

06.1

Механические свойства композитного покрытия SiC на графите, полученного методом замещения атомов

© А.С. Гращенко¹, С.А. Кукушкин^{2,¶}, А.В. Осипов¹, А.В. Редьков¹¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступило в Редакцию 11 июня 2021 г.

В окончательной редакции 11 июня 2021 г.

Принято к публикации 1 июля 2021 г.

Впервые исследуются механические свойства композитных покрытий из карбида кремния на графите, нанесенных новым методом отжига исходного графита в контакте с расплавом кремния в атмосфере монооксида углерода. Образцы изучены методами наноиндентирования и растровой электронной микроскопии. Показано, что формируемое покрытие состоит из сплошной пленки монокристаллического карбида кремния, лежащей на поверхности, дендритов и кристаллических друз, корнями уходящих в глубь образца через систему пор. Показано, что покрытие значительно повышает механические характеристики поверхности графита, в том числе микротвердость.

Ключевые слова: карбид кремния, графит, покрытие, метод замещения атомов.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.20.51605.18918

В настоящее время графитовые изделия широко используются в различных областях технологии и промышленности (от деталей высокотемпературных печей до атомных реакторов) и при использовании подвергаются различным нагрузкам: механическим, химическим, тепловым. Для защиты графита от подобных воздействий на него часто наносят различные защитные покрытия [1], начиная от ниобия [2], оксидов [3], нитридов [4] и заканчивая различными композитными слоями [5]. В частности, одним из перспективных покрытий является карбид кремния [6], обладающий химической стойкостью, высокой твердостью и теплопроводностью. Ранее авторами был предложен метод нанесения карбид-кремниевых покрытий на графит [7] путем отжига графитового изделия в контакте с расплавом Si в атмосфере монооксида углерода (CO). Метод основан на реакции взаимодействия CO и кремния с образованием SiC, подробно исследованной авторами при росте тонких пленок SiC на подложках кремния [8–10]. Было показано, что этот метод позволяет выращивать толстые (до 1 мм) покрытия SiC на графите. Настоящая работа посвящена исследованию микротвердости и структуры композитных покрытий SiC, нанесенных на поверхность графита указанным методом.

Для проведения экспериментов был использован графитовый образец марки МПГ-7, на который сверху была установлена пластина кремния толщиной 300 мкм и площадью порядка 1 см². Конструкция отжигалась в вакуумной печи в атмосфере CO с добавлением силана при температуре 1450 °C и общем давлении 0.5 Торг в течение 20 мин. После процесса синтеза полученные образцы покрытий SiC изучались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Tescan

Mira 3. Механические свойства поверхности были изучены с использованием установки для наноиндентирования Nanotest 600.

РЭМ-изображения поверхности и скола образца показаны на рис. 1, *a* и *b* соответственно. Из рис. 1, *a* видно, что покрытие представляет собой сплошной кристаллический слой, на котором есть области с различным контрастом. Детальное изучение поверхности после механического отделения пленки SiC позволяет заключить, что под темными областями наблюдаются пустоты (см. вставку на рис. 1, *a*). Поры также видны на сколе образца (рис. 1, *b*). Из рис. 1, *b* видно, что непосредственно поверхностный слой SiC является сплошным и имеет толщину порядка нескольких микрометров. На больших глубинах от поверхности формируется смешанная структура из пор, кристаллов и друз из карбида кремния с включениями графита, и на глубинах порядка нескольких сотен микрометров объемная доля SiC постепенно приближается к нулю. Проникновение карбида кремния на такие глубины обусловлено довольно большой пористостью исходной матрицы графита и тем фактом, что затекший в поры расплав кремния при взаимодействии с CO превращается в SiC, который имеет в 2 раза меньший объем кристаллической ячейки, чем сам кремний [11]. В результате при формировании SiC появляются новые пустоты, и каналы в графите не „закупориваются“, а остаются открытыми для дальнейшего проникновения расплава кремния вглубь. В результате в объеме графита формируются „корни“ из SiC, прочно связывающие верхнюю монокристаллическую пленку SiC с графитовой матрицей. На РЭМ-изображениях областей в объеме кристалла (рис. 2, *a*) на глубине порядка 150 мкм видны различные формы образующих-

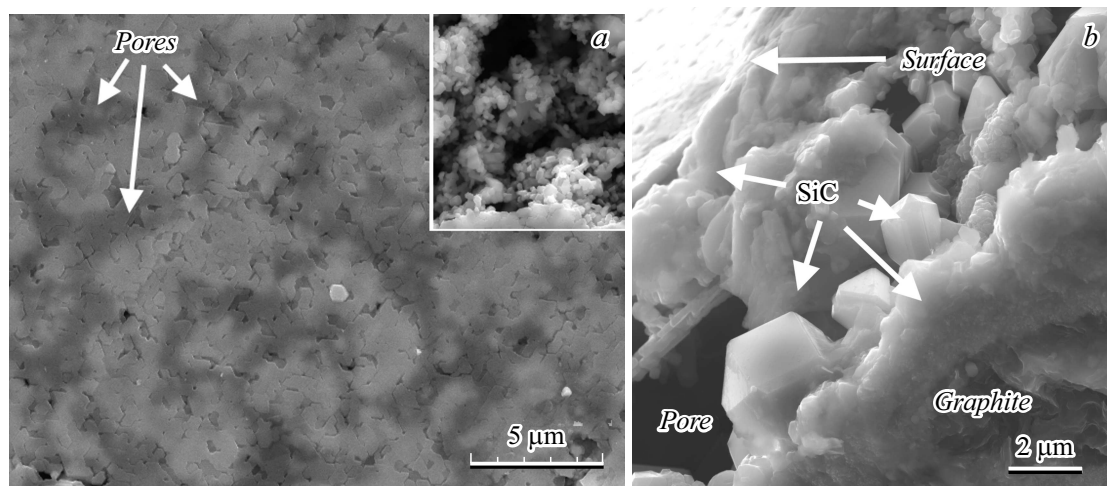


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности (а) и скола (b) образца композитного покрытия SiC на поверхности графита. Темные области на части а соответствуют порам под поверхностью пленки SiC. На вставке (часть а) показана внутренняя поверхность поры после снятия пленки SiC.

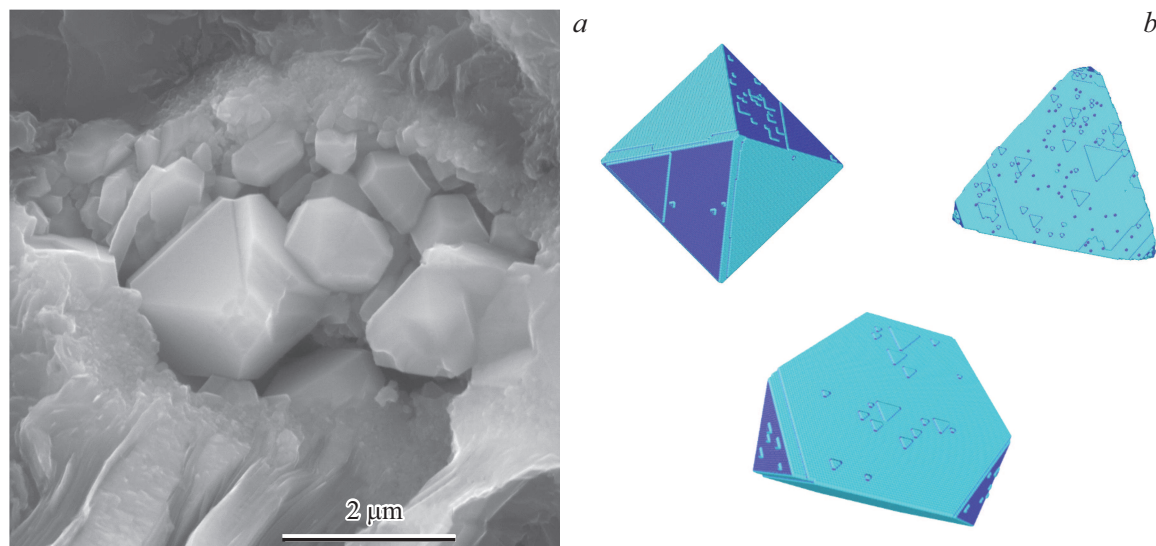


Рис. 2. РЭМ-изображение кристаллов SiC, наблюдаемых в порах в матрице углерода (а), и ростовые формы кубического SiC, полученные с помощью моделирования методом Монте-Карло в пакете CrystalGrower [12] при различных соотношениях компонентов Si и C в процессе роста (b).

ся микрокристаллов SiC, соответствующие кубическому политу типу карбида кремния. Отметим, что проведенное в настоящей работе моделирование процесса формирования кристаллов SiC кубического политу типа методом Монте-Карло в пакете CrystalGrower [12,13] при различных соотношениях компонентов Si и C дает спектр форм кристаллов, действительно наблюдающихся в эксперименте (рис. 2, b). Так, кристаллы правильной октаэдрической формы наблюдаются при формировании кристалла из смеси стехиометрического состава, тогда как при избытке углерода в системе наблюдаются кристаллические формы со „скошенными“ гранями.

Микротвердость покрытия измерялась с помощью наноиндентора при максимальной силе вдавливания

1 mN. Нагрузка и разгрузка индентора осуществлялись со скоростью 0.5 и 1 mN/s соответственно. Отметим, что вследствие наличия пористых областей под поверхностью тонкого монокристаллического слоя SiC (рис. 1) в некоторых случаях увеличение силы вдавливания приводило к появлению крупных скачков деформации (до нескольких сотен нанометров) на кривых наноиндентирования (см. штриховую кривую 3 на рис. 3, a). Такие скачки, вызванные наличием пор, при анализе экспериментальных данных существенно искажают результат. Отметим, что скачки деформации регистрировались и при наноиндентировании до 1 mN, но это происходило значительно реже. Для определения твердости модифицированного и исходного графита отбирались

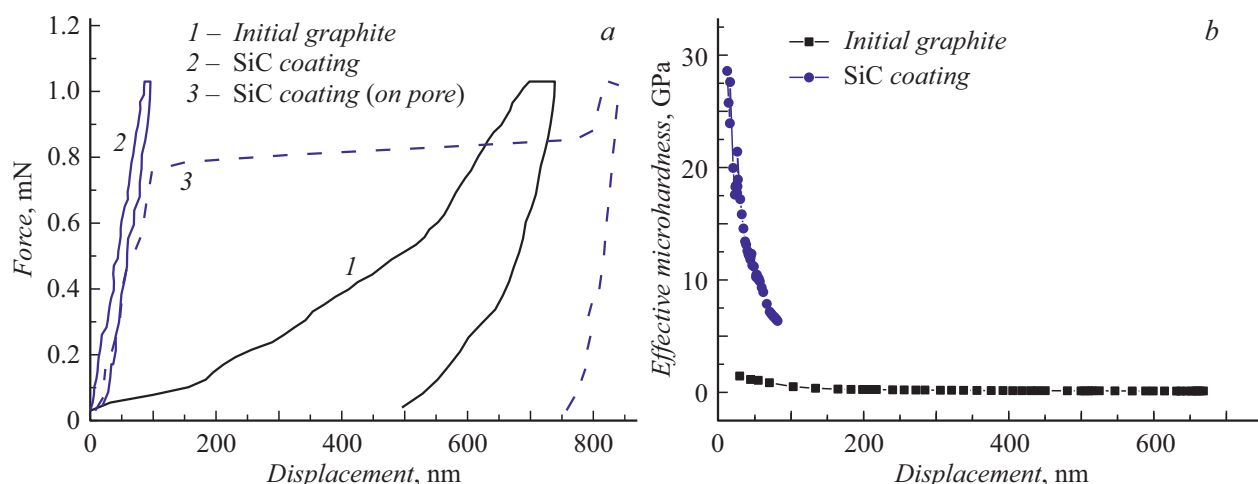


Рис. 3. *a* — кривые нагрузки-разгрузки исходного графита (1), а также сформированного покрытия в двух областях: лежащего непосредственно на графите (2) и „висящего“ над порой (3). *b* — зависимость эффективной твердости материалов от глубины.

кривые наноиндентирования исключительно без скачков деформации. Типичные зависимости силы вдавливания от глубины проникновения индентора в исследуемый материал для исходной и модифицированной областей графита представлены сплошными кривыми 1 и 2 на рис. 3, *a*. Рассчитанные по стандартной методике [14] зависимости микротвердости от глубины представлены на рис. 3, *b*. Видно, что покрытие из SiC существенно повышает твердость поверхности до величины 25–28 GPa, тогда как твердость исходного графита составляет 100–130 МПа.

Таким образом, в работе показано, что отжиг графита в контакте с расплавом кремния в атмосфере СО позволяет сформировать защитное покрытие из карбида кремния, представляющее собой сплошную пленку на поверхности, и разветвленную систему кристаллов и кристаллических друз, уходящую на большую глубину. Покрытие существенно повышает твердость и механическую стойкость материала и обладает антиокислительными свойствами, защищая поверхность графитового изделия от различных воздействий.

Благодарности

Исследования проводились с использованием оборудования УНУ „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ИПМаш РАН, Санкт-Петербург). Авторы выражают благодарность демонстрационной лаборатории ООО „Тескан“ за содействие в электронно-микроскопических исследованиях.

Финансирование работы

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации программы Научного центра мирового уровня по направлению „Пе-

редовые цифровые технологии“ СПбПУ (соглашение № 075-15-2020-934 от 17.11.2020 г.).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.M. Criscione, R.A. Mercuri, E.P. Schram, A.W. Smith, H.F. Volk, *High temperature protective coatings for graphite* (Union Carbide Corp., Parma, OH, 1964).
- [2] J.W. Koger, C.E. Holcombe, J.G. Banker, *Thin Solid Films*, **39**, 297 (1976). DOI: 10.1016/0040-6090(76)90649-0
- [3] L. Constantin, L. Fan, Q. Zou, B. Thomas, J. Roger, J.-M. Heintz, C. Debieume-Chouvy, B. Mortainge, Y.F. Lu, J.-F. Silvain, *Carbon*, **158**, 607 (2020). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.11.032
- [4] Y.-J. Cho, A. Summerfield, A. Davies, T.S. Cheng, E.F. Smith, C.J. Mellor, A.N. Khlobystov, C.T. Foxon, L. Eaves, P.H. Beton, S.V. Novikov, *Sci. Rep.*, **6** (1), 34474 (2016). DOI: 10.1038/srep34474
- [5] X. Ren, W. Wang, T. Shang, H. Mo, P. Feng, L. Guo, Z. Li, *Composites B*, **161**, 220 (2019). DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.10.080
- [6] S.A. Khalife Soltani, M. Azadbeh, *Adv. Compos. Mater.* (Published online: 2 Dec 2020). DOI: 10.1080/09243046.2020.1850399
- [7] A.S. Grashchenko, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, A.V. Redkov, N.A. Feoktistov, *Article from graphite with modified near-surface layer and method of modification of article surface, having base from graphite*, patent № RU 2695423 (26.02.2018).
- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, *ФТТ*, **50** (7), 1188 (2008). [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *Phys. Solid State*, **50** (7), 1238 (2008). DOI: 10.1134/S1063783408070081].
- [9] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47** (31), 313001 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001

- [10] V.V. Kidalov, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, A.V. Redkov, A.S. Grashchenko, I.P. Soshnikov, M.E. Boiko, M.D. Sharkov, A.F. Dyadenchuk, *Mater. Phys. Mech.*, **36** (1), 39 (2018). DOI: 10.18720/MPM.3612018_4
- [11] А.В. Редьков, А.С. Гращенко, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, К.П. Котляр, А.И. Лихачев, А.В. Нащекин, И.П. Сошников, *ФТТ*, **61** (3), 433 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47232.265 [A.V. Redkov, A.S. Grashchenko, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, K.P. Kotlyar, A.I. Likhachev, A.V. Nashchekin, I.P. Soshnikov, *Phys. Solid State*, **61** (3), 299 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419030272].
- [12] M.W. Anderson, J.T. Gebbie-Rayet, A.R. Hill, N. Farida, M.P. Attfield, P. Cubillas, V.A. Blatov, D.M. Proserpio, D. Akporiaye, B. Arstad, *Nature*, **544**, 456 (2017). DOI: 10.1038/nature21684
- [13] A. Stukowski, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **18** (1), 015012 (2010). DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012
- [14] A.C. Fischer-Cripps, D.W. Nicholson, *Appl. Mech. Rev.*, **57** (2), B12 (2004). DOI: 10.1115/1.1704625