Оригинальная статья

УДК 666.3: 666.3.017

DOI: 10.57070/2304-4497-2023-2(44)-28-39

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ИОННОЙ ОБРАБОТКОЙ

© 2023 г. С. А. Гынгазов, В. А. Болтуева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет (Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 30)

Аннотация. Представлены результаты исследования влияния ионной (аргон, углерод, азот, ксенон) обработки при различных параметрах пучка (энергии ионов, плотностях тока и энергии, флюенсах, режимов облучения) на физико-механические свойства (структура, фазовый состав, микротвердость) керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия. Установлены закономерности структурных и фазовых превращений, эффектов поверхностной модификации циркониевой и алюмооксидной керамики при воздействии ускоренными ионами. Рентгенофазовый анализ показал, что ионная (аргон, азот, ксенон) обработка независимо от режима (непрерывный, импульсный) в поверхностном слое керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония приводит к фазовой перестройке на глубине порядка 15 мкм. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии непрерывные ионные пучки (аргон, ксенон) не приводят к морфологическим изменениям поверхностного слоя оксидной керамики. Воздействие импульсных ионных (углерод, азот) пучков приводит к кратковременным процессам плавления и затвердевания, в результате чего в поверхностном слое оксидной керамики формируется структура, отличающаяся от структуры в объеме керамики. Независимо от режима и параметров пучка ионная обработка приводит к увеличению микротвердости поверхности керамики из частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия.

Ключевые слова: ионная обработка, частично стабилизированный диоксид циркония, оксид алюминия, рентгеновская дифракция, микротвердость, электронная и просвечивающая микроскопия

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект FSWW-2023-0011).

Для цитирования: Гынгазов С.А., Болтуева В.А. Модификация структуры и механических свойств оксидной керамики ионной обработкой // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2023. № 2 (44). С. 28–39. *http://doi.org/10.57070/2304-4497-2023-2(44)-28-39*

Original article

MODIFICATION OF THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF OXIDE CERAMICS BY ION TREATMENT

© 2023 S. A. Ghyngazov, V. A. Boltueva

National Research Tomsk Polytechnic University (30 Lenin Ave., Tomsk, 634050, Russian Federation)

Abstract. The results of the study of the effect of ion (argon, carbon, nitrogen, xenon) treatment at various beam parameters (ion energy, current density, energy density, fluence, irradiation modes) on the physical and mechanical properties (structure, phase composition, microhardness) of ceramics based on partially stabilized zirconia and alumina are presented. The regularities of structural and phase transformations, the effects of surface modification of zirconia and alumina ceramics when exposed to accelerated ions are established. X-ray

phase analysis showed that ion (argon, nitrogen, xenon) treatment, regardless of the mode (continuous, pulsed) in the surface layer of ceramics based on partially stabilized zirconia, leads to phase rearrangement at a depth of about 15 μm. According to scanning electron microscopy continuous ion beams (argon, xenon) do not lead to morphological changes in the surface layer of oxide ceramics. The impact of pulsed ion (carbon, nitrogen) beams leads to short-term melting and solidification processes, as a result of which a structure is formed in the surface layer of oxide ceramics which differs from the structure in the volume of ceramics. Regardless of the beam mode and parameters, ion treatment leads to an increase in the microhardness of the ceramic surface from of partially stabilized zirconia and alumina.

Keywords: ion treatment, partially stabilized zirconia, alumina, x-ray diffraction, microhardness, electron and transmission microscopy

Funding: the work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state task in the field of scientific activity (project FSWW-2023-0011).

For citation: Ghyngazov, S.A., Boltueva, V.A., Modification of the structure and mechanical properties of oxide ceramics by ion treatment. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*. 2022, no. 2 (44), pp. 28–39. (In Russ.). *http://doi.org/10.57070/2304-4497-2023-2(44)-28-39*

Введение

Оксидная керамика используется в качестве новых видов ядерного топлива, сжигающего ядерные отходы, контейнеров для хранения радиоактивных веществ, элементов оптоэлектронных устройств или частей протезов. Такое широкое ее применение обусловлено наличием у керамики уникальных свойств (высокая термическая стойкость, химическая инертность, исключительная твердость). Одновременно эти свойства накладывают существенные ограничения на использование в силу трудностей, связанных с объемной и поверхностной обработками керамики.

Существенное расширение областей использования керамики можно достигнуть, применяя поверхностную обработку концентрированными потоками ускоренных частиц (электронов, ионов, атомов, нейтронов) [1 – 5]. Наиболее широкое применение для модификации материалов нашла обработка ускоренными ионами [1, 2]. Такая обработка позволяет повышать стойкость изделий к внешним воздействиям в экстремальных условиях [6, 7].

Процессы, происходящие в материале при обработке ионами, зависят от характеристик и режимов облучения. Режим может быть импульсным или непрерывным. Энергия ускоренных ионов изменяется в широких пределах [2, 8, 9].

Первоначально ионную обработку преимущественно использовали для модификации металлов и сплавов, но в последнее время наблюдается применение такого вида обработки для модификации керамических материалов [10 – 12]. Тем не менее, систематические исследования по воздействию ионной обработки на свойства и структуру оксидной керамики ранее не проводили. Особенно это утверждение относится к таким широко распространенным оксидным материалам как частично стабилизированный диоксид циркония и керамики на основе оксида алюминия. Выполненные экспериментальные и теоретические исследования не позволяют прогнозировать режимы и результаты ионной обработки для имеющихся разнообразных типов ускорительной техники. Системные исследования необходимы для выработки практических рекомендаций по эффективному применению современного парка ускорителей.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния ионной (аргон, углерод, азот, ксенон) обработки при различных параметрах пучка (энергии ионов, плотностей тока и энергии, флюенса, режимов обработки) на физико-механические свойства (структуру, фазовый состав, микротвердость) керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия.

Материалы, способы обработки и методы исследования

Керамика на основе диоксида циркония

В качестве исходного материала для исследуемых образцов циркониевой керамики использовали порошок частично стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония (ЧСДЦ) марки TZ-3Y-E фирмы Tosoh (Япония) состава ZrO_2 – 3 % Y_2O_3. Образцы из этого порошка получали по традиционной керамической технологии. Формование порошковых компактов осуществляли методом холодного одноосного прессования при давлении 150 МПа. Спекание проводили в высокотемпературной муфельной печи СНОЛ 12/16 при температуре 1400 °С в течение 1 ч. Нагрев и охлаждение печи осуществляли со скоростью 10 °С/мин. Диаметр и толщина спеченных образцов составили 7,5 и 2,8 – 3,2 мм.

Среднее значение плотности керамики составило 5,8 – 5,9 г/см^3; открытая пористость – не более 2 %. С целью улучшения качества поверхности керамики проводили механическую обработку (шлифование и полирование).

Керамика на основе оксида алюминия

В настоящей работе использовали коммерческие подложки из вакуумплотной керамики на основе оксида алюминия (ОА) (α-Al_2O_3), выпускаемые российской промышленностью стандартных размеров 60 × 48 и толщиной 0,5 – 1,0 мм, предназначенные для гибридных интегральных микросхем. При подготовке к эксперименту объемные керамические подложки были разрезаны инструментом с алмазным наконечником на образцы размером не более 1 см^2. Подложка на основе оксида алюминия была с односторонней полировкой.

Ионная обработка

Исследования проводили для трех видов ионной обработки.

1. Воздействие низкоэнергетическими ионными пучками в непрерывном режиме. Обработку керамик ЧСДЦ и ОА проводили в вакууме ионами аргона на имплантере ИЛМ-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 [13]. Параметры облучения: энергия ускоренных ионов аргона 30 кэВ; плотность тока j 300 и 500 мкА/см^2; флюенс f в интервале от 10^{16} до 10^{18} см$^{-2}$. Расчетные значения среднего проективного пробега ионов аргона при энергии 30 кэВ составили 205 Å (20,5 нм) в керамике ЧСДЦ и 188 Å (18,8 нм) в ОА.

2. Обработка среднеэнергетическими интенсивными ионными пучками в импульсном режиме. Рассматриваемый вид обработки проводили в вакууме 10^{-4} Торр ($1{,}33 \cdot 10^{-2}$ Па) для керамики из ОА на ускорителе ионов ТЕМП-4М [14] Томского политехнического университета. Энергия ускоренных ионов углерода была 200 кэВ при плотности энергии W 0,3 – 1,5 Дж/см^2 и плотности тока 15, 50 и 85 А/см^2. Такой тип обработки был также применен для керамики ЧСДЦ. Обработку проводили на ускорителе ТЕМП-6 [15] (Даляньский технологический университет, г. Далянь, Китай). При этом керамические образцы облучали ионами азота с энергией 300 кэВ при плотности энергии 3,6 и 5,0 Дж/см^2 и плотности тока 200 А/см^2.

3. Обработка быстрыми тяжелыми ионами (БТИ) в непрерывном режиме. Облучение образцов керамики ЧСДЦ проводили на циклотроне ИЦ-100 в Лаборатории ядерных реакций имени Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (ЛЯР ОИЯИ, г. Дубна, Россия). Облучение проводили ионами ксенона с энергией 167 МэВ при плотности тока 3,95 нА/см^2 и флюенсе в интервале от 10^{11} до 10^{13} см$^{-2}$.

Микроструктурный анализ

Микроструктуру керамических образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi TM-3000. Для исследования микроструктуры приповерхностных слоев по глубине изготавливали поперечные шлифы образцов.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с помощью микроскопа JEOL ARM-200F (ускоряющее напряжение 200 кВ). Образцы для ПЭМ были подготовлены методом ионного травления со стороны облученной поверхности сфокусированным ионным пучком на установке FEI Helios Nanolab 650.

Структурно-фазовый анализ

Исследование структурно-фазового состояния образцов проводили методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии на отражение Брегга-Брентано. В настоящей работе использовали рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA. Полнопрофильный анализ структурно-фазового состояния проводили с применением программного обеспечения Powder Cell 2.5. Аутентификацию присутствующих в образцах фаз осуществляли с использованием базы данных PDF-4 Международного центра дифракционных данных.

Измерение микротвердости

Микротвердость (H_V) оценивали по методу восстановленного отпечатка по методу Виккерса [16] на микротвердомере Zwick ZHV1M. Вдавливание индентора проводили под действием силы 3 Н (примерно 300 г) в течение 10 с.

Результаты и их обсуждение

Воздействие низкоэнергетическими непрерывными ионными пучками на керамику из ЧСДЦ и ОА

Сканирующая электронная микроскопия

На рис. 1 представлены поверхности (вид сверху) исследуемых образцов керамики из ЧСДЦ и ОА после ионного воздействия низкоэнергетическими ионными пучками в непрерывном режиме. Исходная поверхность керамик была полированной. На поверхности отчетливо были заметны поры, а также царапины, которые появляются вследствие механической обработки абразивом.

Ионная обработка при плотности тока 300 мкА/см^2 с флюенсом от 10^{16} до 10^{17} см$^{-2}$ приводит к визуализации зерен керамики как из ЧСДЦ (рис. 1, *а*), так и из ОА (рис. 1, *б*). Зеренная структура первоначально начинает проявляться в местах наибольшей концентрации де-

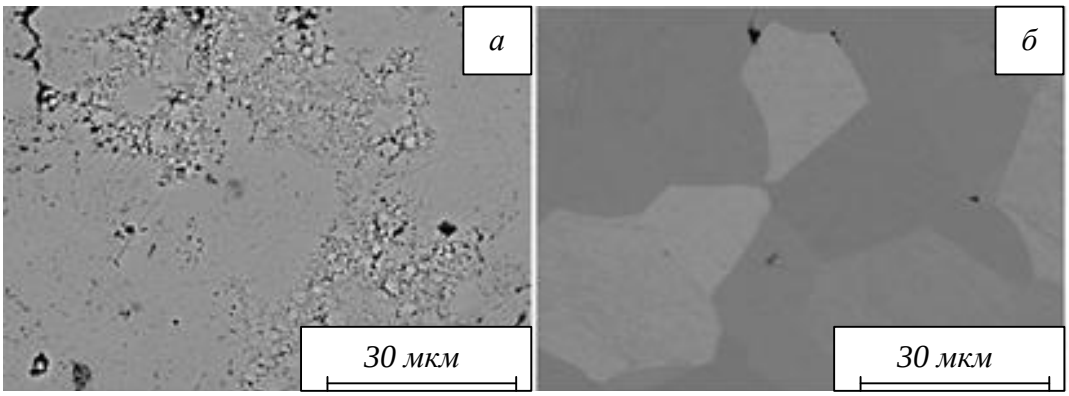

Рис. 1. Поверхность (вид сверху) керамики ЧСДЦ (*а*, $f = 10^{16}$ см$^{-2}$) и ОА (*б*, $f = 10^{18}$ см$^{-2}$) после ионной обработки
Fig. 1. Surface (top view) of PSZ (*a*, $f = 10^{16}$ cm^{-2}) and A (*б*, $f = 10^{18}$ cm^{-2}) ceramics after ion treatment

фектов и пор.

Повышение флюенса обработки до 10^{18} см$^{-2}$ приводит к равномерному распылению по всей поверхности керамики, в результате чего наблюдается визуализация исходной зеренной структуры (рис. 1, *б*). Обработка при плотности тока 500 мкА/см^2 приводит к еще большему травлению материала в областях межзеренных границ. Зеренная структура визуализируется вследствие различной скорости ионного травления объема зерен и межзеренных границ, так как они содержат в себе наибольшее количество дефектов.

Структурно-фазовый анализ

В исходном состоянии керамические образцы из ЧСДЦ содержат фазу *t*-ZrO_2 (рис. 2, *а*, кривая *1*). Ионное воздействие при плотности тока 300 мкА/см$^{-2}$ и флюенсе до $5 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ приводит к мартенситному превращению *t*-ZrO_2 → *m*-ZrO_2 (рис. 2, *а*, кривая *2*). Содержание фазы *m*-ZrO_2 не превышает 12 %. Повышение как флюенса (более 10^{17} см$^{-2}$), так и плотности тока (более 300 мкА/см^2) ионного пучка не приводит к увеличению количества моноклинной фазы. Обработка при плотности тока 500 мкА/см$^{-2}$ и флюенсе от 10^{16} до $1{,}2 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$ вызывает появление фазы *m*-ZrO_2 не более 5 – 6 %. После обработки как при плотности тока 300 мкА/см$^{-2}$, так и при плотности тока 500 мкА/см$^{-2}$ и флюенсе 10^{18} см$^{-2}$ моноклинной фазы в ЧСДЦ не наблюдается.

Изменение количества моноклинной фазы в облученном слое ЧСДЦ связано, во-первых, с параметрами ионного пучка (плавное повышение флюенса от $9 \cdot 10^{16}$ до 10^{18} см$^{-2}$) постепенно увеличивает распыление облучаемой поверхности, а повышение плотности тока с 300 до 500 мкА/см^2 только усиливает распыление поверхностного слоя, в котором происходит фазовая перестройка. Такой вывод согласуется с проведенным анализом полученных изображений методом СЭМ (рис. 1, *а*). Во-вторых, фазовый анализ проводился на глубине около 15 мкм, следовательно, вклад в регистрируемый сигнал дифрактограмм преимущественно вносился с более глубокого слоя керамики ЧСДЦ, в котором не происходило фазовой перестройки.

Керамические образцы из оксида алюминия в исходном состоянии состоят из фазы α-Al_2O_3 (рис. 2, *б*, кривая *1*). Облучение при флюенсе от 10^{16} до 10^{17} см$^{-2}$ и плотности тока 300 мкА/см^2 не вызывает фазовую перестройку в керамике (рис. 2, *б*, кривая *2*). Вероятно это связано, во-первых, с процессом распыления облученного

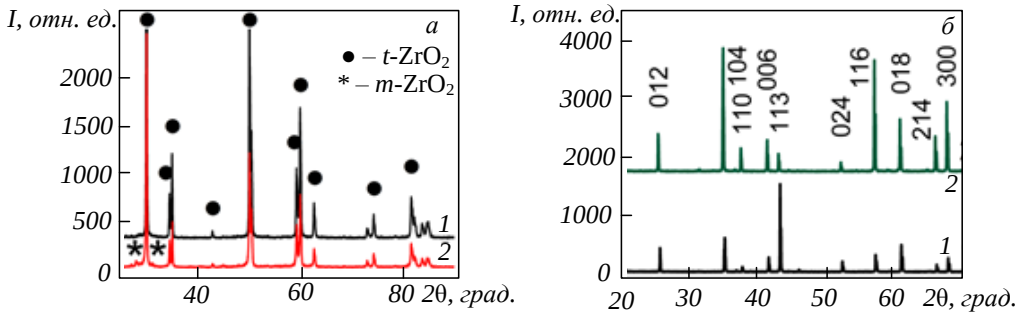

Рис. 2. Рентгенограммы керамики ЧСДЦ (*а*) и ОА (*б*) до (кривая *1*) и после (кривая *2*) ионной обработки при $f = 10^{16}$ и $f = 10^{18}$ см$^{-2}$
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PSZ (*a*) and A (*б*) ceramics before (curves *1*) and after (curves *2*) ion treatment at $f = 10^{16}$ and $f = 10^{18}$ cm^{-2}, respectively

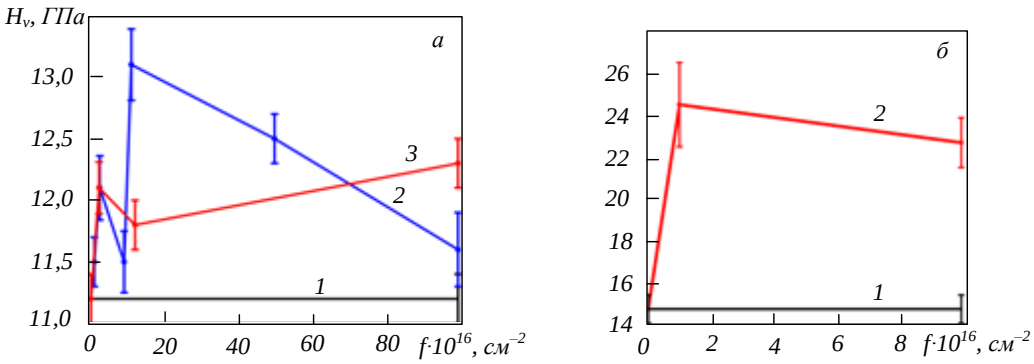

Рис. 3. Микротвердость керамики ЧСДЦ (*а*) и ОА (*б*) до (кривая *1*) и после (кривые *2* (j = 300 мкА/см^2), *3* (j = 500 мкА/см^2)) ионной обработки
Fig. 3. Microhardness of ceramics PSZ (*а*) and A (*б*) before (curves *1*) and after (curves *2* (j = 300 мкА/см^2), *3* (j = 500 мкА/см^2)) ion treatment

поверхностного слоя керамики (рис. 1, *б*), во-вторых, регистрация дифрактограмм происходит с более глубокого слоя (около 30 мкм), на который, вероятно, ионная обработка оказывает минимальное воздействие.

Микротвердость

Обработка ионами аргона с энергией 30 кэВ при плотностях тока 300 и 500 мкА/см^2 приводит к повышению микротвердости (H_V) в поверхностном слое керамики из ЧСДЦ и ОА (рис. 3).

Изменение H_V керамики из ЧСДЦ (рис. 3, *а*, кривая *2* и *3*) под действием ионной обработки с увеличением флюенса объясняется протеканием фазовых трансформаций $t \rightarrow m$ (рис. 2, *а*) и ростом сжимающих напряжений. С ростом как флюенса (более 10^{17} см$^{-2}$), так и плотности тока (более 300 мкА/см^2) наблюдается увеличение H_V (рис. 3, *а*, кривая *3*), которое на конечном участке кривой *3* (рис. 3, *а*) превышает значение H_V в точке максимума при низком флюенсе (рис. 3, *а*, кривая *2*). Это увеличение можно объяснить эффектом дальнодействия, который характерен для металлов и сплавов [17, 18]. К увеличению микротвердости в поверхностном слое керамики на основе ОА приводит рост сжимающих напряжений (рис. 3, *б*, кривая *2*).

Согласно расчетам средний пробег ионов в керамике из ЧСДЦ и ОА составляет 20,5 и 18,8 нм. Изменение микротвердости керамик происходит на глубине примерно 20 мкм. В качестве объяснения механизма упрочнения керамик на глубине, которая превышает глубину проективного пробега ионов аргона, предлагается эффект дальнодействия (ЭД). Смысл ЭД заключается в распространении послекаскадных упругих и ударных волн вглубь материала. В результате ЭД приводит к увеличению области генерации дефектов, возникновению динамических и статических напряжений до десятков и более микрометров, увеличение которых происходит с ростом флюенса обработки внедряемых ионов. Вследствие этого ионное воздействие резко повышает подвижность атомов (как промежуточных, так и замещающих), способствуя перестройке кристаллической структуры в метастабильном материале, приводя к изменению механических свойств твердого тела [17, 18].

Воздействие среднеэнергетическими интенсивными импульсными ионными пучками на керамику из ЧСДЦ и ОА

Сканирующая электронная микроскопия

В исходном состоянии поверхность образцов из ОА была полированной. Обработка ИИИП при j = 15 А/см^2 и W = 0,3 Дж/см^2 количеством импульсов 20, 100 и 300 не вызывает оплавления поверхности керамики. Увеличение j и W приводит к оплавлению поверхности керамики с последующей рекристаллизацией, которая сопровождается формированием сетки микротрещин.

Установлено, что в зависимости от параметров ионного пучка обработка ИИИП приводит к различным морфологическим изменениям поверхностного слоя керамики (рис. 4). На поверхности керамики после воздействия ИИИП при j = 50 А/см^2 и W = 1 Дж/см^2 наблюдается сформированная в поверхностном слое микроструктура «столбчатого типа» толщиной порядка 6 – 8 мкм (рис. 4, *а*). Микроструктура, образованная во время процесса рекристаллизации, характеризуется более мелким размером зерен по сравнению с зернами в объеме керамики.

Увеличение плотности тока и плотности энергии до 85 А/см^2 и 1,5 Дж/см^2 (количество импульсов 3, 10, 30) соответственно, приводит к оплавлению поверхностного слоя, который содержит трещины по всей глубине рекристаллизованного слоя (рис. 4, *б*). Отмечено, что с увеличением плотности тока и плотности энергии формирование микроструктуры «столбчатого типа» не происходит. Вероятно, это связано с высокими скоростями нагрева материала при

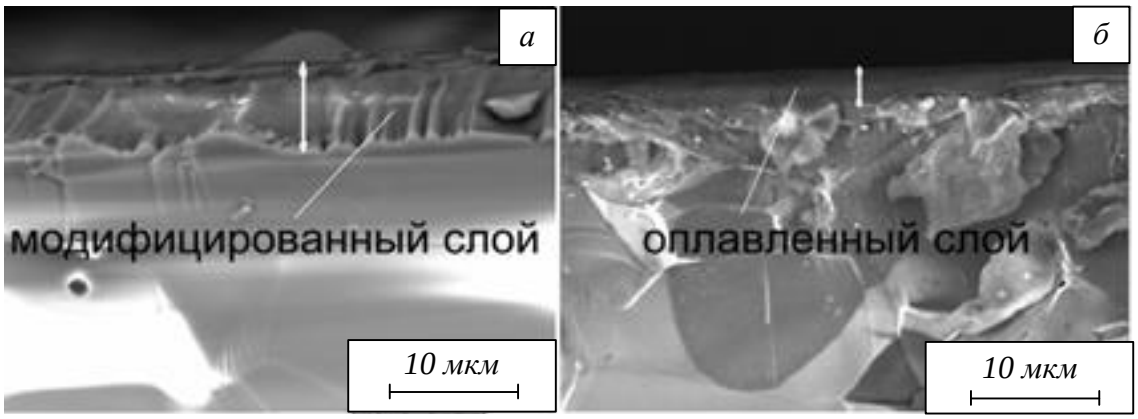

Рис. 4. Поперечный излом облученных образцов керамики из оксида алюминия:
а – j = 50 А/см^2, W = 1 Дж/см^2; N = 100; *б* – j = 85 А/см^2, W = 1,5 Дж/см^2, N = 30
Fig. 4. Transverse fracture of irradiated alumina ceramic samples:
а – j = 50 А/см^2, W = 1 Дж/см^2; N = 100; *б* – j = 85 А/см^2, W = 1,5 Дж/см^2, N = 30

воздействии ИИИП, в результате чего материал не успевает остыть и рекристаллизоваться между импульсами.

Сравнительный анализ результатов СЭМ (рис. 5) поверхности керамики из ЧСДЦ показал, что обработка ИИИП при j = 200 А/см^2 и W = (3,5 и 5) ± 5 % Дж/см^2 приводит к возникновению градиента температур, который сопровождается сверхбыстрым плавлением с последующей рекристаллизацией поверхности. В результате наблюдается образование дефектов в виде кратеров и трещин (рис. 5, *б*). Воздействие вторым импульсом приводит к повторному нагреву и охлаждению поверхности материала. В результате повторного переплава и затвердевания происходит частичное «залечивание» крупных микротрещин и уменьшение числа кратеров.

Структурно-фазовый анализ

В исходном состоянии и после воздействия ИИИП керамика из ОА содержит фазу α-Al_2O_3. Воздействие ИИИП при различных параметрах пучка приводит к аналогичным изменениям при обработке керамики из ОА непрерывными ионными пучками (рис. 2, *б*), а именно, интенсивностей рефлексов от систем плоскостей, микроискажений кристаллической решетки и области когерентного рассеяния в поверхностном слое на глубине около 30 мкм.

Показано (рис. 3, *б*), что керамические образцы из ЧСДЦ в исходном состоянии содержат только тетрагональную фазу. Воздействие ИИИП при плотности тока 200 А/см^2 и плотности энергии 3,5 и 5 ± 5 % Дж/см^2 приводит к формированию в поверхностном слое моноклинной фазы не более 13 и 18 %.

Микротвердость

Анализ результатов измерения микротвердости показал, что независимо от параметров ионного пучка обработка ИИИП приводит к повышению микротвердости поверхности керамики из ОА относительно исходного значения H_V (рис. 7).

Воздействие ИИИП при j = 15 А/см^2 и W = 0,3 Дж/см^2 (N = 20) приводит к росту микротвердости приблизительно на 40 %. С увеличением количества импульсов N более 20 величина H_V практически не изменяется и выходит на насыщение (рис. 7, кривая *2*).

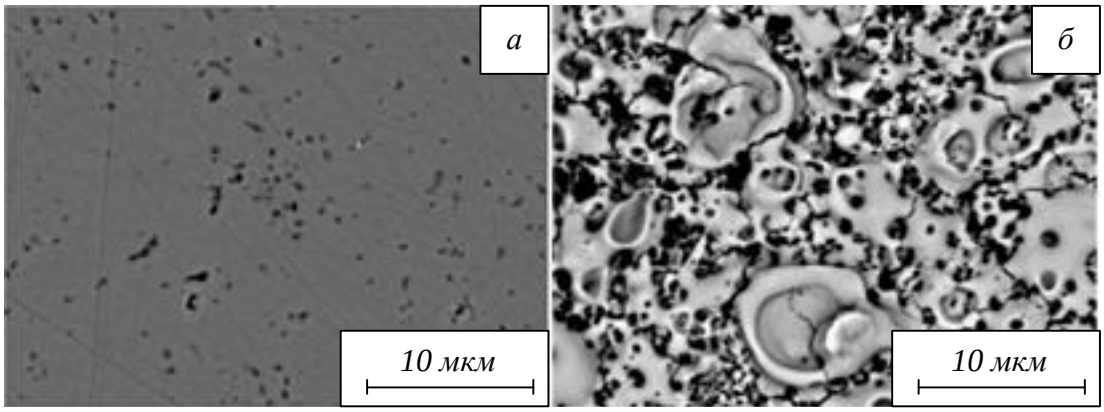

Рис. 5. Поверхность керамики из ЧСДЦ (вид сверху) до (*а*) и после (*б*) облучения ИИИП при j = 200 А/см^2, W = 5 Дж/см^2, N = 1
Fig. 5. Surface of PSZ ceramics (top view) before (*а*) and after (*б*) irradiation with IIPB j = 200 A/cm^2, W = 5 J/cm^2, N = 1

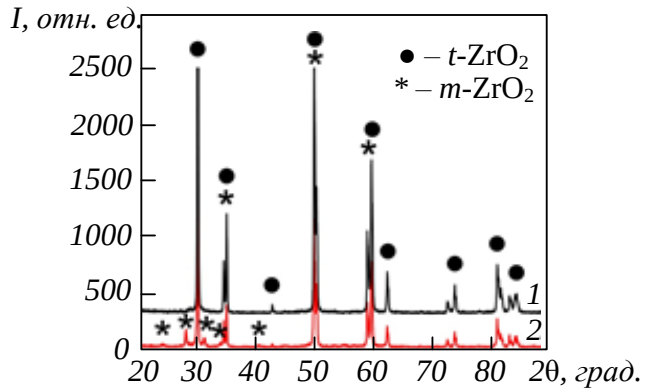

Рис. 6. Рентгенограммы керамики ЧСДЦ до и после ионной обработки:
1 – исходный образец; *2* – j = 200 А/см^2, W = 5 Дж/см^2
Fig. 6. X-ray patterns of PSZ ceramics before and after ion treatment:
1 – initial sample; *2* – j = 200 A/cm^2, W = 5 J/cm^2

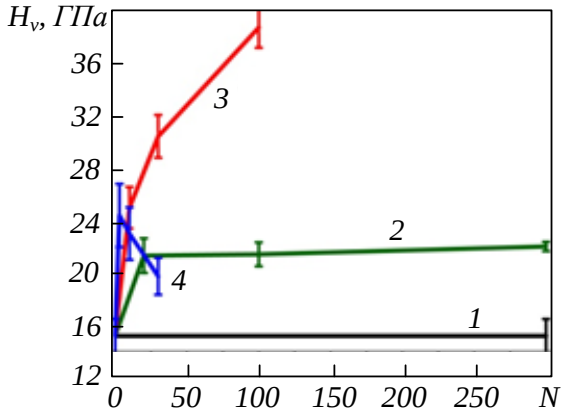

Рис. 7. Микротвердость керамики из ОА до (кривая *1*) и после воздействия ИИИП (*2* – j = 15 А/см^2, W = 0,3 Дж/см^2; *3* – j = 50 А/см^2, W = 1 Дж/см^2; *4* – j = 85 А/см^2, W = 1,5 Дж/см^2)
Fig. 7. Microhardness of A ceramics before (curve 1) and after exposure to IIPB (*2* – j = 15 A/см^2, W = 0,3 Дж/см^2; *3* – j = 50 A/см^2, W = 1 Дж/см^2; *4* – j = 85 A/см^2, W = 1,5 Дж/см^2)

Наибольший рост микротвердости (в 2,5 раз) наблюдается после обработки при j = 50 А/см^2 и W = 1 Дж/см^2 (N = 100) (рис. 7, кривая *3*). Микротвердость повышается за счет уменьшения размера зерен в поверхностном слое керамики в результате чередующихся процессов плавления и рекристаллизации (рис. 4, *а*).

Повышение плотности тока и плотности энергии до 85 А/см^2 и 1,5 Дж/см^2 (N = 3) приводит к росту микротвердости приблизительно на 60 % (рис. 7, кривая *4*). С увеличением количества импульсов N более 3 величина H_V уменьшается, но превышает исходное значение H_V (рис. 7, кривая *4*). Резкое уменьшение значений H_V, вероятно, связано с тепловым воздействием ИИИП на поверхность керамики, в результате чего образуется сплошной слой после рекристаллизации, который содержит по всей глубине микротрещины (рис. 4, *б*).

Воздействие высокоэнергетическими ионными пучками (быстрыми тяжелыми ионами) на керамику из ЧСДЦ

Структурно-фазовый анализ

В исходном состоянии (рис. 8, *а*) керамические образцы из ЧСДЦ содержат тетрагональную фазу. Обработка быстрыми тяжелыми ионами (БТИ) при флюенсе от 5·10^{11} до 5·10^{13} см$^{-2}$ оказывает влияние на положение пиков (рис. 8, *б*). Если до ионного воздействия (рис. 8, *а*) пики (110), (112), (200), (211) и (220) регистрировались в положении 35, 50, 51, 60 и 74°, то с ростом флюенса (рис. 8, *б*) происходит сдвиг положения рассматриваемых пиков на 1° в сторону уменьшения. Это говорит о том, что обработка БТИ вызывает перестройку кристаллической структуры керамики. Также замечено (рис. 8), что интенсивность и положение дифракционных пиков от плоскостей (101) и (102) после обработки ионами остаются неизменными.

На начальном этапе роста флюенса обработки (менее 1·10^{12} см$^{-2}$) наблюдается увеличение параметров кристаллической решетки *t*-фазы, что может свидетельствовать о том, что в облученных образцах действуют сжимающие напряжения. При этом с ростом флюенса в облученном слое формируется двухфазное состояние: помимо исходной тетрагональной фазы *t* наблю-

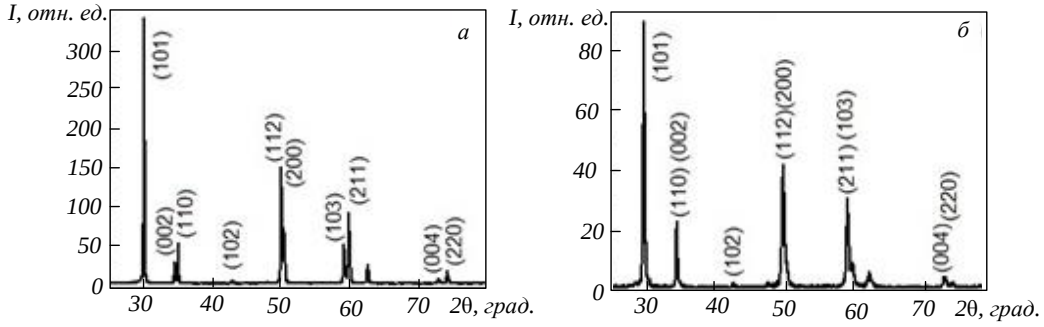

Рис. 8. Рентгенограммы керамики из ЧСДЦ: *а* – исходное состояние; *б* – f = 5·10^{13} см$^{-2}$
Fig. 8. X-ray patterns of PSZ ceramics: *a* – initial state; *б* – f = 5·10^{13} cm^{-2}

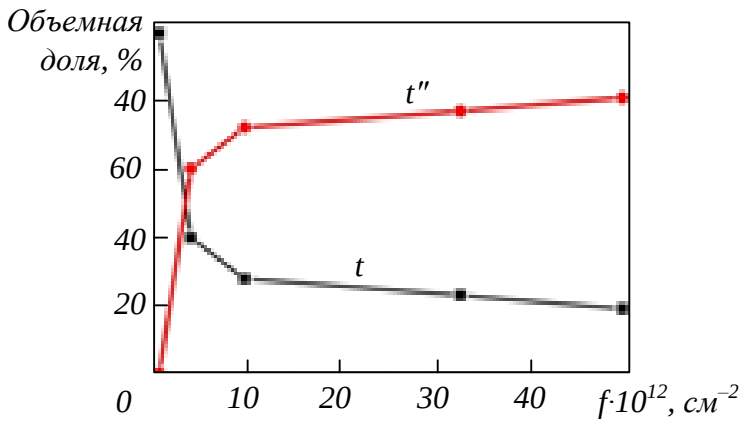

Рис. 9. Доля фаз *t* и *t''* в ЧСДЦ в зависимости от флюенса обработки
Fig. 9. The proportion of phases *t* and *t''* in the PSZ depending on the treatment fluence

дается образование метастабильной фазы *t''* (рис. 8, *б*), которая также относится к тетрагональной сингонии, но с существенно отличающимися от исходной структуры параметрами.

Доля фазы *t''* непрерывно растет по мере увеличения флюенса обработки (рис. 9) и практически достигает насыщения при флюенсе примерно $1 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$.

Просвечивающая электронная микроскопия

Результаты ПЭМ показали, что в случае обработки при флюенсе $5 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$ (рис. 10, *а*) ионные треки в ЧСДЦ однородно распределены в области снимка, близость границ зерен не влияет на это распределение.

Наблюдается очень четкий контраст на изображении ПЭМ, что указывает на значительное снижение плотности материала внутри одиночных треков (рис. 10, *а*).

На рис. 10, *б* видно, что треки, которые появились после воздействия ионами при флюенсе $5 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ также как и для меньшего флюенса (рис. 10, *а*) имеют пониженную плотность. При этом их количество на единицу площади в центральной части зерен значительно меньше, чем у границ зерен, в отличие от результатов на рис. 10, *а*. При флюенсе $5 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ доля фазы *t''* составляет около 60 % (рис. 9). Следовательно, присутствие этой фазы значительно меняет реакцию керамики на воздействие БТИ.

Таким образом, анализируя результаты РФА (рис. 8, 9) и ПЭМ (рис. 10), можно сделать вывод о том, что различие в морфологии треков вблизи границ и внутри зерен, наблюдаемое при увеличении флюенса ионов, может быть объяснено за счет образования значительной доли фазы *t''* (до 80 %). Из полученных данных следует, что фаза *t''* обладает иным структурным откликом на облучение БТИ по сравнению с тетрагональной фазой *t*, и может быть более схожа с фазой *c*-ZrO_2, в которой практически не наблюдаются структурные эффекты ионизации, вызываемые БТИ.

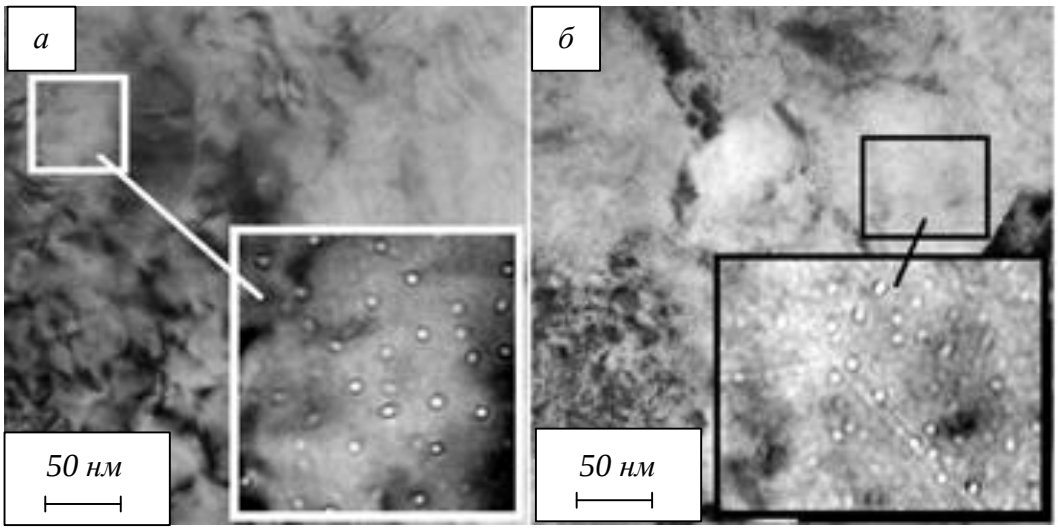

Рис. 10. Недофокусированные снимки ПЭМ в светлом поле образцов ЧСДЦ, облученных до флюенса $5 \cdot 10^{11}$ (*а*) и $5 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$ (*б*)
Fig. 10. Underfocused TEM images in the bright field of PSZ samples irradiated to a fluence of $5 \cdot 10^{11}$ (*а*) and 5 10^{12} см$^{-2}$ (*б*)

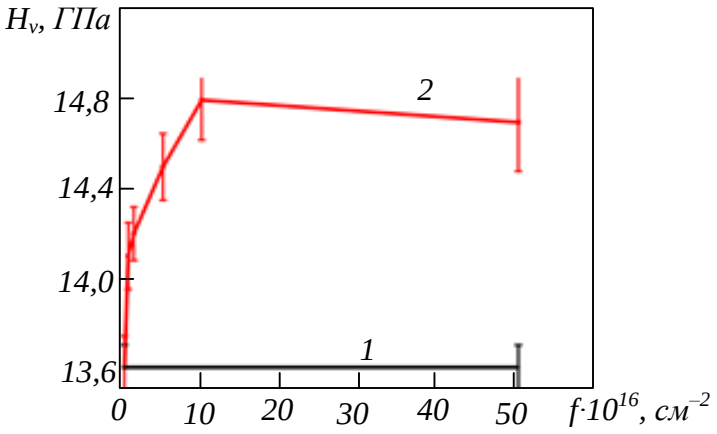

Рис. 11. Микротвердость поверхности ЧСДЦ до (кривая *1*) и после (кривая *2*) обработки БТИ
Fig. 11. Microhardness of the PSZ surface before (curve *1*) and after (curve *2*) FHI treatment

Микротвердость

Результаты исследований микротвердости керамики после ионного воздействия в зависимости от флюенса представлены на рис. 11. Видно, что увеличение флюенса обработки от $5{,}04 \cdot 10^{11}$ до 10^{13} см$^{-2}$ приводит к постепенному росту микротвердости поверхности керамики, которая выходит на насыщение при флюенсе примерно 10^{13} см$^{-2}$. Обработка при флюенсе $5 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ приводит к небольшому снижению H_V в поверхностном слое ЧСДЦ (рис. 11), но при этом H_V превышает исходное значение необлученных образцов примерно на 8 %. Рост H_V по мере увеличения флюенса от $5{,}04 \cdot 10^{11}$ до 10^{13} 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 [19].

Сжимающие напряжения увеличивают твердость, поэтому сжимающие напряжения, вызванные ионным воздействием, можно рассматривать как один из факторов, приводящих к радиационному упрочнению ЧСДЦ [20, 21].

Кроме того, имеется явная корреляция зависимости микротвердости от флюенса (рис. 11) и объемной доли фазы *t″* в облученных образцах (рис. 9), значительное изменение обеих характеристик при малых флюенсах и выход на насыщение при флюенсе около $1 \cdot 10^{13}$ 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 *c* и *t* [22, 23].

Понижение H_V (рис. 11) при увеличении флюенса (более 10^{13} см$^{-2}$), вероятно, связано с двумя факторами: во-первых, согласно результатам ПЭМ (рис. 10), треки в образцах с большой долей фазы *t″* проявляются слабее, следовательно, вклад радиационных повреждений в упрочнение может уменьшаться; во-вторых, снижение доли фазы *t* (рис. 9) с ростом флюенса может приводить к уменьшению вклада трансформационного упрочнения.

Выводы

Обработка керамики из ЧСДЦ и ОА непрерывными ионными пучками при энергии 30 кэВ приводит к упрочнению поверхностного слоя на глубине, которая превышает глубину имплантации ионов. В результате воздействия на керамику из ЧСДЦ непрерывными ионными пучками при энергии 30 кэВ в поверхностном слое формируется моноклинная фаза. Обработка керамики из ЧСДЦ и ОА интенсивными импульсными ионными пучками при плотности тока 50 и 85 А/см^2 и плотности энергии 1,0 и 1,5 Дж/см^2 приводит к плавлению и последующей кристаллизации поверхностного слоя. В результате воздействия импульсного ионного пучка при плотности тока 50 А/см^2 и плотности энергии 1 Дж/см^2 в облученном слое керамики из ОА формируется микроструктура «столбчатого типа», характеризующаяся более мелким размером зерен по сравнению с зернами в объеме керамики. Наблюдается упрочнение поверхностного слоя керамики из ОА. Воздействие высокоэнергетическими ионными пучками (быстрыми тяжелыми ионами) на керамику из ЧСДЦ приводит к следующим изменениям: формированию в облученном слое двухфазного состояния (исходная тетрагональная фаза *t* и метастабильная фаза *t″*), образованию ионных треков, упрочнению керамики.

Установлено, что для рассмотренных видов ионного воздействия характерно формирование

новых приповерхностных состояний оксидной керамики, характеризуемых измененными механическими и функциональными свойствами по сравнению с объемными слоями. Ионную обработку следует считать перспективной для получения градиентных керамических структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зацепин Д.А., Чолах С.О., Вайнштейн И.А. Ионная модификация функциональных материалов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УРФУ. 2014. 106 с.
2. Рябчиков А.И. Ускорители заряженных частиц и другие излучательные установки НИИЯФ и их использование в науке и технологиях // Известия Томского политехнического университета. 2000. Т. 303. № 1. С. 17–43.
3. Ivanov Y., Gromov V., Konovalov S., Efimov M., Shliarova Y., Panchenko I. Effect of electron-beam treatment on the structure and properties of (B + Cr) film deposited on a high-entropy alloy AlCrFeCoNi // Materials Letters. 2023. Vol. 335. Article 133704. *https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133704*
4. Wang M., Konovalov S., Dai F., Chen X. Influence of process parameters on laser shock processing effect of aero-engine blades // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2022. No. 16. P. 1208–1220. *https://doi.org/10.1134/S1027451022060043X*
5. Was G.S. Fundamentals of Radiation Materials Science: metals and alloys. *Springer*. 2016. Article 1002. *https://doi.org/10.1007/978-3-540-49472-0*
6. Dey S., Drazin J., Wang Y., Valdez J.A., Holesinger T.G., Uberuaga B.P., Castro R.H.R. Radiation Tolerance of Nanocrystalline Ceramics: Insights from Yttria Stabilized Zirconia // Scientific Reports. 2015. Vol. 5. P. 7746. *https://doi.org/10.1038/srep07746*
7. Balogh A.G. Irradiation induced defect formation and phase transition in nanostructured ZrO_2 // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. 2012. Vol. 282. P. 48–58. *https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.08.063*
8. Sickafus K.E., Wetteland C.J., Baker N.P., Yu N., Devanathan R., Nastasi M., Bordes N. A comparison between the irradiation damage response of spinel and zirconia due to Xe ion bombardment // Mater. Sci. Eng. A. 1998. Vol. 253. P. 78–85. *https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00712-6*
9. Haowen Zhong, Jie Zhang, Jie Shen, Guoying Lianga, Shijian Zhang, Mofei Xu, Xiao Yu, Sha Yan, Remnev G.E., Xiaoyun Le. Dynamic mechanism of crater formation induced by inclusion during intense pulsed ion beam irradiation // Vacuum. 2020. Vol. 179. P.109541. *https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109541*
10. Гынгазов С.А., Васильев И.П., Суржиков А.П., Франгулян Т.С., Чернявский А.В. Ионная обработка циркониевой керамики мощными импульсными пучками // Журнал Технической Физики. 2015. Т. 85. № 1. С. 132–137.
11. Benyagoub A. Phase transformations in oxides induced by swift heavy ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms. 2006. Vol. 245. No. 1. P. 225–230.
12. O'Connell J.H., Lee M.E., Skuratov V.A., Rymzhanov R.A. SHI induced tetragonal tracks in natural zirconia // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2020. Vol. 473. P. 1–5. *https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.04.002*
13. Gavrilov N.V., Mesyats G.A., Nikulin S.P., Radkovskii G.V., Eklind A., Perry A.J., Treglio J.R. New broad beam gas ion source for industrial application // Journal of Vacuum Science & Technology A 14. 1996. Vol. 14. P. 1050–1055. *https://doi.org/10.1116/1.580132*
14. Remnev G.E., Isakov I.F., Opekounov M.S., Matvienko V.M., Ryzhkov V.A., Struts V.K., Grushin I.I., Zakoutayev A.N., Potyomkin A.V., Tarbokov V.A., Pushkaryov A.N., Kutuzov V.L., Ovsyannikov M.Yu. High intensity pulsed ion beam sources and their industrial applications // Surface and Coatings Technology. 1999. Vol. 114. P. 206–212. *https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00058-4*
15. Zhu X.P., Lei M.K., Ma T.C. Characterization of a high-intensity bipolar-mode pulsed ion source for surface modification of materials // Rev. Sci. Instrum. 2002. Vol. 73. P. 1728–1733. *https://doi.org/10.1063/1.1455137*
16. ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 Национальный стандарт Российской Федерации. Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу. Москва: Стандартинформ. 2008, 20 с.
17. Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И. Эффекты дальнодействия в ионно-имплантированных металлических материалах. Томск: НТЛ. 2004. 328 с.
18. Ovchinnikov V.V. Nanoscale dynamic and long-range effects under cascade-forming irradiation // Surface and Coatings Technology.

2018. Vol. 355. P. 65–83. *https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.084*

19. O'Connell J.H., Rymzhanov R.A., Skuratov V.A., Volkov A.E., Kirilkin N.S. Latent tracks and associated strain in Al_2O_3 irradiated with swift heavy ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam. 2016. Vol. 374. P. 97–101. *https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.09.067*

20. Huber N., Heerens J. On the effect of a general residual stress state on indentation and hardness testing // Acta Mater. 2008. Vol. 56. No. 20. P. 6205–6213. *https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.08.029*

21. Wang L., Bei H., Gao Y.F., Lu Z.P., Nieh T.G. Effect of residual stresses on the hardness of bulk metallic glasses // Acta Mater. 2011. Vol. 59. No. 7. P. 2858–2864. *https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.01.025*

22. Song N., Wang Z. Yan Xing, Mengfei Zhang, Peng Wu, Feng Qian, Jing Feng, Longhao Qi, Chunlei Wan, Wei Pan. Evaluation of phase transformation and mechanical properties of metastable yttria-stabilized zirconia by nanoindentation // Materials. 2019. Vol. 12. No. 10. P. 1677. *https://doi.org/10.3390/ma12101677*

23. Wang K., Zhao M., Ren X., Pan W. High temperature mechanical properties of zirconia metastable t'-Phase degraded yttria stabilized zirconia // Ceramics International. 2019. Vol. 45. P. 17376–17381. *https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.297*

REFERENCES

1. Zatsepin D.A., Cholah S.O., Weinstein I.A. *Ion modification of functional materials*. Yekaterinburg: GOU VPO URFU, 2014, 106. (In Russ.).

2. Ryabchikov A.I. Charged particle accelerators and other NINIP radiation installations and their use in science and technology. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2000, vol. 303, no. 1, pp. 17–43. (In Russ.).

3. Ivanov Y., Gromov V., Konovalov S., Efimov M., Shliarova Y., Panchenko I. Effect of electron-beam treatment on the structure and properties of (B + Cr) film deposited on a high-entropy alloy AlCrFeCoNi. *Materials Letters*. 2023, vol. 335, pp. 133704. *https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133704*

4. Wang M., Konovalov S., Dai F., Chen X. Influence of process parameters on laser shock processing effect of aero-engine blades. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2022, no. 16, pp. 1208–1220. *https://doi.org/10.1134/S1027451022060043X*

5. Was G.S. Fundamentals of Radiation Materials Science: metals and alloys. *Springer*, 2016, article 1002. *https://doi.org/10.1007/978-3-540-49472-0*

6. Dey S., Drazin J., Wang Y., Valdez J.A., Holesinger T.G., Uberuaga B.P., Castro R.H.R. Radiation Tolerance of Nanocrystalline Ceramics: Insights from Yttria Stabilized Zirconia. *Scientific Reports.* 2015, vol. 5, pp. 7746. *https://doi.org/10.1038/srep07746*

7. Balogh A.G. Irradiation induced defect formation and phase transition in nanostructured ZrO_2. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B.* 2012, vol. 282, pp. 48–58. *https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.08.063*

8. Sickafus K.E., Wetteland C.J., Baker N.P., Yu N., Devanathan R., Nastasi M., Bordes N. A comparison between the irradiation damage response of spinel and zirconia due to Xe ion bombardment. *Mater. Sci. Eng. A.* 1998, vol. 253, pp. 78–85. *https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00712-6*

9. Haowen Zhong, Jie Zhang, Jie Shen, Guoying Lianga, Shijian Zhang, Mofei Xu, Xiao Yu, Sha Yan, Remnev G.E., Xiaoyun Le. Dynamic mechanism of crater formation induced by inclusion during intense pulsed ion beam irradiation. *Vacuum*. 2020, vol. 179, pp. 109541. *https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109541*

10. Gyngazov S.A., Vasiliev I.P., Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Chernyavsky A.V. Ion treatment of zirconium ceramics with powerful pulse beams. *Zhurnal Tekhnicheskoj Fiziki*. 2015, vol. 85, no. 1, pp. 132–137. (In Russ.).

11. Benyagoub A. Phase transformations in oxides induced by swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2006, vol. 245, no. 1, pp. 225–230.

12. O'Connell J.H., Lee M.E., Skuratov V.A., Rymzhanov R.A. SHI induced tetragonal tracks in natural zirconia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2020, vol. 473, pp. 1–5. *https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.04.002*

13. Gavrilov N.V., Mesyats G.A., Nikulin S.P., Radkovskii G.V., Eklind A., Perry A.J., Treglio J.R. New broad beam gas ion source for industrial application. *Journal of Vacuum Science & Technology A 14*. 1996, vol. 14, pp. 1050–1055. *https://doi.org/10.1116/1.580132*

14. Remnev G.E., Isakov I.F., Opekounov M.S., Matvienko V.M., Ryzhkov V.A., Struts V.K., Grushin I.I., Zakoutayev A.N., Potyomkin A.V.,

Tarbokov V.A., Pushkaryov A.N., Kutuzov V.L., Ovsyannikov M.Yu. High intensity pulsed ion beam sources and their industrial applications. *Surface and Coatings Technology*. 1999, vol. 114, pp. 206–212. *https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00058-4*

15. Zhu X.P., Lei M.K., Ma T.C. Characterization of a high-intensity bipolar-mode pulsed ion source for surface modification of materials. *Rev. Sci. Instrum.* 2002, vol. 73, pp. 1728–1733. *https://doi.org/10.1063/1.1455137*

16. GOST R ISO 6507-1–2007 *National Standard of the Russian Federation. Metals and alloys. Vickers hardness measurement.* Moscow: Standardinform. 2008, 20. (In Russ.).

17. Didenko A.N., Sharkeev Yu.P., Kozlov E.V., Ryabchikov A.I. *Long-range effects in ion-implanted metal materials*. Tomsk: NTL, 2004, 328 p. (In Russ.).

18. Ovchinnikov V.V. Nanoscale dynamic and long-range effects under cascade-forming irradiation. *Surface and Coatings Technology*. 2018, vol. 355, pp. 65–83. *https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.084*

19. O'Connell J.H., Rymzhanov R.A., Skuratov V.A., Volkov A.E., Kirilkin N.S. Latent tracks and associated strain in Al_2O_3 irradiated with swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam*. 2016, vol. 374, pp. 97–101. *https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.09.067*

20. Huber N., Heerens J. On the effect of a general residual stress state on indentation and hardness testing. *Acta Mater*. 2008, vol. 56, no. 20, pp. 6205–6213. *https://doi.org/10.1016/j. actamat.2008.08.029*

21. Wang L., Bei H., Gao Y.F., Lu Z.P., Nieh T.G. Effect of residual stresses on the hardness of bulk metallic glasses. *Acta Mater*, 2011, vol. 59, no. 7, pp. 2858–2864. *https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.01.025*

22. Song N., Wang Z. Yan Xing, Mengfei Zhang, Peng Wu, Feng Qian, Jing Feng, Longhao Qi, Chunlei Wan, Wei Pan. Evaluation of phase transformation and mechanical properties of metastable yttria-stabilized zirconia by nanoindentation. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 10, pp. 1677. *https://doi.org/10.3390/ma12101677*

23. Wang K., Zhao M., Ren X., Pan W. High temperature mechanical properties of zirconia metastable t'-Phase degraded yttria stabilized zirconia. *Ceramics International*. 2019, vol. 45, pp. 17376–17381. *https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.297*

Сведения об авторах

***Сергей Анатольевич Гынгазов**, д.т.н., ведущий научный сотрудник проблемной научной исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников,* Национальный исследовательский Томский политехнический университет.
***E-mail**: ghyngazov@tpu.ru*
***ORCID**:* 0000-0002-2524-9238

***Валерия Александровна Болтуева**, к.т.н., младший научный сотрудник проблемной научной исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников,* Национальный исследовательский Томский политехнический университет.
***E-mail**: kostenkova@tpu.ru*
***ORCID**:* 0000-0001-8128-9042

Information about the authors

***Sergei A. Ghyngazov**, Dr. Sci. (Tech.), Leading Researcher of the Problematic Research Laboratory of Electronics, Dielectrics and Semiconductors*, National Research Tomsk Polytechnic University.
***E-mail**:* ghyngazov@tpu.ru
***ORCID**:* 0000-0002-2524-9238

***Valeriia A. Boltueva**, Ph.D., Junior Researcher at the Problem Research Laboratory of Electronics, Dielectrics and Semiconductors*, National Research Tomsk Polytechnic University.
E-mail: kostenkova@tpu.ru
***ORCID**:* 0000-0001-8128-9042

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Поступила в редакцию 12.04.2023
После доработки 25.04.2023
Принята к публикации 27.04.2023

Received 12.04.2023
Revised 25.04.2023
Accepted 27.04.2023