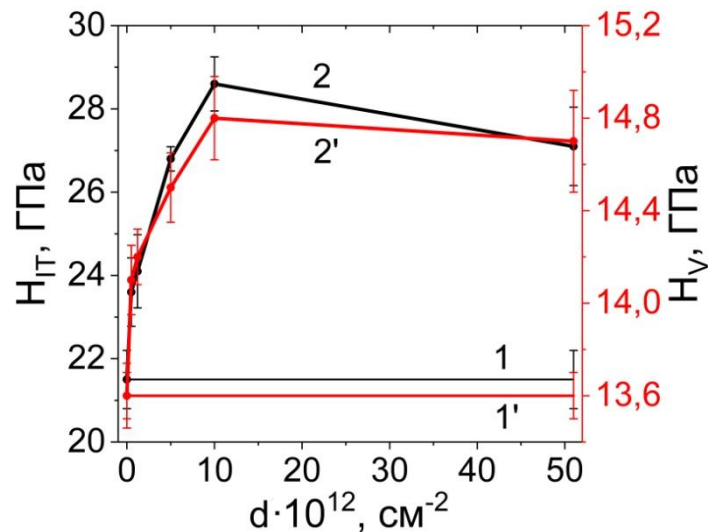


Рисунок 5.10 – Микротвердость ( $H_{IT}$ , нагрузка на индентор 0,5 Н) и микротвердость ( $H_V$ , нагрузка на индентор 3 Н) ЧСДЦ до (кривые 1 и 1') и после (кривые 2 и 2') облучения ионным пучком [182]

Известно также, что может возникнуть сжимающее напряжение из-за расширения решетки после облучения, которое способно увеличивать микротвердость керамики. На рисунке 5.3 показано, что происходит увеличение параметра решетки тетрагональной фазы (в основном вдоль оси  $c$ ) с увеличением дозы БТИ. Данные ПЭМ (рисунок 5.7) также показывают, что треки, сформированные БТИ, имеют пониженную плотность. Эти два факта позволяют предположить, что ЧСДЦ расширяется после ионного облучения, что создает сжимающие напряжения в облучаемой области. Из литературы [186, 187] хорошо известно, что сжимающие напряжения увеличивают твердость, поэтому сжимающие напряжения, вызванные ионным воздействием, можно рассматривать как один из факторов, приводящих к радиационному упрочнению ЧСДЦ [176].

Кроме того, имеется явная корреляция зависимости микротвердости от дозы (рисунок 5.10) и объемной доли фазы  $t''$  в облученных образцах (рисунок 5.4). А именно, значительное изменение обеих характеристик при малых дозах и выход на насыщение при дозе около  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Это свидетельствует о влиянии генерируемой фазы  $t''$  на радиационное упрочнение исследуемых образцов ЧСДЦ. Следует отметить, что фаза  $t''$  изначально обладает более высокими прочностными свойствами по сравнению с фазами  $s$  и  $t$  [188–190].

Резюмируя полученные результаты, пришли к выводу, что к росту  $H_{IT}$  и  $H_V$  могут приводить не только формируемые в результате облучения дефектные области (треки), фазовый переход  $t \rightarrow t''$ , но и остаточные сжимающие напряжения в облученном слое.

Понижение  $H_{IT}$  и  $H_V$  (рисунок 5.10) при увеличении дозы ( $> 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ), вероятно, связано с двумя факторами: во-первых, согласно результатам ПЭМ (рисунок 5.8), треки в образцах с большой долей фазы  $t''$  проявляются слабее, следовательно, вклад радиационных повреждений в упрочнение может уменьшаться; во-вторых, снижение доли фазы  $t$  (рисунок 5.4) с ростом дозы может приводить к уменьшению вклада трансформационного упрочнения.

Для оценки сопротивления керамических образцов механическому контактному воздействию до и после облучения были рассчитаны параметры на основе измеряемых при индентировании характеристик. Количественную оценку стойкости образцов циркониевой керамики к внешним воздействиям проводили с использованием отношений  $H_{IT}/E_{IT}$  – показатель сопротивления к износу – и  $H_{IT}^3/E_{IT}^2$  – параметр сопротивления пластической деформации [165, 166]. Результаты индентирования и рассчитанных параметров приведены в таблице 5.3 и на рисунке 5.11.

Как видно из таблицы 5.3, облучение ионами ксенона с энергией 167 МэВ приводит к росту не только  $H_{IT}$  и  $H_V$  (рисунок 5.10) в поверхностном слое керамики, но и контактного модуля упругости  $E_{IT}$ . Расчет упругого

восстановления  $R_e$  и ползучести  $C_{IT}$  образцов из циркониевой керамики до и после облучения проводили по формулам 3.1 и 3.2.

Таблица 5.3 – Механические параметры ЧСДЦ до и после облучения ионами ксенона

$d, \text{см}^{-2}$	0	$5,04 \cdot 10^{11}$	$1,21 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{12}$	$10^{13}$	$5,1 \cdot 10^{13}$
$H_{IT}, \text{ГПа}$	21,5	23,6	24,1	26,8	28,6	27,1
$E_{IT}, \text{ГПа}$	311,6	327,6	343,3	352,7	380,9	354
$R_e, \%$	60	69	68	66	72	69
$C_{IT}, \%$	2,1	3,6	2,3	2,2	2,3	2,4

Анализируя рисунок 5.11, видим, что показатель сопротивления к износу  $H_{IT}/E_{IT}$  и параметр сопротивления пластической деформации  $H_{IT}^3/E_{IT}^2$  увеличиваются под действием БТИ. Это говорит о том, что облучение БТИ при реализованных режимах приводит к оптимальному сочетанию модуля упругости и твердости поверхности керамики для обеспечения наилучших характеристик при внешних воздействиях [165, 166].

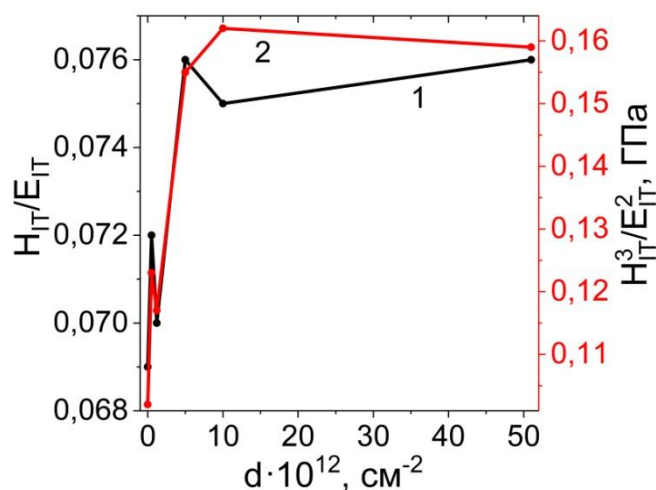


Рисунок 5.11 – Показатель сопротивления к износу (кривая 1) и параметр сопротивления пластической деформации (кривая 2) ЧСДЦ в зависимости от дозы облучения ионного пучка

Согласно расчетам упругого восстановления  $R_e$  (таблица 5.3) видно, что облучение БТИ придает поверхностному слою упругое состояние, тем самым приводя к увеличению упругого восстановления деформаций керамики.

Наблюдается уменьшение  $C_{IT}$  (таблица 5.3) с увеличением дозы облучения. Вероятно, это связано с увеличением доли метастабильной  $t''$ -фазы, которая значительно меняет реакцию керамики на облучение БТИ.

## 5.5 Выводы по главе 5

В данной главе отражены результаты исследования влияния облучения высокоэнергетических ионов ксенона при энергии 167 МэВ и дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  на структурно-фазовое состояние, микротвердость и модуль упругости частично стабилизированного диоксида циркония.

В поверхностном слое керамики из частично стабилизированного диоксида циркония облучение быстрыми тяжелыми ионами ксенона вызывает формирование нетрансформируемой метастабильной  $t''$ -фазы, которая обладает такой же степенью тетрагональности, как и кубическая фаза стабилизированного диоксида циркония. Доля фазы  $t''$  растет с дозой облучения и достигает насыщения при дозе  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ .

Количество образованных треков быстрыми тяжелыми ионами падает с увеличением флюенса. Контраст на микрофотографиях от трековых областей в первую очередь в значительной мере ослабевает в центральной части зерен, в то время как на границах зерен треки остаются различимыми при флюенсе  $\sim 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Фаза  $t''$ , образующаяся в результате облучения, обладает свойствами схожей с кубической модификацией диоксида циркония, в которой практически не наблюдаются структурные эффекты ионизации, вызываемые быстрыми тяжелыми ионами.

Воздействие быстрыми тяжелыми ионами при дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  приводит к повышению микротвердости облученного слоя от 10 % до 35 %. Наблюдается корреляция зависимости микротвердости от дозы с дозовой зависимостью

объемной доли фазы  $t''$ , а именно, значительное изменение микротвердости при малых дозах от  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (доля фазы  $t''$  составляет от 20 % до 80 %) и выход на насыщение при дозе  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Индуцируемый в результате облучения фазовый переход вносит значительный вклад в увеличение микротвердости наряду с механизмами радиационного упрочнения (дефектные области (треки), ионизация, сжимающие напряжения).

Облучение быстрыми тяжелыми ионами при дозах падающих на поверхность ионов от  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  приводит к формированию градиентной структуры в керамике из частично стабилизированного диоксида циркония, с изменяющимися по мере удаления от поверхности фазовым составом и механическими (микротвердость, модуль упругости) свойствами.

Результаты исследования опубликованы в работе [182].

## РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

В зависимости от условий ионного облучения, воздействие, оказываемое на поверхность керамики, будет различным. В частности, за время воздействия ионного пучка будет передано разное количество энергии поверхности мишени.

Для проведения сравнительного анализа произведена оценка плотности мощности ионных пучков при различных условиях облучения по формуле:

$$P = \frac{1}{e} \cdot j \cdot E, \quad (5.2)$$

где  $e$  – заряд однозарядного иона ( $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл);

$j$  – плотность ионного тока, А/см<sup>2</sup>;

$E$  – энергия ионов, Дж.

Расчетные значения представлены в таблице 5.3. Так же в данной таблице отражены условия ионного облучения, краткая характеристика и результаты воздействия ионных пучков на керамику из частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия.

Из таблицы 5.3 видно, что применение непрерывных ионных пучков при энергии 30 кэВ является наиболее эффективным методом упрочнения поверхностного слоя оксидной керамики, так как такое воздействие не приводит к оплавлению поверхности и не сопровождается образованием трещин и кратеров.

ИИИП рекомендуется использовать в целях упрочнения при определенных параметрах пучка, когда к состоянию поверхности керамики не предъявляют повышенные требования и поверхность может быть неполированной.

Высокоэнергетические ионы рекомендуется применять для углубленных исследований радиационной стойкости частично стабилизированного диоксида циркония.



Таблица 5.3 – Условия ионного облучения и характер воздействия ионного пучка на оксидную керамику

Параметры	Керамика $ZrO_2$ -3мол.% $Y_2O_3$			Керамика из оксида алюминия	
	Непрерывный	Импульсный	Непрерывный	Непрерывный	Импульсный
Тип ионов	Ar	N	Xe	Ar	C
Энергия ионов, кэВ	30	300	$167 \cdot 10^3$	30	200
Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	$300 \cdot 10^{-6}$ и $500 \cdot 10^{-6}$	180	$3,95 \cdot 10^{-9}$	$300 \cdot 10^{-6}$	15, 50, 85
Плотность энергии, Дж/см <sup>2</sup>	-	3,5 и 5	-	-	0.3, 1, 1.5
Плотность мощности, Вт/см <sup>2</sup>	9 и 15	$6 \cdot 10^7$	17	9	$3 \cdot 10^6$ , $10^7$ , $1,7 \cdot 10^7$
Доза, см <sup>-2</sup>	$9,4 \cdot 10^{15} \div 10^{18}$	-	$5 \cdot 10^{11} \div 5 \cdot 10^{13}$	$10^{16}$ и $10^{17}$	$7,5 \cdot 10^{12}$ , $2,5 \cdot 10^{13}$ , $4,25 \cdot 10^{13}$
Действие, оказываемое на керамику	Эффекты радиационно-динамического воздействия. Проявляется эффект дальнего действия.	Оказывает тепловое воздействие.	Эффекты радиационного воздействия.	Эффекты радиационно-динамического воздействия. Проявляется эффект дальнего действия.	Оказывает тепловое и радиационно-динамическое воздействие.
Результат	Образование моноклинной фазы не более 12 %. Изменение микротвердости на глубине ~ 20 мкм (проективный пробег ионов аргона 20,5 нм).	Происходит оплавление и рекристаллизация поверхности. Образуются кратеры и крупные микротрещины. Образование моноклинной фазы не более 18 %. Появляется электропроводность. Проективный пробег ионов азота ~0,42 мкм.	Формирование не-трансформируемой метастабильной t'-фазы. Образуются треки. Изменение микротвердости на глубине ~ 3 мкм (проективный пробег ионов аргона 10,2 мкм).	Повышение микротвердости на глубине ~ 1 мкм (проективный пробег ионов аргона 18,8 нм).	Происходит оплавление и рекристаллизация поверхности. Сформированная структура отличается от структуры в объеме керамики. Максимально микротвердость повышается до 2,5 раз. Изменяется микротвердость на глубине ~ 20 мкм (проективный пробег ионов углерода 0,3 мкм).

В настоящее время «Научно-производственный центр «Полюс» использует результаты диссертационного исследования при изготовлении опытной партии электротехнических изделий в составе космического аппарата с длительным сроком активного существования на высокоэллиптической орбите (с. 180).

В последнее время интенсивно развивается направление по созданию составных преломляющих линз для применения в новых поколениях источников рентгеновского излучения. Предпочтительным материалом для изготовления рентгеновской оптики является монокристаллический алмаз, так как отличается высоким качеством, надежностью и воспроизводимостью. Однако недостатком оптики из монокристаллического алмаза являются дифракционные потери из-за нежелательного брэгговско-лауэвского рассеяния, которое обычно называют «глитч-эффектом». Для устранения данного недостатка необходимо проводить полировку поверхности таких линз. Так как алмаз является самым твердым материалом и чрезвычайно химически инертен проведение механической полировки практически невозможно, а применяемые методы обработки поверхности алмаза в настоящее время (лазерная резка, ионно-пучковая литография, лазерная абляция) не приводят к желаемому результату. Поэтому считается, что для полирования поверхности алмаза наиболее эффективен метод ионного воздействия и альтернативы ему нет. Следовательно, дальнейшее развитие наших исследований предполагается проводить в данном направлении.

На основании полученных экспериментальных результатов, даны следующие общие рекомендации по применению ионного облучения в целях модификации керамики на основе диоксида циркония и оксида алюминия.

Низкоэнергетические (30 кэВ) ионные пучки в непрерывном режиме при плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и  $500 \text{ мкА/см}^2$  и дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  и среднеэнергетические (180-200 кэВ) ионные пучки в импульсном режиме при плотности энергии 0,3 - 1,5 Дж/см<sup>2</sup> рекомендуется применять с целью:

– упрочнения поверхностного слоя и получения в поверхностном слое керамики градиентной структуры (на глубину от 6 до 20 мкм);

– травления керамики для придания поверхности бездефектного состояния или, наоборот, получения рельефности, а также корректировки размеров.

Технология ионной обработки может быть применена на завершающих этапах получения различных промышленных керамических изделий для использования в технологических установках, устройствах, приборах и оборудовании в научных лабораториях, промышленных производствах, при создании аналитического, научного, промышленного оборудования. Например, упрочнения футеровок для защиты от износа, корректировка размеров высокоточных элементов, упрочнение и придание бездефектной поверхности керамических изделий в виде пробирок, таблеток, стержней, пластин и других форм для твёрдоэлектролитных чувствительных элементов датчиков кислорода различного типа и предназначения, кислородных насосов, твёрдооксидных топливных элементов, а также других изделий различной формы и назначения, в том числе и сложной конфигурации.

Высокоэнергетические (167 МэВ) ионные пучки при плотности тока  $3,95 \text{ нА/см}^2$  и дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  рекомендуется применять при обработке керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония для:

- упрочнения поверхностного слоя и получения градиентных структур;
- получения трековых мембран (микрофильтров) и пористых матриц из керамики.

В настоящее время быстрые тяжелые ионы преимущественно используются в прикладных исследованиях, так как являются эффективным «инструментом» моделирования радиационного повреждения. Как показали результаты исследования, описанные в Главе 5, керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония обладает радиационной стойкостью и может быть использована для проведения углубленных исследований с целью применения данной керамики в ядерных и космических отраслях. К примеру, в

качестве инертного матричного топлива, для создания специальных контейнеров и изделий для хранения, транспортировки ядерных продуктов, а также в качестве радиационно-защитных покрытий.

Благодаря тому, что керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия является биосовместимым материалом, ионная обработка может применяться в медицинской отрасли. Например, как для упрочнения поверхности, так и для получения заданной структуры в приповерхностном слое материалов для имплантатов.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

По результатам выполненных исследований сделаны следующие основные выводы.

1. Воздействие ионного пучка с энергией 30 кэВ при плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и дозах падающих на поверхность ионов от  $9,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  оказывает схожее влияние на поверхностный слой керамик из частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия.

Под действием облучения при дозах от  $9,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  керамика из частично стабилизированного диоксида циркония проявляет свойства полиморфизма, в результате в поверхностном слое формируется моноклинная фаза от 5 % до 12 %. Повышение плотности тока до  $500 \text{ мкА/см}^2$  не приводит к увеличению количества моноклинной фазы. Облучение при плотности тока  $500 \text{ мкА/см}^2$  и дозах  $2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и  $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  вызывает формирование моноклинной фазы не более 6 %. С увеличением дозы облучения как в Режиме А, так и в Режиме Б до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  фазовой перестройки не наблюдается.

Облучение керамики из оксида алюминия при плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и дозах  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  и  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  не вызывает фазовой перестройки в поверхностном слое, так как  $\alpha$ -фаза наиболее стабильная фаза алюмооксидной керамики.

Характерным для двух типов керамик является превалирование процесса распыления над ионной имплантацией при повышении, как дозы ( $>10^{17} \text{ см}^{-2}$ ), так и плотности тока ( $>300 \text{ мкА/см}^2$ ) ионного пучка.

2. Ионное воздействие приводит к упрочнению поверхностного слоя керамик из частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия. Степень изменения микротвердости и модуля упругости зависит от параметров ионного пучка.

Микротвердость и модуль упругости поверхностного слоя керамики из частично стабилизированного диоксида циркония после облучения при плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и дозах падающих на поверхность ионов от  $9,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  повышаются от 3 % до 17 %. Облучение при плотности тока  $500 \text{ мкА/см}^2$

и дозах от  $2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  приводит к росту микротвердости и модуля упругости от 3 % до 8 %. С ростом дозы и плотности тока наблюдается снижение степени упрочнения поверхностного слоя керамики. Изменение механических свойств происходит из-за роста сжимающих напряжений и фазовой перестройки.

Облучение при плотности тока  $300 \text{ мкА/см}^2$  и дозе  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  приводит к повышению микротвердости и модуля упругости поверхностного слоя керамики из оксида алюминия на 55 % и в 2 раза соответственно. Микротвердость и модуль упругости повышается на 40 % и в 1,7 раз соответственно после обработки при дозе  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Изменение механических свойств происходит из-за роста сжимающих напряжений.

Уменьшение микротвердости и модуля упругости в поверхностном слое керамик связано с распылением облученного слоя с повышением дозы ( $>10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) и плотности тока ( $>300 \text{ мкА/см}^2$ ), в котором происходит изменение механических свойств.

К изменению механических свойств (микротвердость, модуль упругости) поверхностного слоя керамик на глубине, на порядки превышающей глубину имплантации ионов аргона, приводит эффект дальнего действия. Так как энергия имплантированных ионов преимущественно расходуется на образование фононов, эти фононы генерируют послекаскадные ударные волны, которые распространяются вглубь керамик, приводя к увеличению области генерации дефектов и сжимающих напряжений, инициируя перестройку кристаллической структуры, таким образом, изменяя механические свойства.

3. Облучение интенсивными импульсными ионными пучками углерода с энергией 200 кэВ, плотностью ионного тока  $15 \text{ А/см}^2$ ,  $50 \text{ А/см}^2$  и  $85 \text{ А/см}^2$  и плотностью энергии  $0,3 \text{ Дж/см}^2$ ,  $1 \text{ Дж/см}^2$  и  $1,5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к различным структурным изменениям поверхностного слоя керамики из оксида алюминия. Воздействие при плотности тока  $15 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $0,3 \text{ Дж/см}^2$  количеством импульсов 20, 100 и 300 не вызывает оплавления поверхности керамики. Облучение при плотности тока  $50 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $1 \text{ Дж/см}^2$  количеством импульсов 100 приводит к образованию микроструктуры

«столбчатого типа» толщиной 6–8 мкм, которая характеризуется более мелким размером зерен по сравнению с зёрнами в объеме керамики. С повышением плотности тока до  $85 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии до  $1,5 \text{ Дж/см}^2$  ( $N = 3, 10, 30$ ) формируется оплавленный слой с микротрещинами толщиной 9–11 мкм.

Облучение импульсными пучками при плотности тока  $15 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $0,3 \text{ Дж/см}^2$  количеством импульсов 20, 100 и 300 приводит к увеличению нанотвердости керамики из оксида алюминия от 10 % до 20 %. Наибольший рост микротвердости (в 2,5 раз) наблюдается у облученных образцов со сформированной структурой «столбчатого типа». Микротвердость повышается за счет уменьшения размера зерен в поверхностном слое керамики в результате чередующихся процессов плавления и рекристаллизации.

Превалирующим физическим явлением, которое влияет на изменение нанотвердости и микротвердости поверхностного слоя керамики из оксида алюминия во время облучения при плотности энергии менее  $1 \text{ Дж/см}^2$ , является радиационно-динамическое воздействие импульсных пучков (образование дефектов, ударных волн), при плотности энергии  $1 \text{ Дж/см}^2$  и более – тепловое воздействие (плавление и рекристаллизация).

Облучение при плотности ионного тока  $50 \text{ А/см}^2$  и  $85 \text{ А/см}^2$  и плотностью энергии в импульсе  $1 \text{ Дж/см}^2$  и  $1,5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к формированию в керамике из оксида алюминия поверхностного градиентного слоя, в котором по мере удаления от поверхности изменяются структура и механические свойства (микротвердость, модуль упругости).

4. Воздействие на керамику из частично стабилизированного диоксида циркония интенсивными импульсными пучками ионов азота при энергии 300 кэВ, плотности ионного тока  $150\text{--}200 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии в импульсе  $((3,5 \text{ и } 5) \pm 5 \%) \text{ Дж/см}^2$  приводит к сверхбыстрому плавлению с последующей рекристаллизацией, которая сопровождается образованием дефектов в виде кратеров и трещин в поверхностном слое.

Формируется моноклинная фаза не более 13 % и 18 % в поверхностном слое частично стабилизированного диоксида циркония под действием импульсных

пучков при плотности ионного тока  $150\text{--}200 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $3,5 \pm 5 \% \text{ Дж/см}^2$  и  $5 \pm 5 \% \text{ Дж/см}^2$ .

Облучение при плотности ионного тока  $150\text{--}200 \text{ А/см}^2$  и плотности энергии  $3,5 \pm 5 \% \text{ Дж/см}^2$  и  $5 \pm 5 \% \text{ Дж/см}^2$  приводит к появлению электропроводности в поверхностном слое частично стабилизированного диоксида циркония, в результате нарушения стехиометрии по кислороду в облученных образцах.

5. Облучение высокоэнергетическими (167 МэВ) ионами ксенона при дозах падающих на поверхность ионов от  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  вызывает формирование в поверхностном слое керамики из частично стабилизированного диоксида циркония нетрансформируемой метастабильной  $t''$ -фазы, которая обладает такой же степенью тетрагональности, как и кубическая фаза стабилизированного диоксида циркония. Доля фазы  $t''$  растет с дозой облучения.

Воздействие высокоэнергетических ионов при дозах от  $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  приводит к формированию трековых областей преимущественно у границ зерен. При дозах от  $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  доля фазы  $t''$  в поверхностном слое составляет от 60 % до 80 %. Фаза  $t''$ , образующаяся в результате облучения, устойчива к структурным эффектам ионизации, вызываемые тяжелыми ионами высоких энергий.

Облучение при дозах от  $10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  приводит к росту микротвердости от 8 % до 30 %. При дозе  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  микротвердость максимально увеличивается на 30 %. С повышением дозы до  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  наблюдается снижение микротвердости, но при этом превышая на 8 % исходное значение микротвердости необлученных образцов. К росту микротвердости в облученном слое приводят формируемые в результате облучения дефектные области (треки), фазовый переход  $t \rightarrow t''$  и остаточные сжимающие напряжения. Уменьшение микротвердости при повышении дозы облучения до  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  связано со слабым проявлением треков в облученном слое с большой долей фазы  $t''$  (около 80 %), следовательно, вклад радиационных повреждений в упрочнение уменьшается.

6. Облучение ускоренными ионами в энергетическом диапазоне от 30 кэВ до 167 МэВ в непрерывном и импульсном режимах приводит к формированию в



керамиках из частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия поверхностного градиентного слоя с изменяющимися по мере удаления от поверхности структурой, фазовым составом и механическими (микротвердость, модуль упругости) свойствами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено облучение в непрерывном режиме низкоэнергетическими (30 кэВ) ионами аргона при плотности ионного тока  $300 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$  и  $500 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$  и дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ , импульсными среднеэнергетическими (200 кэВ) ионными пучками углерода при плотности ионного тока 15, 50 и  $85 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$  и плотности энергии 0,3–1,5 Дж/см<sup>2</sup>, и ионными пучками азота (300 кэВ) при плотности ионного тока 150–200  $\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$  и плотности энергии  $3,6 \pm 5 \% \text{ Дж/см}^2$  и  $5 \pm 5 \% \text{ Дж/см}^2$ , а также высокоэнергетическими (167 МэВ) ионами ксенона при плотности ионного тока  $3,95 \text{ нА}\cdot\text{см}^{-2}$  и дозах падающих на поверхность ионов в интервале от  $10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  керамик из частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия. Исследованы морфология, фазовое состояние и механические свойства (микротвердость, модуль упругости).

В результате исследования подтверждена гипотеза о возможности эффективной модификации керамики благодаря ионной обработке, что позволило найти решение проблем, выявленных в ходе анализа теории и практики модифицирования поверхностного слоя керамических материалов при ионно-пучковом воздействии.

Получены новые научные представления о физических процессах, протекающих в условиях ионного воздействия в энергетическом диапазоне от 30 кэВ до 167 МэВ, влияющих на модификацию морфологии, фазовую перестройку и изменение механических свойств в оксидной керамике.

Показано, что поверхностная обработка как непрерывными, так и импульсными ионными пучками является эффективным методом модификации поверхностного слоя оксидной керамики. Такая обработка приводит к формированию поверхностного градиентного слоя с изменяющимися по мере удаления от поверхности структурой, фазовым составом и механическими (микротвердость, модуль упругости) свойствами.

Предложенные в исследовании технологические приемы поверхностной обработки рекомендованы для реализации мелкосерийных производств изделий из керамики, когда требуемые технические характеристики не могут быть достигнуты при применении традиционных методов керамической технологии (корректировка размеров, очищение или придание рельефности поверхности, упрочнение поверхностного слоя). Кроме того, на примере частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия показано, что данные типы оксидной керамики обладают повышенной стойкостью к воздействию радиационного (ионизирующего) излучения.

Отработанные технологические подходы позволят изготавливать керамику на основе диоксида циркония и оксида алюминия с эксплуатационными и функциональными свойствами, соответствующими требованиям, которые предъявляются в зависимости от их назначения. В частности, это может быть керамика с развитой поверхностью для каталитических и адсорбционных применений или, например, керамика с улучшенными механическими характеристиками, применяемая в ускорительной технике, атомной энергетике или космических технологиях.

Автор диссертационной работы выражает признательность и благодарность своему научному руководителю – доктору технических наук, профессору Национального исследовательского Томского политехнического университета С. А. Гынгазову – за руководство работой и профессиональную помощь при проведении диссертационного исследования, за значимые замечания и важные рекомендации при оформлении диссертации; а также научным коллективам из НИ ТПУ (г. Томск), Института электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург) и Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна) за проведение экспериментов и техническую помощь при выполнении исследовательских работ.

## СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- ДЦ – диоксид циркония;
- ОА – оксид алюминия;
- m-ZrO<sub>2</sub> – моноклинная фаза диоксида циркония;
- t-ZrO<sub>2</sub> – тетрагональная фаза диоксида циркония;
- c-ZrO<sub>2</sub> – кубическая фаза диоксида циркония;
- БТИ – быстрые тяжелые ионы;
- ИИИП – интенсивные импульсные ионные пучки;
- ЧСДЦ, Y-PSZ или PSZ – частично стабилизированный диоксид циркония;
- t''-ZrO<sub>2</sub> – нетрансформируемая метастабильная тетрагональная фаза диоксида циркония;
- α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – алюмооксидная керамика с α-фазой;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- РФА и РСА – рентгенофазовый анализ и рентгеноструктурный анализ;
- U – энергия ионов либо ускоряющее напряжение;
- j – плотность тока ионного пучка;
- d – доза облучения;
- W<sub>1</sub> – плотность энергии ионного пучка в одном импульсе;
- N – количество импульсов;
- H<sub>IT</sub> – нанотвердость, микротвердость, рассчитанная по методу Оливера-Фара;
- E<sub>IT</sub> – эффективный (контактный) модуль упругости;
- H<sub>V</sub> – микротвердость, рассчитанная по методу Виккерса;
- УВМ – ударно-волновой механизм;
- ОКР – область когерентного рассеяния;
- E<sub>a</sub> – энергия активации.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Кульметьева, В. Б. Перспективные композиционные и керамические материалы: учебное пособие / В. Б. Кульметьева, С. Е. Порозова, А. А. Сметкин. – Пермь: Изд-во ПГТУ, 2009. – 275 с.
2. Жигачев, А. О. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония / А. О. Жигачев, Ю. И. Головин, А. В. Умрихин [и др.]; под общ. ред. Ю. И. Головина. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2018. – 358 с.
3. Лукин, Е. С. Современная оксидная керамика и области ее применения / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, А. И. Козлов [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. – 2007. – № 1. – С. 3–13.
4. Матренин, С. В. Техническая керамика: Учебное пособие / С. В. Матренин, А. И. Слосман. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.
5. Saridag, S. Basic properties and types of zirconia: An overview / S. Saridag, O. Tak, G. Alniacik // World J Stomatol. – 2013. – Vol. 2(3). – P. 40–47.
6. Palmero, P. Structural ceramic nanocomposites; a review of properties and powders' synthesis methods / P. Palmero // Nanomaterials. – 2015. – № 5. – P. 656–696.
7. Лашнева, В. В. Биокерамика на основе  $ZrO_2$  / В. В. Лашнева, А. В. Шевченко, Е. В. Дудник // Стекло и керамика. – 2009. – № 4. – С. 25–28.
8. Лукин, Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 1. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 1. – С. 5–12.
9. Зацепин, Д. А. Ионная модификация функциональных материалов: учебник / Д. А. Зацепин, С. О. Чолах, И. А. Вайнштейн. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УРФУ, 2014. – 106 с.
10. Рябчиков, А. И. Ускорители заряженных частиц и другие излучательные установки НИИЯФ и их использование в науке и технологиях /

А. И. Рябчиков // Известия Томского политехнического университета. – 2000. – Т. 303, вып. 1. – С. 17–43.

11. Лейви, А. Я. Модификация свойств конструкционных материалов интенсивными потоками заряженных частиц и плазмы / А. Я. Лейви, К. А. Талала, В. С. Красников, А. П. Яловец // Вестник ЮУрГУ. Серия «Машиностроение». – 2016. – № 1. – С. 28–55.

12. Шевченко, А. В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония / А. В. Шевченко, А. К. Рубан, Е. В. Дудник // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 9. – С. 2–8.

13. Manicone, P. F. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications / P. F. Manicone, P. R. Iommetti, L. Raffaelli // Journal of dentistry. – 2007. – № 35. – P. 819–826.

14. Торопов, Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, И. А. Бондарь [и др.] – Л.: Наука, 1972. – 372 с.

15. Черняева, Т. П. Поведение кислорода в цирконии / Т. П. Черняева, А. И. Стукова, В. М. Грицина // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2000. – № 2. – С. 71–85.

16. Selmi, N. Study of Oxidation Kinetics in Air of Zircaloy-4 by in Situ XRay Diffraction / N. Selmi, A. Sari // Advances in Materials Physics and Chemistry. – 2013. – № 3. – P. 168–173.

17. Филатов, С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований / С. К. Филатов. – Л.: Недра, 1990. – 288 с.

18. Kelly, J. R. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview / J. R. Kelly, I. Denry // Dental Materials. – 2008. – № 24 (3). – P. 289–298.

19. Каракчиев, Л. Г. Формирование нанодисперсного диоксида циркония при золь-гель и механохимическом методах синтеза / Л. Г. Каракчиев,

Е. Г. Аввакумов, О. Б. Винокурова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2003. – Т. 48, № 10. – С. 1589–1595.

20. Алексеенко, В. И. Адсорбционный механизм фазового превращения стабилизированного диоксида циркония / В. И. Алексеенко, Г. К. Волкова // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70, вып. 9. – С. 57–62.

21. Федоренко, Н. Ю. Синтез и физико-химическое исследование нанопорошков и биокерамики с различной пористой структурой в системах  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Федоренко Надежда Юрьевна. – СПб., 2020. – 150 с.

22. Virkar, Anil V. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons learned and future trends / Anil V. Virkar, David R. Clarke // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – Vol. 92, № 9. – P. 1901–1920.

23. Krogstad, J. A. Effect of Yttria Content on the Zirconia Unit Cell Parameters / Jessica A. Krogstad, Maren Lepple, Yan Gao [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94, № 12. – P. 4548–4554.

24. Заводинский, В. Г. Исследование механизма фазовой стабильности диоксида циркония, легированного магнием и кальцием / В. Г. Заводинский // Перспективные материалы. – 2005. – № 2. – С. 5–9.

25. Structure evolution process of  $Ce_{0.65}Zr_{0.25}Y_{0.1}O_{1.95}$  prepared by oxidationcoprecipitation method / L. Zhang [et al.] // Acta Physico-Chimica Sinica. – 2008. – № 24 (8). – P. 1342–1346.

26. Макарова, Е. Н. Изучение закономерностей физико-химических процессов получения керамики на основе нанопорошка диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, церия и алюминия: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06 / Макарова Екатерина Николаевна. – Пермь, 2016. – 135 с.

27. Шевченко, А. В. Влияние  $Al_2O_3$  на свойства нанокристаллического порошка  $ZrO_2$ , содержащего 3 мол. %  $Y_2O_3$  / А. В. Шевченко, Е. В. Дудник, А. К. Рубан [и др.] // Неорганические наноматериалы. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 212–216.

28. Zhang, H. B. Effect of alumina dopant on transparency of tetragonal zirconia / H. B. Zhang, Z. P. Li, B. N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, K. Hiraga [et al.] // *J. Nanomater.* – 2012. – Vol. 2012. – P. 1–5.

29. Fray, D. Fuel Cells / D. Fray, Á. Varga, S. Mounsey [Electronic resource] // University of Cambridge. – 2006. – URL: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php> (access date: 05.04.2022).

30. Галахов, Ф. Я. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Выпуск 5. Двойные системы. Часть 1 / Отв. редактор Ф. Я. Галахов. – Л.: Наука, 1985. – 284 с.

31. Stubican, V. S. Phase Equilibria and Ordering in the System  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  / V. S. Stubican, R. C. Hink, S. P. Ray // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1978. – Vol. 61, № 1-2. – P. 17–21.

32. Trubelja, M. F. Phase Equilibria and Ordering in the System Zirconia – Hafnia – Yttria / M. F. Trubelja, V. S. Stubican // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1988. – Vol. 71, № 8. – P. 662–666.

33. Abd El-Ghany, O. S. Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review / O. S. Abd El-Ghany, A. H. Sherief // *Future Dental Journal.* – 2016. – Vol. 2, № 2. – P. 55–64.

34. Chevalier, J. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years / J. Chevalier, L. Gremillard // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2009. – Vol. 29. – P. 1245–1255.

35. Шевченко, А. В. Микроструктурное проектирование материалов в системе  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ - $Al_2O_3$  / А. В. Шевченко, Е. В. Дудник, А. К. Рубан [и др.] // *Порошковая металлургия.* – 2010. – № 9/10. – С. 43–51.

36. Borik, M. A. Effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of partially gadolinia-stabilized zirconia crystals / M. A. Borik, A. S. Chislov, A. V. Kulebyakin, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, P. A. Ryabochkina, N. V. Sidorova, N. Yu. Tabachkova // *Journal of Asian Ceramic Societies.* – 2021. – Vol. 9. – P. 559–569.



37. Borik, M. Mechanical properties and transformation hardening mechanism in yttria, ceria, neodymia and ytterbia co-doped zirconia based solid solutions / M. Borik, M. Gerasimov, E. Lomonova, F. Milovich, V. Myzina, P. Ryabochkina, N. Sidorova, N. Tabachkova // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 232. – P. 28–33.
38. Žmak, I. Hardness and Indentation Fracture Toughness of Slip Cast Alumina and Alumina-Zirconia Ceramics / I. Žmak, D. Čorić, V. Mandić, L. Čurković // *Materials*. – 2020. – Vol. 13 (1). – P. 1–17.
39. Čorić, D. Vickers indentation fracture toughness of Y-TZP dental ceramics / D. Čorić, M. Majić Renjo, L. Čurković // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2017. – Vol. 64. – P. 14–19.
40. Милявский, В. В. Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония: синтез, структура и свойства при динамическом нагружении / В. В. Милявский, А. С. Савиных, Ф. А. Акопов, Л. Б. Боровкова, Т. И. Бородина, Г. Б. Вальяно, В. С. Зиборов, Е. С. Лукин, Н. А. Попова // *Теплофизика высоких температур*. – 2011. – № 49 (5). – С. 707–712.
41. Буякова, С. П. Механическое поведение пористого диоксида циркония при активной деформации сжатием / С. П. Буякова, Хан Вэй, Ли Дунмы [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 1999. – Т. 25, вып. 17. – С. 44–48.
42. Ivanov, Y. Evolution of Structure in AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy Irradiated by a Pulsed Electron Beam / K. Osintsev, V. Gromov, Y. Ivanov, S. Konovalov, I. Panchenko, S. Vorobyev // *Metals*. – 2021. – Vol. 11 (8). – P. 1228.
43. Klopotov, A. Surface modification of sub-eutectic silumin by a pulsed electron beam / Y. Ivanov, D. Zaguliaev, S. Konovalov, A. Klopotov, A. Ustinov, D. Yakupov // *Surfaces and Interfaces*. – 2022. – Vol. 29. – 101810.
44. Ivanov, Yu. F. The effect of high-intensity electron beam on the crystal structure, phase composition, and properties of al-si alloys with different silicon content / D. V. Zaguliaev, S. V. Konovalov, Yu. F. Ivanov, V. E. Gromov, V. V. Shlyarov, Yu. A. Rubannikova // *Progress in Physics of Metals*. – 2021. – № 22 (1). – P. 129–157.

45. Klopotov, A. Structure and properties of surface alloys synthesized by pulsed electron-beam treatment of a coating-substrate system / Y. F. Ivanov, O. V. Krysinina, E. A. Petrikova, A. D. Teresov, A. A. Klopotov // *Steel in Translation*. – 2014. – Vol. 44 (8). – P. 573–577.

46. Диденко, А. Н. Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах / А. Н. Диденко, Ю. П. Шаркеев, Э. В. Козлов, А. И. Рябчиков. – Томск: НТЛ, 2004. – 328 с.

47. Was, G. S. *Fundamentals of Radiation Materials Science: metals and alloys* / G. S. Was. – Springer, 2016. – 1002 p.

48. Риссел, Х. Ионная имплантация / пер. с нем. В. В. Климова, В. Н. Пальянова; под ред. М. И. Гусевой. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983. – 359 с.

49. Грибков, В. А. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / В. А. Грибков, Ф. И. Григорьев, Б. А. Калинин, В. Л. Якушин. – М.: Круглый год, 2001. – 527 с.

50. Данилина, Т. И. Технология кремниевой наноэлектроники: учеб. пособие / Т. И. Данилина, В. А. Кагадей, Е. В. Анищенко. – 2-е изд. – Томск: Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2015. – 319 с.

51. Иванов, В. И. Основы конструирования и технологии производства радиоэлектронных средств. Ионно-плазменные технологии / В. И. Иванов, П. А. Лучников, А. С. Сигов, А. П. Суржиков; под ред. А. С. Сигова. – М.: Юрайт, 2016. – 269 с.

52. Дементьева, М. М. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия для контроля локального изменения химического и фазового составов тонких пленок под действием низкоэнергетического ионного облучения: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.01 / Дементьева Мария Михайловна. – М., 2019. – 123 с.

53. Ганченкова, М. Г. Физическое материаловедение / М. Г. Ганченкова и др. – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – 624 с.

54. Витязь, П. А. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, М. Л. Хейфец, С. А. Чижик, К. А. Солнцев, А. Г. Колмаков, М. И. Алымов, С. М. Баринов; под общ. ред. П. А. Витязя, К. А. Солнцева. – Минск: Беларуская навука, 2011. – 283 с.

55. Кузнецов, Г. Д. Элионная технология в микро- и наноиндустрии. Ускоренные ионы: учебное пособие / Г. Д. Кузнецов [и др.]. – М.: Издательский Дом МИСиС, 2012. – 128 с.

56. Пранявичюс, Л. Модификация свойств твердых тел ионными пучками / Л. Пранявичюс, Ю. Дудонис. – Вильнюс: Мокслас, 1980. – 242 с.

57. Бондаренко, Г. Г. Радиационная физика, структура и прочность твердых тел. – М.: Лаборатория знаний, 2016. – 462 с.

58. Wissing, M. An apparatus for glancing incidence ion beam polishing and characterization of surfaces to angstrom-scale root-mean-square roughness / M. Wissing, M. Holzwarth, D. S. Simeonova et al. // Rev. Sci. Instrum. – 1996. – Vol. 67, № 12. – P. 4314–4320.

59. Гурович, Б. А. Определение глубины восстановления тонких пленок оксида вольфрама под действием протонного облучения / Б. А. Гурович, К. Е. Приходько, Л. В. Кутузов и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – Т. 1. – С. 35–38.

60. Марченко, И. Г. Радиационные технологии модификации поверхности. Ионная очистка и высокодозовая имплантация / И. Г. Марченко, И. М. Неклюдов, В. А. Белоус и др. // Физическая инженерия поверхности. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 40–48.

61. Nabesawa, H. Polymer surface morphology control by reactive ion etching for microfluidic devices / H. Nabesawa, T. Hitobo, S. Wakabayashi, T. Asaji, T. Abe, M. Seki // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – Vol. 132, № 2. – P. 637–643.

62. Das, A. Efficacy of Ion Implantation in Zinc Oxide for Optoelectronic Applications: A Review / A. Das, D. Basak // ACS Appl. Electron. Mater. – 2021. – Vol. 3, № 9. – P. 3693–3714.

63. Hernández, A. Optical properties of porous GaAs formed by low energy ion implantation / A. Hernández, Y. Kudriavtsev, C. Salinas-Fuentes, C. Hernández-Gutierrez, R. Asomoza // *Vacuum*. – 2020. – Vol. 171. – 108976.

64. Королев, Д. С. Послойный состав и структура кремния, подвергнутого совместной ионной имплантации галлия и азота для ионного синтеза GaN / Д. С. Королев, А. Н. Михайлов, А. И. Белов и др. // *Физика и техника полупроводников*. – 2016. – Т. 50, № 2. – С. 274–278.

65. Pearton, S. J. Ion implantation in III-V semiconductor technology / S. J. Pearton // *Int. J. Mod. Phys. B*. – 1993. – Vol. 7, № 28. – P. 4687–4761.

66. Sugiyama, N. Formation of strained-silicon layer on thin relaxed SiGe/SiO<sub>2</sub>/Si structure using SIMOX technology / N. Sugiyama, T. Mizuno, S. Takagi et al. // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 369, № 1. – P. 199–202.

67. Oldham, T. R. Total ionizing dose effects in MOS oxides and devices / T. R. Oldham, F. B. McLean // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2003. – Vol. 50 III, № 3. – P. 483–499.

68. Тыщенко, И. Е. Рост и электрофизические свойства гетероструктур Si/Ge на изоляторе, сформированных методом ионной имплантации и последующего водородного переноса / И. Е. Тыщенко, М. Фёльсков, А. Г. Черков и др. // *Физика и техника полупроводников*. – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 58–63.

69. Dill, H. G. The impact of ion implantation on silicon device and circuit technology / H. G. Dill, R. M. Finnila, A. M. Leupp et al. // *Solid State Technol.* – 1972. – Vol. 15, № 12. – P. 27–35.

70. Corwin, W. High Fidelity Ion Beam Simulation of High Dose Neutron Irradiation / W. Corwin, J. Busby. – Washington: Nuclear Energy University Program, 2018. – 62 p.

71. Погребняк, А. Д. Влияние высокодозной имплантации ионов металлов и газов на физико-механические свойства титановых сплавов / А. Д. Погребняк, Н. К. Ердыбаева, Л. В. Маликов и др. // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2008. – Т. 17, № 1. – С. 81–92.

72. Степанов, А. Л. Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации (Обзор) / А. Л. Степанов // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, вып. 2. – С. 1–12.
73. Sigmund, P. Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collision spikes in solids / P. Sigmund // Appl. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 25, № 3. – P. 169–171.
74. Wagner, W. Radiation-induced segregation in Ni-Cu alloys / W. Wagner, L. E. Rehn, H. Wiedersich et al. // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 28, № 12. – P. 6780–6794.
75. Taglauer, E. Surface modifications due to preferential sputtering / E. Taglauer // Appl. Surf. Sci. – 1982. – Vol. 13, № 1–2. – С. 80–93.
76. Флеров, Г. Н. Использование ускорителей тяжелых ионов для изготовления ядерных мембран / Г. Н. Флеров, П. Ю. Апель, А. Ю. Дидык // Атомная энергия. – 1989. – Т. 67. – С. 274–280.
77. Civale, L. Vortex pinning and creep in high-temperature superconductors with columnar defects / L. Civale // Supercond. Sci. Technol. – 1997. – Vol. 10, № 7A. – P. 11–28.
78. Jana, K. K. Conducting nano-channels in an induced piezoelectric polymeric matrix using swift heavy ions and subsequent functionalization / K. K. Jana, B. Ray, D. K. Avasthi et al. // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22, № 9. – P. 3955–3964.
79. Оганесян, Ю. Ц. Введение в физику тяжелых ионов / Ю. Ц. Оганесян. – М.: МИФИ, 2008. – 424 с.
80. Barbu, A. Latent tracks do exist in metallic materials / A. Barbu, A. Dunlop, D. Lesueur et al // Europhys. Lett. – 1991. – Vol. 15, № 1. – P. 37–42.
81. Власукова, Л. А. Новый нанопористый материал на основе аморфного диоксида кремния / Л. А. Власукова, Ф. Ф. Комаров, В. Н. Ювченко и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76, № 5. – С. 653–658.
82. Pradhan, A. K. Effects of 200-MeV Ag-ion irradiation on magnetization in a  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$  single crystal / A. K. Pradhan, S. B. Roy, P. Chaddah // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53, № 5. – P. 2269–2272.

83. Bathe, R. Effect of  $^{57}\text{Fe}$  ion implantation on magnetotransport in epitaxial  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films / R. Bathe, S. I. Patil, K. P. Adhi et al. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93, № 2. – P. 1127–1131.

84. Williams, J. S. Ion implantation of semiconductors / J. S. Williams // *Materials Science and Engineering: A.* – 1998 – Vol. 253. – P. 8–15.

85. Ovchinnikov, V. V. Nanoscale dynamic and long-range effects under cascade-forming irradiation / V. V. Ovchinnikov // *Surface and Coatings Technology.* – 2018 – Vol. 355. – P. 65–83.

86. Johnson, E. Martensitic transformations in 304 stainless steel after implantation with helium, hydrogen and deuterium / E. Johnson, L. Grabak, A. Johansen, et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* – 1989. – Vol. 39. – P. 567–572.

87. Abdi, F. Influence of  $\text{N}^+$  ion implantation at different temperatures on nanostructural modifications and characteristics of Al alloy surface / F. Abdi, H. Savaloni // *Philos. Mag.* – 2016. – Vol. 96. – P. 1305–1317.

88. Szcancoski, J. C. Mechanical and tribological properties of carbon and nitrogen consecutive ion implantation into aluminium / J. C. Szcancoski, C. E. Foerster, F. C. Serbena, T. Fitz, U. Kreissig, E. Richter, W. Moeller, C. M. Lepienski, P. C. Soares, C. J. de M. Siqueira // *Surface and Coatings Technology.* – 2006. – Vol. 201. – P. 1488–1494.

89. Anishchik, V. M. Microhardness of aluminum–copper–magnesium alloys implanted with high-energy krypton ions / V. M. Anishchik, S. I. Zhukova, N. I. Polyak // *Phys. Chem. Mater. Treat.* – 1999. – Vol. 6. – P. 9–12.

90. Gladkikh, T. Changes in optical and structural properties of AlN after irradiation with  $\text{C}^{2+}$  ions of 40 keV / T. Gladkikh, A. Kozlovskiy, I. Kenzhina, K. Dukenbayev, M. Zdorovets // *Vacuum.* – 2019. – Vol. 161. – P. 103–110.

91. Sickafus, K. E. Radiation damage effects in zirconia / K. E. Sickafus, Hj. Matzke, Th. Hartmann, K. Yasuda, J. A. Valdez, P. Chodak III, M. Nastasi, R. A. Verrall // *Journal of Nuclear Materials.* – 1999. – Vol. 274. – P. 66–77.

92. Fleischer, E. L. Study of the propagation of an intense ion beam to the target / E. L. Fleischer, M. G. Norton, M. A. Zaleski, W. Hertl, C. B. Carter, J. W. Mayer // *J. Mater. Res.* – 1991. – Vol. 6. – P. 1905–1912.
93. Fleischer, E. L. The Effect of Ion Induced Damage on the Hardness, Wear, and Friction of Zirconia / E. L. Fleischer, W. Hertl, T. L. Alford, P. Borgensen, J. W. Mayer // *J. Mater. Res.* – 1990. – Vol. 5. – P. 385–391.
94. Sickafus, K. E. A comparison between the irradiation damage response of spinel and zirconia due to Xe ion bombardment / K. E. Sickafus, C. J. Wetteland, N. P. Baker, N. Yu, R. Devanathan, M. Nastasi, N. Bordes // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1998. – Vol. 253. – P. 78–85.
95. Кабышев, А. В. Свойства оксидной и нитридной керамики после ионно-термической модификации / А. В. Кабышев, Ф. В. Конусов, В. В. Лопатин, А. Г. Кураков // *Перспективные материалы.* – 2001. – № 1. – С. 70–75.
96. Франгульян, Т. С. Действие ионной обработки на электрическую проводимость приповерхностных слоев оксидных поликристаллических полупроводников / Т. С. Франгульян, С. А. Гынгазов // *Системы. Методы. Технологии.* – 2014. – № 1. – С. 107–111.
97. Romanov, I. G. High-Power Pulsed Ion Beam Modification of the Surface Properties of Alumina Ceramics / I. G. Romanov, I. N. Tsareva // *Technical Physics Letters.* – 2001. – № 8. – P. 695–697.
98. Мартюшев, Н. В. Ионно-лучевая обработка спеченного керамического композита / Н. В. Мартюшев, А. Г. Мельников, Т. В. Некрасова // *Приволжский научный вестник.* – 2011. – № 2. – С. 12–16.
99. Boumaza, A. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: an X-ray diffraction and infrared spectroscopy study / A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, P. Berthet, A. M. Huntz, P. Roy, R. Tétot // *J. Solid State Chem.* – 2009. – Vol. 182. – P. 1171–1176.
100. Khatibi, A. Phase transformations in face centered cubic  $(\text{Al}_{0.32}\text{Cr}_{0.68})_2\text{O}_3$  thin films / A. Khatibi, J. Lu, J. Jensen, P. Eklund, L. Hultman // *Surf. Coating Technol.* – 2012. – Vol. 206. – P. 3216–3222.

101. Ching, W. Y. Ab initio study of the physical properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: lattice dynamics, bulk properties, electronic structure, bonding, optical properties, and ELNES/XANES spectra / W. Y. Ching, L. Ouyang, P. Rulis, H. Yao // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* – 2008. – Vol. 78. – P. 1–13.
102. Trueba, M.  $\gamma$ -alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects / M. Trueba, S. P. Trasatti // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 17. – P. 3393–3403.
103. Stepanov, A. V. Study of the propagation of an intense ion beam to the target / A. V. Stepanov, Haowen Zhong, Zhang Shijian, Mofei Xu, Xiaoyun Le, G.E. Remnev // *Vacuum.* – 2022. – Vol. 198. – 110892.
104. Haowen, Zh. Dynamic mechanism of crater formation induced by inclusion during intense pulsed ion beam irradiation / Haowen Zhong, Jie Zhang, Jie Shen, Guoying Lianga, Shijian Zhang, Mofei Xu, Xiao Yu, Sha Yan, G.E. Remnev, Xiaoyun Le // *Vacuum.* – 2020. – Vol. 179. – 109541.
105. Zhang, J. The ablation mass of metals by intense pulsed ion beam irradiation / J. Zhang, X. Yu, H. Zhong, B. Wei, M. Qu, J. Shen, Y. Zhang, S. Yan, G. Zhang, X. Zhang, X. Le // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms.* – 2015. – Vol. 365. – P. 210–213.
106. Zhang, S. Study of phase transformation and surface microstructure of alumina ceramic under irradiation of intense pulsed ion beam / Shijian Zhang, Xiao Yu, Jie Zhang, Jie Shen, Haowen Zhong, Guoying Liang, Mofei Xu, Nan Zhang, Jianhui Ren, Shicheng Kuang, Xuying Shang, Oluwasogo Adegboyega, Sha Yan, G.E. Remnev, Xiaoyun Le // *Vacuum.* – 2021. – Vol. 187. – 110154.
107. Miao, S. M. Surface morphology of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on steel irradiated by high-intensity pulsed ion beam / S. M. Miao, M. K. Lei // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2006. – Vol. 243. – P. 335–339.
108. Han, X. G. Electrochemical properties of microarc oxidation films on a magnesium alloy modified by high-intensity pulsed ion beam / X. G. Han, X. P. Zhu, M. K. Lei // *Surface and Coatings Technology.* – 2011. – Vol. 206. – P. 874–878.



109. Mei, X. Effect on structure and mechanical property of tungsten irradiated by high intensity pulsed ion beam / Xianxiu Mei, Xiaonan Zhang, Xiaofei Liu, Younian Wang // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2017. – Vol. 406. – P. 697–702.

110. Ananchenko, D. V. Radiation-induced defects in sapphire single crystals irradiated by a pulsed ion beam / D. V. Ananchenko, S. V. Nikiforov, V. N. Kuzovkov, A. I. Popov, G. R. Ramazanova, R. I. Batalov, R. M. Bayazitov, H. A. Novikov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2020. – Vol. 466. – P. 1–7.

111. Ghyngazov, S. A. Ion processing of zirconium ceramics by high-power pulsed beams / S. A. Ghyngazov, I. P. Vasil'ev, A. P. Surzhikov, T. S. Frangulyan, A. V. Chernyavskii // Technical Physics. – 2015. – Vol. 60. – P. 128–132.

112. Maslyaev, S. A. Damage of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics under the action of pulsed ion and plasma fluxes and laser irradiation / S. A. Maslyaev, E. V. Morozov, P. A. Romakhin, V. N. Pimenov, V. A. Gribkov, A. N. Tikhonov, G. G. Bondarenko, A. V. Dubrovsky, E. E. Kazilin, I. P. Sasinovskaya, O. V. Sinitsyna // Inorg. Mater. Appl. Res. – 2016. – Vol. 7. – P. 330–339.

113. Avasthi, D. K. Swift Heavy Ions for Materials Engineering and Nanostructuring / D. K. Avasthi, G. K. Mehta. – Springer Science & Business Media, 2011. – 280 p.

114. Benyagoub, A. Phase transformations in oxides induced by swift heavy ions / A. Benyagoub // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2006. – Vol. 245, № 1. – P. 225–230.

115. Benyagoub, A. Swift heavy ion induced plastic deformation / A. Benyagoub, S. Klaumünzer // Radiation Effects and Defects in Solids. – 1993. – Vol. 126, № 1–4. – P. 105–110.

116. Barbu, A. First transmission electron microscopy observation of latent tracks in a metallic compound / A. Barbu, A. Dunlop, D. Lesueur, R. S. Averback, R. Spohr, J. Vetter // International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. – 1991. – Vol. 19, № 1–4. – P. 35–40.

117. O'Connell, J. H. SHI induced tetragonal tracks in natural zirconia / J. H. O'Connell, M. E. Lee, V. A. Skuratov, R. A. Rymzhanov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2020. – Vol. 473. – P. 1–5.

118. Benyagoub, A. Swift heavy ion induced crystalline-to-crystalline phase transition in zirconia and hafnia: a comparative study / A. Benyagoub // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2004. – Vol. 218. – P. 451–456.

119. Skuratov, V. A. Observation of Stabilized Tetragonal Latent Tracks Induced by Single SHI Impacts in Monoclinic Natural Zirconia at Room Temperature / J. H. O'Connell, M. E. Lee, V. A. Skuratov // Acta physica polonica A. – 2019. – Vol. 136. – P. 237–240.

120. Studer, F. Saturation in the damage efficiency in magnetic insulators irradiated by high energy heavy ions / F. Studer, C. Houpert, H. Pascard, R. Spohr, J. Vetter, Jin Yun Fan, M. Toulemonde // Radiation Effects and Defects in Solids. – 1991. – Vol. 116, № 1–2. – P. 59–70.

121. Toulemonde, M. Damage induced by high electronic stopping power in SiO<sub>2</sub> quartz / M. Toulemonde, E. Balanzat, S. Bouffard, J. J. Grob, M. Hage-Ali, J. P. Stoquert // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1990. – Vol. 46. – P. 64–68.

122. Hardy, V. Latent track formation induced by high energy heavy ions in superconductive copper oxides / V. Hardy, D. Groult, M. Hervieu, J. Provost, B. Raveau, S. Bouffard // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1991. – Vol. 54. – P. 472–481.

123. Turos, A. Polygonisation of Ionic Single Crystals a New Effect of Swift Ion Bombardment / A. Turos, L. Nowicki, F. Garrido, L. Thome, R. Fromknecht, J. Domagala // Acta Physica Polonica B. – 1999. – Vol. 30. – P. 1611–1618.

124. Hémon, S. Phase transformation of polycrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under irradiation with swift heavy ions / S. Hémon, V. Chailley, E. Dooryhée, C. Dufour, F. Gourbilleau,

F. Levesque, E. Paumier // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1997. – Vol. 122. – P. 563–565.

125. Tiwari, U. Phase Transition in a Perovskite Superconductor by Radiation-Induced Lattice Excitations / U. Tiwari, N. Sen, A. K. Bandyopadhyay, D. Kanjilal, P. Sen // Europhysics Letters. – 1994. – Vol. 25. – P. 705–710.

126. Benyagoub, A. Dramatic change of the kinetics of the phase transition induced in pure zirconia by swift heavy-ion irradiation / A. Benyagoub, F. Levesque // Europhysics Letters. – 2002. – Vol. 60. – P. 705–710.

127. Alin, M. Study of the mechanisms of the t-ZrO<sub>2</sub> → c-ZrO<sub>2</sub> type polymorphic transformations in ceramics as a result of irradiation with heavy Xe<sup>22+</sup> ions / M. Alin, A. L. Kozlovskiy, M. V. Zdorovets, V. V. Uglov // Solid State Sciences. – 2022. – Vol. 123. – 106791.

128. Liu, J. In-situ TEM study of irradiation-induced damage mechanisms in monoclinic-ZrO<sub>2</sub> / J. Liu, et al. // Acta Mater. – 2020. – Vol. 199. – P. 429–442.

129. Almutairi, Z. Correlation between laser spectroscopic studies and mechanical characterization of zirconia-based multiwall carbon nanotube ceramic composites / Z. Almutairi, et al. // Appl. Phys. A. – 2020. – Vol. 126. – P. 1–6.

130. Li, W. Facile synthesis of pure monoclinic and tetragonal zirconia nanoparticles and their phase effects on the behaviour of supported molybdena catalysts for methanol-selective oxidation / W. Li, H. Huang, H. Li, W. Zhang, H. Liu // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – P. 8358–8366.

131. Schuster, B. Structural phase transition in ZrO<sub>2</sub> induced by swift heavy ion irradiation at high-pressure / B. Schuster, et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms. – 2009. – Vol. 267. – P. 964–968.

132. Loksha, H. S. Correlation between laser spectroscopic studies and mechanical characterization of zirconia-based multiwall carbon nanotube ceramic composites / H. S. Loksha, K. R. Nagabhushana, F. Singh // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms. – 2016. – Vol. 379. – P. 131–135.

133. Kalita, P. Role of temperature in the radiation stability of yttria stabilized zirconia under swift heavy ion irradiation: a study from the perspective of nuclear reactor applications / P. Kalita, et al. // *J. Appl. Phys.* – 2017. – Vol. 122. – 025902.

134. Valdez, J. A. Characterization of an ion irradiation induced phase transformation in monoclinic zirconia / J. A. Valdez, et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms.* – 2004. – Vol. 218. – P. 103–110.

135. Benyagoub, A. Complete phase transformation in zirconia induced by very high electronic excitations / A. Benyagoub // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms.* – 2010. – Vol. 268. – P. 2968–2971.

136. Alin, M. Comprehensive study of changes in the optical, structural and strength properties of  $ZrO_2$  ceramics as a result of phase transformations caused by irradiation with heavy ions / M. Alin, et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2021. – Vol. 32. – P. 17810–17821.

137. Dufour, C. Ion-matter interaction: the three-dimensional version of the thermal spike model. Application to nanoparticle irradiation with swift heavy ions / Ch Dufour, et al. // *J. Phys. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 45. – 065302.

138. Toulemonde, M. Nanometric transformation of the matter by short and intense electronic excitation: experimental data versus inelastic thermal spike model / M. Toulemonde, et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms.* – 2012. – Vol. 277. – P. 28–39.

139. Agarkov, D. A. Structure and transport properties of zirconia crystals co-doped by scandia, ceria and yttria / D. A. Agarkov, et al. // *Journal of Materiomics.* – 2019. – Vol. 5. – P. 273–279.

140. Shanmugam, K. Bioceramics – An introductory overview. *Fundamental Biomaterials: Ceramics* / K. Shanmugam, R. Sahadevan // *Woodhead Publishing Series in Biomaterials.* – Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 2018. – P. 1–46.

141. Dey, S. Radiation Tolerance of Nanocrystalline Ceramics: Insights from Yttria Stabilized Zirconia / S. Dey, J. Drazin, Y. Wang, et al. // *Scientific Reports.* – 2015. – Vol. 5. – 7746.

142. Sattonnay, G. Mechanical properties of fluorite-related oxides subjected to swift ion irradiation: Pyrochlore and zirconia / G. Sattonnay, S. Moll, V. Desbrosses, V. Menvie Bekale, C. Legros, L. Thomé, I. Monnet // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2010. – Vol. 268. – P. 3040–3043.

143. Zhang, Y. Grain growth and phase stability of nanocrystalline cubic zirconia under ion irradiation / Y. Zhang, et al. // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – P. 184105.

144. Balogh, A. G. Irradiation induced defect formation and phase transition in nanostructured  $ZrO_2$  / A. G. Balogh // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2012. – Vol. 282. – P. 48–58.

145. Gonga, L. Zirconia ceramics for excess weapons plutonium waste / L. Gonga, W. Lutze, R. C. Ewing // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – Vol. 277. – P. 239–249.

146. Tosoh Zirconia Powders [Electronic resource] // Tosoh Europe B.V. – 2022. – URL: <https://www.tosoheurope.com/our-products/ceramic-materials> (access date: 05.04.2022).

147. Frangulyan, T. S. Effect of grinding and subsequent thermal annealing on phase composition of subsurface layers of zirconia ceramics / T. S. Frangulyan, I. P. Vasil'ev, S. A. Ghyngazov // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – P. 2501–2503.

148. Оксид алюминия –  $Al_2O_3$  [Электронный ресурс] // Union Partners. – 2022. – URL: <http://myunion.ru/site.aspx?SECTIONID=3608419&IID=3621588> (дата обращения: 05.04.2022).

149. ГОСТ 2409-2014 Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – М.: Стандартинформ, 2014. – 15 с.

150. Kraus, W. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Cryst. – 1996. – Vol. 29. – P. 301–303.

151. Штольц, А. К. Рентгеновский фазовый анализ / А. К. Штольц, А. И. Медведев, Л. В. Курбатов. – Екатеринбург: Изд. ГОУВПОУГТУ-УПИ, 2005. – 24 с.

152. ISO 14577-1 Metallic Materials – Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters – Part 1: Test Method, 2015. – 15 p.

153. Oliver, W. C. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // J. Mater. Res. – 1992. – № 7 (6). – P. 1564–1583.

154. ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 Национальный стандарт Российской Федерации. Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу. – М.: Стандартиформ, 2008. – 20 с.

155. Конюшков, Г. В. Ферриты и их соединения с металлами и керамикой / Г. В. Конюшков, Б. М. Зотов, Э. И. Меркин. – М.: Энергия, 1979. – 232 с.

156. Miroshkin, V. P. Dielectric relaxation in polycrystalline ferrites / V. P. Miroshkin, Ya. I. Panova, V. V. Pasyukov // Phys. Solid State. – 1981. – Vol. 66. – P. 779–782.

157. Gavrilov, N. V. New broad beam gas ion source for industrial application / N. V. Gavrilov, G. A. Mesyats, S. P. Nikulin, G. V. Radkovskii, A. Eklind, A. J. Perry, J. R. Treglio // J. Vac. Sci. Technol. – 1996. – Vol. 14. – P. 1050–1055.

158. Буренков, А. Ф. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах / А. Ф. Буренков, Ф. Ф. Комаров, М. А. Кумахов, М. М. Темкин. – М.: Энергоиздат, 1985. – 246 с.

159. Biersack, J. P. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets / J. P. Biersack, L. G. Haggmark // Nucl. Inst. Methods. – 1980. – Vol. 174. – P. 257–269.

160. **Kostenko (Boltueva) V.** Surface modification of  $ZrO_2-3Y_2O_3$  ceramics with continuous  $Ar^+$  ion beams / S. Ghyngazov, V. Ovchinnikov, **V. Kostenko (Boltueva)**, N. Gushchina, F. Makhinko // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 388. – Article number 125598. – P. 1–8.

161. Zhang, Y. First principles study of structural and thermodynamic properties of zirconia / Yi Zhang, Jing Zhang // *Mater. Today: Proceedings*. – 2014. – Vol. 1.1. – P. 44–54.
162. Binner, J. Compositional Effects in Nanostructured Yttria Partially Stabilized Zirconia / J. Binner, V. Bala, P. Anish, A. Ketharam, R. Bala // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2011. – Vol. 8. – P. 766–782.
163. Kim, C. Facile fabrication strategy of highly dense gadolinium-doped ceria/yttria-stabilized zirconia bilayer electrolyte via cold isostatic pressing for low temperature solid oxide fuel cells / C. Kim, S. Kim, I. Jang, H. Yoon, T. Song, U. Paik // *Journal of Power Sources*. – 2019. – Vol. 415. – P. 112–118.
164. Smits, K. Doped zirconia phase and luminescence dependence on the nature of charge compensation / K. Smits, D. Olsteins, A. Zolotarjovs, K. Laganovska, D. Millers, R. Ignatans, J. Grabis // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – P. 44453.
165. Leyland, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior / A. Leyland, A. Matthews // *Wear*. – 2000. – Vol. 246. – P. 1–11.
166. David, J. Nanoindentation as an alternative to mechanical abrasion for assessing wear of polymeric automotive coatings / J. David, R. Hayes, J. Hui, R. Nay // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2016. – Vol. 13. – P. 677–690.
167. **Kostenko (Boltueva), V. A.** Influence of Ion Treatment Modes on the Physical and Mechanical Properties of Zirconia Ceramics / S. A. Ghyngazov, **V. A. Kostenko (Boltueva)**, A. K. Khassenov // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2021. – Vol. 2. – P. 262–270.
168. **Kostenko (Boltueva), V. A.** Surface modification of corundum ceramics by argon ion beam / S. A. Ghyngazov, **V. A. Kostenko (Boltueva)**, V. V. Ovchinnikov, N. V. Gushchina, F. F. Makhinko // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2019. – Vol. 10. – P. 438–444.
169. Remnev, G. E. High intensity pulsed ion beam sources and their industrial applications / G. E. Remnev, I. F. Isakov, A. I. Pushkarev et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 114. – P. 206–212.

170. Renk, T. J. High intensity pulsed ion beam sources and their industrial applications / T. J. Renk, P. Provencio, V. S. Prasad, S. A. Shlapakovski, A. Petrov, K. Yatsui, W. Jiang, H. Suematsu // Proceedings of the IEEE. – 2004. – Vol. 92. – P. 1057–1081.

171. Zhu, X. P. Characterization of a high-intensity bipolar-mode pulsed ion source for surface modification of materials / X. P. Zhu, M. K. Lei, T. C. Ma // Rev. Sci. Instrum. – 2002. – Vol. 73. – P. 1728–1733.

172. **Kostenko (Boltueva), V.** Ion Processing of Zirconium Ceramics by High-Power Pulsed Beams / **V. Kostenko (Boltueva)**, S. Pavlov, S. Nikolaeva // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 289. – 012019.

173. Burdovitsin, V. A. Surface structure of alumina ceramics during irradiation by a pulsed electron / V. A. Burdovitsin, A. V. Medovnic, E. M. Oks, Y. G. Yushkov, E. S. Dvilis, O. L. Khasanov // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 58. – P. 111–113.

174. **Kostenko (Boltueva), V.** Ion processing of alumina ceramics by high-power pulsed beams / S. A. Ghyngazov, S. Pavlov, **V. Kostenko (Boltueva)**, A. Surzhikov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2018. – Vol. 434. – P. 120–123.

175. Rawat, M. Micro-Raman and electronic structure study on kinetics of electronic excitations induced monoclinic-to-tetragonal phase transition in zirconium oxide films / M. Rawat, A. Das, D. K. Shukla, P. Rajput, A. Chettah, D. M. Phase, R. C. Ramola, F. Singh // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6. – P. 104425–104432.

176. O'Connell, J. H. Latent tracks and associated strain in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradiated with swift heavy ions / J. H. O'Connell, R. A. Rymzhanov, V. A. Skuratov, A. E. Volkov, N. S. Kirilkin // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2016. – Vol. 374. – P. 97–101.

177. Sina, Y. Ion beam induced epitaxial crystallization of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  at room temperature / Y. Sina, M. Ishimaru, C. J. McHargue, E. Alves, K. E. Sickafus // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2014. – Vol. 321. – P. 8–13.



178. **Kostenko (Boltueva), V.** Ion modification of alumina ceramics / S. Ghyngazov, **V. Kostenko (Boltueva)**, S. Shevelev, E. Lysenko, A. Surzhikov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2020. – Vol. 464. – P. 89–94.
179. Nosov, Y. G. Aftereffect in microhardness testing of corundum / Y. G. Nosov, L. I. Derkachenko // Technical Physics. – 2003. – Vol. 48. – P. 1354–1357.
180. **Kostenko (Boltueva), V. A.** Surface modification of  $ZrO_2-3Y_2O_3$  with highintensity pulsed  $N^{2+}$  ion beams / S. A. Ghyngazov, Xiao Peng Zhu, A. I. Pushkarev, Yu. I. Egorova, S. V. Matrenin, **V. A. Kostenko (Boltueva)**, C.C. Zhang, Mingkai Lei // Russian Physics Journal. – 2020. – Vol. 63 (1). – P. 176–179.
181. Ziegler, J. F. The stopping and range of ions in matter / J. F. Ziegler, J. P. Biersack // Treatise on Heavy-Ion Science. – N.Y.: Springer New York, 1985. – P. 93–129.
182. **Boltueva, V. A.** Swift heavy ion induced phase transformations in partially stabilized  $ZrO_2$  / S. A. Ghyngazov, **V. A. Boltueva**, J. H. O'Connell, T. N. Vershinina, N. S. Kirilkin, R. A. Rymzhanov, V. A. Skuratov, A. P. Surzhikov // Radiation Physics and Chemistry. – 2022. – Vol. 192. – 109917.
183. Yashima, M. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonalcubic phase boundary in  $ZrO_2-YO_{1.5}$  solid solutions / M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi, M. Yoshimura // Acta Crystallogr. – 1994. – Vol. 50. – P. 663–672.
184. Viazzi, C. Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol–gel route / C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart, A. Barnab'e // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 452. – P. 377–383.
185. Luthardt, R. G. Reliability and properties of ground Y-TZP-Zirconia ceramics / R. G. Luthardt, M. Holzhüter, O. Sandkuhl, V. Herold, J. D. Schnapp, E. Kuhlisch, M. Walter // J. Dent. Res. – 2002. – Vol. 81. – P. 487–491.

186. Huber, N. On the effect of a general residual stress state on indentation and hardness testing / N. Huber, J. Heerens // *Acta Mater.* – 2008. – Vol. 56 (20). – P. 6205–6213.
187. Wang, L. Effect of residual stresses on the hardness of bulk metallic glasses / L. Wang, H. Bei, Y. F. Gao, Z. P. Lu, T. G. Nieh // *Acta Mater.* – 2011. – Vol. 59 (7). – P. 2858–2864.
188. Loganathan, A. Effect of phase transformations on the fracture toughness of t' yttria stabilized zirconia / A. Loganathan, A. S. Gandhi // *Mater. Sci. Eng.* – 2012. – Vol. 556. – P. 927–935.
189. Song, N. Evaluation of phase transformation and mechanical properties of metastable yttria-stabilized zirconia by nanoindentation / N. Song, Z. Wang et al. // *Materials* – 2019. – Vol. 12 (10). – 1677.
190. Wang, K. High temperature mechanical properties of zirconia metastable t'-Phase degraded yttria stabilized zirconia / K. Wang, M. Zhao, X. Ren, W. Pan // *Ceram. Int.* – 2019. – Vol. 45. – P. 17376–17381.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1 – ПРОТОКОЛ РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ



Утверждаю  
 Исполнительный директор ТПУ  
 П.С. Чубик

ПРОТОКОЛ № 1/19-НХ  
 от « 04 » 04 2019 г.

Экспертная комиссия ИШФВП ТПУ рассмотрела предложение сотрудников ТПУ Гынгазова Сергея Анатольевича, ведущего научного сотрудника проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников (ПНИЛ ЭДиП) ИШФВП ТПУ, Костенко Валерии, лаборанта-исследователя проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников (ПНИЛ ЭДиП) ИШФВП ТПУ и Лысенко Елены Николаевны, заведующего проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников (ПНИЛ ЭДиП) ИШФВП ТПУ о включении в состав коммерческой тайны ТПУ сведений о разработке «Способ ионной обработки керамических материалов» и о распространении на указанную работу режима «Коммерческая тайна» в связи с наличием в ней научно-технических новшеств, представляющих интеллектуальную собственность, и связанных с экономическими интересами ТПУ.

По результатам рассмотрения экспертная комиссия РЕШИЛА:

1. Определить в качестве объекта ценности страницы описания результата интеллектуальной деятельности (ноу-хау).

2. В соответствии с Положением о коммерческой тайне и конфиденциальной информации ТПУ:

2.1. Установить для данного объекта следующие защитные меры: проставление грифа «коммерческая тайна» на материальных носителях ноу-хау, ограничение допуска сотрудников ТПУ и третьих лиц к материальному носителю ноу-хау, обеспечить сохранность документов, содержащих описание ноу-хау.

2.2. Определить защищаемую документальную среду в следующем составе:  
 Описание объекта ноу-хау.

2.3. Установить для рассматриваемого объекта порядок документального оформления и контроля в соответствии с требованиями сохранения коммерческой тайны.

3. Допуск к защищаемой среде разрешить следующим лицам:

- 1) Гынгазов С.А., ведущий научный сотрудник ПНИЛ ЭДиП ИШФВП ТПУ.
- 2) Костенко В., лаборант-исследователь ПНИЛ ЭДиП ИШФВП ТПУ.
- 3) Лысенко Е.Н., зав. лаб. ПНИЛ ЭДиП ИШФВП ТПУ.

4. Срок окончания действия режима «Коммерческая тайна» «31» декабря 2024 г.

**Председатель экспертной комиссии**

Директор ИШФВП ТПУ

/Сухих Л.Г./

**Члены комиссии**

/Гоголев А.С./

/Лариошина И.А./

/Рябчиков А.И./

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2 – АКТ О ВНЕДРЕНИИ МАТЕРИАЛОВ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ В АО «НПЦ «ПОЛЮС»



Государственная корпорация по космической деятельности  
«РОСКОСМОС»

Акционерное общество

**«Научно-производственный центр «Полус»**  
(АО «НПЦ «Полус»)

Кирова пр., 56 «в», г. Томск, Российская Федерация, 634050  
тел: (382-2) 55-46-94, факс: (382-2) 55-77-66.  
E-mail: info@polus-tomsk.ru, http://POLUS.TOMSKNET.RU  
ОГРН 1077017004063, ИНН 7017171342



### АКТ

**о внедрении материалов диссертационного исследования  
Болтуевой Валерии Александровны «Модификация структуры и  
свойств циркониевой и алюмооксидной керамики ионными пучками»,  
представленного на соискание ученой степени кандидата технических  
наук по специальности – 1.3.8 – Физика конденсированного состояния**

Настоящим актом подтверждается использование результатов диссертационного исследования младшего научного сотрудника проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Болтуевой Валерии Александровны «Модификация структуры и свойств циркониевой и алюмооксидной керамики ионными пучками» при изготовлении опытной партии электротехнических изделий в составе космического аппарата с длительным сроком активного существования на высокоэллиптической орбите.

Акарачкин Сергей Анатольевич  
Начальник лаборатории механического  
и теплового моделирования, к.т.н.  
АО «НПЦ «Полус»

«20» сентября 2022 г.

