ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Ю.Ф. Иванов[1, 2], О.С. Толкачев[2], Ю.А. Денисова[1], А.Д. Тересов[1]
[1] Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Томск, Россия, yufi55@mail.ru
[2] Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, Россия

Выполнены экспериментальные исследования и установлено, что облучение поверхности керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием, интенсивными импульсными электронными пучками субмиллисекундной длительности позволяет формировать в поверхностном объеме многослойную многофазную структуру субмикро- и наноразмерного диапазона, характеризующуюся высокими прочностными и трибологическими свойствами. Показано, что состояние поверхностного слоя контролируется параметрами облучения. Необходимыми условиями образования в поверхностном слое неравновесных наноструктурированных структурно-фазовых состояний являются сверхвысокие скорости нагрева (до 10^6 град/с) тонкого поверхностного слоя материала (10^{-4} – 10^{-3} мм) до закритических температур и формирование предельных градиентов температуры (10^7–10^8 град/м), обеспечивающих охлаждение поверхностного слоя за счет теплоотвода в основной объем материала со скоростью ~10^4 град/с.

Введение

Физическая суть разрабатываемых технологий, основанных на модификации структуры и свойств материала в результате облучения его поверхности лучами лазера, ионными и электронными пучками, потоками плазмы, заключается в снижении масштабного уровня локализации пластической деформации в наноструктурированном поверхностном слое, приводящем к равномерному распределению упругих напряжений в более значительном объеме материала при внешнем механическом или температурном воздействии на поверхность [1]. В результате этого в значительной степени повышается энергия зарождения в поверхностном слое концентраторов напряжения, снижается вероятность образования в поверхностном слое микро- и макродефектов. Последнее определяет демпфирующие свойства наноструктурированного слоя по отношению к основному материалу при механических, трибологических и температурных внешних воздействиях, предотвращая преждевременное зарождение и распространение с поверхности в основной объем материала хрупких микротрещин, приводящих в итоге к его разрушению.

Целью настоящей работы является анализ фазового состава, структуры и свойств поверхностного слоя керамики на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония, облученной интенсивным электронным пучком.

Материал и методика исследования

Материалом исследования являлась керамика состава ZrO_2+(6-8)% Y_2O_3, сформированная на поверхности теплостойкого сплава GH33 (19,0-22,0Cr; 69,1-73,9Ni; 0,6-1,0Al; 2,4-2,8Ti; 4,0Fe, вес. %) методом EB-PVD (электронно-лучевое нанесение покрытия методом осаждения из паровой фазы). Толщина слоя синтезированной керамики составляла ~150 мкм. Это обстоятельство позволяет (при сравнительно малом энерговкладе в поверхностный слой) рассматривать керамическое покрытие (далее, керамика) в качестве самостоятельного материала. Модификацию поверхностного слоя керамики осуществляли интенсивными импульсными электронными пучками на установке «СОЛО» [2]. Исследования фазового состава и дефектной структуры поверхностного слоя керамики проводили методами оптической (NEOFOT-32), сканирующей (SEM-515 Philips) и дифракционной электронной (JEM-2100) микроскопии, рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD 6000, съемка осуществлялась в медном отфильтрованном излучении Cu-Kα1; монохроматор CM-3121). Для определения физико-механических и трибологических характеристик керамики использовали нанотвердомер “Nanotest - 100”; трибометр «CSEM Tribometer High Temperature S/N 07-142», CSM Instruments, высокотемпературный трибометр THT-S-AX0000, реализующий метод «вращающаяся исследуемая поверхность - неподвижное контртело»; 3D-профилометр MICRO MEASURE 3D station.

Результаты исследования и их обсуждение

Керамическое покрытие, сформированное методами EB-PVD, имеет характерное столбчатое строение елочного типа (рис. 1).

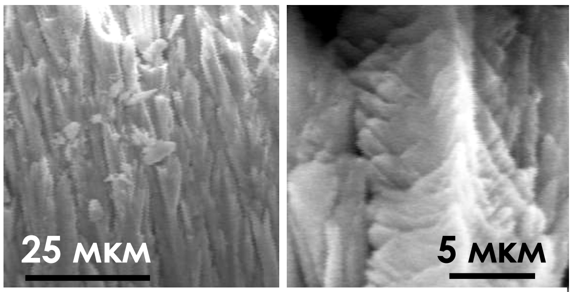

Рис. 1. Структура поперечного излома керамического покрытия на основе диоксида циркония, синтезированного методом EB-PVD

Покрытие характеризуется высоким уровнем пористости и шероховатости (R_a = 9,7 мкм); поперечные размеры столбиков изменяются в пределах от 2 мкм до 5 мкм (рис. 2).

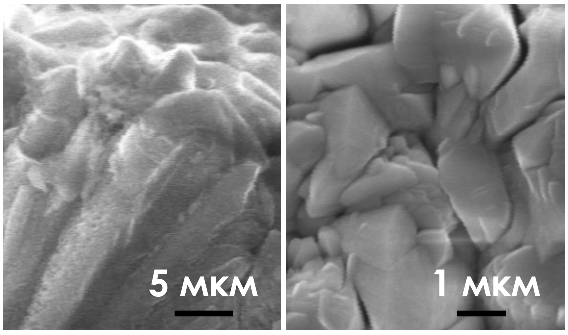

Рис. 2. Структура поперечного излома (а) и поверхности (б) керамического покрытия на основе диоксида циркония, синтезированного методом EB-PVD

Электронно-пучковая обработка позволила многократно снизить уровень шероховатости покрытия. При оптимальном режиме облучения Ra = (0,18…0,20) мкм. При этом на поверхности облученных формируется сетка мелких трещин, разделяющих поверхностный слой керамики на фрагменты размерами 20-40 мкм (рис. 3, а). Внутри фрагментов выявляется структура кристаллизации. Размеры кристаллитов 2-4 мкм (рис. 3, б).

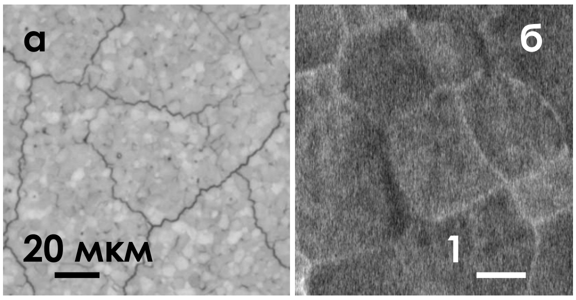

Рис. 3. Структура поверхности модифицирования, формирующаяся при облучении интенсивным электронным пучком керамического покрытия на основе диоксида циркония, синтезированного методом EB-PVD; а – оптическая; б – сканирующая электронная микроскопия

Выглаживание поверхностного слоя керамики на основе диоксида циркония интенсивным электронным пучком не сопровождается изменением фазового состава поверхностного слоя. Исследования, выполненные методами рентгенофазового анализа, показали, что перед облучением керамика являлась двухфазным материалом, основная фаза – кубическая модификация диоксида циркония; вторая – тетрагональная. После облучения электронным пучком наблюдается замещение кубической модификации на тетрагональную, соотношение фаз составляет 1:1.

Дефектную субструктуру и фазовый состав модифицированного электронным пучком слоя анализировали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии тонких фольг. Фольги готовили путем утонения пластинок, расположенных в плоскости поперечного сечения образца. Это позволяло одновременно анализировать и модифицированный слой и расположенный под ним основной объем материала. Анализ тонких фольг выявил формирование в поверхностном объеме многослойной структуры, характерное электронно-микроскопическое изображение которой приведено на рис. 4.

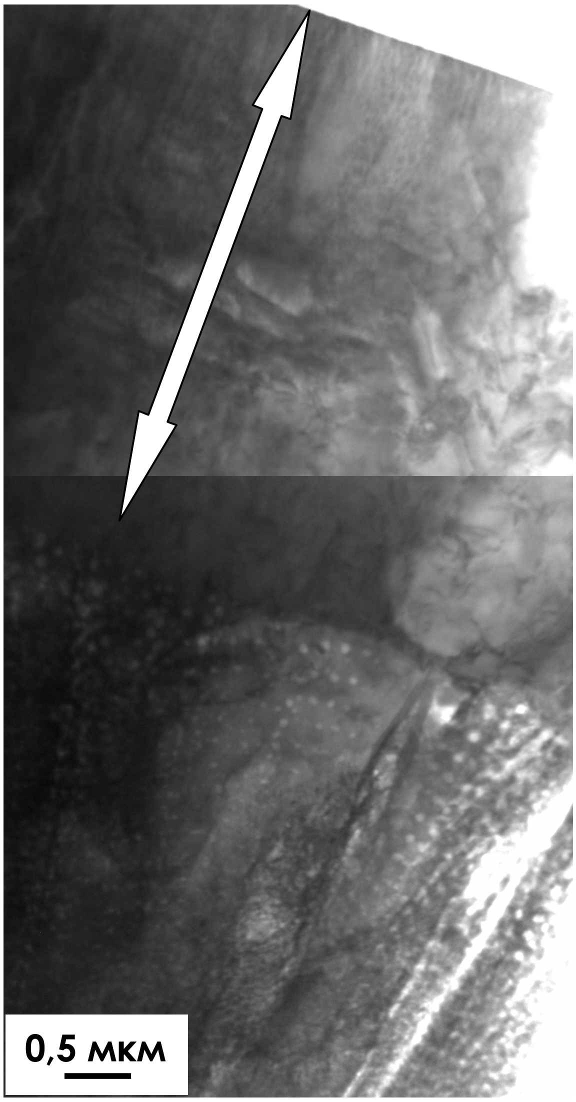

Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя керамики на основе диоксида циркония, обработанной электронным пучком. Стрелкой указан слой, модифицированный при облучении электронным пучком

По морфологическому признаку можно выделить поверхностный слой, толщина которого достигает 5 мкм (рис. 4, слой указан стрелками), и переходный слой, расположенный на границе раздела с основным объемом материала. Отличительной особенностью основного объема керамики, прилегающего к поверхностному слою, является большое количество присутствующих в нем микропор (рис. 4). Поверхностный слой имеет преимущественно пластинчатую структуру (рис. 5, а). Индицирование микроэлектронограмм показало, что пластины являются кубической и тетрагональной модификациями диоксида циркония. Поперечные размеры пластин изменяются в

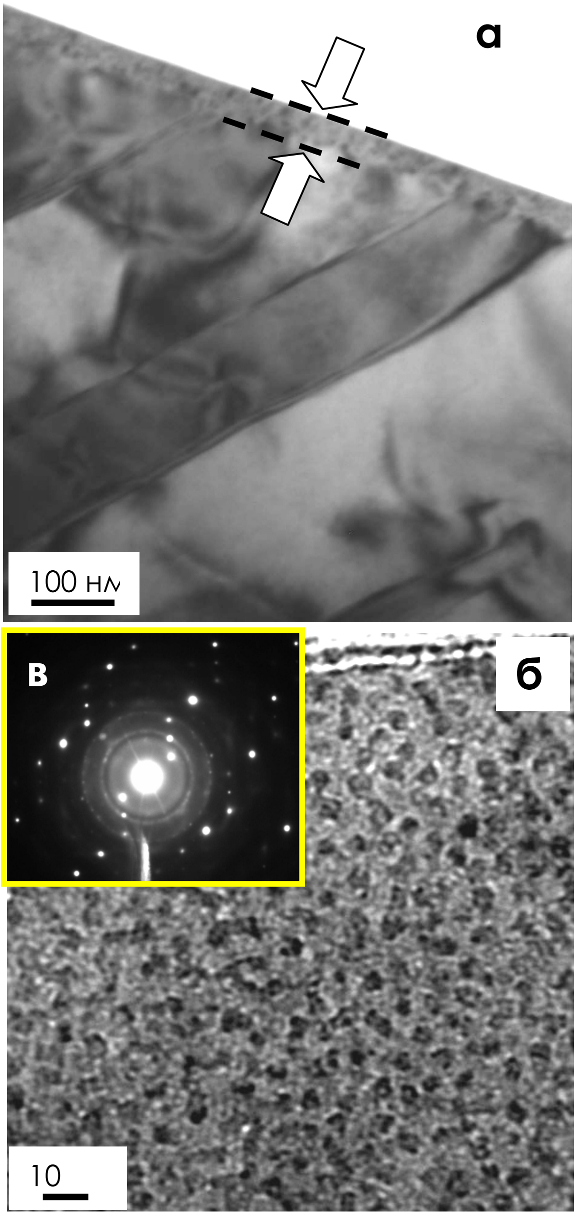

Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя керамики на основе диоксида циркония, обработанной электронным пучком. На (а) стрелкой обозначен нанокристаллический слой, увеличенное изображение которого приведено на (б)

пределах от 100 нм до 200 нм. При сравнительно больших увеличениях на поверхности облучения удается выявить тонкий (толщина слоя 50…80 нм) слой (рис. 5, а, слой указан стрелками), имеющий нанокристаллическую структуру с размером кристаллитов 2…5 нм (рис. 5, б). Анализ микроэлектронограмм (рис. 5, в), полученных с данного слоя, свидетельствует о том, что он сформирован кристаллитами кубической (тетрагональной) и моноклинной модификаций на основе диоксида циркония.

После облучения в оптимальном режиме выявлено увеличение износостойкости поверхностного слоя в 150…300 раз, твердости (в 6…7 раз), модуля Юнга (в 1,4 раза) и снижение коэффициента трения в ~3,3 раза. Высказано предположение, что высокий уровень твердости поверхностного слоя (~35 ГПа) обусловлен формированием многофазной наноразмерной структуры, образующейся при высокоскоростной кристаллизации расплавленного состояния.

Заключение

Выполнены экспериментальные исследования и установлено, что облучение поверхности керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием, интенсивными импульсными электронными пучками субмиллисекундной длительности позволяет формировать в поверхностном объеме многослойную многофазную структуру субмикро- и наноразмерного диапазона, характеризующуюся высокими прочностными и трибологическими свойствами.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука».

Список литературы

1. Наноструктуризация поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий / отв. ред. Н.З. Ляхов, С.Г. Псахье. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 276 с.
2. *Devyatkov V.N., Koval N.N., Schanin P.M., Grigoryev V.P., Koval T.B.* // Laser and Particle Beams. – 2003. – Vol. 21. – P. 243.

FORMATION OF NANOSTRUCTURED LAYER ON THE SURFACE OF CERAMICS BASED ON ZIRCONIA DIOXIDE UNDER HIGH-INTENSITY ELECTRON BEAM IRRADIATION

Yu.F. Ivanov[1, 2], O.S. Tolkachev[2], Yu.A. Denisova[1], A.D. Teresov[1]
[1]Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Russia, yufi55@mail.ru
[2]National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Russia

Experimental studies have been performed and found that surface irradiation of ceramics based on zirconium dioxide stabilized with yttrium by submillisecond pulsed intense electron beams allows to create in the surface volume a multi-layer multi-phase submicron and nano-sized range structure, characterized by high strength and tribological properties. It is shown that the state of the surface layer is controlled by the parameters of irradiation. The necessary conditions for the formation in the surface layer of non-equilibrium nano-structured structural-phase states are extremely high heating rates (up to 10^6 deg/s) of a material thin surface layer (10^{-4} – 10^{-3} mm) to supercritical temperatures and formation of the temperature limit gradients (10^7-10^8 deg/m) providing the cooling of the surface layer due to heat removal in the volume of material at about 10^4 deg/s.