

**МЕТОД ВТОРИЧНО-ИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ
ДИФфуЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЮМИНИЯ В ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКЕ**

© 2016 г. А.Б. ПЕТРОВА, А.В. ЧЕРНЯВСКИЙ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
e-mail: abk9@tpu.ru

Современная промышленность предъявляет высокие требования к качеству материалов, используемых при производстве машин, механизмов и различных технических средств. Таким образом, одной из первостепенных задач современного материаловедения является создание материалов с заданными характеристиками и усовершенствование их свойств, которые, в свою очередь, напрямую зависят от содержания примесей и их распределения по глубине материала. Одним из способов изменения свойств материалов является диффузионный отжиг, вследствие чего возникает необходимость контроля диффузионных характеристик примеси. Для решения данной проблемы успешно применяется метод вторично-ионной масс-спектрометрии. Однако, на сегодняшний день возможности использования техники вторично-ионной масс-спектрометрии для диэлектрических материалов, таких как керамика, изготовленная из стабилизированного диоксида циркония, не достаточно изучены. Поэтому целью настоящей работы является определение диффузионных характеристик примеси Al в образцах $ZrO_2-Y_2O_3$ с использованием техники вторично-ионной масс-спектрометрии.

В данной работе были использованы образцы состава (моль%) $97ZrO_2-3Y_2O_3$, изготовленные из порошка, синтезированного АО «Сибирский химический комбинат» методом разложения водных растворов азотнокислых солей циркония и иттрия в плазме высокочастотного разряда [1]. Для улучшения технологических характеристик порошок был обработан в планетарной мельнице «Активатор 2SL» в течение 15 минут. Произведенная механическая активация позволила повысить однородность гранулометрического состава порошка, который в дальнейшем подвергся прессовке в пресс-форме круглого сечения Lab Tools с диаметром 12 мм при давлении 130 МПа. В результате были получены образцы в виде таблеток толщиной 1,4 мм. Полученные образцы были спечены в воздушной среде в печи сопротивления СНОЛ. Нагрев печи осуществлялся с линейной скоростью $10^\circ C/мин$ до $1400^\circ C$, время выдержки образцов составило 120 минут. Кажущаяся плотность образцов составила $\sim 5,4 г/см^3$, пористость $\sim 5,8 \%$. Для выравнивания поверхности образца и получения отражающей поверхности применялись процедуры шлифовки и полировки. Шлифовка осуществлялась при помощи абразивного порошка Al_2O_3 , для полировки образцов была использована алмазная паста. После нормализующего отжига при $T=1000^\circ C$, на образцы состава (моль%) $97ZrO_2-Y_2O_3$ термическим испарением в вакууме была нанесена пленка алюминия толщиной ~ 200 нм. Для окисления нанесенной пленки был проведен отжиг при $T=600^\circ C$. Диффузионный отжиг образцов производился при $T_1=1250^\circ C, T_2=1450^\circ C, T_3=1550^\circ C$.

Профиль распределения примеси алюминия в образце циркониевой керамики был измерен с помощью установки вторично-ионной масс-спектрометрии PHI 6300 (Perkin-Elmer PHI 6300 Ion Microprobe, USA), принцип работы которой подробно описан в работах [2, 3].

Для получения данных, характеризующих распределение примеси алюминия по глубине образца, осуществлялось распыление поверхностных слоев материала пуч-

ком первичных ионов O_2^+ с энергией 5 кэВ, размеры сторон области сканирования 700 мкм. Для того чтобы исключить краевой эффект кратера, вторичные ионы для анализа собирались с центральной части кратера травления, которая составляет 25 % от общей площади кратера травления. Положительный заряд, который накапливался на поверхности образца, был нейтрализован за счет сканирования поверхности образца электронами из электронной пушки.

Для получения профиля распределения элементов по глубине образца, при помощи профилометра была определена глубина кратера травления. После чего была построена зависимость интенсивности сигнала вторичных ионов примеси алюминия от глубины травления, представленная на рис. 1.

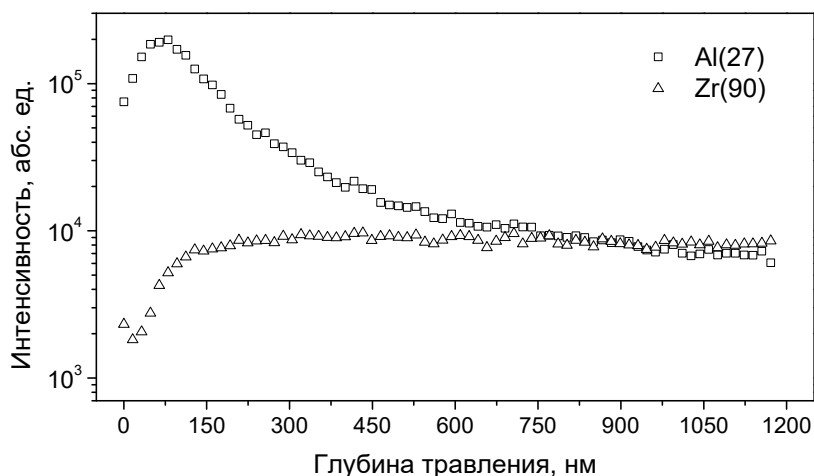


Рис. 1. Распределение примеси Al по глубине образца ZrO_2 после диффузионного отжига при $T=1250$ С и $t = 120$ минут.

Коэффициенты диффузии ионов алюминия определялись путем аппроксимации измеренного профиля распределения вторичных ионов алюминия решением уравнения Фика, которое имеет вид:

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right).$$

Объемные коэффициенты диффузии ионов алюминия, представленные в табл.1, были определены аппроксимацией начального участка распределения ионов решением следующего уравнения:

$$D_{\text{объем}} = -\left(4t \frac{\delta \ln \bar{c}}{\delta x^2}\right)^{-1},$$

где x – глубина, нм;
 \bar{c} – усредненная концентрация Al.
 t – время, с.

Таблица 1

Значения коэффициентов диффузии примеси	
Температура, К	Коэффициент диффузии, см ² объемне/с
1523	$6 \cdot 10^{-15}$
1723	$7,2 \cdot 10^{-15}$
1823	$3,8 \cdot 10^{-12}$

В соответствии с законом Аррениуса температурная зависимость $D_{\text{объем}}$, приведенная на рис. 2, описывается следующим выражением:

$$D_T = 1.53 \times 10^2 \exp\left(\frac{4.97[\text{эВ}]}{k_B T}\right) \left[\frac{\text{см}^2}{\text{с}}\right].$$

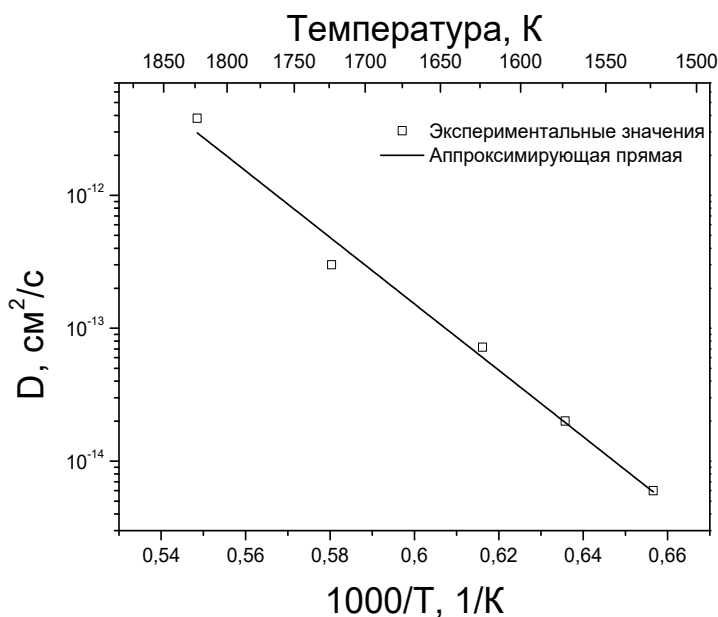


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии алюминия в образце состава (моль%) $97\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Таким образом, в работе показана возможность применения техники вторично-ионной масс-спектрометрии для контроля диффузионных характеристик примеси, получены профили распределения примеси алюминия в образцах состава (моль%) $97\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, на основании которых расчетным путем получены коэффициенты диффузии Al. Результаты настоящей работы удовлетворительно соответствуют данным, полученным авторами научных статей [4, 5].

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ по Государственному заданию «Наука».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суржигов А.П., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С. Изучение процессов консолидации ультрадисперсных порошков стабилизированного диоксида циркония при обжиге в интервале температур 1300...1600 °С. // Системы. Методы. Технологии научный журнал. – 2013, № 2 (18), с. 106-109.
2. Чернявский А.В. Применение метода вторично-ионной масс-спектрометрии для измерения диффузионных профилей в ионных кристаллах // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2014. – Т. 14. – №1. – С. 119-122.
3. Ghyngazov S.A., Vasil'ev I.P., Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Chernyavskii A.V. Ion processing of zirconium ceramics by high-power pulsed beams // Technical Physics. – 2015. – V.60, №1, p. 128-132.
4. Kowalski K., Obal K., Pedzich Z., Schneider K., Rekas M. Lattice and grain-boundary diffusion of Al in tetragonal yttria-stabilized zirconia polycrystalline ceramics (3YTZP) analyzed using SIMS // J. Am. Ceram. Soc. – 2014, V.97, № 10, p. 3122–3127.
5. Swaroop S., Kilo M., Argirusis C., Borchardt G., Chokshi A.H. Lattice and Grain Boundary Diffusion of Cations in 3YTZ Analyzed Using SIMS // Acta Mater. – 2005, V.53 [19] p. 4975–85.