Д. ф.-м. н. Ю. Ф. Иванов^{1,2}, О. Л. Хасанов¹, М. С. Петюкевич¹, В. В. Полисадова¹, З. Г. Бикбаева¹, А. Д. Тересов², М. П. Калашников¹ (⊠), О. С. Толкачев¹, Е. Е. Кузичкин¹

> ¹ ΦΓΑΟΥ ΒΟ «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

² ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН», г. Томск, Россия

УДК 666.3:661.665.1]:538.911

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ КЕРАМИКИ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

Проведены исследования элементного и фазового состава, субструктурных изменений в поверхностном слое керамики из карбида кремния, подвергнутой обработке интенсивным импульсным электронным пучком при вариации плотности энергии пучка. Показано, что структурно-фазовое состояние поверхностного слоя керамики контролируется параметрами электронного пучка. Выявлено наноструктурирование поверхностного слоя SiC-керамики и определены режимы облучения электронным пучком, приводящие к этому.

Ключевые слова: карбидокремниевая керамика, электронный пучок, поверхностный слой, политипы.

Карбид кремния является одним из широко используемых бескислородных керамических материалов. Высокие значения температуры плавления, электрической проводимости и теплопроводности, уступающей лишь алмазу, а также прочная химическая связь делают SiC широко востребованным в качестве конструкционного материала в машиностроении, атомной энергетике, на предприятиях оборонной промышленности для изготовления легкой брони. Высокая температура Дебая предопределяет устойчивость SiC к внешним воздействиям, что особенно важно для использования его в микроэлектронике [1, 2].

Уникальность свойств SiC во многом обусловлена его способностью кристаллизоваться в различных модификациях (политипах), количество которых превышает 200 [3]. Политипы SiC, имея одинаковую химическую природу, могут значительно отличаться по свойствам и электрофизическим параметрам, что делает тот или иной политип предпочтительным для различного практического применения. Структурные исследования SiC ведутся давно, причем в центре внимания исследователей находится вопрос о механизме и возможностях управления процессом образования политипных фаз, поскольку не существует универсаль-

> ⊠ М. П. Калашников E-mail: kmp1980@mail.ru

ных технологических приемов, приводящих к исключительному росту конкретного политипа. Несмотря на обилие существующих политипов в SiC, практический интерес на современном этапе представляют только политипы с гексагональной элементарной ячейкой α-SiC-6H и α-SiC-4H, а также кубической элементарной ячейкой — β-3С [4].

Растущие потребности научно-технического прогресса ставят перед материаловедами задачи, направленные на улучшение служебных характеристик керамических материалов. Установлено, что создание субмикро- и нанокристаллического состояния в материале представляется на современном этапе развития науки и техники наиболее эффективным способом качественного изменения физико-механических и прочностных свойств материала, а разработка научно обоснованных подходов к их регулированию является актуальным направлением современного материаловедения [5-8]. Создание субмикро- и нанокристаллической структуры особенно важно для сверхтвердых керамических материалов, поскольку это состояние позволяет локализовать пластическую деформацию на самом низком субмикро- и наномасштабном уровне, обеспечивая равномерное распределение упругих напряжений и повышая энергию зарождения критических концентраторов напряжения [5].

К числу современных подходов регулирования микроструктуры относится метод модификации поверхности материала интенсивными импульсными низкоэнергетическими (до 30 кэВ) электронными пучками микро- и субмиллисекундной длительности воздействия (ИИНЭП). Многочисленными исследованиями установлено, что при воздействии ИИНЭП на металлы, сплавы, металлокерамические и керамические материалы в поверхностном слое изделия создаются условия для образования аморфной, нанои субмикрокристаллической структуры [9, 10]. Столь существенные изменения структурнофазового состояния в поверхностном объеме материала приводят к значительному улучшению физико-химических, электрофизических и прочностных свойств, которые недостижимы при традиционных методах поверхностной обработки [8–10].

В связи с этим большой практический интерес представляет изучение особенностей и анализ закономерностей воздействия интенсивного импульсного низкоэнергетического электронного пучка на поверхностный слой сверхтвердых керамических материалов для повышения их эксплуатационных и прочностных свойств. Проведение таких исследований весьма актуально, поскольку сфера применения сверхтвердых керамических материалов, в частности SiC, постоянно расширяется.

Целью настоящей работы являлся анализ закономерностей, выявленных при исследовании эволюции структурных и фазовых состояний в поверхностном слое керамики SiC, обработанной интенсивным импульсным электронным пучком.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изготовления керамических образцов использовали порошок SiC с размерами частиц 0,9-4,0 мкм и нанопорошок того же состава (размер частиц 0,06 мкм). В порошок-основу вводилась добавка 3 мас. % нанопорошка SiC (NEOMAT, с удельной поверхностью 32 м²/г). Основной фазой порошка SiC является политип с гексагональной элементарной ячейкой SiC-6H; в небольшом количестве присутствует политип с ромбоэдрической элементарной ячейкой SiC-15R. Образцы, изготовленные в форме таблеток диаметром 14 мкм и толщиной 3 мкм, были получены методом SPS-спекания [11] (установка SPS 155 (SPSSYNNEX)). Режим спекания: *T*_{сп} = 2100 °С, *P*_{пресс} = 70 МПа, т_{спек} = = 10 мин. После спекания для проведения комплексных исследований образцы последовательно шлифовались и полировались до зеркального состояния.

Модификация поверхностного слоя керамики осуществлялась интенсивным импульсным электронным пучком на установке SOLO (ИСЭ СО РАН) с параметрами пучка: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов (10, 15, 20) Дж/см² при длительности импульса 200 мкс и количестве импульсов 3 (при давлении остаточного газа (аргон) в рабочей камере 10⁻² Па) [7-9].

Исследования структурно-фазового состояния в поверхностном слое керамики до и после воздействия пучка электронов проводились на оборудовании Нано-Центра ТПУ. Анализ структуры и фазового состава поверхностного слоя керамики проведен на сканирующем электронном микроскопе JEOLSEM-7500FA и дифрактометре Shimadzu XRD-7000, морфологию и дефектную субструктуру керамики исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг (прибор JEM 2100F, JEOL), физико-механические характеристики измеряли с помощью нанотвердомера DUH-211S, Shimadzu, методом динамического вдавливания алмазной пирамидки Берковича в режиме «нагрузка-разгрузка» при нагрузке *P* = 10 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовые исследования керамики SiC в исходном (до облучения электронным пучком) состоянии показали, что основу материала составляет политип α-SiC-6H, относительное содержание которого 88,8 отн. %, в существенно меньших количествах (10,2 отн. %) присутствует политип α-SiC-15R (остальное — кремний) (рис. 1).

Облучение керамики SiC интенсивным импульсным электронным пучком сопровождается изменением полиморфного состава поверхностного слоя материала (рис. 2). Облучение керамики электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см² приводит к существенному (немного менее чем в два раза) снижению относительного содержания политипа α -SiC-15R. Облучение керамики электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 20 Дж/см² приводит к увеличению в материале относительного содержания политипа α -SiC-15R более чем в два раза.



Рис. 1. Рентгенограммы образцов керамики SiC, облученных интенсивным импульсным пучком

Таким образом, результаты, полученные методами рентгенофазового анализа, показывают, что облучение SiC-керамики интенсивным импульсным электронным пучком позволяет существенным образом изменять полиморфный состав поверхностного слоя материала.

Очевидно, что полиморфные преобразования поверхностного слоя SiC-керамики, имеющие место при облучении материала интенсивным импульсным электронным пучком, взаимосвязаны с превращением дефектной подсистемы материала. Исследование структуры поверхности облучения керамики осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии. Обнаружено, что независимо от плотности энергии пучка электронов (в указанном выше интервале значений) поверхность предварительно полированной керамики фрагментируется, т. е. разбивается сеткой микротрещин на области (рис. 3). С ростом плотности энергии пучка электронов средние размеры фрагментов уменьшаются в пределах от 180 мкм (при $E_s = 10 \, \text{Дж/см}^2$) до 40 мкм (при $E_s = 20$ Дж/см²) (см. рис. 2).



Рис. 2. Зависимость относительного содержания в поверхностном слое δ SiC-керамики политипа α-SiC-15R от плотности энергии пучка электронов *E_s*. Пунктирной прямой обозначено содержание политипа α-SiC-15R в исходном (необлученном) материале

Электронно-пучковая обработка поверхности SiC-керамики сопровождается наноструктурированием поверхностного слоя материала. При плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см² области с нанокристаллической структурой имеют округлую форму и располагаются прерывистыми цепочками вдоль границ зерен (рис. 4, *a*, *б*).

Размеры областей с нанокристаллической структурой изменяются в пределах 300÷500 нм; размеры кристаллитов, их формирующих, изменяются в пределах до 100 нм (рис. 4, в). Формирование таких областей, по-видимому. обусловлено действием термомеханических напряжений, инициирующих развитие процесса первичной рекристаллизации. Анализ структуры поверхностного слоя SiC-керамики, проведенный методами дифракционной электронной микроскопии тонких фольг, обнаружил множественное двойникование материала (рис. 4, г). Предположительно, возникновение двойников в зернах обусловлено пластической деформацией, вызванной термомеханическими напряжениями, инициированными сверхвысокими скоростями нагрева и охлаждения поверхностного слоя керамики при импульсной электронно-пучковой обработке [10].

Увеличение плотности энергии пучка электронов до 15 Дж/см² сопровождается ростом относительного содержания областей с нанокристаллической структурой. В этом случае данные области располагаются в виде протяженных прослоек вдоль границ зерен и фрагментов (рис. 5, a, области с нанокристаллической структурой имеют более светлый контраст). Размеры кристаллитов, формирующих такие области, изменяются в пределах 10÷30 нм (рис. 5, b).

Облучение SiC-керамики электронным пучком с плотностью энергии 20 Дж/см², как отмечалось выше, сопровождается фрагментацией поверхностного слоя, размеры фрагментов изме-



Рис. 3. Структура поверхности SiC-керамики, сформировавшаяся после облучения интенсивным импульсным электронным пучком при *E*_s, Дж/см²: *a* — 10; *б* — 15; *в* — 20

26









Рис. 4. Структура поверхности SiC-керамики, сформировавшаяся после облучения интенсивным импульсным электронным пучком при $E_s = 10$ Дж/см²; *а*, б — сканирующая электронная микроскопия; *в*, *г* — просвечивающая электронная микроскопия

няются в пределах от 20 до 40 мкм (см. рис. 2, в). Фрагменты имеют явно выраженную неоднородную структуру (рис. 6). В периферийной области фрагментов располагаются кристаллиты с четко выраженными границами; размеры кристаллитов изменяются в пределах от 0,7 до 3 мкм (см. рис. 6, б). В центральной области фрагментов формируется нанокристаллическая структура (см. рис. 6, в). Размеры кристаллитов изменяются в пределах 100÷150 нм.



Рис. 5. Структура поверхности SiC-керамики, сформировавшаяся после облучения интенсивным импульсным электронным пучком при $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$

Слой с подобной нанокристаллической структурой тонок, на электронно-микроскопических изображениях под данным слоем просматривается поликристаллическая структура, подобная структуре периферийной области фрагментов (см. рис. 6, б).

Можно предположить, что причиной формирования бимодальной зеренной структуры, имеющей место при облучении SiC-керамики импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка 20 Дж/см², также являются термомеханические напряжения, вы-



Рис. 6. Структура поверхности SiC-керамики, сформировавшаяся после облучения интенсивным импульсным электронным пучком при $E_S = 20 \, \text{Дж/см}^2$

званные скоротечностью и неравновесностью процессов преобразования структуры поверхностного слоя материала. Релаксация полей напряжений сопровождается фрагментацией поверхностного слоя керамики, формированием вдоль границ фрагментов микропор. В центральной части фрагментов релаксация полей напряжений сопровождается рекристаллизацией материала с образованием нанокристаллической структуры.

Следует отметить, что формирование нанокристаллической структуры при обработке SiC-керамики импульсным электронным пучком с плотностью энергии 20 Дж/см² сопровождается изменением механических свойств поверхностного слоя материала. Наноиндентирование, выполненное с использованием прибора DUH-211S Shimadzu (нагрузка на индентор *P* = 100 мН), выявило увеличение твердости поверхностного слоя на 12 % и модуля Юнга на 17 % (до облучения модуль Юнга 367 ГПа и микротвердость 31,5 ГПа, после облучения — 403 ГПа и 37 ГПа соответственно). Можно предположить, что причиной роста твердости поверхностного слоя керамики является наноструктурирование материала, а также существенное увеличение содержания в поверхностном слое политипа α-SiC-15R, который из всех политипных фаз обладает самым высоким значением твердости.

Библиографический список

1. *Гнесин, Г. Г.* Карбидокремниевые материалы / *Г. Г. Гнесин.* — М. : Металлургия, 1977. — 216 с.

2. **Лучинин, В.** Карбид кремния — алмазоподобный материал / В. Лучинин, Ю. Таиров // Наноиндустрия. — № 1/210. — С. 36-40.

3. *Verma, A. R.* Polymorphism and polytypism in crystals / *A. R. Verma, P. Krishna.* — New York : Wiley, 1966. — 274 p.

4. *Levinshtein, M. E.* Properties of advanced semiconductor materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe */ M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, M. S. Shur.* — New York : John Wiley and Sons, 2001. — 216 p.

5. **Хасанов, О. Л.** Влияние ультрадисперсной фракции порошка карбида бора на прочностные свойства керамики, изготовленной методом SPS / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, А. О. Хасанов [и др.] // Известия вузов. Физика. — 2013. — Т. 58, № 6/2. — С. 96-99.

6. Ласковнев, А. П. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионноплазменной обработкой / А. П. Ласковнев, Ю. Ф. Иванов, Е. А. Петрикова. — Минск : Беларусская наука, 2013. — 288 с.

7. **Коваль, Н. Н.** Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионноплазменным методам обработки / *Н. Н. Коваль, Ю. Ф.* Иванов. — Томск : Издательство НТЛ, 2016. — 298 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что облучение SiC-керамики интенсивным импульсным электронным пучком (18 кэВ, 200 мкс, 0,3 с⁻¹, 3 имп (10, 15, 20) Дж/см²) сопровождается множественным преобразованием фазового состава и дефектной субструктуры поверхностного слоя материала:

– закономерным изменением полиморфного состава;

 фрагментацией поверхностного слоя микротрещинами;

- наноструктурированием;

- увеличением твердости и модуля Юнга.

Предположено, что одной из причин выявленных преобразований материала являются термомеханические напряжения, формирующиеся в поверхностном слое в результате высокоскоростных нагрева и охлаждения, имеющих место при облучении керамики интенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия.

* * *

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований РАН «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» (проект № 0366-2015-0005), а также при поддержке Минобрнауки РФ (проект ГЗ № 11.7700.2017/БЧ) и Программы повышения конкурентоспособности ТПУ среди ведущих мировых исследовательских центров (средства ВИУ).

8. **Иванов, Ю. Ф.** Структура и свойства поверхностного слоя керамики В₄С, обработанной интенсивным электронным пучком / Ю. Ф. Иванов, О. Л. Хасанов, М. С. Петюкевич [и др.] // Физика и химия обработки материалов. — 2017. — № 3. — С. 38–44.

9. **Коваль, Н. Н.** Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке / *Н. Н. Коваль, Ю. Ф. Иванов* // Известия вузов. Физика. — 2008. — Т. 51, № 5. — С. 60–70.

 Бурдовицин, В. А. Структура поверхности алюмооксидной керамики при облучении импульсным электронным пучком / В. А. Бурдовицин, Э. С. Двилис, А. В. Медовник [и др.] // Журнал технической физики. — 2013. — Т. 83. — Вып. 1. — С. 117–120.

11. **Bernard, F.** Dense nanostructured materials obtained by spark plasma sintering and field activated pressure assisted synthesis starting from mechanically activated powder mixtures / *F. Bernard, S. Le Gallet, N. Spinassou* [et al.] // Sci. Sintering. — 2004. — Vol. 36. — P. 155–164. ■

Получено 09.11.17

© Ю. Ф. Иванов, О. Л. Хасанов, М. С. Петюкевич, В. В. Полисадова, З. Г. Бикбаева, А. Д. Тересов, М. П. Калашников, О. С. Толкачев, Е. Е. Кузичкин, 2018 г.