

Вторичная собирательная рекристаллизация в алюмооксидной керамике при электронной или лазерной обработке

В. В. Каранский, Е. В. Саврук, С. В. Смирнов

Приведены результаты исследований процесса вторичной рекристаллизации в подложках из алюмооксидной керамики с различным содержанием Al_2O_3 при электронной или лазерной обработке поверхности. Установлено, что при достижении на поверхности керамики температуры в 1200–1600 °С происходит высокоскоростной рост отдельных крупных зерен за счет поглощения более мелких. Данный процесс распространяется на глубину 50–100 мкм и приводит к уменьшению количества межзеренных пор и границ, уплотнению структуры материала. Показано, что процесс (независимо от вида обработки) носит термоактивационный характер и может эффективно использоваться для улучшения структуры и механических свойств поверхности изделий.

Ключевые слова: алюмооксидная керамика, лазерная и электронная обработка, вторичная собирательная рекристаллизация, межзеренная граница.

Ссылка: Каранский В. В., Саврук Е. В., Смирнов С. В. // Прикладная физика. 2018. № 6. С. 64.

Reference: V. V. Karansky, E. V. Savruk, and S. V. Smirnov, Prikl. Fiz., No. 6, 64 (2018).

Введение

В работах [1–3] и в ряде других показаны возможности модификации поверхности электро- и радиотехнических изделий из алюмооксидной керамики с помощью лазерной или электронной обработки. В результате такой обработки удается не только существенно уменьшить шероховатость поверхности, но и придать ей новые электрофизические свойства, связанные с частичным переходом α -фазы Al_2O_3 в γ -фазу и с резким увеличением концентрации кислотных центров Бернстеда и Льюиса [2]. Одновременно было установлено, что при нагреве поверхности изделий до температур 1200–1700 °С в приповерхностном слое толщиной 50–100 мкм начинает проявляться процесс вторичной рекристаллизации, приводящий к разрастанию отдельных зерен, уменьшению количества межзеренных границ и, соответственно, к уменьшению пористости. До недавнего времени на этот

процесс не обращали особого внимания, но он практически всегда присутствует при лазерной или электронной обработке материалов в режимах теплового потока и теплового баланса.

Целью данной работы является установление основных закономерностей вторичной рекристаллизации в алюмооксидной поликристаллической керамике.

Материалы

В качестве исследуемых образцов были выбраны подложки из алюмооксидной керамики ВК-100 и ВК-94. Данные материалы обладают стабильными составами, структурой и хорошо исследованными свойствами, поэтому, с уверенностью, могут считаться модельными. Основное отличие материала ВК-100 от ВК-94 состоит в содержании α -фазы корунда, а именно, 100 и 94 % соответственно, а также наличием в материале ВК-94 стеклофазы в количестве 11–12 % [4]. Образцы представляли собой стандартные полированные подложки размером 60×48×1 мм.

Техника и методика эксперимента

Обработка поверхности образцов проводилась с помощью электронно-лучевой установки ЭЛУ-1, изготовленной на кафедре физики ТУСУР [5]. Установка позволяет получать пучок электро-

Каранский Виталий Владиславович, аспирант.
Саврук Елена Владимировна, доцент, к.т.н.
Смирнов Серафим Всеволодович, профессор, д.т.н.
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники.
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.
E-mail: karanskii_vitali@mail.ru; savruk@mail.ru; serafim.smirnov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 16 октября 2018 г.

© Каранский В. В., Саврук Е. В., Смирнов С. В., 2018

нов с энергией 2–20 кэВ и плотностью мощности до 10^5 Вт/см². С целью уменьшения термоупругих напряжений и вероятности разрушения образцов, обработка проводилась ступенчатым увеличением плотности тока электронного пучка до достижения заданной температуры поверхности при её контроле с помощью оптического пирометра. После достижения заданной температуры проводилась выдержка в течение 10 минут, а затем ступенчатое охлаждение до комнатной температуры.

Исследование микроструктуры поверхности алюмооксидной керамики ВК-100 и ВК-94 проводилось с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM-1000, разрешающая способность которого составляет 30 нм. Микроскоп оснащен энергодисперсионным микроанализатором Bruker.

Результаты экспериментов и их обсуждение

При температуре поверхности образцов 1200–1700 °С, составляющей $(0,4-0,7) \times T_{пл}$, в материалах начинает развиваться процесс вторичной собирательной рекристаллизации за счет формирования и миграции большеугловых границ зерен. Это приводит к росту крупных зерен за счет поглощения ими более мелких зерен. Собирательная рекристаллизация – это процесс роста одних зерен кристаллической фазы за счет других с практически равной объемной энергией и близкими размерами за счет миграции границ зерен [5, 7]. Движущей силой процесса $P_{дв}$ является неуравновешенность зернограничного натяжения в тройных стыках границ зерен и кривизна границ зерен ΔR . Эта сила соответствует разнице между значениями свободных энергий исходного тонкозернистого материала и крупнозернистого, образовавшегося в результате уменьшения поверхности межзеренных границ, и суммарной поверхностной энергии. Процесс рекристаллизации идет в направлениях к центрам кривизны границ зерен. При этом кривизна границ уменьшается, а их контуры спрямляются.

Основное уравнение рекристаллизации, в общем виде выражающее скорость миграции границ зерен V , имеет вид:

$$V = \mu (P_{дв} - P_{торм}), \quad (1)$$

где μ – подвижность границы; $P_{дв}$ – движущая сила процесса, $P_{торм}$ – тормозящая сила Зинера [6].

Объектами, препятствующими рекристаллизации, могут быть дисперсные включения других фаз, например, пор и стеклофазы, из-за которых происходят задержка и отклонение фронта движения частиц. Это связано с повышенной энергией

границ из-за большой дефектности и некоторого различия в прочности межатомных связей поверхностных слоев по сравнению с объемом зерен. Энергию таких границ и натяжение называют зернограничной. Если принять для упрощения, что соседние зерна имеют размеры d_1 и d_2 , причем $d_2 > d_1$, то движущая сила процесса $P_{дв}$ может быть вычислена по формуле:

$$P_{дв} = 3\gamma_{гр} \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right) = 3\gamma_{гр} \frac{\Delta d}{d_1 d_2}, \quad (2)$$

где $\gamma_{гр}$ – энергия межзеренной границы; d_1 и d_2 – размеры соседних зерен.

Тормозящая сила Зинера может быть вычислена из выражения:

$$P_{торм} = -3\gamma_{гр} \frac{f}{d_2}, \quad (3)$$

где f – объемная доля частиц (включений).

В процессе роста зерен происходит снижение движущей силы, поскольку при этом происходит увеличение размеров зерен и уменьшение кривизны межзеренных границ. Рост зерен завершается, когда движущая сила процесса компенсируется тормозящей силой Зинера, т. е. справедливо выражение:

$$P_{дв} = P_{торм}. \quad (4)$$

Подвижность межзеренных границ связана с диффузией атомов через границу раздела:

$$\mu = \frac{D_0 b^2}{kT} \exp\left(-\frac{Q_m}{kT}\right), \quad (5)$$

где b – размер атома; D_0 – интегральный коэффициент диффузии, усредненный как по объему, так и по границам зерен; Q_m – интегральная энергия активации процесса диффузии.

Таким образом, подвижность границ обусловлена термоактивированными процессами диффузии как в объеме, так и по границам зерен. При этом коэффициент диффузии по границам $D_{гр}$ в 10^2-10^3 раз превышает объемные значения $D_{об}$. Разница между указанными величинами зависит не только от разориентировки границ, но и от температуры, с понижением которой коэффициент диффузии по границам убывает медленнее. При нагреве до температуры, обеспечивающей достаточную диффузионную подвижность атомов и миграцию границ, происходит самопроизвольный процесс уменьшения протяженности границ. Он является следствием миграционных процессов ро-

ста одних зерен за счет других и выражает сущность рекристаллизации. При этом изменяется структурное совершенство: размеры и форма зерен, их распределение и даже кристаллографическая ориентировка (текстура). В процессе рекристаллизации при равенстве движущих и замедляющих сил рост зерен прекращается, то есть существует их некоторый конечный размер.

Далее для оценки скорости вторичной рекристаллизации по приведенным выше выражениям (1)–(5) были использованы некоторые исходные данные [8–10], приведённые в табл. 1.

Таблица 1

Свойства Al_2O_3

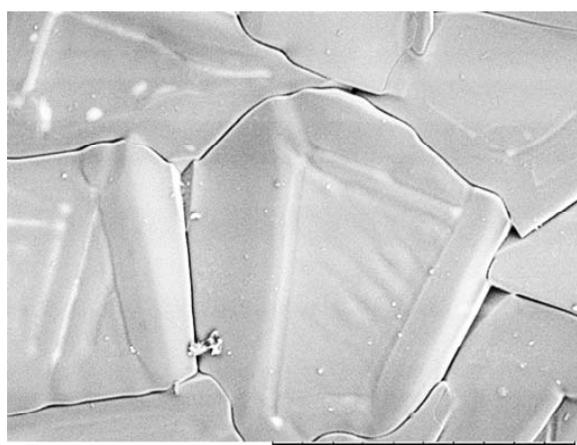
Параметр	Значение
Атомный объем, m^3	$4,25 \times 10^{-29}$
Вектор Бюргерса b , м	$4,76 \times 10^{-10}$
Температура плавления $T_{пл}$, К	2320
Объемная диффузия кислорода D_0 , m^2/c	0,19
Энергия активации кислорода Q , кДж/моль	636
Объемная диффузия металла D_0 , m^2/c	$2,8 \times 10^{-3}$
Энергия активации металла Q , кДж/моль	477
Диффузия по границам зерен кислорода, D_0 , m^2/c	10^{-8}
Энергия активации по границам зерен кислорода Q , кДж/моль	380
Диффузия по границам зерен металла D_0 , m^2/c	$8,6 \times 10^{-9}$
Энергия активации по границам зерен металла Q , кДж/моль	419
Свободная поверхностная энергия γ , Дж/ m^2	$(1,2–2,3) \times 10^{-4}$ Т

Рассчитанная таким образом подвижность границ зерен керамики μ составила при $1400^\circ C$ значение $4,56 \times 10^{-8} m^4/(Дж c)$, а при $1500^\circ C$ – $4,36 \times 10^{-8} m^4/(Дж)$, что является типовым значением для большинства поликристаллических материалов, в том числе и керамических.

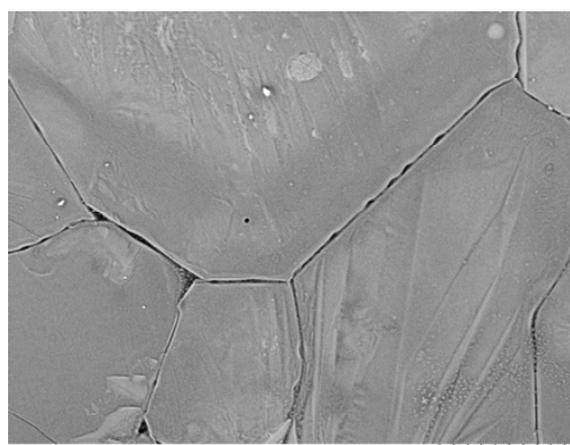
На рис. 1 представлены полученные на сканирующем электронном микроскопе микрофотографии поверхности образцов алюмооксидной керамики ВК-100 (рис. 1, а) и ВК-94 (рис. 1, б), подвергнутых электронной обработке в течение 10 минут при температуре поверхности $1400^\circ C$.

На рис. 2 зафиксирован фронт вторичной рекристаллизации керамики, на котором также отображена исходная структура материала. Как следует из рис. 2, развивающаяся в приповерхностном слое вторичная собирательная рекристаллизация приводит к росту отдельных зерен за счет поглощения более мелких зерен. В результате этого происходит уплотнение и выравнивание поверхности материала. Следует отметить, что если в керамике ВК-100, в которой отсутствует стеклофаза, образуется прямая связь между зернами, а диэдральный угол их границ близок к 120° [9], то в керамике ВК-94 стеклофаза заполняет пространство между зернами, что приводит к уменьшению энергии межзеренных границ и уменьшению диэдрального угла до 90° .

Данный процесс распространяется на глубину 50–100 мкм и приводит к уменьшению количества межзеренных пор и границ, уплотнению структуры материала.

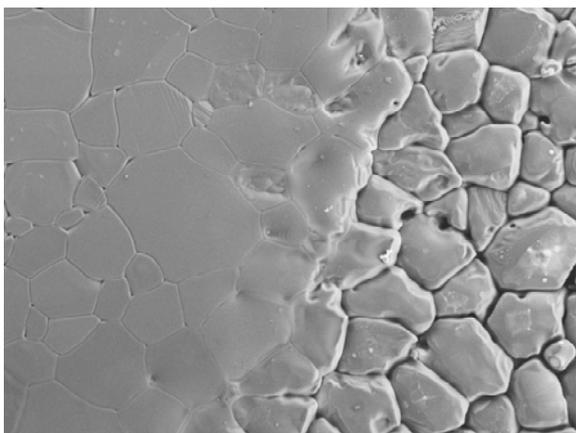
ГМ-1000_1153 2017.12.15 11:43 L $\times 1,0k$ 100 μm

а

ГМ-1000_1393 2009.03.04 12:12 L $\times 1,2k$ 50 μm

б

Рис. 1. Вторичная рекристаллизация на поверхности керамики: а – ВК-100; б – ВК – 94.



TM-1000_1135 2017.12.14 10:19 L ×500 200 μm

Рис. 2. Фронт вторичной собирательной рекристаллизации в алюмооксидной керамике.

Представляется, что качественно аналогичные результаты можно получить и при использовании нагрева поверхности керамических подложек непрерывным лазерным излучением [1, 2], поскольку процесс рекристаллизации носит чисто термоактивационный характер.

Заключение

Установлено, что при электронном или лазерном нагреве поверхности керамических подложек в режиме теплового потока в изделиях развивается процесс рекристаллизации, приводящий к

уменьшению количества межзеренных пор и уплотнению структуры материала, что приводит как к уменьшению шероховатости поверхности, так и к повышению трещиностойкости изделия.

Показано, что процесс рекристаллизации (независимо от вида обработки) носит термоактивационный характер и может эффективно использоваться для улучшения структуры и механических свойств поверхности изделий из керамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саврук Е. В., Смирнов С. В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6. С. 32.
2. Саврук Е. В., Смирнов С. В., Швайцер А. Н. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2008. Т. 51. № 11/2. С. 114.
3. Murthy S. R. Low temperature sintering of MgCuZn ferrite and its electrical and magnetic properties – Bull. Mater. Sci., 2001.
4. Балкевич В. Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984.
5. Зенин А. А., Бакеев И. Ю., Бурачевский Ю. А., Климов А. С., Окс Е. М. // Письма в ЖТФ. 2016. Вып. 13. С. 104.
6. Готтштейн Г. Физико-химические основы материаловедения. – М.: Бинном, 2009.
7. Carter Barry C., Norton Grant M. Ceramic Materials. Science and Engineering. – New York: Springer, 2013.
8. Фрост Г. Дж., Эшби М. Ф. Карты механизмов деформации. – Челябинск: Металлургия, 1989.
9. Стрелов К. К., Кащеев И. Д. Теоретические основы технологии огнеупоров. – М.: Металлургия, 1996.
10. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. – М.: Машиностроение, 1991.

PACS: 52.59.-f, 77.84.-s

Secondary collective recrystallization in alumina ceramics at electron beam and laser machining

V. V. Karansky, E. V. Savruk, S. V. Smirnov

¹ Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics
40 Lenina av., Tomsk, 634050, Russia
E-mail: karanskii_vitali@mail.ru; savruk@mail.ru; serafim.smirnov@mail.ru

Received October 16, 2018

Consideration is given to the results of investigations of the secondary recrystallization process in substrates alumina ceramic with the various Al_2O_3 contents during electron beam and laser machining. It is established that when a temperature of 1200–1600 °C is reached on the surface of the ceramic a high-speed growth of individual large grains occurs due to the absorption of fine grains. This process branch out to a depth of 50–100 μm and leads to a reduction in the number of intergranular pores and boundaries, and a densification of the structure of the material. It is shown that the process irrespective of the type of treatment is thermosetting and can be effectively used to improve the structure and mechanical properties of the products surface.

Keywords: alumina ceramic, electron beam and laser machining, secondary collective recrystallization, grain boundary.

REFERENCES

1. E. V. Savruk and S. V. Smirnov, *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov.* **77** (6), 32 (2011)
2. E. V. Savruk, S. V. Smirnov, and A. N. Schweitzer, *Russ. Phys. Journ.* **51** (11/2), 114 (2008).
3. S. R. Murthy, *Bull. Mater. Sci.*, 2001.
4. V. L. Balkevich, *Technical Ceramics* (Stroiizdat, Moscow, 1984) [in Russian].
5. A. A. Zenin, I. Yu. Bakeev, Yu. A. Burachevsky, A. S. Klimov, and E. M. Oks, *Technical Physics Letters* **42**, 712 (2016).
6. Gunter Gottstein, *Physical Foundations of Materials Science* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004; Binom, Moscow, 2009).
7. C. Barry Carter and M. Grant Norton, *Ceramic Materials. Science and Engineering.* (Springer, New York, 2013).
8. H. J. Frost and M. F. Ashby, *Maps of the Mechanisms of Deformation* (Pergamon Press; 1982; Metallurgiya, Chelyabinsk, 1989).
9. K. K. Strelov and I. D. Kascheev, *Theoretical Foundations of Technology of Refractory Bricks* (Metallurgiya, 1996) [in Russian].
10. I. Kaur and W. Gust, *Diffusion on Borders of Granules and Phases* (Ziegler Press, Stuttgart, 1989; Mashinostroenie, Moscow, 1991).