

## ОБРАБОТКА ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ СИСТЕМЫ «ПЛЕНКА (Ti) / (B<sub>4</sub>C-КЕРАМИКА) ПОДЛОЖКА»

Ю.Ф. Иванов<sup>1)</sup>, М.С. Петюкевич<sup>2)</sup>, М.П. Калашников<sup>3)</sup>, А.Д. Тересов<sup>1)</sup>, В.В. Шугуров<sup>1)</sup>,  
В.В. Полисадова<sup>2)</sup>, А.А. Клопотов<sup>4)</sup>, О.Л. Хасанов<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, 634055 Томск,  
Россия, yufi55@mail.ru, tad514@yandex.ru, shugurov@opee.hcei.tsc.ru

<sup>2)</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия, petukevich@tpu.ru, vredina@tpu.ru, khasanov@tpu.ru

<sup>3)</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
пр. Академический 2/4, 634055 Томск, Россия, kmp1980@mail.ru

<sup>4)</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
пл. Соляная 2, 634002 Томск, Россия, klopotovaa@tsuab.ru

Карбид бора является уникальным материалом, обладающим низкой плотностью ( $\approx 2500$  кг/м<sup>3</sup>), высокой твердостью ( $> 9.5$  по шкале Мооса), хорошей термостойкостью и химической инертностью. К недостаткам керамики на основе карбида бора относится низкая трещиностойкость. Последнее стимулирует многочисленные исследования, направленные на разработку методов модифицирования керамики на основе карбида бора. Целью настоящей работы является анализ структурно-фазовых превращений в системе «Ti / B<sub>4</sub>C», сформированной электронно-ионно-плазменными методами. Система «металлическая пленка (Ti) / (B<sub>4</sub>C керамика) подложка» была синтезирована путем вакуумно-дугового плазменно ассистированного напыления пленки титана на поверхность образцов предварительно полированной керамики. Осуществлено облучение системы «пленка/подложка» интенсивным импульсным электронным пучком в режиме плавления пленки титана. Облучение сопровождалось предварительным нагревом керамики до температуры (600-700) °С. Показано, что в результате термического воздействия, инициированного облучением, в поверхностном слое керамики толщиной порядка 10 мкм преимущественно вдоль границ кристаллитов B<sub>4</sub>C формируются протяженные прослойки диборида титана.

**Ключевые слова:** керамика B<sub>4</sub>C; вакуумно-дуговое плазменно ассистированное напыление; пленка титана; импульсный электронный пучок; структура.

## TREATMENT OF THE «FILM (Ti) / (B<sub>4</sub>C-CERAMICS) SUBSTRATE» SYSTEM WITH A PULSE ELECTRON BEAM

Yu.F. Ivanov<sup>1)</sup>, M.S. Petyukevich<sup>2)</sup>, M.P. Kalashnikov<sup>3)</sup>, A.D. Teresov<sup>1)</sup>, V.V. Shugurov<sup>1)</sup>,  
V.V. Polysadova<sup>2)</sup>, A.A. Klopotov<sup>4)</sup>, O. L. Khasanov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademicheskij Ave., 634055 Tomsk, Russia,  
yufi55@mail.ru, tad514@yandex.ru, shugurov@opee.hcei.tsc.ru

<sup>2)</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia,  
petukevich@tpu.ru, vredina@tpu.ru, khasanov@tpu.ru

<sup>3)</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,  
2/4 Akademicheskij Ave., 634055 Tomsk, Russia, kmp1980@mail.ru

<sup>4)</sup>Tomsk State University of Architecture and Building,  
2 Solyanaya Sq., 634002 Tomsk, Russia, klopotovaa@tsuab.ru,

Boron carbide is a unique material with low density ( $\approx 2500$  kg/m<sup>3</sup>), high hardness ( $> 9.5$  on the Mohs scale), good heat resistance and chemical inertness. An interest in the boron isotope <sup>10</sup>B is also associated with the fact that it has an anomalously large neutron-capture cross-section, which makes it promising to use a material based on boron carbide in the nuclear industry. The disadvantages of boron carbide ceramics include low fracture resistance. The latter stimulates numerous studies aimed at developing methods for modifying ceramics based on boron carbide. The aim of the paper is to analyze the structural-phase transformations in the «Ti / B<sub>4</sub>C» system formed using electron-ion-plasma methods. Ceramic samples were prepared in the shape of tablets with a diameter of 14 mm and a thickness of 3 mm using the SPS-sintering method. B<sub>4</sub>C powder with an average particle size of 60  $\mu$ m was used

for manufacture of the ceramics, previously ground on a pneumatic circulation apparatus to a submicron dimension (the average particle size of the powder was 0.8  $\mu\text{m}$ ) while maintaining the purity of the resulting raw material. The "metal film (Ti) / ( $\text{B}_4\text{C}$  ceramics) substrate" system was synthesized by vacuum-arc plasma-assisted spraying of a titanium film with a thickness of 1  $\mu\text{m}$  onto the surface of pre-polished ceramic samples. The "film/substrate" system was irradiated with an intense pulsed electron beam in the titanium film melting mode (18 keV, 20 J/cm<sup>2</sup>, 200  $\mu\text{s}$ , 30 pulses, 0.3 s<sup>-1</sup>). The irradiation was accompanied by preliminary heating of the ceramics to a temperature of (600-700) °C. The study of the phase composition and morphology of the ceramic structure in the initial state and after modification by electron-ion-plasma methods was carried out using the X-ray diffraction analysis (diffractometer Shimadzu XRD-7000) and transmission electron diffraction microscopy methods (device JEM 2100F, JEOL). It has been shown that thermal action initiated by irradiation with a pulsed electron beam leads to formation of extended titanium diboride interlayers in the surface layer of the ceramics with a thickness of about 10  $\mu\text{m}$ , predominantly along the boundaries of  $\text{B}_4\text{C}$  crystallites. Particle sizes vary in the range of 40-70 nm.

**Keywords:**  $\text{B}_4\text{C}$  ceramics; vacuum arc plasma assisted spraying; titanium film; pulsed electron beam; structure; properties.

## Введение

Карбид бора имеет низкую плотность ( $\approx 2500$  кг/м<sup>3</sup>), высокую твердость ( $> 9.5$  по шкале Мооса), хорошие термостойкость и химическую инертность [1, 2]. В настоящее время карбид бора рассматривается в качестве заменителя карбида кремния ( $\text{SiC}$ ), т.к. обладает хорошей износостойкостью при сравнительно малой плотности. Актуальным является использование карбида бора в качестве материала бронезилов, где его низкая плотность ( $> 30\%$  меньше, чем у конкурирующих материалов, таких как карбид кремния) является большим преимуществом. Из-за особой способности изотопа  $^{10}\text{B}$  захватывать нейтроны, материалы на основе карбида бора находят применение в ядерной промышленности [3]. Карбид бора также перспективен при создании металлокерамических материалов, изготовленных с использованием частиц или волокон  $\text{B}_4\text{C}$  [4, 5]. Негативной стороной керамики на основе карбида бора является высокая температура спекания и высокая пористость образцов сложной геометрической формы, локальная аморфизация при высокоскоростном воздействии и низкая трещиностойкость [6, 7]. Последнее предполагает разработку методов модифицирования керамики на основе карбида бора.

Целью настоящей работы является анализ структурно-фазовых превращений в системе Ti/ $\text{B}_4\text{C}$ , сформированной электронно-ионно-плазменными методами.

## Материал и методы исследования

Образцы керамики изготавливали в форме таблеток диаметром 14 мм и толщиной 3 мм методом SPS-спекания (установка SPS 155 (SPSSYNEX)). Для изготовления керамики использовали порошок  $\text{B}_4\text{C}$  со средним размером частиц 60 мкм, предварительно измельченный на пневмоциркуляционном аппарате до субмикронной размерности (средний размер частиц порошка 0.8 мкм) при сохранении чистоты полученного сырья. В порошок-основу вводили добавку 10 мас. % нанопорошка карбида бора. Пленку титана толщиной 1 мкм на поверхность керамики напыляли вакуумно-дуговым плазменно ассистированным методом на установке «КВИНТА». Облучение системы «пленка (Ti) / ( $\text{B}_4\text{C}$ ) подложка» импульсным электронным пучком осуществляли на установке «СОЛО». Режим облучения: энергия ускоренных электронов 18 кэВ; длительность импульса воздействия 200 мкс; количество импульсов 30; частота следования импульсов 0.3 с<sup>-1</sup>; плотность энергии пучка электронов 20 Дж/см<sup>2</sup>. Перед облучением образцы нагревали до температуры  $\approx 700^\circ\text{C}$ . Исследование фазового состава и морфологии структуры керамики в исходном состоянии и после модифицирования осуществляли методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-7000) и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (прибор JEM 2100F, JEOL).

## Результаты и их обсуждение

Исследование фазового состава системы «металлическая пленка / (B<sub>4</sub>C керамика) подложка» перед облучением импульсным электронным пучком выполняли с использованием баз данных PDF4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Результаты исследований представлены в виде участка рентгенограммы на рис. 1. Анализ результатов, полученных методами РФА, показал, что сформированная система «пленка/подложка» является многофазной: выявлены, наряду с карбидом бора, включения графита с ГПУ кристаллической решеткой (29.6 масс. %), β-Ti (2.9 масс. %) и α-Ti (4.5 масс. %). Области когерентного рассеивания керамики (34.2 нм) и пленки титана (β-Ti – 23.0 нм и α-Ti – 24.1 нм) близки и относятся к наноразмерному диапазону. Микроискажения кристаллической решетки пленки α-Ti ( $66.8 \cdot 10^{-4}$ ) и β-Ti ( $15.4 \cdot 10^{-4}$ ) существенно превышают микроискажения кристаллической решетки керамики ( $0.68 \cdot 10^{-4}$ ). Последнее указывает на высокий уровень напряжений, формирующихся в пленке титана при осаждении на керамику карбида бора.

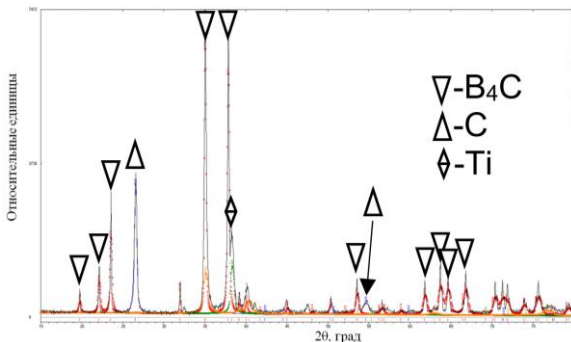


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы системы «пленка (Ti) / (B<sub>4</sub>C керамика) подложка» перед облучением импульсным электронным пучком  
Fig. 1. Fragment of an X-ray diffraction pattern of the «film (Ti) / (B<sub>4</sub>C ceramic) substrate» system before irradiation with a pulsed electron beam

Облучение системы «металлическая пленка (Ti) / (B<sub>4</sub>C керамика) подложка» импульсным электронным пучком сопровождается формированием в поверхностном слое диборида титана (рис. 2). Отно-

сительное содержание диборида титана достигает 21,6 масс. %.

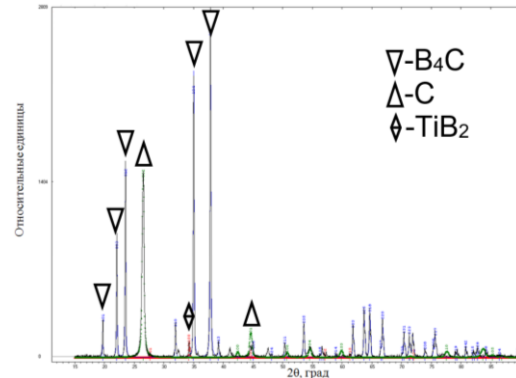


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы системы «пленка (Ti) / (B<sub>4</sub>C керамика) подложка» (состояние после облучения импульсным электронным пучком)  
Fig. 2. Fragment of an X-ray diffraction pattern of the «film (Ti) / (B<sub>4</sub>C ceramic) substrate» system after irradiation with a pulsed electron beam

Металлический титан в поверхностном слое облученного образца не выявляется. Размеры областей когерентного рассеивания керамики карбида бора увеличиваются с 34 до 233 нм, что может быть обусловлено тепловым эффектом, имеющим место при облучении системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком. Области когерентного рассеивания частиц диборида титана и графита близки и составляют 40.8 и 42.7 нм, соответственно. Облучение системы «пленка/подложка» приводит к существенному (более чем в 4 раза) увеличению микроискажений кристаллической решетки керамики карбида бора. Это может свидетельствовать о внедрении атомов титана в кристаллическую решетку керамики.

Структура керамики перед и после облучения показана на рис. 3. Облучение системы «металлическая пленка (Ti) / (B<sub>4</sub>C керамика) подложка» импульсным электронным пучком сопровождается формированием в поверхностном слое керамики преимущественно вдоль границ зерен протяженных прослоек (рис. 3б, прослойки указаны стрелками). Последнее, очевидно, указывает на фазовые превращения в керамике при взаимодействии титана с карбидом бора.

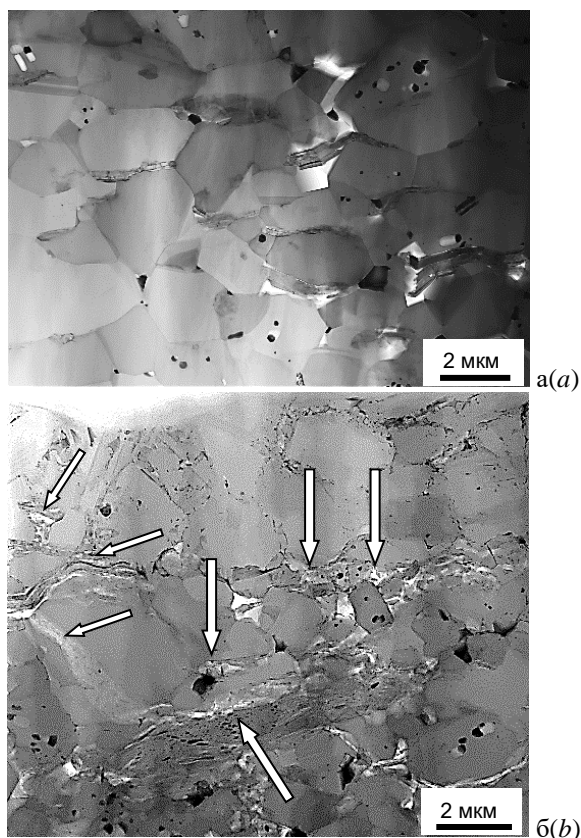


Рис. 3. Структура керамики  $V_4C$ : а – исходное состояние; б – после облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком  
Fig. 3.  $V_4C$  ceramics structure: a - initial state; b - after irradiation of the «film / substrate» system with a pulsed electron beam

Методами темнопольного и микрофракционного анализа с последующим индицированием микроэлектроннограмм осуществлен фазовый анализ формирующихся при облучении прослоек (рис. 4).

Индицирование микроэлектроннограммы (рис. 4) показывает, что облучение системы «металлическая пленка (Ti) / ( $V_4C$  керамика) подложка» импульсным электронным пучком приводит к образованию частиц боридов титана  $TiB_2$ . Размеры частиц изменяются в пределах (40-70) нм.

### Заключение

Методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-7000) и просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (прибор JEM 2100F, JEOL) осуществлены исследования структурно-фазовых превращений в системе «пленка (Ti, 1 мкм) / ( $V_4C$  керамика)

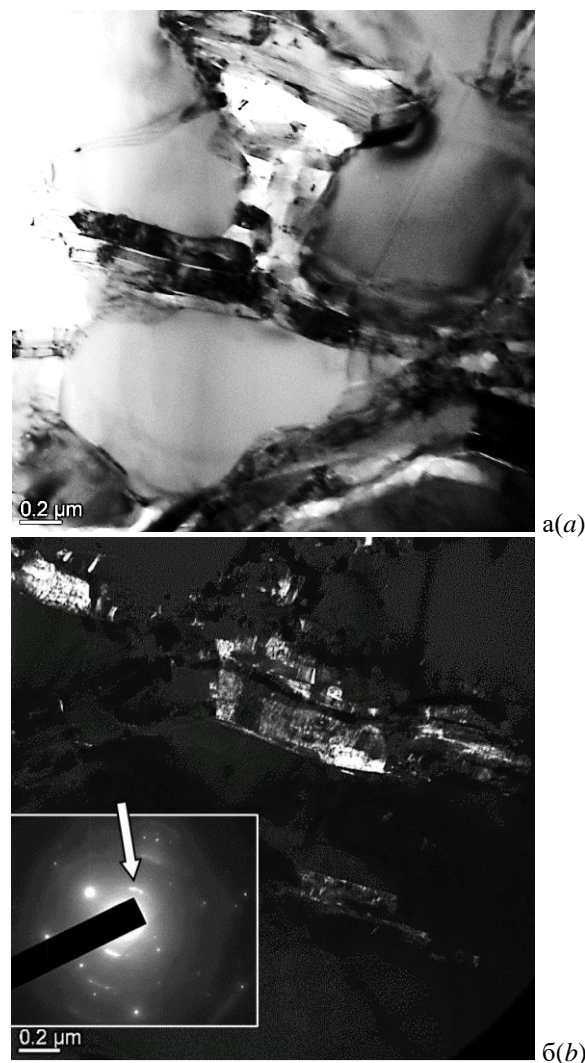


Рис. 4. Светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения системы «пленка/подложка», облученной импульсным электронным пучком. Вставка на (б) – микроэлектроннограмма (стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле)  
Fig. 4. Bright-field (a) and dark-field (b) images of the "film/substrate" system irradiated with a pulsed electron beam. Insert on (b) is the microelectronogram (the arrow indicates the reflex, in which the dark field was obtained)/

подложка», сформированной электронно-ионно-плазменными методами. Показано, что в результате термического воздействия, инициированного облучением импульсным электронным пучком, в поверхностном слое керамики толщиной порядка 10 мкм преимущественно вдоль границ кристаллитов  $V_4C$  формируются протяженные прослойки диборида титана. Относительное содержание диборида титана достигает 21.6 масс.%. Размеры ча-

стиц диборида титана изменяются в пределах (40-70) нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-19-00183).

#### **Библиографические ссылки/ References**

1. Thevenot F., Bouchacourt M. Le carbure de bore: matériau industriel performant 1ère partie: le point de connaissances physico-chimiques. *L'Industrie Ceram* 1979; 732: 655-661.
2. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron carbide: structure, properties, and stability under stress. *J Am Ceram Soc* 2011; 94: 3605–3628.
3. Beidler C.J., Hauth W.E., Goel A. Development of a B<sub>4</sub>C/Al cermet for use as an improved structural neutron absorber. *J Test Eval* 1992; 20: 67-70.
4. Kai W., Yang J.M., Harrigan W.C. Mechanical behaviour of B<sub>4</sub>C particulate reinforced 7091 aluminum composite. *Scripta Metall* 1989; 23:1277-1280.
5. Halverson D.C., Pyzik A.J., Aksay I.A., Snowden W.E. Processing of boron carbide–aluminium composites. *J Am Ceram Soc* 1989; 72: 775-780.
6. Moynihan T.J., LaSalvia J.C., Burkins M.S. Analysis of shatter-gap phenomenon in a boron carbide composite laminate armour system. In: Carleone J, Orphal D, editors. *Proc of 20th Int. Symp. on Ballistics, vol. 2: Terminal ballistics*. 2002; 1096-10103.
7. Chen M., McCaulay J.W., Hemker K.J. Shock-induced local amorphization in boron carbide. *Science* 2003; 299: 1563-1566.