УДК: 537.533.9

А.В. Казаков, А.С. Климов, А.А. Зенин

Электронно-лучевой синтез диоксидциркониевой керамики

Представлены результаты исследования спекания керамики электронным пучком, генерируемым плазменным источником электронов в форвакуумном диапазоне давлений. Экспериментально установлено, что при использовании для спекания электронного пучка фазовый состав спечённой диоксидциркониевой керамики существенно не изменяется, содержание низкотемпературной фазы после электронно-лучевой обработки не превышает предела разрешения метода (3%). Показано, что при использовании одного электронного пучка неравномерность свойств спечённых образцов можно использовать для получения функционально-градиентных керамических материалов с плавно изменяющейся по объёму пористостью и масштабностью структурных элементов.

Ключевые слова: разряд с полым катодом, форвакуум, электронный пучок, спекание керамики, пористость.

Основной проблемой создания объёмных наноматериалов на основе наночастиц является сохранение наноструктуры в процессе консолидации компактов наночастиц (предотвращение роста зёрен) при обеспечении требуемых форм, размеров, структуры и свойств наноматериалов. Ключевыми задачами являются: обеспечение интенсивной консолидации компактов из наночастиц при возможно более низких температурах; равномерное объёмное уплотнение при спекании для предотвращения макродефектов в изделии (короблений, трещин и т.п.). Основная причина образования таких дефектов – градиенты плотности и напряжений в компактах требуемой формы перед их консолидацией, обусловленные весьма значительными силами трения при формовании нанопорошков (НП), обладающих высокой удельной поверхностью. В связи с этим используется нетрадиционный подход к формированию пористого керамического материала с повышенной механической прочностью, основанный на применении уникального электронно-лучевого оборудования и методов мощного некавитационного ультразвукового (УЗ) воздействия на НП в процессе их компактирования. В лаборатории кафедры физики ТУСУРа для генерации пучка создан электронный источник с плазменным католом, функционирующий в форвакуумном давлении 10–30 Па [1]. Плазма, создаваемая электронным пучком вдоль траектории его распространения, обеспечивает стекание заряда с обрабатываемого диэлектрического объекта. Как следствие это предотвращает торможение пучка и обеспечивает передачу энергии от пучка объекту [2]. Возможность обработки и спекания керамики при облучении электронным пучком в форвакуумном диапазоне давлений продемонстрирована в работах [3-5].

Целью настоящей работы являлось изучение кинетики структурно-фазовых превращений при электронно-лучевом спекании компактов из оксидных керамических НП.

Техника и методика эксперимента. Эксперименты проводились с использованием макета плазменного электронного источника, схематичное изображение которого представлено на рис. 1. Разрядная система электронного источника состояла из цилиндрического полого катода 1 с водяным охлаждением 2, плоского анода 5, эмиссионное окно в котором перекрывалось перфорированной металлической пластиной 3. Ускоряющий электрод 7 (экстрактор) имел конусообразную форму. Все электроды были выполнены из нержавеющей стали. Электрическая изоляция осуществлялась стандартными керамическими изоляторами 4 и 6. Электрическое питание разрядного и ускоряющего промежутка осуществлялось от двух независимых источников постоянного напряжения 12 и 13. Ускорение электронов и первичное формирование пучка производилось в промежутке: анод 5 -экстрактор 7. Фокусировка электронного пучка осуществлялась с помощью магнитной фокусирующей системы, а отклонение пучка на обрабатываемый образец – с помощью магнитной отклоняющей системы. Плазменный источник размещался на фланце вакуумной камеры. Все эксперименты проводились в остаточной атмосфере воздуха.

В экспериментах исследовались образцы диоксидциркониевой керамики, которые имели форму таблетки диаметром 12 и толщиной 3 мм.



Рис. 1. Схема электронного источника: 1 – полый катод; 2 – водяная рубашка охлаждения катода;
3 – перфорированный электрод; 4, 6 – керамические высоковольтные изоляторы перфорированного электрода; 5 – анод; 7 – экстрактор; 8 – обрабатываемый образец; 9 – графитовый тигель;
10 – термопара; 11 – водяная рубашка охлаждения анода; 12 – источник разрядного напряжения;
13 – источник ускоряющего напряжения; 14 – мультиметр

Образец керамики 8 помещался в рабочую вакуумную камеру на графитовый тигель 9, в котором сделано специальное углубление для размещения термопары 10. Измерение температуры обрабатываемой керамической таблетки осуществлялось с помощью термопары 10 и мультиметра 14. Термопара размещалась в тигле непосредственно под керамической таблеткой. Для предотвращения выхода из строя термопары между ней и обрабатываемым образцом размещалась тонкая пластина из тугоплавкого металла. Рабочая камера откачивалась до давления 3 Па, после чего напускался воздух до необходимого давления (5-10 Па). Подавалось минимальное ускоряющее напряжение 2 кВ и зажигался основной разряд. Фокусировался электронный пучок и направлялся непосредственно на обрабатываемую керамическую таблетку. Пучок фокусировался так, что бы диаметр его поперечного сечения соответствовал диаметру облучаемой таблетки. Нагрев керамической таблетки производился в течение часа последовательным увеличением ускоряющего напряжения и тока разряда до момента, когда температура обрабатываемой керамики достигала необходимой температуры 1050 °С. После 30-минутной выдержки осуществлялось охлаждение керамической таблетки. После выключения плазменного источника керамический образец еще некоторое время (10-15 мин) выдерживался в вакууме. Структурный и фазовый состав облученных образцов определялся в научнообразовательном инновационном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ («НаноЦентр ТПУ»).

Результаты экспериментов и их обсуждение. Фазовый состав спечённой диоксидциркониевой керамики, определённый методом рентгенофазового анализа, не претерпел существенного изменения. Содержание низкотемпературной фазы после электроннолучевой обработки не превышает предела разрешения метода (3%).

В исследованиях обнаружено, что керамические таблетки толщиной 3 мм под воздействием одностороннего облучения деформируются (становятся вогнутыми) вследствие более интенсивной усадки с облучаемой стороны. Исследование зёренной структуры на поверхности поперечного скола такой керамики с помощью растровой электронной микроскопии позволило определить, что слой образца, прилегающий к облучаемой стороне, обладает более плотной (практически беспористой) структурой по сравнению с областями, расположенными на удалении от поверхности облучения. При этом спекание в прилегающих к поверхности облучения областях (рис. 2) сопровождается ростом зёрен до размеров порядка 10 мкм, а по мере удаления от поверхности облучения наблюдается монотонное увеличение остаточной пористости и снижение размера зерна в консолидированной структуре. На удалении 3 мм от поверхности облучения (рис. 3) пористость спечённых образцов составляет около 43%, размер пор достигает 2 мкм, а средний размер зёрен не превышает 0,6 мкм; при этом даже на максимальном удалении от поверхности облучения наблюдается образование межзёренных связей, сравнимых по прочности с самими зёрнами. Таким образом, электроннолучевое спекание компактов из нанопорошков позволяет при определённых оптимальных условиях синтеза керамики сохранить нанометровые масштабы структурных элементов и обеспечить при этом образование достаточно прочной керамической структуры.



Рис. 2. Микрофотография области, прилегающей к облучаемой стороне образца: *а* – увеличение в 10000 раз, *б* – увеличение в 1000 раз



Рис. 3. Микрофотография области, противоположной облучаемой стороне: *а* – увеличение в 10000 раз, *б* – увеличение в 1000 раз

Достигнутую на данном этапе исследований управляемую неравномерность свойств спечённых под действием электронного облучения образцов можно использовать для получения функционально-градиентных керамических материалов с плавно изменяющейся по объёму пористостью и масштабностью структурных элементов (зёрен и пор). Для получения керамических структур с равномерным распределением свойств по объёму на последующих этапах исследований планируется техническая реализация двусторонней электронно-лучевой обработки. Нежелательную деформацию керамических образцов, обусловленную неравномерной усадкой при спекании, планируется избежать путём выравнивания поперечных размеров образца с диаметром электронного пучка.

Заключение. В результате проведенных исследований была выявлена возможность спекания керамики электронным пучком. Опыты показали, что использование плазменного источника электронов для спекания керамики электронным пучком в форвакуумном диапазоне давлений является перспективным, причем, именно керамики с нанометровым размером зерна и управляемым характером формирования пористой и зёренной структуры.

Работа поддержана РФФИ, грант 11-08-12052-офи-м и Министерством образования и науки Российской Федерации, проекты №7.3101.201 и № 12.В37.21.1162.

Литература

1. Burdovitsin V.A. Fore-vacuum plasma-cathode electron sources / V.A. Burdovitsin, E.M. Oks. – Laser and particle beams. – 2008. – Vol. 26, Iss. 04. – P. 619-635.

2. Окс Е.М. Источники электронов с плазменным катодом: физика, техника, применения – Томск: Изда-во НТЛ, 2005. – С. 37.

3. Электронно-лучевая обработка керамики / А.В. Медовник, В.А. Бурдовицин, А.С. Кли-мов, Е.М. Окс // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 3. – С. 39–44.

4. Chen-Nan Sun. Electron Beam Sintering of Zirconium Diboride / Chen-Nan Sun, C. Gupta Mool, M.B. Karen // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – Vol. 93, Iss. 9. – P. 2484–2486.

5. Анненков Ю.М. Технология получения оксидной нанокерамики методами высокоинтенсивного воздействия / Ю.М. Анненков, А.С. Ивашутенко // Изв. вузов Физика. – 2011. – № 1. – С. 37–39.

Казаков Андрей Викторович

Мл. науч. сотрудник каф. физики ТУСУРа Тел.: 8-923-413-39-95 Эл. почта: Kazakov89@sibmail.com

Климов Александр Сергеевич

Канд. техн. наук, доцент каф. физики ТУСУРа Тел.: 8-905-990-52-41 Эл. почта: Klimov@main.tusur.ru

Зенин Алексей Александрович

Мл. науч. сотрудник каф. физики ТУСУРа Тел.: 8-952-807-62-02 Эл. почта: zenin1988@gmail.com

Kazakov A.V., Klimov A.S., Zenin A.A. Electron-beam synthesis of zirconia ceramics

In the paper we present the results of investigation of sintering ceramics by electron beam generated by plasma source of electrons in the fore-vacuum pressure range. Deduced from experiments that the use of the electron beam for sintering of ceramics does not change the phase composition of the sintered zirconia ceramics, and the content of low-temperature phase after treatment does not exceed the limit of resolution of the method (3%). Non-uniformity properties of sintered samples irradiated by electron beam can be used for the production of functionally graded ceramic materials with smoothly varying the volume porosity and the magnitude of the structural elements.

Keywords: hollow-cathode discharge, forevacuum, electron beam, sintering ceramics, porosity.