

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт физики высоких технологий  
Направление подготовки 220401 «Материаловедение и технологии материалов»  
Кафедра наноматериалов и нанотехнологий

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

| Тема работы   |
|---|
| <b>МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ В<sub>4</sub>С КОМБИНИРОВАННЫМ<br/>ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ</b> |

УДК 621.791.1:666.3

Студент

| Группа | ФИО                           | Подпись | Дата |
|--------|-------------------------------|---------|------|
| 4БМ4Б  | Жакипбекова Арайлым Сериккызы |         |      |

Руководитель

| Должность                 | ФИО         | Ученая степень,<br>звание | Подпись | Дата |
|---------------------------|-------------|---------------------------|---------|------|
| Профессор кафедры<br>НМНТ | Иванов Ю.Ф. | доцент,<br>д. ф-м. н.     |         |      |

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

| Должность  | ФИО            | Ученая степень,<br>звание | Подпись | Дата |
|--|----------------|---------------------------|---------|------|
| Старший преподаватель<br>кафедры менеджмента<br>НИ ТПУ | Гаврикова Н.А. |                           |         |      |

По разделу «Социальная ответственность»

| Должность                       | ФИО            | Ученая степень,<br>звание | Подпись | Дата |
|---------------------------------|----------------|---------------------------|---------|------|
| Профессор кафедры<br>ЭБЖ НИ ТПУ | Назаренко О.Б. | профессор,<br>д.т.н       |         |      |

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

| Зав. кафедрой                      | ФИО           | Ученая степень,<br>звание | Подпись | Дата |
|------------------------------------|---------------|---------------------------|---------|------|
| Наноматериалов и<br>нанотехнологий | Хасанов О. Л. | профессор,<br>д.т.н.      |         |      |

Томск – 2016 г.

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физики высоких технологий  
Направление подготовки 220401 «Материаловедение и технологии материалов»  
Кафедра наноматериалов и нанотехнологий

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

\_\_\_\_\_ Хасанов О.Л  
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

**магистерской диссертации**

Студенту:

| Группа | ФИО                           |
|--------|-------------------------------|
| 4БМ4Б  | Жакипбекова Арайлым Сериккызы |

Тема работы:

**МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ В<sub>4</sub>С КОМБИНИРОВАННЫМ  
ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ**

Утверждена приказом директора (дата, номер) №2599/с от 06.04.2016

Срок сдачи студентом выполненной работы: 23.06.2016

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

**Исходные данные к работе**

*(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).*

Керамика на основе карбида бора, отличающаяся высокой твердостью, химической инертностью, прочностью при высоких температурах, находит широкое применение в процессах механической обработки, в радиоэлектронной и атомной промышленности. Перспективными, в настоящее время, являются комбинированные методы, к которым относится электронно-ионно-плазменная обработка, модификации поверхности материалов, сочетающие некоторое количество взаимодополняющих способов воздействия, целью которых является повышение эксплуатационных характеристик изделия. Все работы проводились в соответствии с техникой безопасности.

|  |   |
|--|---|
| <p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b><br/> <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p> | <p>Задачи работы:<br/> Карбид бора: структура, свойства, методы модификации (Обзор литературы);<br/> Оборудование, материал и методики исследований;<br/> Структура и свойства поверхностного слоя силумина, обработанного импульсными электронными пучками (экспериментальные результаты и их обсуждение);</p> |
| <p><b>Перечень графического материала</b><br/> <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>   | <p>Демонстрационный материал (презентация в MS PowerPoint);</p>   |
| <p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b><br/> <i>(с указанием разделов)</i></p>  |   |
| <p style="text-align: center;"><b>Раздел</b></p>   | <p style="text-align: center;"><b>Консультант</b></p>   |
| <p>4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсоемкость</p>   | <p>Гаврикова Надежда Александровна</p>  |
| <p>5. Социальная ответственность</p>   | <p>Назаренко Ольга Брониславовна</p>  |
| <p><b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b></p> <p>Разделы на русском языке: литературный обзор (1.1 Структура и свойства керамики карбида бора),</p> <p>Разделы на английском языке: литературный обзор (1.1 Структура и свойства керамики карбида бора)</p>   |   |

|  |  |
|--|--|
| <p style="text-align: center;"><b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b></p> | <p style="text-align: center;">08.02.2016 г.</p> |
|--|--|

**Задание выдал руководитель:**

| Должность              | ФИО                   | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------------------|-----------------------|------------------------|---------|------|
| Профессор кафедры НМНТ | Иванов Юрий Федорович | доцент, д. ф-м. н.     |         |      |

**Задание принял к исполнению студент:**

| Группа | ФИО                           | Подпись | Дата |
|--------|-------------------------------|---------|------|
| 4БМ4Б  | Жакипбекова Арайлым Сериккызы |         |      |

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
 высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физики высоких технологий  
 Направление подготовки 220401 «Материаловедение и технологии материалов»  
 Уровень образования магистр  
 Кафедра наноматериалов и нанотехнологий  
 Период выполнения (осенний / весенний семестр 2015/2016 учебного года)

Форма представления работы:

|                          |
|--------------------------|
| магистерская диссертация |
|--------------------------|

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН  
 выполнения выпускной квалификационной работы**

| Срок сдачи студентом выполненной работы: | 23.06.2016 г  |                                    |
|--|---|------------------------------------|
| Дата контроля                            | Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)           | Максимальный балл раздела (модуля) |
| 10.2015                                  | 1. Литературный обзор   | 15                                 |
| 03.2016                                  | 2. Экспериментальная часть                                      | 15                                 |
| 05.2016                                  | 3. Обсуждение результатов и оформление работы                   | 30                                 |
| 06.2016                                  | 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсоемкость | 10                                 |
| 06.2016                                  | 5. Социальная ответственность                                   | 10                                 |
| 06.2016                                  | 6. Обязательное приложение на иностранном языке                 | 15                                 |

Составил преподаватель:

| Должность              | ФИО         | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|------------------------|-------------|------------------------|---------|------|
| Профессор кафедры НМНТ | Иванов Ю.Ф. | доцент,<br>д. ф-м. н.  |         |      |

**СОГЛАСОВАНО:**

| Зав. кафедрой                   | ФИО           | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|---------------------------------|---------------|------------------------|---------|------|
| Наноматериалов и нанотехнологий | Хасанов О. Л. | профессор,<br>д.т.н.   |         |      |

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 87 с., 35 рис., 9 табл., 46 источников, 1 прил.

Ключевые слова: В<sub>4</sub>С-керамика, металлизация, пленка/подложка, интенсивный электронный пучок, модификация структуры и свойств.

Объектом исследования является керамика В<sub>4</sub>С с металлизированной поверхностью.

Цель работы – исследование структуры и свойств систем «пленка (Ti)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка» и «пленка (Cu)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка», обработанных интенсивным импульсным электронным пучком.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики карбида бора: температура разложения >2450 °С; плотность 2,52 г/см<sup>3</sup>; теплопроводность 121 Вт/(мК) при 300 °К; микротвёрдость 49,1 ГПа; модуль упругости 450 ГПа; полупроводник р-типа. Область применения: в процессах механической обработки, в радиоэлектронной и атомной промышленности.

В процессе исследования проводились рентгенофазовое исследование модифицированной поверхности; исследование поверхности модифицирования и поверхности излома образцов методом сканирующей электронной микроскопии; анализ элементного состава модифицированного слоя; исследование микротвердости и коэффициента вязкости разрушения образцов.

В результате исследования системы «пленка (Ti)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка», облученной импульсным электронным пучком, установлено формирование в поверхностном слое толщиной (5-7) мкм многофазной структуры эвтектического типа, состоящей из кристаллитов карбида бора, диборида титана и титана; снижение микротвердости модифицированных образцов керамики Ti/В<sub>4</sub>С в ≈1,2 раза относительно микротвёрдости исходных образцов. Выявлено формирование при облучении системы «пленка (Cu)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком выделений меди сферической формы, расположенных на границе раздела кристаллитов карбида бора.

Экономическая эффективность/значимость: на данном этапе исследований экономическая эффективность работы не определена

В будущем планируется продолжение экспериментов по электронному облучению керамических образцов с металлизированной поверхностью для детального изучения трибологических и усталостных свойств.

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Введение .....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>1 Карбид бора – перспективный конструкционный материал .....</b>   | <b>10</b> |
| 1.1 Структура и свойства керамики карбида бора.....   | 10        |
| 1.2 Кристаллическая структура карбида бора. Зависимость периода кристаллической решетки от содержания углерода.....       | 13        |
| 1.3 Химическая связь в В <sub>4</sub> С. Физико-химические характеристики составов карбида бора .....                     |           |
| 1.4 Объемные материалы на основе карбида бора .....   | 17        |
| 1.4.1 Физико-механические свойства керамики карбида бора.....   | 20        |
| 1.5 Применение карбида бора.....  | 21        |
| 1.6 Металлизация поверхности изделий из керамики.....   | 22        |
| <b>2 Воздействие низкоэнергетичных сильноточных электронов на твердое тело .....</b>                                      | <b>26</b> |
| 2.1 Механизм воздействия электронных пучков на твёрдое тело .....   | 27        |
| 2.2 Морфология поверхности твёрдых тел при воздействии электронного облучения.....  | 30        |
| 2.3 Структурно – фазовые превращения в поверхностных слоях твердых тел при облучении импульсными потоками электронов..... | 32        |
| 2.4 Композиты на основе карбида бора .....  | 33        |
| <b>3 Оборудование, материал и методики исследований .....</b>   | <b>36</b> |
| 3.1 Микроскопия .....   | 36        |
| 3.1.1 Оптическая микроскопия .....  | 36        |
| 3.1.2 Сканирующая электронная микроскопия.....  | 36        |
| 3.1.3 Атомно-силовая микроскопия .....  | 36        |
| 3.2 Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы.....  | 37        |
| 3.3 Определение микротвердости.....   | 38        |
| 3.4 Определение коэффициента вязкости разрушения .....  | 39        |
| 3.5 Установка для облучения керамики электронным пучком «СОЛО» .....  | 39        |

|  |  |
|--|--|
| 3.6 Установка для напыления тонких пленок «КВИНТА».....                                    | 41                                     |
| <b>4 Изготавление объектов исследования .....</b>  | <b>43</b>                              |
| 4.1 Изготовление керамических образцов.....  | 43                                     |
| 4.2 Формирование системы пленка (металл) / (В4С-керамика) подложка .....                   | 43                                     |
| 4.3 Электронно-пучковая обработка системы пленка (металл)/(В4С-керамика)<br>подложка ..... | 44                                     |
| <b>5 Экспериментальные результаты и их обсуждение .....</b>                                | <b>46</b>                              |
| <b>Выводы.....</b>   | <b>80</b>                              |
| 6 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсбережение ....                       | 81                                     |
| 7 Социальная ответственность .....   | 81                                     |
| Список публикаций .....  | 82                                     |
| Список используемых источников .....   | 84                                     |
| Приложение (А).....  | <b>Ошибка! Закладка не определена.</b> |

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных методов обработки металлов и сплавов, металлокерамических и керамических материалов является облучение поверхности материала концентрированными потоками энергии [1]. В многочисленных работах показано, что высокие скорости нагрева и охлаждения материала, реализующиеся при воздействии концентрированных потоков энергии, приводят к формированию в поверхностном слое многофазной структуры субмикро- и наноразмерного диапазона, характеризующейся сочетанием свойств, недоступным для традиционных методов обработки [2, 3]. В последнее время большое внимание уделяется развитию технологии модификации поверхности материалов низкоэнергетическими импульсными электронными пучками, целью которой является повышение эксплуатационных характеристик изделия [4].

Перспективными являются низкоэнергетические сильноточные импульсные электронные пучки, позволяющие регулировать в широком интервале энергию электронов, глубину их проникновения в металл, характеристики и динамику полей температур и напряжений. Объемный характер выделения энергии и возможность изменения длительности импульса делают импульсный электронный пучок универсальным источником. Различают высокоэнергетические и низкоэнергетические сильноточные электронные пучки (ВСЭП и НСЭП соответственно). НСЭП имеют существенные преимущества перед ВСЭП, так как позволяют обеспечить высокую плотность энергии пучка электронов (до  $35 \text{ Дж/см}^2$ ) при низком ускоряющем напряжении и энергии электронов, не превышающей 20-30 кэВ, что существенно упрощает радиационную защиту. Поэтому исследования модификации и свойств материалов, обработанных НСЭП, являются актуальными.

Керамика на основе карбида бора и композиции на ее основе отличаются высокой твердостью, химической инертностью, прочностью при

высоких температурах, полупроводниковыми характеристиками, способностью поглощать тепловые нейтроны. Благодаря этим свойствам, она находит широкое применение в процессах механической обработки, радиоэлектронной, атомной промышленности. В [5] было показано, что облучение поверхности керамики на основе карбида бора интенсивным электронным пучком позволило, модифицировав структуру поверхностного слоя, повысить усталостную долговечность и износостойкость материала.

**Целью** настоящей работы являлось исследование структуры и свойств систем «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка» и «пленка (Cu)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка», обработанных интенсивным импульсным электронным пучком.

# 1 КАРБИД БОРА – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КОНСТРУКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

## 1.1 Структура и свойства керамики карбида бора

Карбид бора  $B_4C$  ( $B_{12}C_3$ ) представляет собой соединение бора и углерода. Карбид бора это черные блестящие кристаллы (плотность  $2,52 \text{ г/см}^3$ ) [6]. Карбид бора обладает высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, не взаимодействует с кислотами, но при этом разлагается щелочами. Карбид бора высокоабразивный тугоплавкий материал, устойчив до температуры  $1000^\circ \text{C}$ .

Свойства карбида бора изучают давно. Известны разнообразные методы получения карбида бора.

Наиболее распространенные варианты диаграммы состояния системы В – С представлены на рис.1 [7]. На рис. 1, а представлена диаграмма состояния с широкой областью гомогенности в интервале от  $\sim 9$  до  $\sim 24$  ат. % С. Это представление основано на обобщении результатов многих работ, включая уточнение состава карбида бора с предельным содержанием углерода и конгруэнтно плавящегося состава.

Во втором варианте диаграммы состояния системы В – С (рис. 1,б), допускается существование фазы  $B_{13}C_{2\pm x}$  с узкой областью гомогенности вплоть до  $\sim 800^\circ \text{C}$  и наличие сверхстехиометрических составов при более высоких температурах, а также других борокарбидных фаз (от  $B_{51}C$  до  $B_{13}C_3$ ) [7].

Согласно расчетному варианту диаграммы В-С ромбоэдрическая модификация карбида бора с широкой областью гомогенности ( $\sim 9$  до  $\sim 24$  ат. % С) существует только при высоких температурах, а при  $T < 600 \text{ K}$  в результате перитектического распада возникает моноклинная модификация  $B_4C$  с узкой областью гомогенности [7].

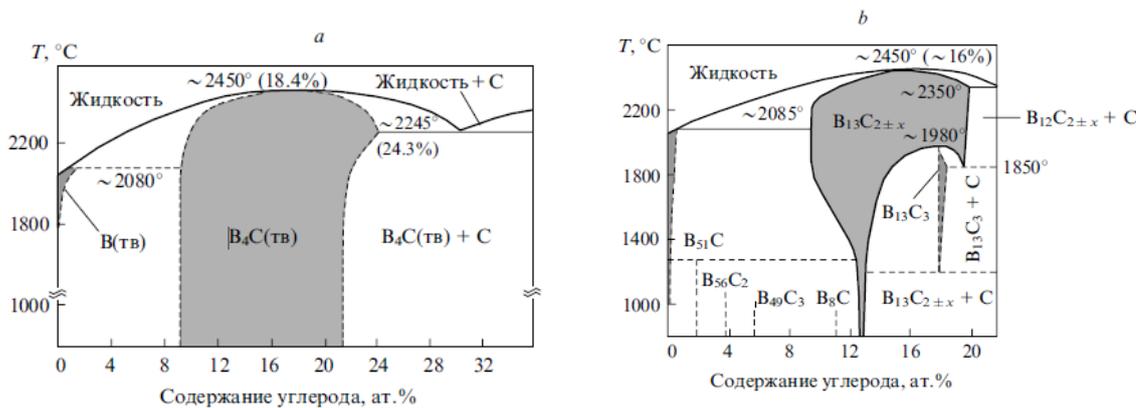


Рисунок 1 – Наиболее распространенные варианты диаграммы состояния системы В–С с широкой областью гомогенности твердофазной модификации  $B_4C$  (а) и с узкой областью гомогенности  $B_{13}C_{2\pm x}$  с расширением при высоких температурах (б) [7].

### **Основные свойства карбида бора:**

*Температура* плавления карбида бора составляет около 2450 °С.

*Плотность* карбида бора линейно увеличивается с содержанием углерода в пределах области гомогенности фазы. Измеренная плотность для  $B_4C$  составляет 2.52 г/см<sup>3</sup>; для  $B_{13}C_2$  – 2.49 г/см<sup>3</sup>; для  $B_{10.4}C$  – 2.47 г/см<sup>3</sup> [6].

*Коэффициент теплового расширения (КТР)* карбида бора составляет  $\alpha = 5.73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (300 – 1970 К).

*Твердость.* Карбид бора является одним из самых твердых материалов (третий после алмаза и кубического BN), значение его твердости  $H_V \approx 35$  ГПа. Микротвердость карбида бора линейно увеличивается с содержанием углерода в области гомогенности фазы. Например,  $HK_{200g} = 2910 \pm 90$  кг/мм<sup>2</sup> для 10.6 ат.% С, и  $3770 \pm 80$  кг/мм<sup>2</sup> для 20.0 ат.% С. В присутствии свободного углерода твердость карбида бора уменьшаются.

*Износостойкость.* Из-за высокой твердости и прочности карбид бора уступает в абразивном сопротивлении только к алмазу; выраженное в произвольных единицах, абразивное сопротивление алмаза – 0.613, тогда как карбид бора имеет 0.4-0.422.

*Механические свойства* карбида бора изучались многими авторами. Модуль Юнга составляет 320-480 ГПа, модуль сдвига – 130-200 ГПа, значения модулей увеличиваются с увеличением содержания углерода.

Предел прочности карбида бора составляет 300-500 МПа. Коэффициент вязкости разрушения  $K_{IC}$  составляет 3.0-4.0 МПа·м<sup>1/2</sup>.

*Химические свойства.* Карбид бора – одно из самых инертных соединений. Он не поддается действию минеральных кислот и оснований. При температурах выше 1000°С он реагирует с хлором и со многими металлами и их оксидами, образуя бориды и угарный газ. Алюминий и кремний формируют соединения замещения с карбидом бора.

Мелкодисперсные порошки карбида бора медленно окисляются на влажном воздухе, образуя В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> или Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>. Окисление горячее прессованных образцов в кислороде начинается при 600°С и приводит к образованию тонкой прозрачной пленки из В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, выше 1200°С происходит интенсивное окисление карбида бора.

*Электрические свойства.* Карбид бора – высокотемпературный полупроводник *p*-типа во всей области гомогенности, свойства которого заметно изменяются в зависимости не только от содержания примесей, но и от способа получения, термической обработки и отклонения состава от стехиометрии.

Таблица 1.1 – Физические свойства карбида бора В<sub>4</sub>С [8]

|   |                 |
|---|-----------------|
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>  | 2,52            |
| Теплота образования, $\theta \cdot 10^{-3}$ , дж/моль                                       | 576,00          |
| Температура плавления, °С   | 2350            |
| Теплоёмкость при 20°С, дж/моль.град.  | 28,890          |
| Коэффициент термического расширения при 20-1000°С, $\alpha \cdot 10^6$ , град <sup>-1</sup> | 4,50            |
| Теплопроводность при 20°С, вт/м. град   | 121,42          |
| Удельное электросоротивление, мком.см   | 10 <sup>6</sup> |

## 1.2 Кристаллическая структура карбида бора. Зависимость периода кристаллической решетки от содержания углерода

«Строительными блоками» ромбоэдрической ячейки карбида бора служат икосаэдры типа  $B_{12}$  или  $B_{11}C$ , расположенные по ее вершинам и скрепленные тремя атомами  $C-C-C$  или  $C-B-C$  на большой диагонали (рис. 2, а) [7]. Изменение заселенности (дефектности) подрешетки бора в зависимости от его концентрации иллюстрирует рис. 2, б. Предполагается, что варьирование концентрации структурных вакансий в области гомогенности—один из главных факторов, определяющих эволюцию физико-химических свойств в пределах этой области. В зависимости от содержания углерода (в интервале составов  $BC_{3.5} - BC_{6.0}$ ) происходит изменение твердости, периода решетки, тепло- и электропроводности, а также термоэлектрических характеристик.

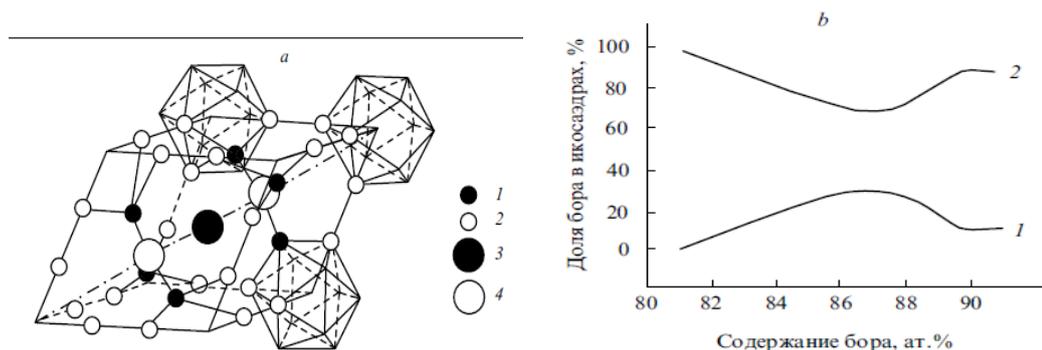


Рисунок 2 – Ромбоэдрическая ячейка карбида бора с икосаэдрами типа  $B_{11}C$  (а) и влияние содержания бора на заполнение его подрешетки и икосаэдрах  $B_{12}$  и  $B_{11}C$  (б). а: 1,2–атомы бора в позициях  $h_1$  и  $h_2$  соответственно, 3–атомы бора в позиции  $1b$ , 4–атомы углерода в позиции  $2c$ ; б: 1–для икосаэдра  $B_{12}$ ; 2–для икосаэдра  $B_{11}C$  [6, 7].

В основе кристаллической структуры карбида бора также лежит икосаэдрическая подъячейка бора. При этом шесть атомов, занимающих ромбоэдрические углы, связаны с наружными икосаэдрами, а атомы

«экваториальных» узлов икосаэдров связаны с концевыми атомами, которые расположены на пространственной диагонали ромбоэдра (рис. 2) [6,7].

Карбид бора как фаза имеет переменный состав, содержание углерода в ней колеблется от 9,88 до 23,40%. В настоящее время в научной литературе приходят к выводу, что изменение состава карбида бора происходит вследствие того, что атомы бора замещают часть атомов углерода на тригональной диагонали ромбоэдра. Так, кристаллы карбида бора, по составу близкие к  $B_{12}C_3$ , имеют 60% атомов бора на центральном положении  $C-C-C$ , что установлено с помощью метода ядерного магнитного резонанса. Наличие цепи  $C-B-C$  в карбиде бора  $B_{12}C_2$  обнаружено с помощью инфракрасной абсорбционной спектроскопии. Поэтому можно считать установленным, что вместо линейной цепочки  $C-C-C$  образуется цепочка  $C-B-C$  [6].

Периоды кристаллической решетки карбида бора изменяются в зависимости от содержания углерода, и незначительно от способа получения карбида бора. Периоды кристаллической решетки карбида бора зависят и от содержания в нем свободного углерода. Они возрастают с увеличением свободного углерода в спеченном карбиде бора (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Параметры кристаллической решетки карбида бора различного состава [6]

| Параметр              | $B_7C(13,68\% C)$ | $B_{5,52}C(19,57\% C)$ | $B_4C(21,70\% C)$ |
|-----------------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| $a, \text{нм}$        | 0,567             | 0,565                  | 0,561             |
| $c, \text{нм}$        | 1,219             | 1,215                  | 1,207             |
| $c/a$                 | 2,150             | 2,150                  | 2,151             |
| $V, \text{нм}^3$      | 0,33938           | 0,33568                | 0,32894           |
| $\rho, \text{кг/м}^3$ | 2470              | 2484                   | 2510              |

Таблица 1.3 – Периоды кристаллической решетки спеченного карбида бора  $B_{3,7}C$ , содержащего свободный углерод, нм [6]

| Содержание свободного углерода, % | Период решетки |        | Межплоскостное расстояние $d_{002}$ , нм |
|-----------------------------------|----------------|--------|--|
|                                   | $a$            | $c$    |  |
| 0                                 | 0,5603         | 1,2068 | —  |
| 0,25                              | 0,5610         | 1,2101 | —  |
| 0,5                               | 0,5613         | 1,2115 | —  |

|     |        |        |        |
|-----|--------|--------|--------|
| 1,0 | 0,5614 | 1,2118 | 0,3368 |
| 1,5 | 0,5615 | 1,2125 | 0,3390 |

Состав карбида бора  $B_{13}C_2$  рассматривается как стехиометрический.  $B_{13}C_2$  обладает самой высокой точкой плавления и характеризуется состоянием, когда на тригональной оси центральное место занимает атом бора. Возможные дефекты структуры карбида бора наиболее четко проявляются при использовании просвечивающей электронной микроскопии. Многие зерна содержат поры, частицы свободного графита. Поры хорошо оформлены в виде ромбоэдров.

Большая часть дислокаций в карбиде бора заметно растягивается, плоскость их протяженности является ромбоэдрической, так как икосаэдры  $B_{12}$  неплотно укладываются параллельно этим плоскостям слоями с последовательностью ABCA..... Прохождение дислокации через ромбоэдрическую плоскость создает тонкий слой в виде триклинного кристалла, который идентичен паре границ ориентационных двойников с удельной поверхностной энергией  $\gamma_d$  (76 мДж/м<sup>2</sup>). Энергия  $\gamma_d$  очень мала, что указывает на низкую плотность связи В–В между икосаэдрическими слоями. Частичное смещение этих слоев является ответственным за образование двойников—типичных дефектов структуры карбида бора [6].

### **1.3 Химическая связь в $B_4C$ . Физико-химические характеристики карбида бора**

Основой структуры карбида бора, как и бора, является икосаэдр [6]. В такой структуре каждый атом бора связан с шестью атомами, т. е. образует шесть связей при наличии всего трех валентных электронов  $2s2p^2$ .

Атомы углерода в карбиде бора находятся в различных валентных состояниях. Центральный атом на тригональной оси ромбоэдра находится в состоянии  $sp$ -гибридизации: один  $s$ -электрон смешивается с одним  $p$ -электроном, другой  $s$ -электрон - с другим  $p$ -электроном. В результате

образуются два гибридных электронных облака, имеющих вид двух гантелей, вытянутых вдоль одной оси. Подтверждением образования двойных связей  $C=C=C$  центрального атома углерода с периферийными атомами служит длина связи, равная 0,137 нм и близкая к длине двойных связей  $C=C$  в этилене (0,1337 нм) и аллене (0,1309). Известно, что длина связей между атомами углерода в соединениях зависит от их кратности. Так, одинарная связь  $C-C$  самая длинная и равна 0,1544 нм (алмаз) и 0,1543 нм (этан), а тройная связь  $C\equiv C$  самая короткая – 0,1204 нм (ацетилен) и 0,1207 нм (пропан). Соответственно изменяется и прочность химических связей [6].

Периферийные атомы углерода на тригональной оси ромбоэдра находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, образуя три равноценные связи с тремя атомами бора, находящимися тоже в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Четвертый электрон образует связь с центральным атомом углерода на тригональной оси ромбоэдра. Эта связь является двойной и в соответствии с межатомным расстоянием аналогично двойной связи  $C=C$  в состоянии гибридной  $sp^3$ , но немного слабее, так как межатомное расстояние  $C=C$  равно 0,137 нм и больше, чем в этилене и аллене. Это неудивительно, так как периферийный атом углерода образует три связи с атомами бора, а на двойную связь  $C=C$  у него остается только один электрон. Таким образом, атом углерода  $2C$  образует четыре связи, как у алмаза, но три из них более слабые, а одна более сильная. Поэтому прочность химической связи в карбиде бора можно, вероятно, рассчитывать, как и в ковалентных кристаллах с тетраэдрическими связями, соответствующим образом конструируя гибридные состояния.

Обычно кристалл с ковалентной связью устойчив, если имеются два электрона на каждую связь, так как в таких структурных энергетических зонах, состояниях в которых описываются только связывающими орбиталями, будут полностью заполнены. Когда на каждую связь приходится менее двух электронов, энергия мала (или степень ионности велика), кристалл становится неустойчивым. Правда, известны устойчивые структуры

электронным дефицитом. Это структуры, образованные кислородом, бором, которые, имея два и три электрона на внешней оболочке, образуют сложные кристаллы, где только часть атомов имеет соседей с тетраэдрической конфигурацией ( $B_4Si$ ,  $B_4C$ ,  $SiO_2$ ) [6].

Все соединения бора, кроме характерных особенностей электронного строения и кристаллических структур, объединяются также тем замечательным свойством, что бор обладает способностью сильно поглощать нейтроны (изотоп  $^{10}B$  и в меньшей степени природная смесь изотопов). Это обуславливает использование соединений бора для изготовления регулирующих стержней реакторов, а также биологической защиты от нейтронного излучения. Особое значение в этом отношении имеют карбид и нитрид бора, а также некоторые бориды металлов [8].

#### **1.4 Объемные материалы на основе карбида бора**

Для получения карбида бора используют несколько методов: прямой синтез из элементов; карботермическое восстановление оксида бора; металлотермическое восстановление оксида бора магнием в присутствии углерода, различные варианты газофазного взаимодействия [8].

В ряде работ отмечается, что ковалентный характер карбида бора предопределяет, как и в случае спекания порошков других ковалентных объектов ( $B$ ,  $Si$ ,  $Si_3N_4$ ), высокую температуру спекания ( $>0.85 T_{пл}$ ), т.е. выше 2300 – 2400 К [9].

Для изготовления объемных материалов (компактов) из порошков карбида бора используют ряд методов [7].

*Метод реакционного спекания.* Для получения броневой керамики на основе карбида бора также применяется метод реакционного спекания. Процессы реакционного спекания карбида бора включают обычные стадии процессов получения керамики: смешение определенных фракций исходных карбидов с углеродными компонентами и связующим, формование, сушку -

полимеризацию и собственно реакционное спекание, т.е. пропитку сформованных заготовок парами и расплавом кремния. Механизм получения реакционно-спеченного карбида бора включает в себя образование карбидов  $B_{12}(B, C, Si)_3$  вокруг исходных зерен карбида бора, формируя структуру типа «ядро-оболочка». Конечная структура реакционно-спеченного карбида бора включает четыре фазы:  $B_4C$  (исходный),  $B_{12}(B, C, Si)_3$ , SiC и кремний, в которых растворены бор и углерод. Причем соотношение и формы всех этих составляющих могут регулироваться исходным составом и технологическим режимом процесса получения [10].

*Метод жидкофазного спекания.* Керамические материалы на основе карбида бора, полученные жидкофазным спеканием с оксидными активирующими добавками, благодаря сочетанию высокой твердости, прочности, и низкой плотности могут применяться в качестве элементов брони и в качестве узлов трения, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред. Активирующими добавками были оксиды алюминия, иттрия и магния. Получение карбида бора с указанными добавками проводится методом жидкофазного спекания [11].

*Метод горячего прессования.* Это широко применяемый метод формования порошковых материалов. Метод горячего прессования эффективен в производстве некоторых типов керамики из материалов, обладающих эффектом сверхпластичности при повышенных температурах (например, диоксид циркония). Изделиям, полученным этим методом, не требуется последующая механическая обработка [12].

*Метод спарк-плазменного спекания (SPS- метод).* В основе процесса лежит модифицированный метод горячего прессования, при котором электрический ток пропускается непосредственно через пресс-форму и прессуемую заготовку, а не через внешний нагреватель. С помощью импульсного электротока и т.н. «эффекта плазмы искрового разряда» ("spark plasma effect") достигается очень быстрый нагрев исключительно малая продолжительность рабочего цикла. Это позволяет подавить рост зерна и

получить равновесное состояние, что открывает возможности для создания новых материалов с ранее недоступными композициями и свойствами, материалов с субмикронным или наномасштабным зерном, а также композитных материалов с уникальными или необычными композициями [12].

Главной особенностью метода ЭИПС является спекание порошка в проводящей пресс-форме, с одновременным приложением механического давления и импульсов постоянного тока, за счет чего процессы уплотнения и спекания осуществляются одновременно.

В последние годы метод вырос в новую технологию получения порошковых материалов, преимуществами которой являются энергосбережение, низкая нагрузка на окружающую среду и высокая производительность.

Метод SPS показал высокую эффективность при консолидации керамических и металлических наноматериалов, композитных материалов, функционально-градиентных материалов, композитных материалов на основе углеродных нанотрубок и нановолокон, твердых материалов, электронных материалов, термоэлектриков и биоматериалов.

Метод ЭИПС обычно предполагает наличие пресс-формы, выполненной из графита, в которую загружают сырье в виде порошка. К пресс-форме по вертикальной оси прикладывается механическое давление (20-100 МПа) и электрический импульсный ток низкого напряжения (примерно в 4-20 В) и большой силы (0.5-40 кА) [13].

*Метод электроразрядного спекания.* В последнее время широкое распространение получил метод электроразрядного спекания. Карбидные нано- и микропорошки и порошки, синтезированные в процессе изготовления образцов, применяются в этом методе как исходная шихта. Метод основан на пропускании электрического тока через спекаемый порошок, к которому прикладывается внешнее давление. В этих условиях возникает плазма, активирующая процесс спекания. Температура и

длительность электроразрядного спекания значительно меньше по сравнению с этими параметрами при горячем прессовании [9].

#### 1.4.1 Физико-механические свойства керамики карбида бора

Подробно изучены физические и химические свойства карбида  $B_4C$ , представляющего собой кристаллический порошок темно-серого и черного цветов.

Твердость карбида бора превышает твердость карборунда и уступает только твердости алмаза: числа микротвердости карбида кремния, карбида бора и алмаза равны соответственно 2340, 4950 и 8000 кг/мм<sup>2</sup> [7].

Формула  $B_4C$  ( $B_{12}C_3$ ) соответствует большинству коммерческих продуктов карбида бора. Распространены также и другие формулы, например,  $B_{12}C_3$  или  $B_7C_2$ , которые отражают составы соответственно сверх- и до стехиометрических (по отношению к  $B_4C$ ) фаз, образующихся за счет структурных вакансий. Основные физико-химические характеристики наиболее распространенных составов карбида бора представлены в табл. 1.4.

Таблица 1.4 – Основные физико-химические характеристики наиболее распространенных составов карбида бора [2]

| Параметр                          | $B_4C$          | $B_{6.5}C$      |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|
| Структура                         | Ромбоэдрическая | Ромбоэдрическая |
| Пространственная группа           | $R\bar{3}m$     | $R\bar{3}m$     |
| Параметры элементарной ячейки, нм |                 |                 |
| $a$                               | 0.5598          | 0.5630          |
| $b$                               | 1.2120          | 1.2190          |
| Плотность, г·см <sup>-3</sup>     | 2.52            | 2.46, 2.488     |
| Содержание углерода, ат, %        | 20              | 13.33           |
| $T_{пл}$ , К                      | 2620-2740       | -               |
|                                   | -               | 2730            |
|                                   | 2720            | ~2670           |
| Твердость по Виккерсу, ГПа        | 48.5            | 37              |
| Модуль сдвига, ГПа                | 198-205         | 185-195         |

|   |                     |                        |
|---|---------------------|------------------------|
| Электросопротивление,<br>Ом·м   | $10^{-3}-10^{-1}$   | $\sim 8 \cdot 10^{-4}$ |
| Ширина запрещенной<br>зоны, эВ  | 1.64                | -                      |
| ТКЛР <sup>b</sup> (300-1100), К <sup>-1</sup>   | $4.5 \cdot 10^{-6}$ | $5.5 \cdot 10^{-6}$    |
| <sup>a</sup> Для состава В <sub>4,3</sub> С. <sup>b</sup> Температурный коэффициент линейного расширения. |                     |                        |

## 1.5 Применение карбида бора

Основными областями применения карбида бора являются производство абразивного и режущего материала, атомная энергетика (материал стержней реакторов) и производство легкой брони. Также карбид бора применяется в качестве термо- и электроизоляционного материала и материала для устройств в микроэлектронике [14].

Основное применение карбида бора в промышленности как абразивного материала для использования при обработке твердых материалов (твердые сплавы, керамика и т.д.).

Высокотвердые износостойкие изделия из карбида бора используются в производстве инструментов для изготовления сопел пескоструйных аппаратов, брусков для шлифовальных кругов, инденторов для измерения твердости и т.д.

Карбида бора применяется для производства легкой противопульной брони в бронежилетах для индивидуальной защиты и для защиты военной техники [15].

*Применение в ядерной технике.* Карбид бора – поглотитель нейтронов, широко применяемый в ядерных реакторах из-за высокого содержания бора, хорошей химической инертности и высокой жаростойкости. Поглощение нейтронов карбидом бора происходит вследствие содержания в нем изотопа <sup>10</sup>B, концентрация которого в природном боре составляет 19.8 вес.%, поэтому для использования в ядерных реакторах природный бор иногда обогащают (до 90%).

Карбид бора применяется в водоохлаждаемых реакторах и реакторах на быстрых нейтронах в качестве контрольных стержней, нейтронной защиты, а также в виде расходуемых поглотителей нейтронов.

*Химическое применение.* Порошки карбида бора, активированные фторидами (или другими галогенидами), используются для диффузионного борирования сталей. При этом образуется тонкий слой  $Fe_2B$  (10-200 мкм), имеющий высокую твердость и износостойкость. В некоторых случаях образуется нежелательный хрупкий двухфазный слой борида железа ( $FeB-Fe_2B$ ); цель борирования состоит в том, чтобы получить монофазу  $Fe_2B$ .

*Электрическое применение.* Карбид бора является высокотемпературным полупроводником. Поэтому он представляет значительный интерес как материал для электродов термопар и термоэлектрических генераторов. Термопары с термоэлектродами из неметаллических материалов разрабатываются, главным образом, для работы при высоких температурах в различных агрессивных средах, где металлические электроды разрушаются.

## **1.6 Металлизация поверхности изделий из керамики**

Проблема контактов и связанная с ней проблема металлизации поверхности керамики является одной из актуальных в микроэлектронике. Среди многочисленных методов металлизации поверхности керамики наиболее распространенным в настоящее время считается способ нанесения металлического покрытия на керамический элемент путем напыления слоя металла на керамическую поверхность с последующей термообработкой системы «покрытие/подложка» лазерным излучением [16,17]. Одним из перспективных методов высокоскоростной термической обработки системы пленка/подложка является облучение интенсивными электронными пучками [18]. К основным преимуществам импульсного электронно-пучкового облучения, по сравнению с лазерным, можно отнести значительно более

высокий коэффициент полезного действия (до 90%) электронных источников, высокую эффективность энергозатрат в поверхностный объем материала (малый коэффициент отражения электронов), возможность полного контроля и управления всеми параметрами облучения при высокой степени локализации энергии в поверхностном слое, значительно большую (до 10 см<sup>2</sup>) площадь поверхности, обрабатываемой за импульс [19].

Сильные электронные возбуждения вызывают ионно-лучевое перемешивание в слоистых структурах. Такой эффект наблюдался для многих бислоевых и многослойных систем металл-металл, металл-полупроводник, металл-диэлектрик [2].

Поскольку в работе исследовались структура и свойства системы «пленка (Ti)/(керамика B<sub>4</sub>C) подложка», облученной интенсивным электронным пучком, совместимость фаз в композиционных материалах на основе карбида бора и равновесие на границе фаз карбид бора – металлический расплав следует рассматривать.

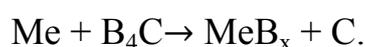
При выборе металлических связей для карбида бора одним из наиболее важных необходимых условий является хорошая смачиваемость металлом (сплавом) поверхности карбида. Металлы группы железа смачивают карбид бора, однако бурно реагируют с ним. Перспективными связками для карбида бора можно считать непереходные металлы (к которым относится титан). Большинство из них не взаимодействует с B<sub>4</sub>C при отсутствии смачивания [6].

Как известно, карбид бора является исключительно реакционноспособным соединением, особенно при отношении к переходным металлам при повышенных температурах. Входящий в его состав бор так же активен, как и в свободном состоянии, а в некоторых случаях в присутствии углерода активность его еще выше.

Переходные металлы IV–VI групп при температурах (1100 – 1600) °C в вакууме и инертной среде реагируют с карбидом бора с образованием карбидов металлов различных составов, причем температура образования боридных фаз в вакууме для V – IV групп понижается с увеличением

атомного номера элемента, а в VI группе повышается. При этом металлы V–VI групп образуют от 5 до 7 боридов, отличающихся содержанием бора, кристаллической структурой, плотностью и другими физическими свойствами. Из металлов IV группы лишь титан образует четыре бориды, в то время когда цирконий образует два. Наиболее стабильными являются дибориды металлов IV группы, которые кристаллизуются в виде простых гексагональных форм [6].

В общем случае реакцию взаимодействия карбида бора с переходными металлами можно записать в виде [6]:



На приведенной реакции основываются промышленные карбидоборные методы получения боридов, которые позволяют применять в качестве исходного сырья также оксиды, гидриды и сульфиды соответствующих металлов.

Металлы IV группы (к которым относится титан) обладают наивысшими температурами начала образования боридов. Это положительно отражается на величине и качестве переходной реакционной зоны на границе раздела фаз.

Исследования границ раздела фаз показали существенное различие во взаимодействии и в этих системах. Данных о смачивании карбида бора чистыми переходными металлами IV–VI групп в литературе недостаточно [6].

При температуре 1100 °C жидкая медь растворяет до 10 % бора. С повышением температура растворимость бора в жидкой меди увеличивается.

В системе медь – углерод имеет место образование неустойчивого карбида  $\text{CuC}_2$ , разлагающегося при нагревании со взрывом. При этом наблюдается весьма незначительная растворимость углерода при очень высоких температурах (атомная доля  $1 \times 10^{-4} \%$  при 1700 °C).

Исследование смачивания карбида бора чистой медью проведено в вакууме на плотных образцах с различным отклонением состава от

стехиометрического при температурах, значительно превышающих температуру плавления меди. Установлено, что медь не смачивает карбид бора при температуре плавления. При значительном перегреве в зависимости от состава карбида полное растекание чистой меди наблюдается в интервале температур 1410 – 1460 °С . При этом нижнее значение температуры соответствует богатому бором карбиду  $B_{7.1}C$ , верхнее – по составу, близкому к стехиометрическому –  $B_{4.4}C$  [6].

## 2 ВОЗДЕЙСТВИЕ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ СИЛЬНОТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ТВЕРДОЕ ТЕЛО

В настоящее время уделяется большое внимание развитию и использованию технологий обработки и модификации поверхности материалов импульсным облучением низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками (НСЭП) [3]. Преимуществом такого метода модификации поверхности является то, что в процессе импульсных воздействий НСЭП лишь тонкий приповерхностный слой облучаемого материала (мишени) подвергается локальному разогреву.

Анализ отечественных и зарубежных публикаций показал, что при обработке электронными пучками твердых тел с целью их модификации применяются:

- низкоэнергетические (до десятков кэВ) сильноточные электронные пучки с плотностью тока до нескольких кА/см<sup>2</sup>;
- высокоэнергетические (несколько МэВ) импульсные сильноточные электронные пучки с длительностью импульса  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  с и плотностью потока энергии до сотен Дж/см<sup>2</sup> на импульс;

Перспективными являются низкоэнергетические сильноточные импульсные электронные пучки, позволяющие регулировать в широком интервале энергию электронов, глубину их проникновения в материал, характеристики и динамику полей температур и напряжений. Объемный характер выделения энергии и возможность изменения длительности импульса делают импульсный электронный пучок универсальным источником. Различают высокоэнергетические и низкоэнергетические сильноточные электронные пучки (ВСЭП и НСЭП соответственно). НСЭП имеют существенные преимущества перед ВСЭП, так как позволяют обеспечить высокую плотность энергии пучка электронов (до 35 Дж/см<sup>2</sup>) при низком ускоряющем напряжении и энергии электронов, не превышающей 20-

30 кэВ, что существенно упрощает радиационную защиту. Поэтому исследования модификации и свойств материалов, обработанных НСЭП, являются актуальными.

Электронный пучок обладает большой удельной мощностью (отношением мощности пучка к площади его сечения в фокусе), благодаря чему нагревание происходит очень быстро и в строго определенном месте. Воздействие высокоэнергетических электронных пучков приводит к локальному высокоскоростному нагреву образца и его расплавлению. Этот вид пучков (остросфокусированный электронный пучок) применяется при электронно-лучевой резке металлов и сплавов, и имеет преимущества по сравнению с традиционными способами резки (механической, абразивной, ацетилено-кислородной, электроэрозионной, дуговой и др.) по скорости резки, ширине реза, шероховатости поверхности реза, глубине области термического влияния.

Такие воздействия ведут, в частности, к перераспределению элементов сплавов на значительной глубине и к аномальному массопереносу в зоне кристаллизации [2].

## **2.1 Механизм воздействия электронных пучков на твёрдое тело**

При использовании импульсных электронных пучков энергия вводится в приповерхностную область материалов. Механизм передачи энергии электронов облучаемой мишени описывается, согласно модели, представленной в работе [1]. Во время торможения электроны пучка взаимодействуют с ядрами и электронами мишени. Столкновения электронов с ядрами мишени из-за большого различия в массах имеют главным образом упругий характер, и направление движения электронов меняется существенно. Энергия их передается в результате столкновений с электронами материала мишени. Как и в случае лазерного облучения, энергия этих электронов передается решетке в виде теплоты почти немедленно. За короткое время облучения нагрев происходит

квазиadiaбатически. Влияние теплопроводности мишени пренебрежимо мало, и профиль температуры повторяет профиль потерь энергии электронов в образце. Рассеяние энергии в глубине материала определяет изменение температуры на стадии нагрева.

В случае электронного облучения поглощение энергии зависит только от энергии электронов  $E$  и атомного номера  $Z$  вещества мишени. Потери энергии на обратное рассеяние зависят от атомного номера материала мишени, энергии и угла падения пучка электронов.

Энергия, введенная в результате действия электронного пучка, немедленно превращается в теплоту, и распределение температуры повторяет распределение введенной энергии. В работе [1] приведён пример нагревания образца (кристаллического кремния) при облучении электронным пучком. Для этого образца при угле падения пучка менее чем  $30^\circ$  максимум температурного распределения совпадает с поверхностью и дальнейшее уменьшение угла приводит к возрастанию температурного градиента в поверхностном слое. Было рассчитано изменение температуры кремния, облученного импульсным электронным пучком с энергией 20 кэВ, плотностью энергии  $2,4 \text{ Дж/см}^2$  и длительностью импульса 120 нс. Температура поверхности увеличивается в процессе облучения, после 120 нс наступает плавление и в таком виде поверхность сохраняется на протяжении 400 нс. Плавление начинается ниже поверхности на глубине  $\sim 1,2 \text{ мкм}$ , совпадающей с максимумом распределения потерь энергии; поверхность начинает плавиться после окончания импульса, и толщина расплавленного слоя достигает  $2,5 \text{ мкм}$ . Охлаждение протекает медленно и после 700 нс слой толщиной  $1,7 \text{ мкм}$  остается еще расплавленным. В определённой мере этот пример помогает нам представить физические процессы нагревания исследуемых образцов при электронном импульсном облучении.

При облучении электронным пучком толщина расплавленного слоя составляет, как минимум, несколько микрометров [1]. Изменение

температуры при охлаждении зависит от толщины расплавленного слоя и от теплофизических свойств образца.

Параметры электронного пучка определяются толщиной поверхностного слоя, в который должна быть введена энергия, достаточная для его термической обработки. Во многих случаях эта толщина не превышает нескольких микрон, что соответствует глубине пробега в материале электронов с энергией 10-40 кэВ. Чтобы отвод тепла вглубь материала был несущественен, глубина диффузии тепла, выделяемого пучком в мишени, должна быть меньше или порядка пробега электронов (учитываются коэффициент теплопроводности облучаемого материала, его плотность, теплоемкость, длительность импульса).

В работе [3] определено, что для подавляющего большинства исследованных материалов длительность пучка не должна превышать  $\sim 10^{-7}$ - $10^{-5}$ с, а плотность энергии должна составлять  $U \sim 1$ - $10$  Дж/см<sup>2</sup>, что определяет плотность тока -  $J \sim 10^2$ - $10^3$  А/см<sup>2</sup>.

В случаях, когда глубина модифицируемого слоя должна быть больше, могут применяться пучки большей длительности (но с меньшей плотностью тока) и/или большей энергии [3].

Электроннолучевые методы обладают целым спектром новых возможностей и преимуществ:

— кратковременность процесса облучения позволяет сконцентрировать энергию пучка в тонком приповерхностном слое (от долей до десятков микрон), модифицируя его без изменения свойств в объеме материала (изделия);

— высокие скорости нагрева и охлаждения (до 10 К/с) позволяют осуществить такие структурно-фазовые превращения в модифицируемом слое, которые невозможно осуществить в стационарном режиме;

— при импульсном плавлении и частичном испарении поверхностного слоя осуществляется его очистка от нежелательных примесей, инородных

включений, растворенных газов, а также сглаживание микрорельефа поверхности;

— высокая энергетическая эффективность источников электронных и ионных пучков, генераторов плазмы, широкий диапазон параметров, экологическая чистота пучково-плазменных технологий (как правило, обработка изделий производится в вакууме) обуславливают существенные преимущества этих технологий по сравнению с традиционными технологиями, а зачастую делают их незаменимыми.

## **2.2 Морфология поверхности твёрдых тел при воздействии электронного облучения**

Поверхность определяет многие свойства твердых тел – от декоративных до прочностных. Например, электрические свойства полупроводников зависят от состава и структуры поверхностного слоя толщиной до 1 мкм, а у металлов и сплавов морфология, фазовый состав и дислокационная структура поверхностных слоев определяют износостойкость и коррозионную стойкость, предел выносливости и жаростойкость [2].

При обработке поверхности электронными и ионными пучками имеют место морфологические изменения и изменения ее элементного состава.

Сверхвысокие скорости нагрева и охлаждения позволяют получать уникальные структуры и свойства материалов, резко отличающиеся от их строения и свойств в исходном равновесном состоянии, которые при традиционных методах воздействия не реализуются, модифицировать поверхность, формировать особые защитные и упрочняющие поверхностные слои. Обеспечение эффективного выделения энергии электронными и ионными пучками является следствием фундаментальных физических процессов взаимодействия, рассеяния и потери энергии пучков в твердом теле. Для большинства частиц с энергией до  $\sim 100$  кэВ тепловой пик, т.е.

область выделения энергии, имеет протяженность около нескольких микрометров, именно поэтому максимумы выделяющейся энергии и температуры могут располагаться на некотором расстоянии от поверхности, обеспечивая плавление и газовыделение, наблюдаемые в экспериментах [2].

В ряде работ [3, 20, 21] при облучении поверхности керамических изделий пучками электронов авторы обнаруживали формирование на облучаемой поверхности сетки микротрещин, которые разбивают всю поверхность на блоки размерами десятки микрометров. Это приводит к изменению механизма изнашивания поверхности керамики при использовании изделий в узлах пар трения.

Наблюдаемые элементы структуры: микротрещины, микродвойники являются в основном реакцией материала на закалочные напряжения, возникающие в процессе охлаждения облучённых потоками электронов материалов [22].

Модификация поверхностных свойств алюмооксидной керамики под действием импульсного электронного пучка обнаружена в работе [21], обусловленная формированием на поверхности субмикронных кристаллических структур и поверхностной сегрегации примесей. Облучение керамики электронным пучком  $E=10$  кэВ, максимальной плотностью энергии пучка в импульсе до  $3 \text{ А/см}^2$ , 10 импульсов при частоте следования импульсов 1 имп/сек. изменяет вид поверхности: происходит сглаживание поверхности в результате оплавления зёрен, более плотной упаковки зёрен и исчезновения многих пор.

Сглаживание поверхности металлокерамики на основе карбида титана (TiC) с никель – хромовой связкой и фрагментирование этой поверхности после облучения импульсными электронным пучком с плотностью энергии  $1,5$  и  $2,0 \text{ Дж/см}^2$  при длительности импульса  $2,5 \text{ мкс}$ , числа импульсов от 1 до 5 выявлено в работе [3].

В работе [23] показано, что электронно-пучковая обработка системы «покрытие (TiB<sub>2</sub>-Mo)/(сталь Hardox 450) подложка» в режиме плавления

(плотность энергия пучка электронов от 45 до 60 Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульса от 100 до 200 мкс, число импульсов от 10 до 20 приводит к формированию структурно и концентрационно-однородного поверхностного слоя. Элементный анализ покрытия показал, что происходит взаимное легирование покрытия и подложки, что приводит к сплавлению покрытия с металлом подложки.

### **2.3 Структурно – фазовые превращения в поверхностных слоях твердых тел при облучении импульсными потоками электронов**

В ряде работ [22-26] экспериментально установлено, что при облучении импульсными потоками электронов твердых тел в поверхностных слоях наблюдаются структурно – фазовые превращения.

При нанесении на поверхность керамики диоксида циркония, легированного оксидом иттрия, пленки алюминия толщиной 1-10 мкм и последующем её облучении электронным пучком выявляется формирование на поверхности оксида алюминия [23, 24].

Покрытия состава  $ZrO_2+(6-8) \% Y_2O_3$  наносили на поверхность конструкционной стали методом облучения электронным пучком в режиме одиночных импульсов длительностью до 150 мкс и плотностью энергии в пучке 10-40 Дж/см<sup>2</sup>. Электронно-пучковая обработка приводит к высокоскоростному плавлению и последующей кристаллизации поверхностного слоя толщиной ~ 2 – 5 мкм. Комплексные исследования, позволили заключить, что импульсная электронно-пучковая обработка металлокерамических и керамических (состав  $ZrO_2+(6-8)\% Y_2O_3$ ) материалов сопровождается формированием в поверхностном слое нанокристаллической многофазной структуры [26].

Воздействие электронно-пучковой обработки твердого сплава ВК8 (нагревание образцов до температуры в несколько сотен градусов частотно-импульсным электронным пучком и облучение электронным пучком в

режиме одиночных импульсов длительностью  $10^{-4}$  с и плотностью энергии в пучке до  $50 \text{ Дж/см}^2$ ) приводит к модификации поверхностного слоя толщиной  $\sim 10$  мкм. Данный слой состоит из двух подслоев – поверхностного, толщиной  $\sim 3\text{--}5$  мкм, плавящегося при обработке, и переходного (подслой термического влияния) [26].

Плавление металлокерамики сопровождается существенным выглаживанием поверхности образцов – шероховатость поверхности  $R_a$  снижается с  $0,36$  мкм (исходное состояние) до  $0,07$  мкм (облученное состояние) [26].

Вдоль границ, разделяющих кристаллиты карбида вольфрама и кобальтовую связку, располагаются образовавшиеся при электронно-пучковой обработке частицы  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  и  $\text{M}_6\text{C}$ ; размеры вновь образованных частиц изменяются от  $30$  до  $80$  нм [26].

## 2.4 Композиты на основе карбида бора

Керамические композиционные материалы имеют керамическую матрицу и содержат металлическую или неметаллическую волокнистую арматуру. Условно к керамическим композиционным материалам относят также композиты с комбинированной матрицей, содержащей тугоплавкие неметаллические частицы и частицы металла, выполняющего функцию связки.

Достоинства керамических композитов определяются, в первую очередь, свойствами матрицы. Керамические матрицы обеспечивают наиболее высокий уровень рабочих температур композиционных материалов. Недостатком абсолютного большинства керамических материалов является очень низкий уровень трещиностойкости. Попытки приблизить керамику по показателям вязкости к металлическим материалам привели к разработке керметов, т. е. материалов, имеющих комбинированную матрицу, полученную из порошков (более  $50\%$  – керамика, а остальное – металл).

Более эффективным является введение в керамическую матрицу металла в форме не порошка, а волокон [27].

Нанокompозиты на основе тугоплавких соединений используются в деталях узлов трения или в качестве жаропрочных материалов.

Известны высокоплотные ультрадисперсные композиты  $Al_2O_3 + 60 \text{ об.}\% B_xC$  с добавками до 5 мас. % SiC, изготовленные спеканием порошков при 1923 К ( $t = 4$  мин,  $P = 80$  МПа). В спеченных образцах размер зерна составил 0.55 мкм, не большие количества фазы  $Al_{18}B_4O_{33}$  ( $9 Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ ) определены рентгенофазовым анализом [7].

Изучению закономерностей получения и свойств композитов на основе системы  $B_xC - TiB_2$  посвящены работы [28, 29].

Образцы различных составов системы  $B_xC - TiB_2$  изготавливали методами литья, горячего прессования, обычного спекания, электроразрядного спекания и лазерной обработки. Последним методом удалось получить эвтектические поверхностные наноструктурные слои толщиной до  $10^3$  мкм с расстоянием между ламелями 180 нм и твердостью 32 ГПа [29].

Сложное соединение на основе кремния, бора, углерода и азота используется в качестве матрицы для композитов C (волокна) / SiC (наполнитель) / Si – B – C– N, характеризующихся высокой термической стабильностью (вплоть до 2000 К). Эти композиты изготавливают путем многократных циклов пропитки предшественником (последующим пиролизом) пористых заготовок, состоящих из углеродных волокон и карбидокремниевых наполнителей [7].

В работе [30] показано, что структура композита  $B_4C - TiB_2$  состоит из зёрен  $B_4C$  размером 8-12 мкм и включений диборида титана размерами до 5 мкм. В зернах карбида бора образуется большое количество двойников. Диборид титан находится в тонких прослойках (0,2-0,5) мкм между зернами и в более крупных скоплениях на стыках зёрен (2-5) мкм, что способствует повышению трещиностойкости.

В настоящее время исследуются керамики на основе боридов  $W_2B_5-TiB_2$  и керамические композиты  $W_2B_5-TiB_2-B_4C$  для применения их в качестве износостойких материалов. Компоненты этих соединений образуют эвтектические системы с широкими областями растворимости, что даёт возможности управления их фазовым составом и структурным состоянием. Для композитов  $W_2B_5-TiB_2-B_4C$  найдено, что увеличение содержания  $B_4C$  в исходной шихте приводит к увеличению микротвёрдости композитов. При этом наибольшую твердость (20–25 ГПа) имеют образцы с содержанием  $B_4C$  до 40% (мас.) при прочности на изгиб  $\approx 500$  МПа [31].

Плётки системы  $TiB_2-B_4C$  толщиной 1-2 мкм получали методом магнетронного распыления и с использованием дополнительного внешнего магнитного поля для уменьшения шероховатости плёнок. Шероховатость поверхности пленок изучались атомно-силовой микроскопии. В работе [32] показано, что растворимость компонентов системы  $TiB_2-B_4C$  (средние размеры зерен от 2 нм до 10 нм) друг в друге для пленок значительно превышает растворимость для крупнокристаллических объектов. Максимальная растворимость  $B_4C$  в  $TiB_2$  при температуре эвтектики (2310 °С) составляет  $\approx 2$  мол%.

Известен ряд композиционных керамических материалов на основе  $B_4C$  и тугоплавких соединений как  $SiC$  ( $B_4C-SiC$ ). Для таких композиционных керамических материалов необходимо осуществить при спекании появление жидкой фазы в спекаемом объеме. Это достигается при горячем изостатическом прессовании [31] и использовании методов электроннопучковой и ионной обработки.

## **3 ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ**

### **3.1 Микроскопия**

#### **3.1.1 Оптическая микроскопия**

**Оптическая микроскопия.** Изображения поверхности образцов и отпечатка индентора в керамиках были получены с помощью микроскопа микротвердомера ПМТ-3М и цифровой фотокамеры VEC-335.

#### **3.1.2 Сканирующая электронная микроскопия**

**Сканирующая электронная микроскопия** применяется для исследования морфологии поверхности различных материалов неорганического происхождения при высоком разрешении (до 1 нм), получения изображения во вторичных и отражённых электронах; полуколичественного и количественного элементного анализа поверхности, картирования элементного состава; микроструктурного анализа: текстурного анализа, построения карт ориентировки кристаллитов, дискриминации фаз и построения карт распределения кристаллических фаз, определения размера и формы зёрен и частиц, определения типа границ, построения полюсных фигур [33].

В работе использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-7500FA (JEOL, Япония) с энергодисперсионным микроанализатором EDXS.

#### **3.1.3 Атомно-силовая микроскопия**

**Атомно-силовая микроскопия.** Принцип действия атомно-силовой микроскопии со всеми ее многочисленными разновидностями заключается в измерении сил взаимодействия между зондом и поверхностью. Зонд

устанавливают на свободном конце кантилевера, деформация которого измеряется тем иным способом [34].

Измерительные методики этого прибора позволяют изучать физические и химические свойства поверхности образца с высокой точностью и разрешением. Возможно проведение измерений в различных средах - на воздухе, в контролируемой атмосфере, в жидкости.

В исследованиях использовали атомно-силовой микроскоп Ntegra Aura NT-MDT.

### **3.2 Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы**

Для определения параметров кристаллической решетки, фазового состава и средних размеров частиц, параметров распределения по размерам, величины микродеформаций широко используются рентгенографические методики исследования реальной структуры поликристаллов, основанные на анализе смещения, уширения и формы дифракционных пиков [35, 36].

В рентгеновской дифракции ОКР это характерная область кристалла, рассеивающая рентгеновское излучение когерентно, то есть с постоянной разностью фаз и независимо от других таких же областей. Для оценки размеров кристаллитов в поликристаллах (обычно называется зерном) или порошковых наноматериалах размер ОКР обычно отождествляют со средним размером кристаллитов. Размер ОКР обычно на (10-15) % ниже результатов определения размера малых частиц (зёрен) с помощью электронной микроскопии, поскольку область когерентного рассеяния соответствует внутренней (упорядоченной) области зерна и не включает сильно искажённые и аморфные границы кристаллита [37, 38].

### 3.3 Определение микротвёрдости

Оценку упругопластических свойств, а также микротвёрдости спечённой керамики проводили на динамическом ультрамикротвердомере (наноинденторе) Shimadzu DУН-211S. Возможности DУН-211S: диапазон нагрузки 0,1-1961 мН; режимы: нагрузка-удержание; нагрузка-разгрузка; циклическое испытание; испытание с установкой глубины; нагрузка-разгрузка с установкой глубины; с пошаговой нагрузкой.

Также для измерения микротвёрдости используется прибор типа ПМТ-3М [39].

Прибор ПМТ-3М: технические характеристики прибора.

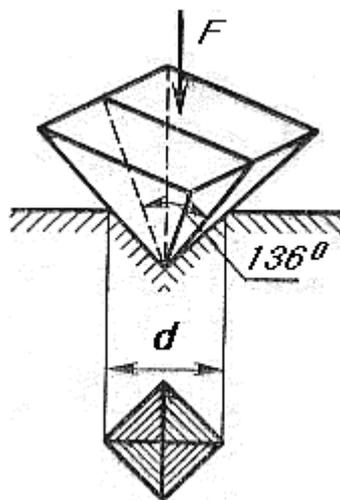
Увеличение микроскопа .....130 и 487

Алмазная пирамида с углом при вершине .....136°,

диапазон нагрузки, Н.....0,0196...4,9

При стандартном методе измерения твёрдости по Виккерсу  $H_V$  (ГОСТ 9450-76) в поверхность образца вдавливают алмазную четырёхгранную пирамиду с углом при вершине 136°. Отпечаток получается в виде квадрата (рис. 3). Диагональ отпечатка  $d$  измеряют после снятия нагрузки  $P$ . Твёрдость вычисляют по формуле [39]:

$$H_V = H = \frac{P}{F} = \frac{kP}{d^2} = \frac{1,854P}{d^2}. \quad (3.1.)$$



### 3.4 Определение коэффициента вязкости разрушения

Для определения коэффициента вязкости разрушения был использован микротвердомер ПМТ-3М (максимальная нагрузка индентирования алмазной пирамидой Виккерса 4,9 Н) и твердомер ТР-7Р-1, позволяющий измерять твердость образцов при нагрузке на алмазный индентор Виккерса до 980 Н.

Коэффициент интенсивности напряжений при плоской деформации (коэффициент вязкости разрушения  $K_{Ic}$ ), характеризующий трещиностойкость, определялся методом индентирования пирамидой Виккерса с последующим измерением радиальных трещин, образующихся при индентировании соответствующей нагрузкой, и расчётом по формуле, приведенной в работе [40].

$$K_{Ic} = 0.018 \cdot H_v a^{1/2} \left( \frac{l}{a} \right)^{-1/2} \left( \frac{H_v}{E} \right)^{-2/5}, \text{ при условии } 0.25 \leq l/a \leq 2.5, \quad (3.2)$$

где  $E$  – модуль Юнга,  $H_v$  – микротвёрдость,  $a$  – полудиагональ отпечатка индентора,  $l$  – длина радиальной трещины от угла отпечатка индентора.

### 3.5 Установка для облучения керамики электронным пучком «СОЛО»

Установка «СОЛО» предназначена для модификации поверхности металлических и металлокерамических изделий импульсным электронным пучком. Обеспечивает уникальные возможности полировки поверхности. Установка «СОЛО» может быть особенно эффективна для полировки твердых материалов со сложным объемным рисунком поверхности. За счет закалки обеспечивает упрочнение поверхности, повышение износо- и коррозионной стойкости материалов и изделий. Установка может применяться в любой отрасли промышленности, где использование традиционных методов полировки затруднительно или невозможно, а также

в том случае, где требуются уменьшение стоимости и повышение качества технологии финишной полировки изделий после механообработки или электроэрозионной обработки (EDM). Например, при полировке и упрочнении медицинских изделий, режущего инструмента, деталей узлов, агрегатов и машин, сложнопрофильных штампов и пресс-форм из штамповых сталей и твердых сплавов типа WC-Co [41].

#### **Главные преимущества установки:**

- Независимая плавная регулировка основных параметров (ток пучка, средняя энергия электронов, длительность импульса, частота следования импульсов) в любой комбинации. Параметры электронного пучка и режим обработки задаются и контролируются через компьютер.
- Поверхностная обработка (полировка, упрочнение) металлов, сплавов и карбидных твердых сплавов типа WC-Co без образования микродефектов (микротрещин и микрократеров).
- Использование предлагаемого оборудования позволяет в 15 раз уменьшить шероховатость поверхности штамповых сталей и твердых карбидных сплавов вплоть до  $Ra=0,05$  мкм. До 2–3 раз увеличить поверхностную микротвердость стальных изделий. Увеличить поверхностную твердость карбидных материалов типа WC-Co от 15 ГПа до 25-30 ГПа.
- Возможность обработки изделий сложного профиля (штампы, пресс-формы).
- Низкая энергия электронов позволяет работать без организации специальной защиты от рентгеновского излучения. Место оператора может находиться в непосредственной близости от рабочей камеры установки.
- Безопасность и экологическая чистота.
- Энерго- и ресурсосбережение по сравнению с традиционными методами полировки, отсутствие дорогостоящих полировальных абразивных материалов, высокая скорость процесса.



Рисунок 4 – Вакуумная импульсная электронно-пучковая установка "СОЛО"

### **3.6 Установка для напыления тонких пленок «КВИНТА»**

Автоматизированная вакуумная ионно-плазменная установка «КВИНТА» используется для нанесения различных покрытий и ионно-плазменной обработки образцов и изделий. Использование сразу нескольких (пяти) дуговых источников и возможность работы на разных газах ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и др.) позволяет создавать композиционные покрытия с различными свойствами. Для генерации объёмной газовой плазмы используется плазменный источник с накаливаемым катодом «ПИНК» также разработанный в ИСЭ СО РАН. Использование наряду с аксиальными протяжёнными источниками газовой и металлической плазмы позволяет получать более

однородные по толщине и качеству покрытия, которые могут конкурировать со многими зарубежными аналогами, а по ряду параметров превосходить их.



Рисунок 5 – Вакуумная ионно-плазменная установка "Квинта"

## 4 ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 4.1 Изготовление керамических образцов

Для исследований использованы образцы  $V_4C$ -керамики, полученные компактированием и спеканием порошка  $V_4C_{mix}$  (смесь микронного порошка М5-П с 10 мас.% субмикронной фракцией порошка той же марки со средним размером зёрен 5-7 мкм) в плазме искрового разряда (SPS-метод) при 2-х режимах: первый – давление прессования 90 МПа, температура 1850<sup>0</sup>С и второй – давление прессования 30 МПа и температура спекания 2050<sup>0</sup>С. Эти режимы были использованы при получении образцов, на поверхность которых в дальнейшем напылялась плёнка титана.

Образцы  $V_4C$ -керамики, полученные компактированием и спеканием порошка  $V_4C$  (смесь микронного порошка НП-Р1 с 5 мас.% и 10 мас.% субмикронной фракции порошка той же марки со средним размером зёрен 5-7 мкм) в плазме искрового разряда (SPS- метод) при давлении прессования 30 МПа и температуре 1950<sup>0</sup>С и при давлении прессования 30 МПа и температуре 1950<sup>0</sup>С были в дальнейшем использованы для напыления на их поверхность плёнки меди.

Образцы имели форму таблеток диаметром 12 мм и толщиной  $\approx 2$  мм. После спекания поверхность образцов полировали до зеркального блеска. На полированную поверхность образцов напыляли пленку титана толщиной 0,5 мкм или меди.

### 4.2 Формирование системы пленка (металл) / ( $V_4C$ -керамика) подложка

Формирование плёнок проводили на модернизированной установке ионно-плазменного напыления «КВИНТА» (ИСЭ СО РАН) титаном (для одной серии образцов) и медью (для другой серии образцов). В качестве распыляемого электрода использовали технически чистый титан марки ВТ1-

0. Для нанесения медной плёнки использовали электротехническую медь марки М00.

### **4.3 Электронно-пучковая обработка системы пленка (металл)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка**

Обработку системы «пленка (Ti)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка» электронным пучком проводили на установке «СОЛО» (ИСЭ СО РАН): энергия ускоренных электронов  $U=16$  кэВ, плотность энергии пучка электронов  $E_S=17$  Дж/см<sup>2</sup>, частота следования импульсов  $0,3$  с<sup>-1</sup>, число импульсов  $N = 3$ , длительность импульса  $\tau = 200$  мкс, давление остаточной атмосферы (аргон) в рабочей камере  $\approx 2 \cdot 10^{-2}$  Па. Непосредственно перед облучением система пленка/подложка нагревалась электронным пучком до температуры  $(800-850)$  °С высокочастотным потоком электронов.

Выбор режима облучения системы пленка/подложка осуществляли по результатам численного моделирования температурных полей и процессов фазовых превращений, протекающих в поверхностном слое системы «пленка (Ti)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка», облучаемой электронным пучком [42]. Выполненные расчеты (для указанного режима облучения) показали, что пленка титана переходит полностью в жидкое состояние в интервале плотностей энергии пучка электронов  $(11-27)$  Дж/см<sup>2</sup>; поверхностный слой керамики В<sub>4</sub>С при этом будет находиться в двухфазном (жидкость + твердое тело) состоянии. При выбранной для облучения системы пленка/подложка плотности энергии пучка электронов  $17$  Дж/ см<sup>2</sup> пленка титана находится в жидком состоянии в течение  $510,5$  мкс; подложка (керамика В<sub>4</sub>С) в двухфазном (жидкость + твердое тело) состоянии – в течение  $62,5$  мкс; толщина двухфазного слоя керамики составит  $5,2$  мкм.

Электронно-пучковую обработку системы «пленка (Cu)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка» проводили на установке «СОЛО». Режимы электронно-пучковой обработки: энергия электронов  $U=16$  кэВ; плотность энергии пучка

электронов  $E_S(\text{Дж/см}^2) = 5$  и  $20$ ; длительность одного импульса воздействия пучка электронов  $\tau = 200\text{мкс}$ ; количество импульсов воздействия  $N = 3$ ; частота следования импульсов тока пучка  $\approx 0,3 \text{ с}^{-1}$ . Облучение проводили в инертном газе (аргон) при давлении  $\approx 0,02 \text{ Па}$ . Образцы нагревали вместе с печью до температуры  $900^\circ\text{C}$ , и выдерживали при данной температуре в течение  $30$  мин.

## 5 Экспериментальные результаты и их обсуждение

### *Система «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка*

Проведены исследования, направленные на выявление изменений в поверхностном слое керамики карбида бора после комбинированной обработки, которая заключалась в нанесении на поверхность образца плёнки титана и последующем облучении этого образца электронным пучком.

#### *Рентгенофазовый анализ образцов Ti/B<sub>4</sub>C*

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили при использовании  $Cu_{K\alpha}$ -излучения для всех исследуемых образцов. Результаты анализов представлены на рис. 6 и 7 для образцов Ti-B<sub>4</sub>C, в которых керамика B<sub>4</sub>C получена при режимах изготовления:

а) температура SPS - спекания 1850 °С, давлении прессования 90 МПа, время спекания 5 мин. (*обозначили как образец №1*);

б) температура SPS - спекания 2050 °С, давлении прессования 30 МПа, время спекания 5 мин. (*обозначили как образец №2*);

Результаты рентгенофазового анализа модифицированной интенсивным электронным пучком системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка» представлены на рис. 6 и в табл. 5.1 для образца №1.

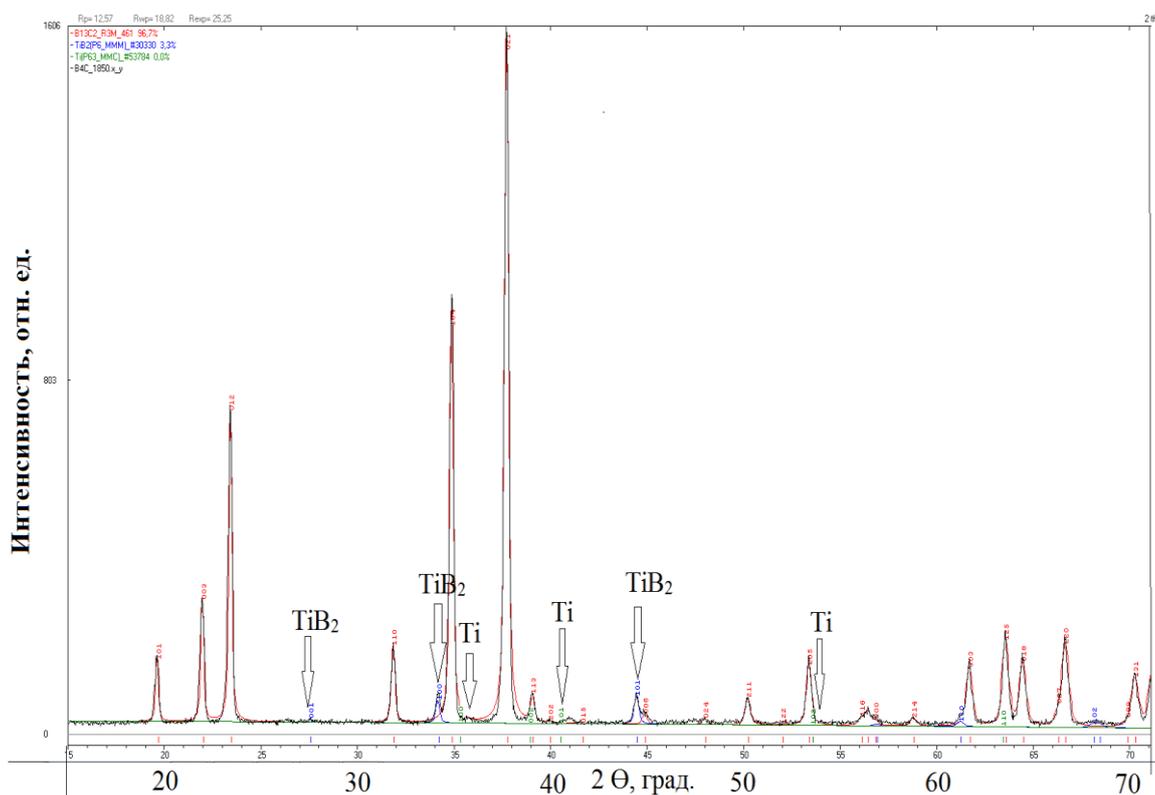


Рисунок 6 – Дифрактограмма (XRD pattern) системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка»(образец №1), модифицированной интенсивным импульсным электронным пучком (16 кэВ, 17 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>). Дифракционные рефлексы без обозначения соответствуют фазе B<sub>4</sub>C.

Таблица 5.1 – Структурно-фазовый состав системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка», модифицированной интенсивным импульсным электронным пучком (для образца №1)

| Фазовый состав материала | Массовый состав, % | Параметр решетки, Å |          | D (ОКР), нм | Δd/d, 10 <sup>-3</sup> |
|--------------------------|--------------------|---------------------|----------|-------------|------------------------|
|                          |                    | <i>a</i>            | <i>c</i> |             |                        |
| B <sub>4</sub> C         | 96,97              | 5,6053              | 12,0985  | 76,64       | 2,013                  |
| TiB <sub>2</sub>         | 3,33               | 3,0237              | 3,0237   | 405,97      | 2,883                  |

Для образца №2 (система «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка») результаты рентгенофазового анализа (РФА) представлены на рис. 7 и в табл.5.2.

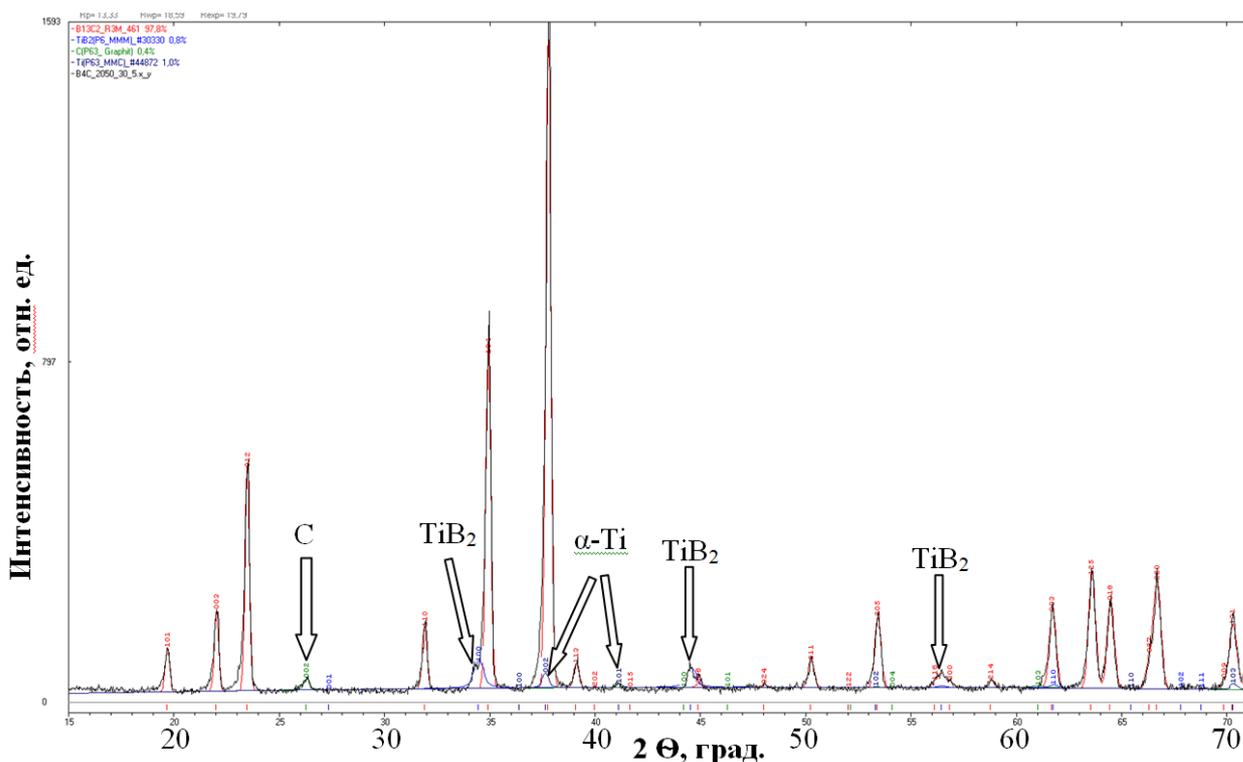


Рисунок 7 – Дифрактограмма (XRD pattern) системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка» (образец №2), модифицированной интенсивным импульсным электронным пучком (16 кэВ, 17 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>). Дифракционные рефлексы без обозначения соответствуют фазе B<sub>4</sub>C.

Таблица 5.2 – Структурно-фазовый состав системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка», модифицированной интенсивным импульсным электронным пучком

| Фазовый состав материала | Массовый состав, % | Параметр решетки, Å |          | D (ОКР), нм | Δd/d, 10 <sup>-3</sup> |
|--------------------------|--------------------|---------------------|----------|-------------|------------------------|
|                          |                    | <i>a</i>            | <i>c</i> |             |                        |
| B <sub>4</sub> C         | 97,75              | 5,6088              | 12,1083  | 50,0        | 1,05                   |
| TiB <sub>2</sub>         | 0,82               | 3,0031              | 3,2597   | 16,2        | 2,32                   |
| α-Ti                     | 1,0                | 2,8505              | 4,7788   | -           | -                      |
| C                        | 0,43               | 2,3650              | 6,7775   | 25,9        | 1,88                   |

Анализ результатов РФА, представленных на рис. 6 и 7 и в таблицах 5.1 и 5.2, показывает, что облучение системы пленка/подложка приводит к формированию в поверхностном слое многофазной структуры, содержащей, наряду с исходными фазами (карбид бора и  $\alpha$ -титан), также диборид титана и в незначительном количестве графит (в образце № 2), которых не было в образцах керамики перед облучением.

Анализ равновесных бинарных диаграмм состояния [42] позволил построить диаграмму температур кристаллизации фаз в системах Ti-B, Ti-C и B-C, формирование которых теоретически допустимо при облучении системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком (рис.8). Представленные на рис. 8 результаты показывают, что при кристаллизации расплавленных областей системы Ti-B<sub>4</sub>C наиболее вероятно образование соединений  $J \rightarrow (\beta\text{-Ti}) + \text{TiB}_2$  и  $J \rightarrow (\beta\text{-Ti}) + \text{TiC}$ , протекающее в результате эвтектических реакций. Температура образования соединения B<sub>4</sub>C по эвтектической реакции значительно ниже и можно ожидать, что объёмная доля фазы B<sub>4</sub>C будет значительно меньше, относительно фаз TiB<sub>2</sub> и TiC. Температура протекания реакции  $J \rightarrow (\beta\text{-Ti}) + \text{TiB}_2$  несколько выше, чем реакции  $J \rightarrow (\beta\text{-Ti}) + \text{TiC}$ . Следовательно, преимущественно будет формироваться эвтектика состава  $(\beta\text{-Ti}) + \text{TiB}_2$  с последующим переходом при охлаждении материала к фазовому составу  $(\alpha\text{-Ti}) + \text{TiB}_2$ . Именно такое сочетание фаз и было выявлено методами рентгенофазового анализа системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка», облученной интенсивным импульсным электронным пучком (рис. 8, таблица 5.2).

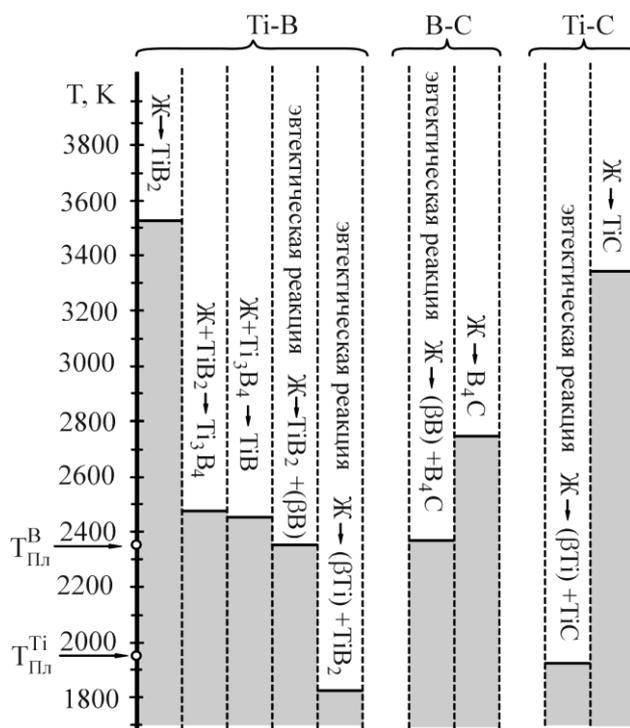


Рисунок 8 – Диаграмма температур кристаллизации фаз в системах Ti-B, Ti-C и B-C. Точками на температурной шкале отмечены температуры плавления титана и бора.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что высокоскоростное плавление системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком привело к формированию в поверхностном слое толщиной (5-7) мкм многофазной структуры эвтектического типа.

### ***Микротвёрдость и трещиностойкость образцов карбида бора B<sub>4</sub>C и Ti/B<sub>4</sub>C***

Проведены механические испытания: методом индентирования поверхности образцов пирамидой Виккерса измерены микротвёрдость  $H_v$  и коэффициент вязкости разрушения  $K_{Ic}$  исследуемых образцов. Результаты измерений представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3 – Сравнение значений микротвердости  $Hv$  и трещиностойкости  $K_{Ic}$  образцов карбида бора №№ 1,2 исходных (необлученных) и модифицированных (Ti/B<sub>4</sub>C), нагрузка индентирования  $P = 1,96$  Н

| № образца | Образец  | $Hv$ , ГПа | $K_{Ic}$ , МПа м <sup>1/2</sup> |
|-----------|--|------------|---------------------------------|
| 1         | Исходный образец керамики В <sub>4</sub> С             | 20,1       | 5,4                             |
|           | Модифицированный образец керамики Ti/B <sub>4</sub> C  | 17         | —                               |
| 2         | Исходный образец керамики В <sub>4</sub> С             | 23,3       | 3                               |
|           | Модифицированный образец керамики Ti/ В <sub>4</sub> С | 19         | —                               |

Установлено, что в исходном состоянии микротвердость образцов системы «пленка (Ti)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка» составляет 23,3 ГПа (образец №2) и 20,1 ГПа (образец №1), после облучения интенсивным электронным пучком микротвердость системы пленка/подложка снижается до 19 ГПа (для образца №2) и до 17 ГПа (для образца №1) (таблица 5.3), т.е. модифицирование поверхности образцов керамик В<sub>4</sub>С снижает их твердость в  $\approx 1,2$  раза.

Коэффициенты вязкости разрушения керамик до облучения равны значениям  $K_{Ic} = 3$  МПа·м<sup>1/2</sup>(образец №2) и  $K_{Ic} = 5,4$  МПа·м<sup>1/2</sup>(образец №1), нагрузка индентирования  $P \approx 2$ Н. Микроиндентирование поверхности облученных керамик при указанной нагрузке не приводило к формированию микротрещин, что не позволило определить коэффициенты вязкости разрушения облученных образцов, но указывает на повышение пластичности образцов.

### ***Микроструктура поверхности керамики Ti-B<sub>4</sub>C в поле оптического микроскопа***

Электронно-пучковая обработка карбида бора с металлизированной поверхностью сопровождается фрагментацией поверхностного слоя и формированием на поверхности сетки микротрещин (рис.9,а). Причиной этому являются термические напряжения, формирующиеся в поверхностном слое материала вследствие высоких скоростей охлаждения

[41]. В объёме фрагментов выделяется зёрненная структура. Размеры фрагментов достигают значений от 30 до 120 мкм (рис. 9 а).

Изображение исходной (неметаллизированной, необлучённой) поверхности этого образца представлено на (рис. 9,б). На поверхности образца видны поры и отпечаток индентора Виккерса с трещинами, исходящими из углов отпечатка; на модифицированной поверхности трещины не наблюдаются.

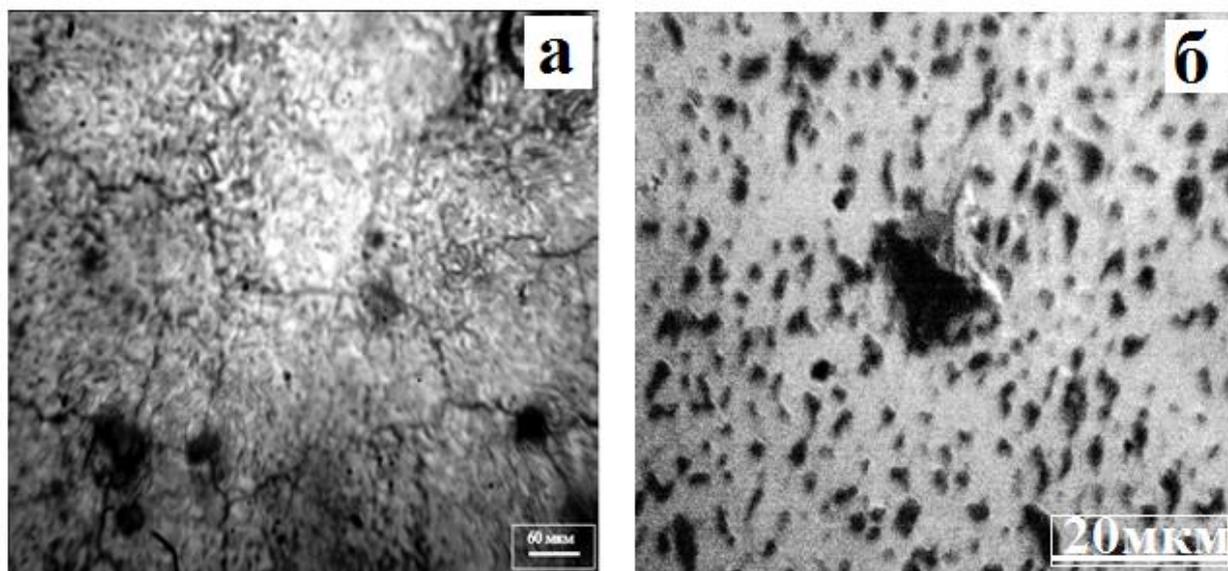


Рисунок 9 – Изображение микроструктуры поверхности керамики Ti-B4C в поле оптического микроскопа с отпечатком пирамиды Виккерса: а) поверхность металлизированная и облученная электронным пучком ( $17 \text{ Дж/см}^2$ , 200 мкс, 3 имп.); б) необработанная поверхность.

Известно, что образование фрагментированной поверхности способствует изменению механизма изнашивания поверхности керамики (уменьшению изнашивания) при работе её в узлах трения [43].

### ***Сканирующая электронная микроскопия облучённой поверхности***

Формирующаяся при выбранном режиме облучения ( $16 \text{ кэВ}$ ,  $17 \text{ Дж/см}^2$ , 200 мкс, 3 имп,  $0,3 \text{ с}^{-1}$ ) структура поверхности системы пленка/подложка является морфологически двухосновной и представлена кристаллитами, разделенными широкими прослойками (рис. 10). Кристаллиты и прослойки,

их разделяющие, имеют сложную структуру, подобную структуре пластинчатой эвтектики (рис.10,б). Фазовый (черно-белый) контраст указывает, что кристаллиты и прослойки, их разделяющие, имеют различный элементный состав.

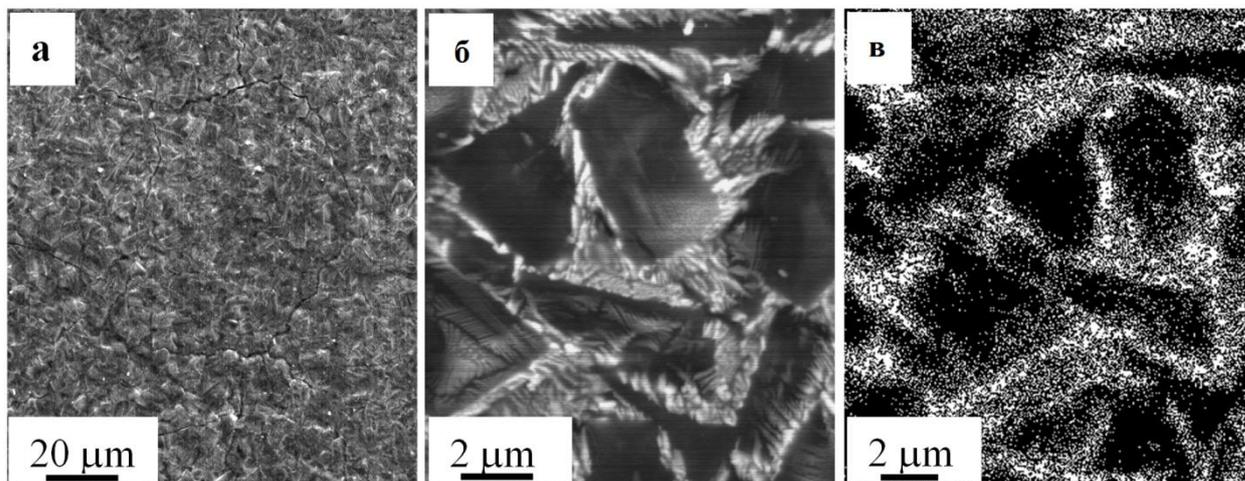
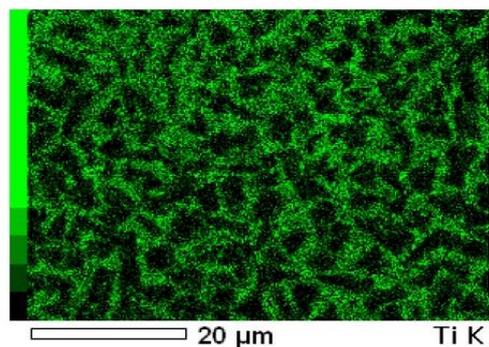
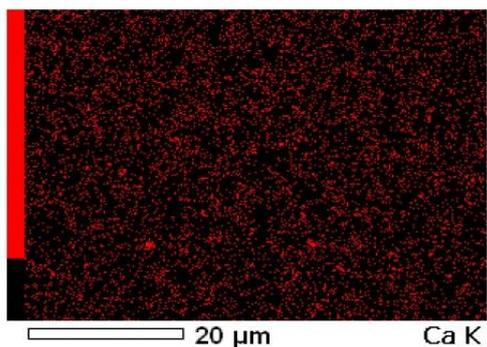
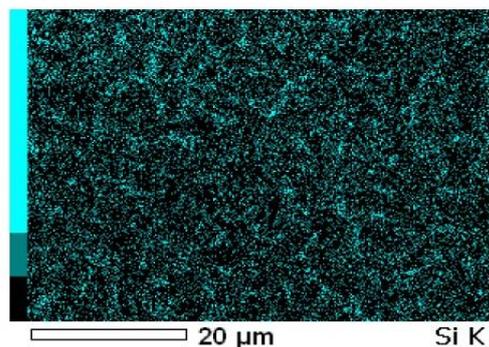
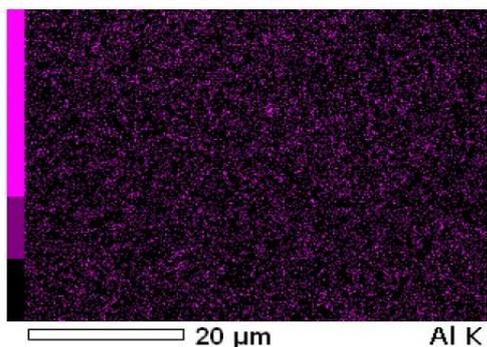
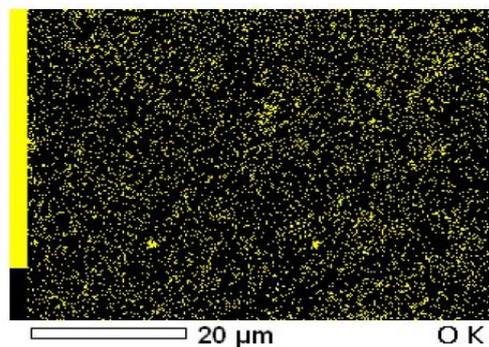
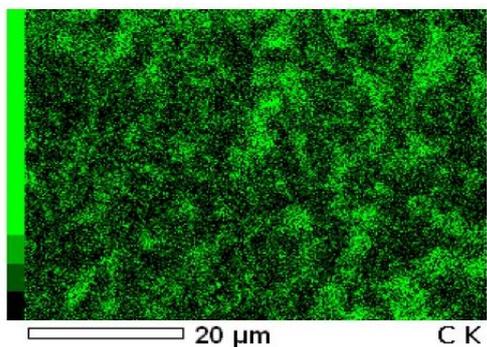
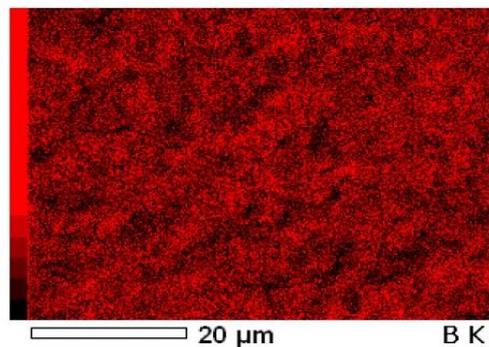
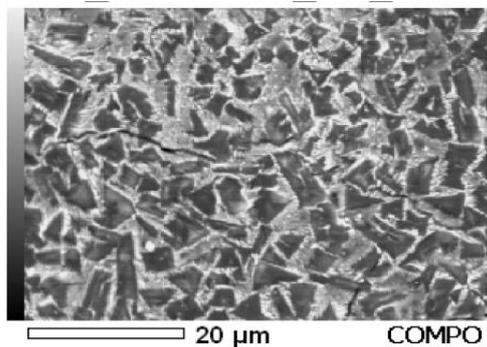


Рисунок 10 – Электронно-микроскопическое изображение структуры (а,б), формирующейся при облучении интенсивным пучком электронов (16 кэВ, 17 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>) системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка»; на (в) представлено распределение атомов титана на поверхности облучения, полученное методом EDS.

Энергодисперсионная спектроскопия облучённой поверхности позволяет определить элементный состав модифицированного слоя.

*Энергодисперсионная спектроскопия облучённой поверхности*



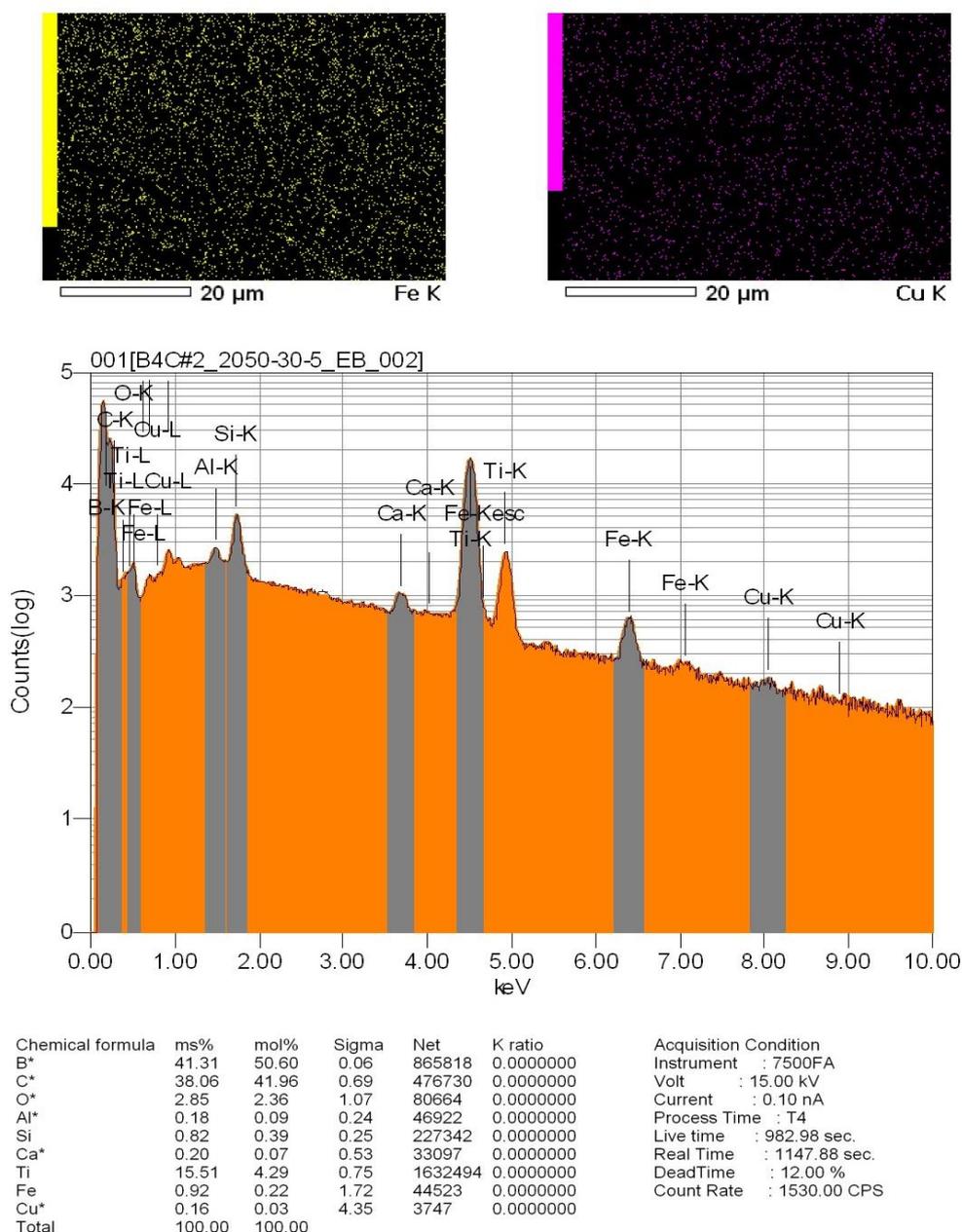


Рисунок 11 – Результаты энергодисперсионного элементного анализа системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка», модифицированной интенсивным импульсным электронным пучком, внизу–энергетический спектр участка поверхности этого образца.

Определение элементного состава модифицированного слоя осуществляли методами микрорентгеноспектрального анализа (энергодисперсионной спектроскопии – ЭДС). Установлено, что области, имеющие темный контраст, обогащены атомами бора и углерода; прослойки, их разделяющие (светлый контраст), обогащены атомами титана (рис. 10, в).

## *Сканирующая электронная микроскопия поперечного скола облучённой поверхности*

Характерные изображения структуры поверхности хрупкого излома системы «пленка (Ti)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка», облученной электронным пучком, представлены на рис. 12.

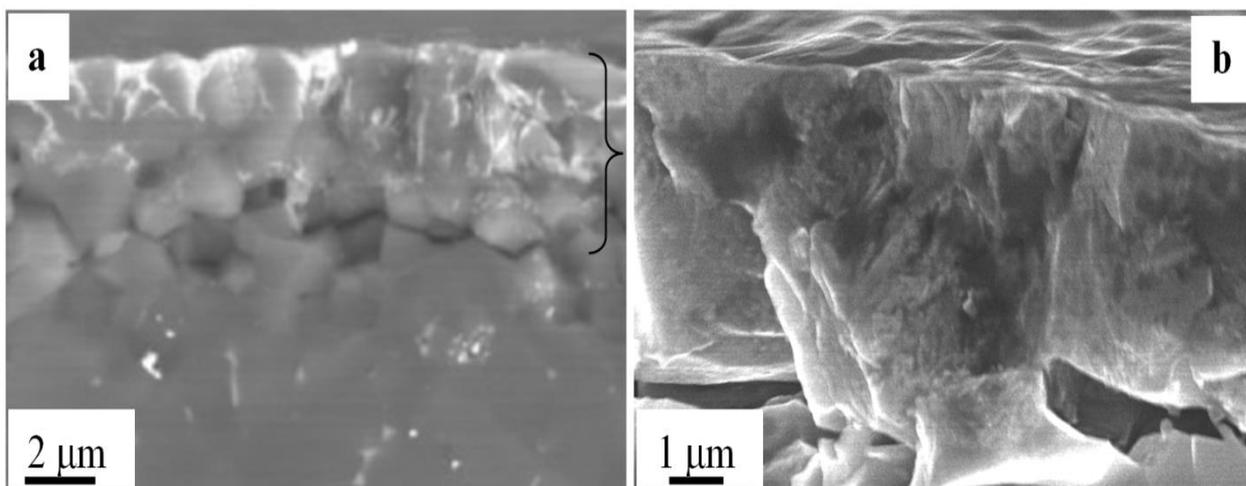


Рисунок 12 – Микроструктура излома системы «пленка (Ti)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка», облученной электронным пучком; фигурной скобкой на (а) выделен модифицированный слой.

Анализ структуры излома позволил выявить поверхностный слой толщиной (5-7) мкм, который в 10 раз толще напыленной пленки Ti (ее толщина составляла 0,5 мкм). Этот модифицированный поверхностный слой, подобно структуре поверхности облучения, сформирован кристаллитами темного контраста (характерному для основного объема образца В<sub>4</sub>С) с разделяющими кристаллиты прослойками светлого контраста (рис. 12, а). На отдельных участках модифицированный поверхностный слой отделен от основного объема материала микротрещинами.

На рисунках 13-16 представлены изображения поперечного излома системы «пленка (Ti)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка», облученной электронным пучком, для разных участков излома и при различных режимах съёмки для выяснения полной картины структуры излома.

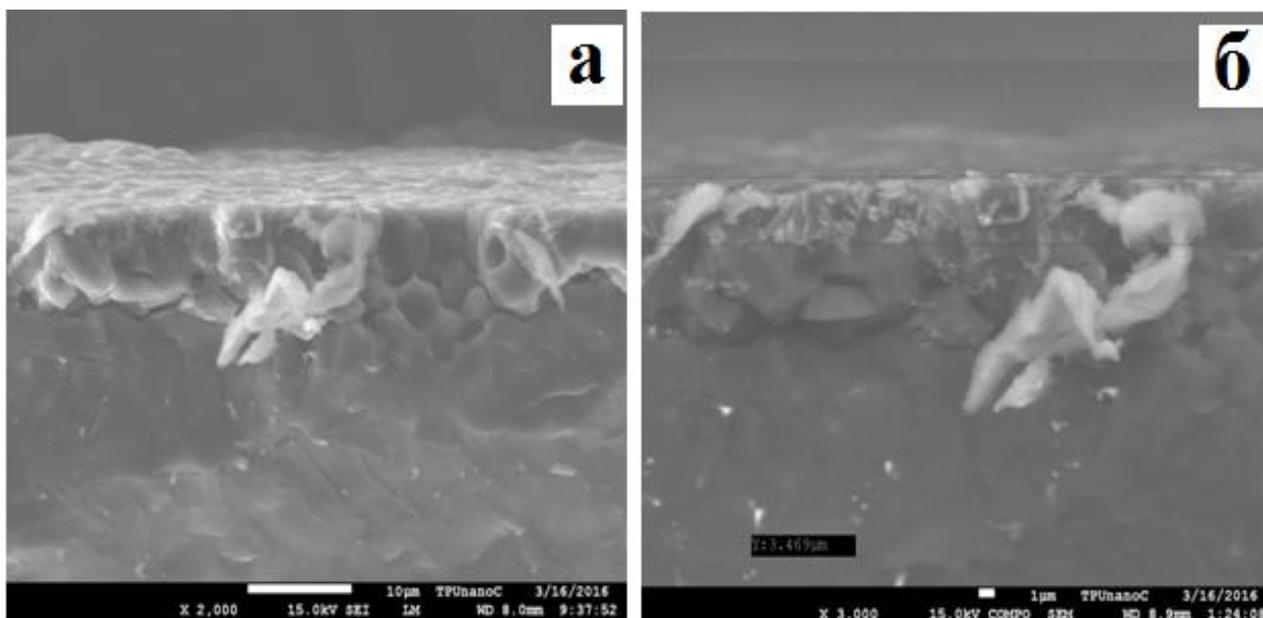


Рисунок 13 – Микроструктура излома системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка», облученной электронным пучком (другая область образца, чем на рис.12)

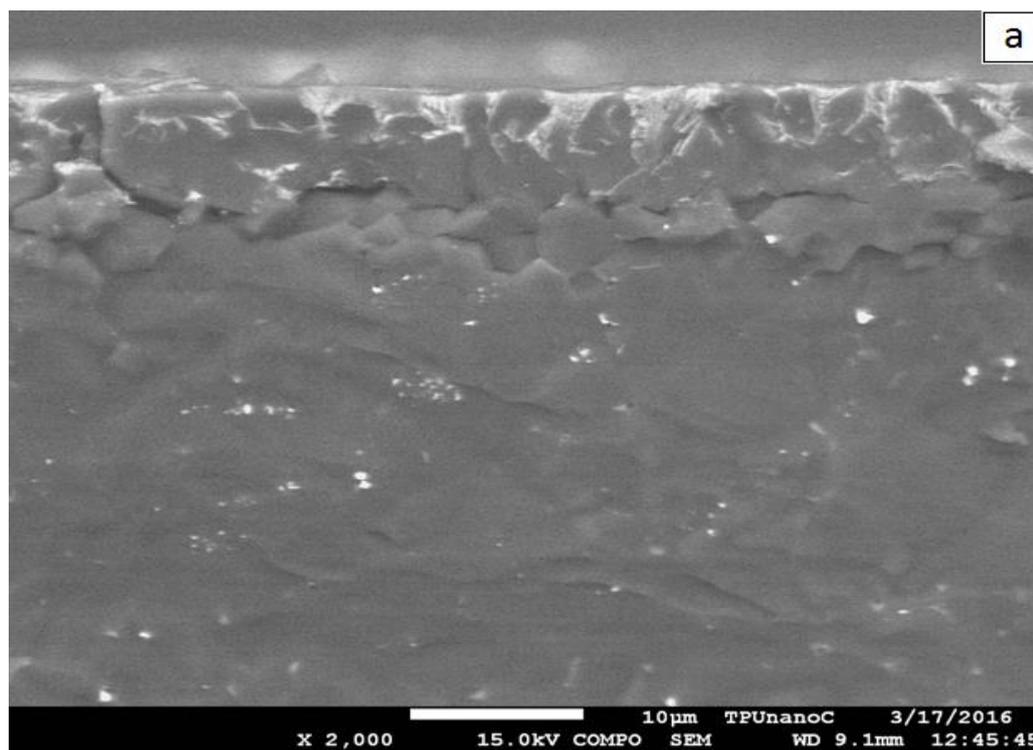


Рисунок 14 – Микроструктура излома системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка», облученной электронным пучком (другой режим съёмки, чем на рис. 12,13)

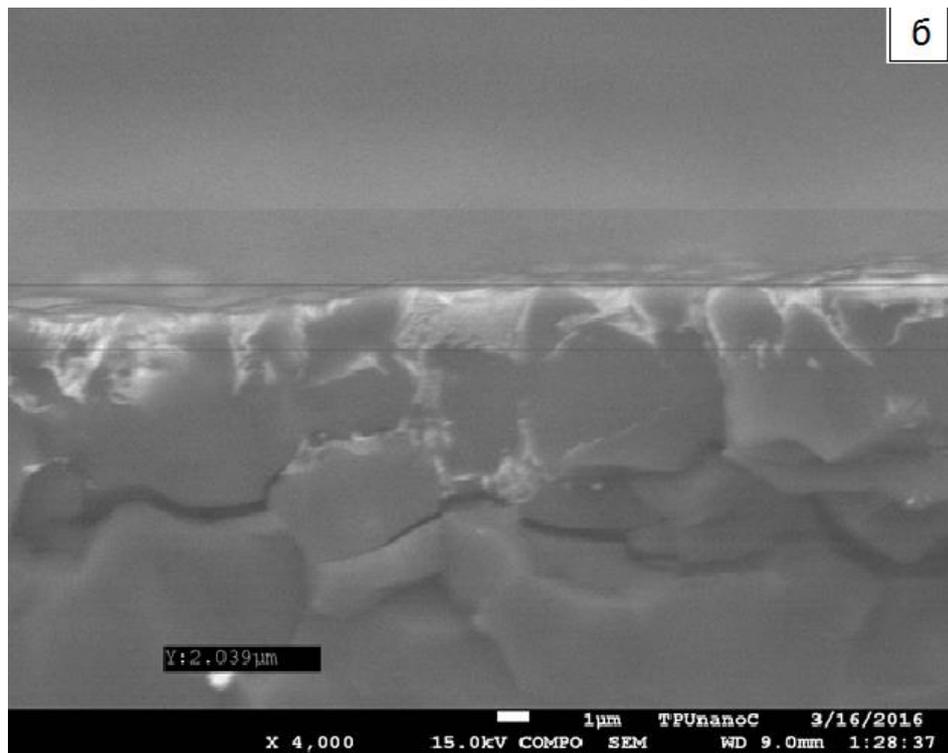


Рисунок 15 – Микроструктура излома системы «пленка (Ti)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка», облученной электронным пучком

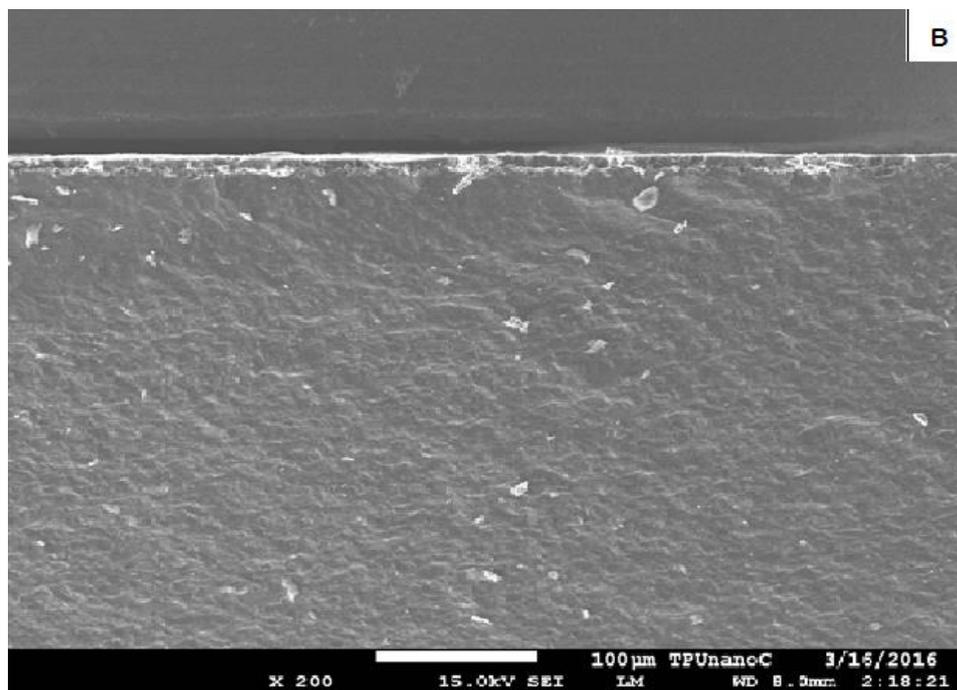
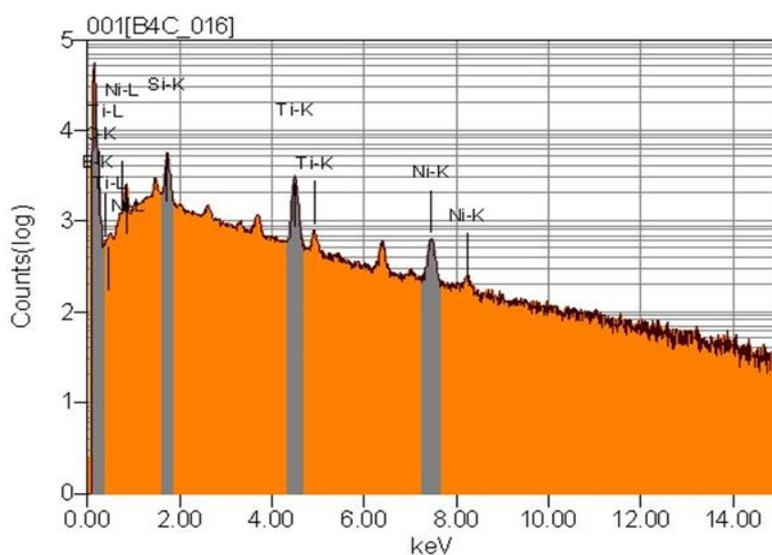
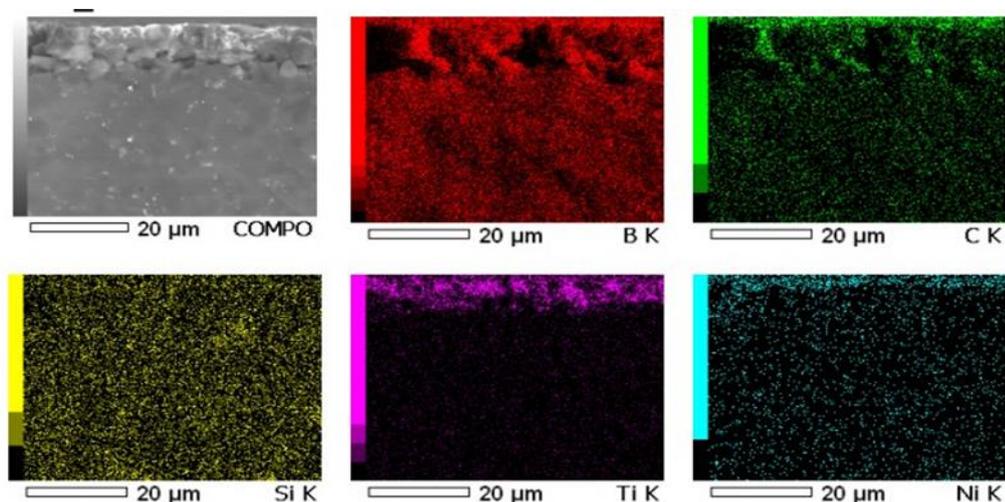


Рисунок 16 – Микроструктура излома системы «пленка (Ti)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка», облученной электронным пучком

*(Примечание: увеличение на этом рисунке меньшее, чем на рис.13-15, показывающее, что модификации подвергается узкая приповерхностная область образца).*

*Энергодисперсионный анализ поверхности излома системы «пленка  
(Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика)*

Результаты анализа представлены на рис.17.



| Chemical formula | ms%    | mol%   | Sigma | Net  | Acquisition Condition    |
|------------------|--------|--------|-------|------|--------------------------|
| B*               | 30.19  | 34.04  | 0.48  | 9257 | Instrument : 7500FA      |
| C*               | 63.07  | 64.02  | 3.07  | 1854 | Volt : 20.00 kV          |
| Si               | 1.69   | 0.73   | 0.63  | 1849 | Current : 0.10 nA        |
| Ti               | 3.31   | 0.84   | 1.25  | 1993 | Process Time : T4        |
| Ni               | 1.74   | 0.36   | 3.65  | 4259 | Live time : 982.97 sec.  |
| Total            | 100.00 | 100.00 |       |      | Real Time : 1109.93 sec. |
|                  |        |        |       |      | DeadTime : 11.00 %       |

Рисунок 17 – Результаты энергодисперсионного элементного анализа системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка», модифицированной интенсивным импульсным электронным пучком, внизу–энергетический спектр участка поверхности этого образца

Этот анализ показал, что прослойки светлого контраста обогащены атомами титана. Следовательно, проведенное интенсивным импульсным

электронным пучком облучение системы «пленка (Ti)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка» сопровождается легированием поверхностного слоя керамики В<sub>4</sub>С толщиной (5-7) мкм. Как показал анализ диаграммы температур кристаллизации фаз в системах Ti-B, Ti-C и B-C (рис.7) легирование титаном происходит по жидкофазному (эвтектическому) механизму. Проникновение титана в объем керамики осуществляется по межзерненным границам, разделяющим кристаллиты В<sub>4</sub>С.

### *Атомно- силовая микроскопия (АСМ-анализ)*

На рис.18 представлены изображения рельефов поверхности образцов керамик с напылённым слоем титана и облучённых электронами и соответствующих исходных образцов керамики карбида бора.

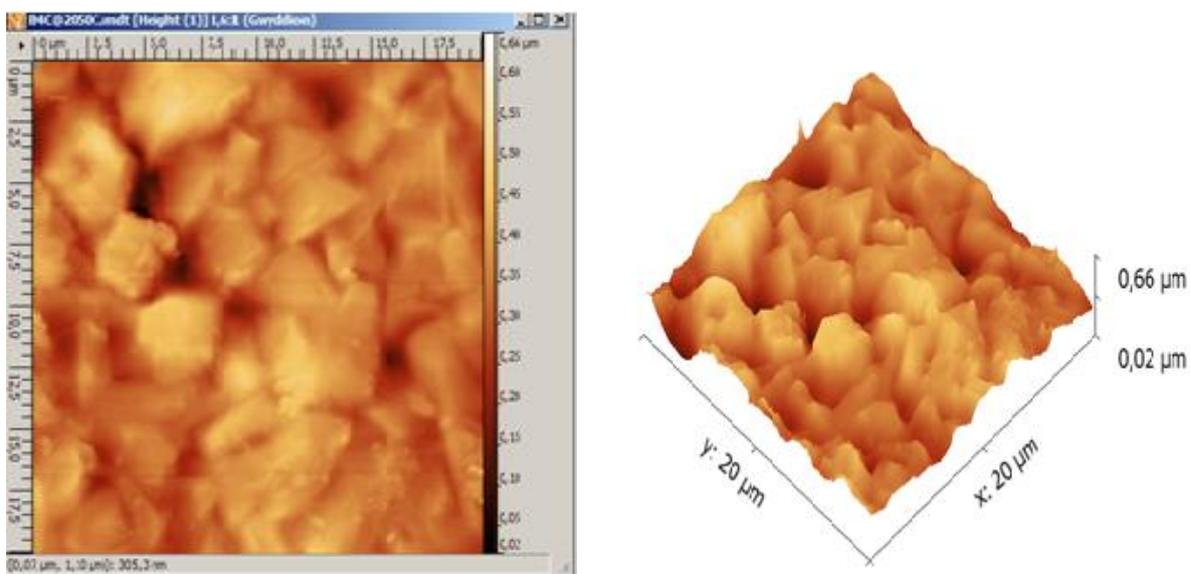


Рисунок 18 – Изображение рельефа поверхности системы «пленка (Ti)/(В<sub>4</sub>С-керамика подложка)», облученной электронным пучком а) - 2D визуализация, б) - 3D визуализация. (Примечание: керамика получена при T=2050°C).

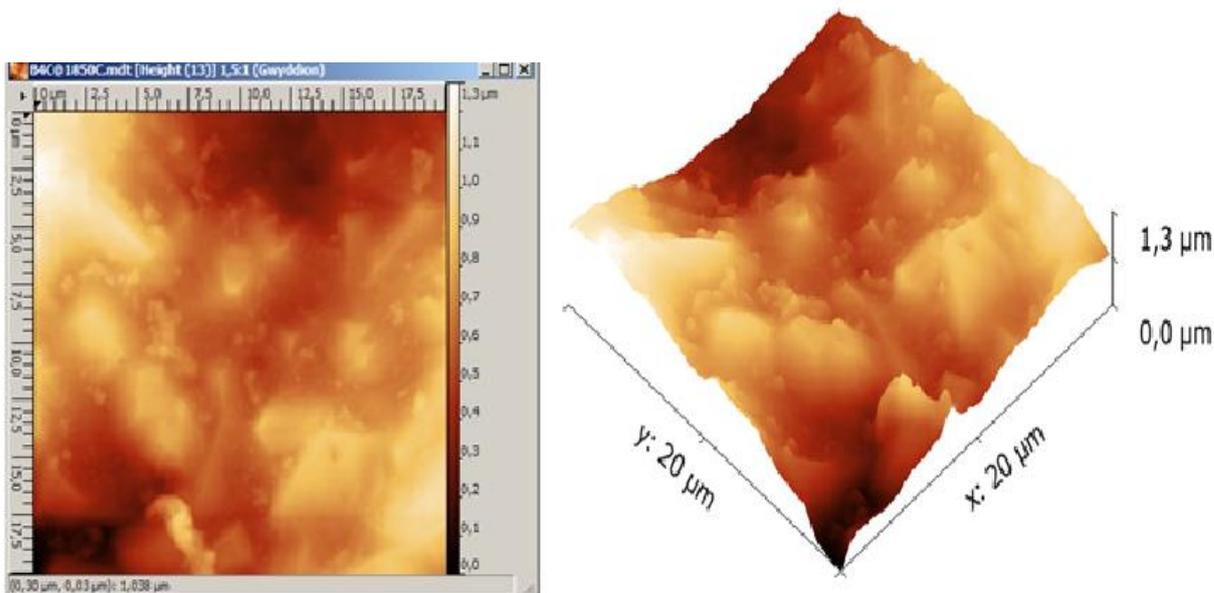


Рисунок 19 – Изображение рельефа поверхности системы «пленка (Ti)/(V<sub>4</sub>C-керамика, подложка)», облученной электронным пучком: а) - 2D визуализация; б) - 3D визуализация.

*(Примечание: керамика получена при T=1850°C).*

Результаты АСМ-анализа подтверждают данные, полученные на СЭМ-анализе о том, что после облучения электронным пучком формируются прослойки между кристаллитами, имеющие сложную структуру (подобную пластинчатой эвтектике). Отдельных частиц Ti на АСМ-изображении не обнаружено.

Изображение рельефа поверхности для исходных образцов керамики V<sub>4</sub>C (рис. 20).

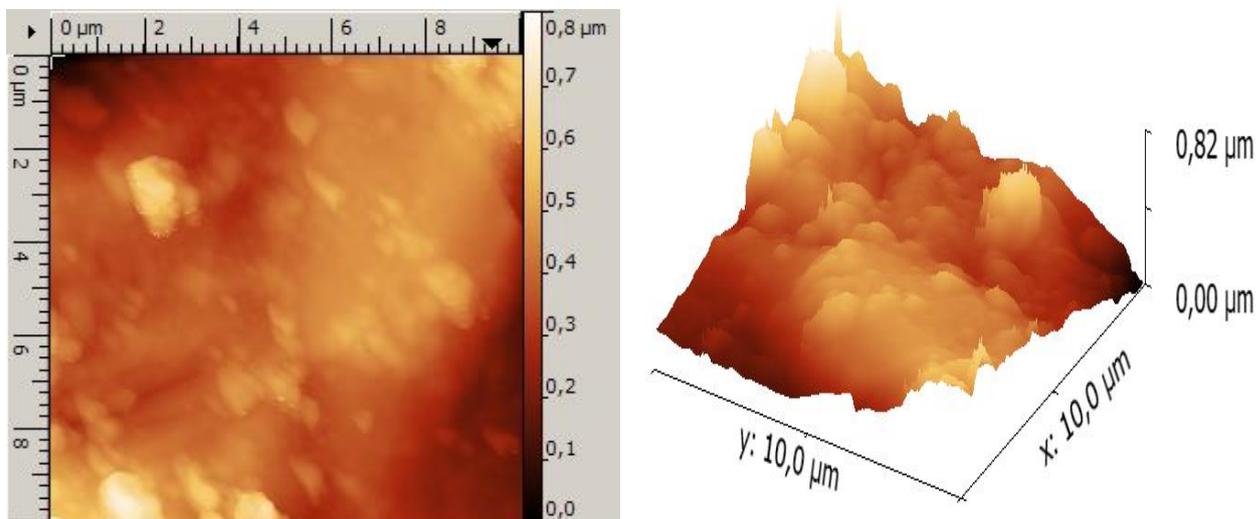


Рисунок 20 – Изображение рельефа поверхности керамика V<sub>4</sub>C, T=2050 °C в 2D и 3D визуализациях

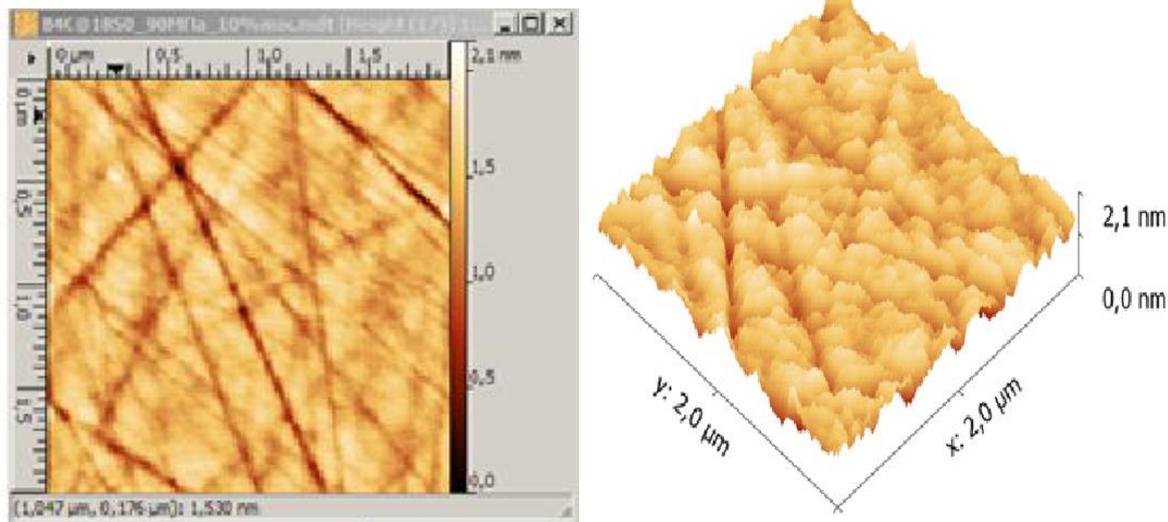


Рисунок 21 – Изображение рельефа поверхности керамика  $V_4C$ ,  $T=1850\text{ }^{\circ}C$  в 2D и 3D визуализациях.

Из сравнения картин изображения рельефа поверхности следует, что шероховатость поверхности облучённой керамики уменьшается для образцов, полученных при температуре SPS спекания  $2050^{\circ}C$ , от значений  $0,82\text{ }\mu m$  до  $0,66\text{ }\mu m$ ; для образцов, полученных при температуре SPS спекания  $1850^{\circ}C$ , уменьшается от значений  $2,1\text{ nm}$  до величины  $1,3\text{ }\mu m$ .

### ***Система «пленка (Cu)/( $V_4C$ -керамика) подложка»***

Нанесение на поверхность керамических подложек, например, оксида алюминия, медного слоя требуется при разработке микроэлектронных устройств. Применение для металлизации поверхности керамик меди обеспечивает низкую себестоимость изделий и высокую эффективность методов металлизации. Cu - металлизация может быть проведена с помощью нескольких методов, среди них, например, метод магнетронного распыления, вакуумного испарения, электровзрывного легирования [44-46].

## Рентгенофазовый анализ образцов Cu/B<sub>4</sub>C

Рентгенофазовый анализ проводили при использовании Cu<sub>Kα</sub>-излучения. Результаты анализов представлены на рис. 25 и 26 для образцов Cu-B<sub>4</sub>C, в которых керамика B<sub>4</sub>C, получена при режимах изготовления:

а) при содержании нанопорошка **5%(B<sub>4</sub>C-5%НП)**–температура SPS - спекания 1950 °С, давление прессования 30 МПа, время спекания 5 мин.(обозначили как образец №3);

б) при содержании нанопорошка **10 %(B<sub>4</sub>C-10%НП)** – температура SPS - спекания 1950 °С, давлении прессования 30 МПа, время спекания 5 мин.(обозначили как образец №4);

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) модифицированной интенсивным электронным пучком системы «пленка (Cu)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка» представлены на рис. 25, 26.

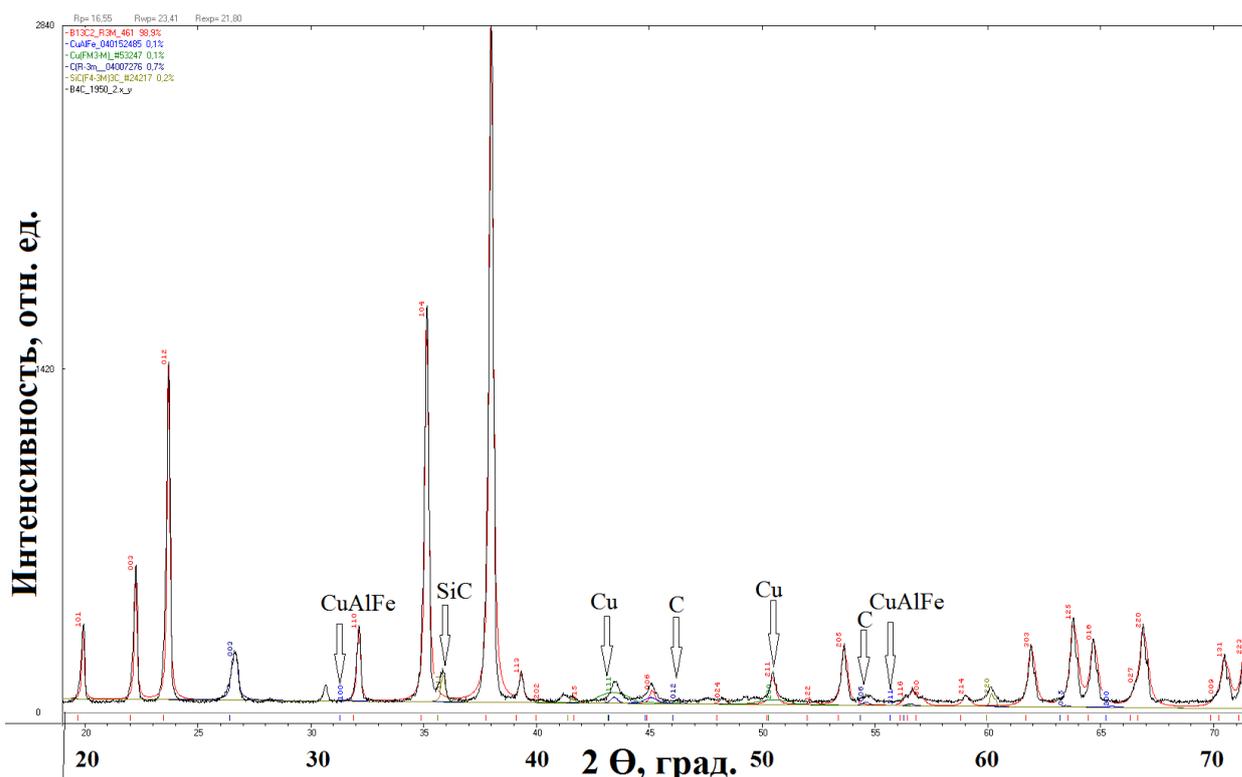


Рисунок 25 – Дифрактограмма (XRD pattern) системы «пленка (Cu)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка» (образец №3), модифицированной интенсивным импульсным электронным пучком (20 кэВ, 5 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>). Дифракционные рефлексы без обозначения соответствуют фазе B<sub>4</sub>C.

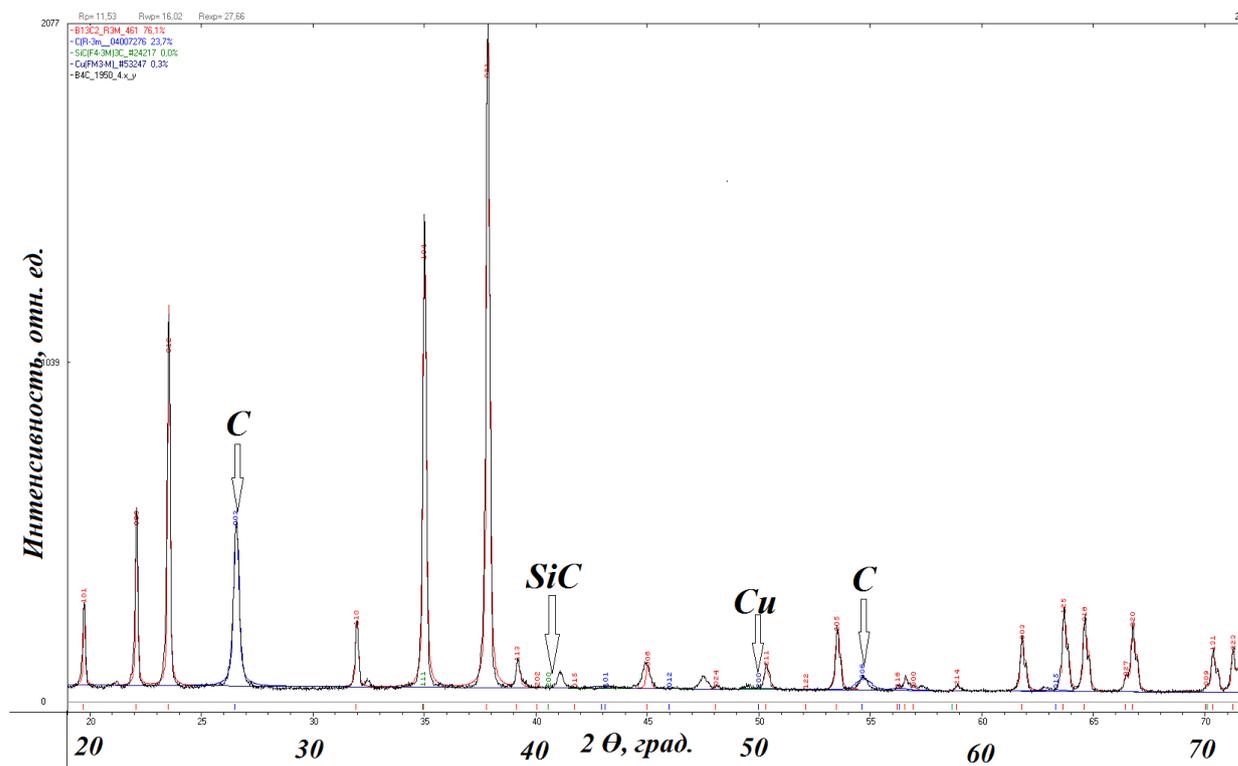
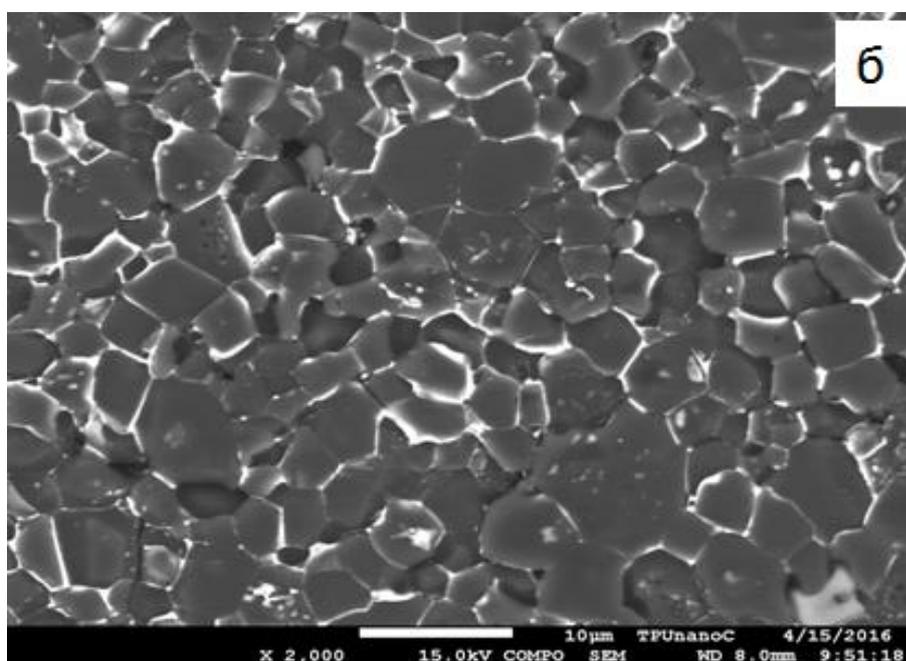
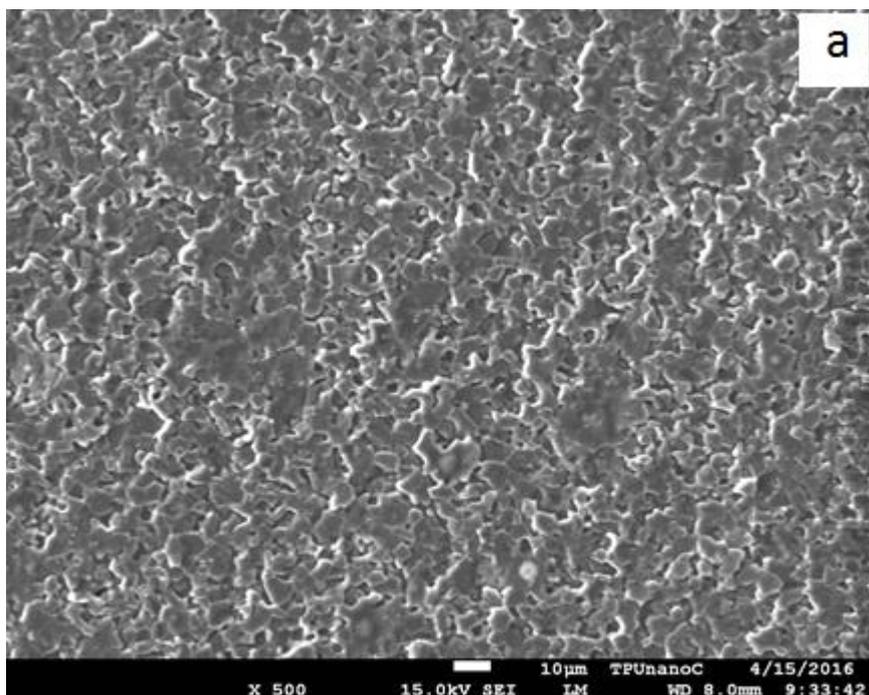


Рисунок 26 – Дифрактограмма (XRD pattern) системы «пленка (Cu)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка» (образец №4), модифицированной интенсивным импульсным электронным пучком (20 кэВ, 20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>). Дифракционные рефлексы без обозначения соответствуют фазе В<sub>4</sub>С.

Анализ результатов РФА, представленных на рис. 25 и 26, показывает, что облучение системы пленка/подложка приводит к формированию в поверхностном слое многофазной структуры, содержащей, наряду с исходными фазами (карбид бора и α-медь), также карбид кремния, углерод и в незначительном количестве соединение CuAlFe, которых не было в образце керамики перед облучением.

Сканирующая электронная микроскопия облучённой поверхности  
образцов Si/B4C



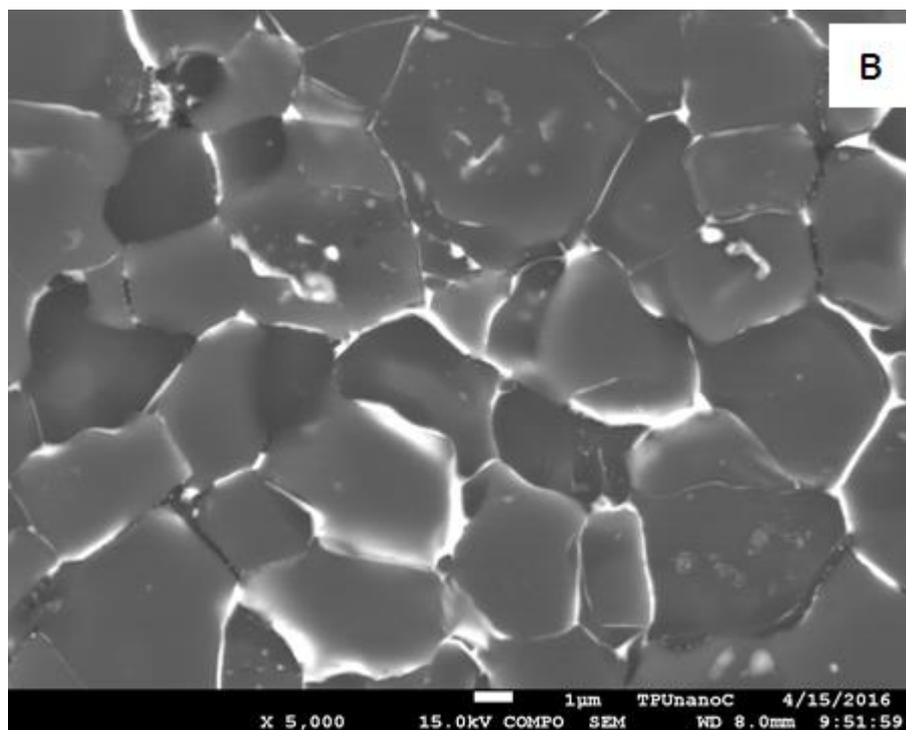


Рисунок 27 – Электронно-микроскопическое изображение структуры (а,б,в), формирующейся при облучении интенсивным пучком электронов (16 кэВ, 10 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>) системы «пленка (Cu)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка» (образец №3);

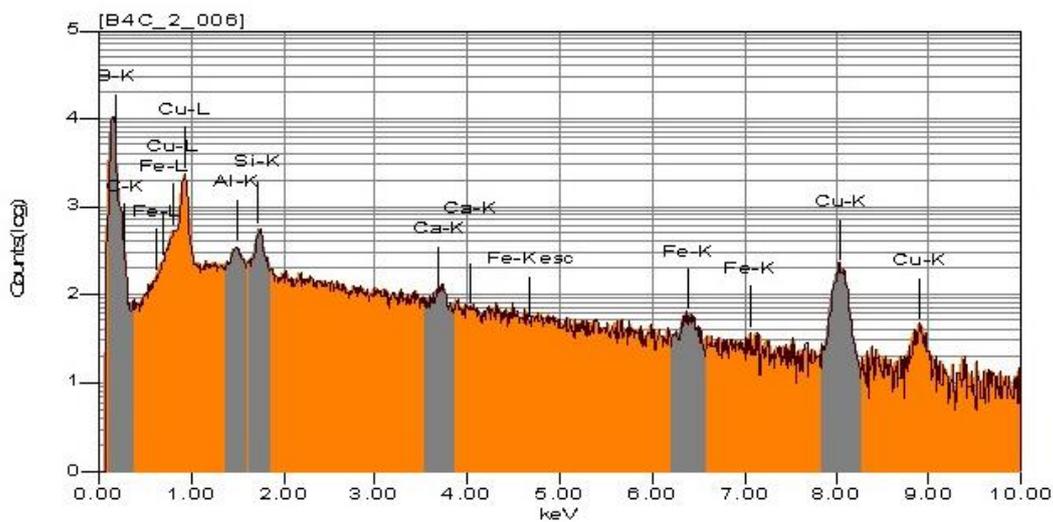
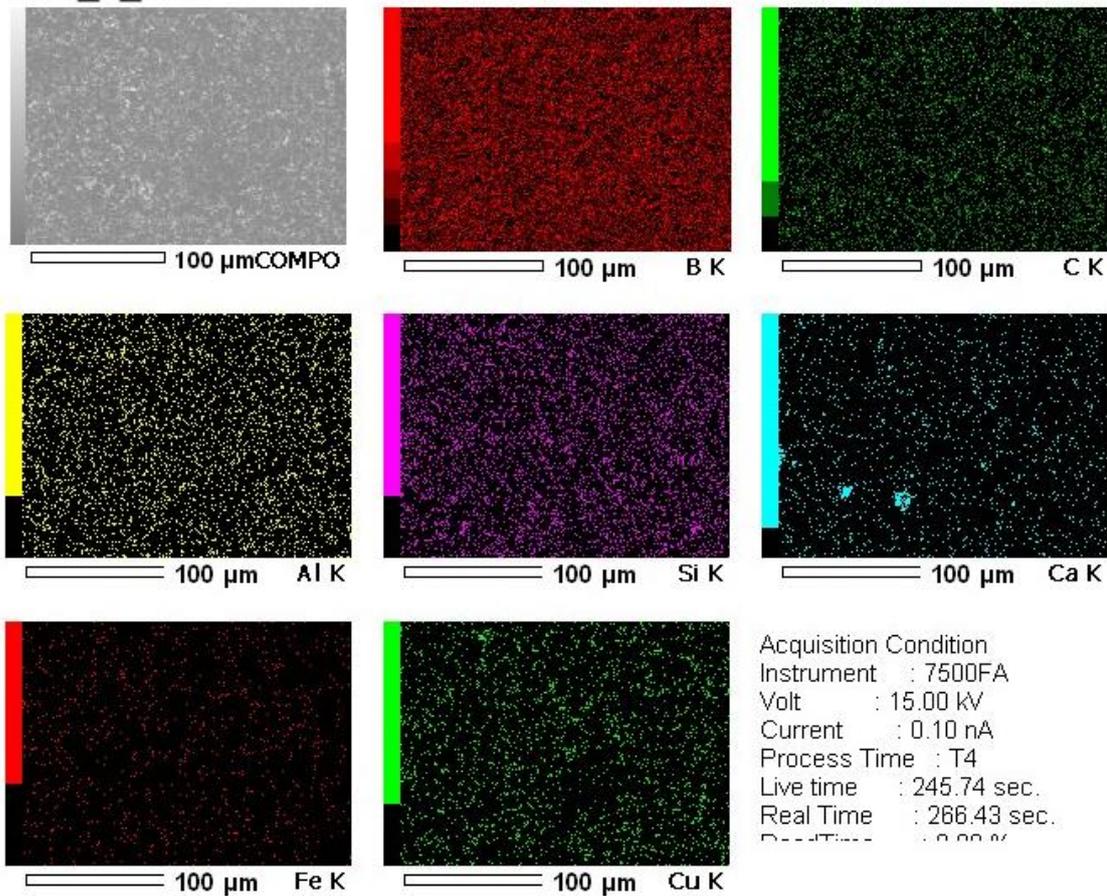
Рисунки представлены для разных режимов съёмки и разного масштаба увеличения.

Электронно-пучковая обработка образца карбида бора с металлизированной медью поверхностью сопровождается формированием на поверхности микротрещин, разделяющих микроблоки размерами от 2 до 10 мкм. Причиной этому являются термические напряжения, формирующиеся в поверхностном слое материала вследствие высоких скоростей охлаждения.

Размеры микроблоков для этой системы гораздо меньше, чем для рассмотренной выше системы Ti-В<sub>4</sub>С (рис.9,а).

Энергодисперсионная спектроскопия облучённой поверхности образцов  
Cu/B4C

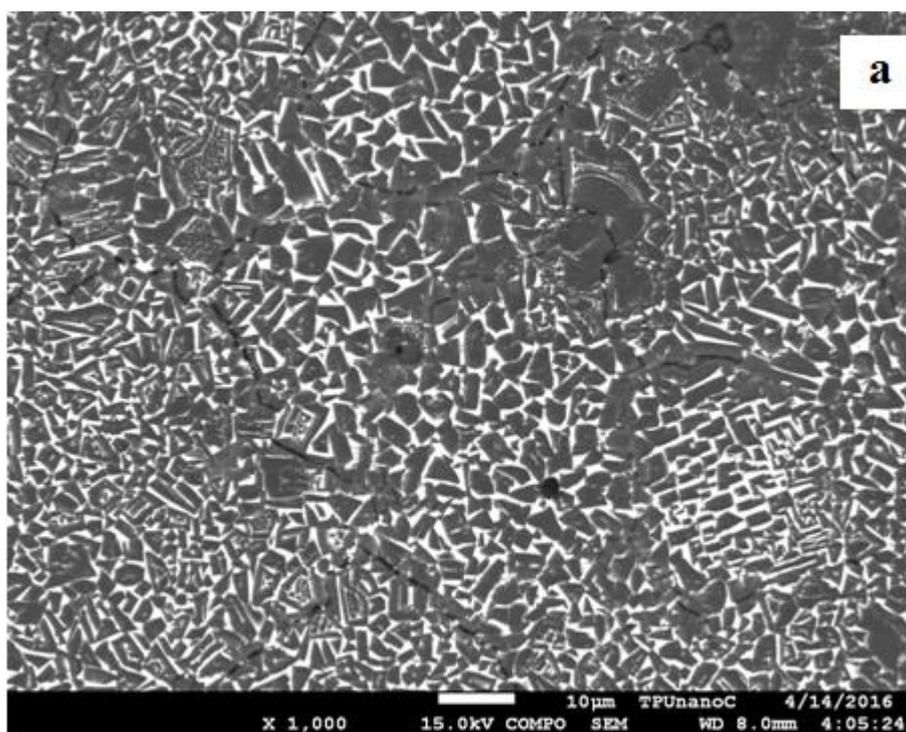
B4C\_2\_006



| Chemical formula | ms%    | mol%   | Sigma | Net    | K ratio   | Line |
|------------------|--------|--------|-------|--------|-----------|------|
| B                | 46.03  | 50.80  | 0.05  | 167078 | 0.0000000 | K    |
| C*               | 48.33  | 48.01  | 0.71  | 75910  | 0.0000000 | K    |
| Al*              | 0.12   | 0.05   | 0.21  | 4861   | 0.0000000 | K    |
| Si               | 0.32   | 0.14   | 0.22  | 13315  | 0.0000000 | K    |
| Ca*              | 0.14   | 0.04   | 0.49  | 3032   | 0.0000000 | K    |
| Fe*              | 0.25   | 0.05   | 1.45  | 1826   | 0.0000000 | K    |
| Cu*              | 4.82   | 0.90   | 3.88  | 15819  | 0.0000000 | K    |
| Total            | 100.00 | 100.00 |       |        |           |      |

Рисунок 28 – Результаты энергодисперсионного элементного анализа системы «пленка (Cu)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка», модифицированной интенсивным импульсным электронным пучком, внизу – энергетический спектр участка поверхности этого образца.

На энергетическом спектре видны рентгеновские пики железа (FeK), медь (CuK), кальций (CaK), алюминий (AlK), углерод (СК), в таблице представлен значения их относительного содержания в анализируемом объеме материала в весовых процентах.



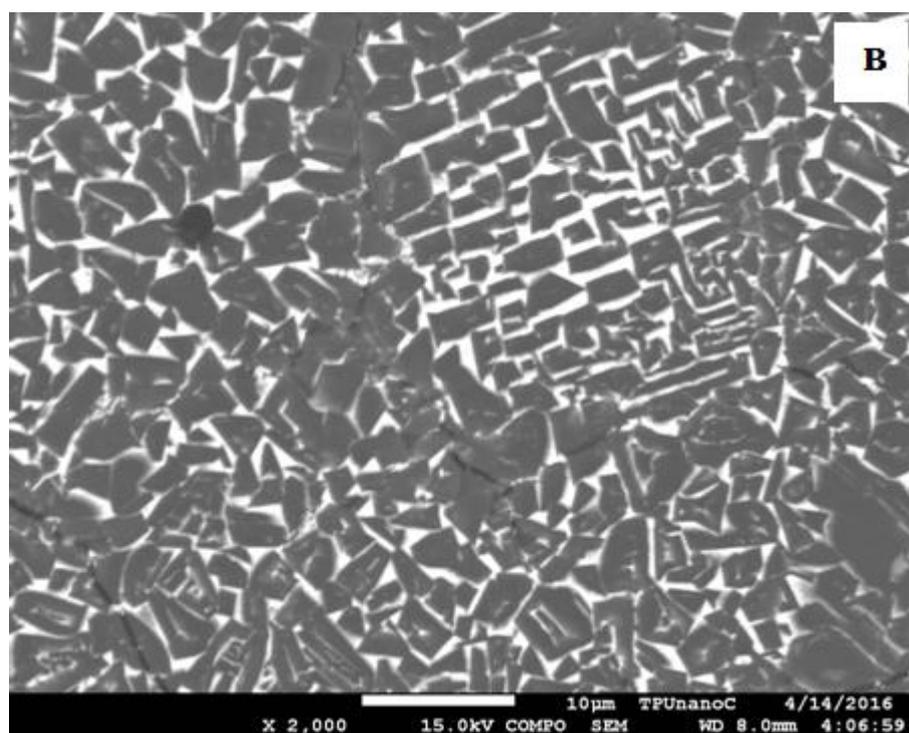
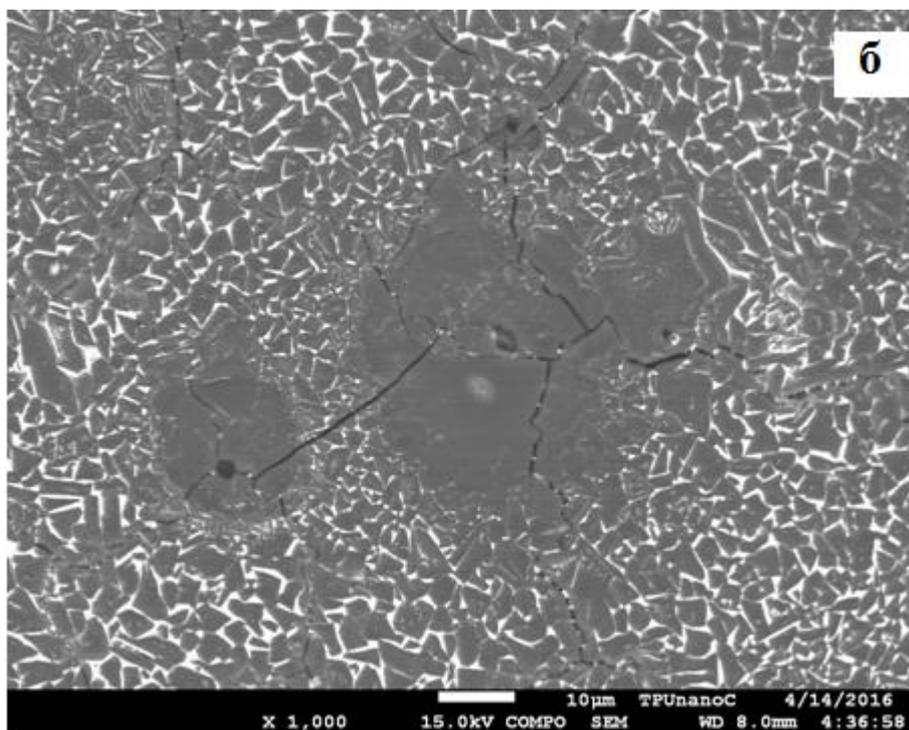
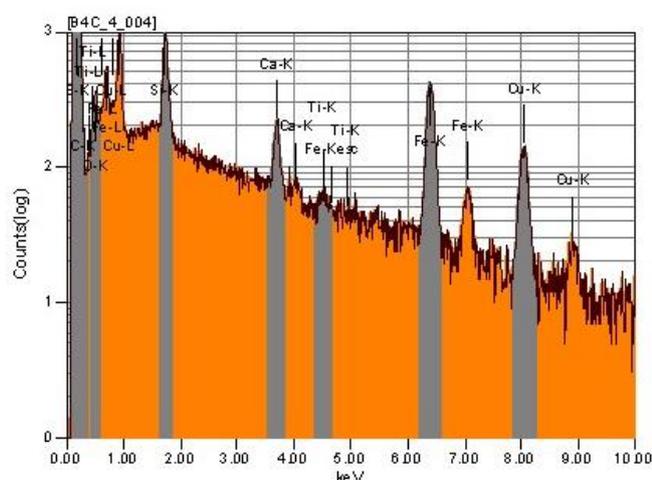
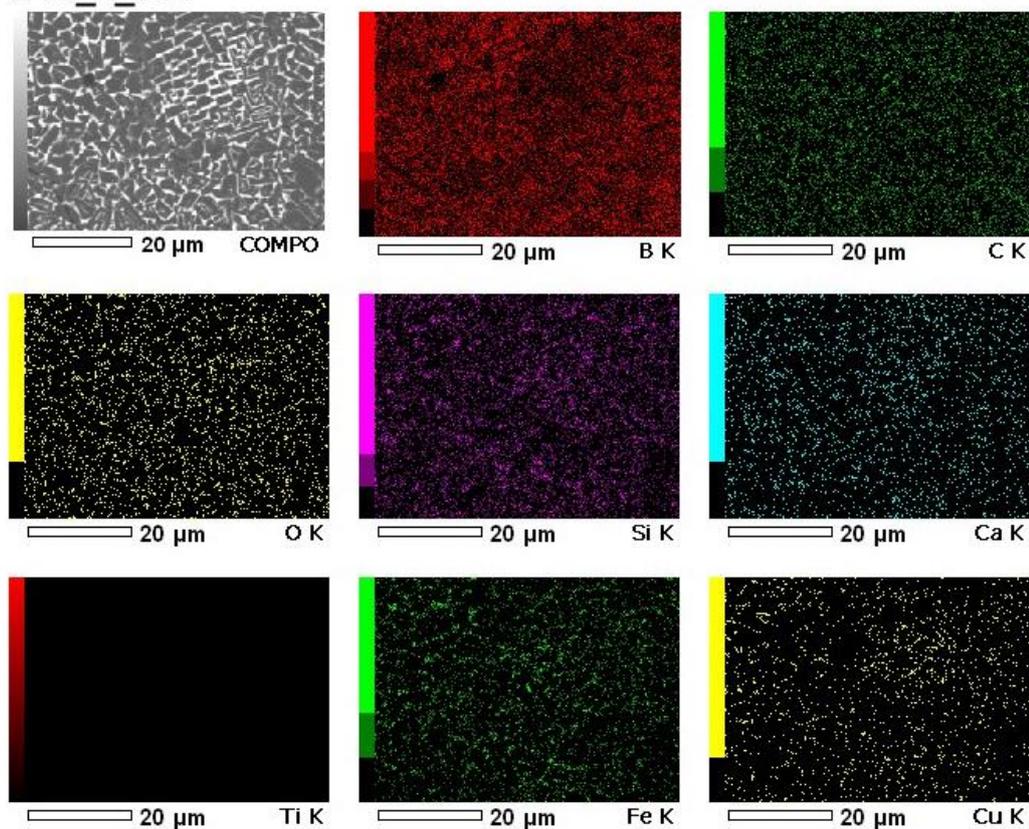


Рисунок 29 – Электронно-микроскопическое изображение структуры (а, б, в), формирующейся при облучении интенсивным пучком электронов (16 кэВ, 20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>) системы «пленка (Cu)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка» (образец №4);

Формирующаяся при выбранном режиме облучения (20 кэВ, 20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп, 0,3 с<sup>-1</sup>) структура поверхности системы пленка/подложка является морфологически двухосновной и представлена кристаллитами, разделенными прослойками (рис. 29). Кристаллиты и прослойки, их разделяющие, имеют сложную структуру.

### Энергодисперсионная спектроскопия облучённой поверхности

B4C\_4\_004



Acquisition Condition  
 Instrument : 7500FA  
 Volt : 15.00 kV  
 Current : 0.10 nA  
 Process Time : T4  
 Live time : 245.75 sec.  
 Real Time : 263.40 sec.  
 DeadTime : 6.00 %  
 Count Rate : 651.00 CPS

| Chemical formula | ms%    | mol%   | Sigma | Net    | K ratio   | Line |
|------------------|--------|--------|-------|--------|-----------|------|
| B                | 46.11  | 53.26  | 0.05  | 151182 | 0.0000000 | K    |
| C*               | 41.39  | 43.03  | 0.57  | 71851  | 0.0000000 | K    |
| O*               | 1.28   | 1.00   | 0.51  | 8184   | 0.0000000 | K    |
| Si*              | 1.19   | 0.53   | 0.17  | 55908  | 0.0000000 | K    |
| Ca*              | 0.51   | 0.16   | 0.37  | 13547  | 0.0000000 | K    |
| Ti*              | 0.08   | 0.02   | 0.50  | 1535   | 0.0000000 | K    |
| Fe               | 5.34   | 1.19   | 1.13  | 45496  | 0.0000000 | K    |
| Cu*              | 4.09   | 0.80   | 2.94  | 15858  | 0.0000000 | K    |
| Total            | 100.00 | 100.00 |       |        |           |      |

Рисунок 30 – Результаты энергодисперсионного элементного анализа системы «пленка (Cu)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка», модифицированной интенсивным импульсным электронным пучком, внизу–энергетический спектр участка поверхности этого образца

*Микротвёрдость и трещиностойкость образцов карбида бора B<sub>4</sub>C и системы «плёнка Cu/B<sub>4</sub>C керамика-подложка»*

Проведены механические испытания: методом индентирования поверхности образцов пирамидой Виккерса измерены микротвёрдость  $H_v$  и коэффициент вязкости разрушения  $K_{Ic}$  исследуемых образцов. Результаты измерений представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Сравнение значений микротвердости  $H_v$  и трещиностойкости  $K_{Ic}$  образцов №№3,4 карбида бора (исходных необлученных) и модифицированных (Cu/B<sub>4</sub>C) при нагрузке индентирования  $P = 1,96$  Н и 4.9 Н

| № образца | Образец   | $P, Н$ | $H_v, ГПа$ | $K_{Ic}, МПа м^{1/2}$ |
|-----------|---|--------|------------|-----------------------|
| 3         | Исходный образец керамики B <sub>4</sub> C            | 1,96   | 26,69      | 3,06                  |
|           |   | 4,9    | 29,2       | 4,14                  |
|           | Модифицированный образец керамики Cu/B <sub>4</sub> C | 1,96   | 18,4       | —                     |
|           |   | 4,9    | 20,27      | —                     |
| 4         | Исходный образец керамики B <sub>4</sub> C            | 1,96   | 29,4       | —                     |
|           |   | 4,9    | 32,5       | 4,65                  |
|           | Модифицированный образец керамики Cu/B <sub>4</sub> C | 1,96   | 17,6       | —                     |
|           |   | 4,9    | 20,61      | —                     |

Примечание: обозначение образцов №№3,4 см. выше-стр.60. Трещины при индентировании указанными нагрузками в модифицированных образцах не обнаруживались, следовательно,  $K_{Ic}$  не был определён.

Установлено, что в исходном состоянии микротвердость образцов системы «пленка (Cu)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка» составляет 26,6 ГПа (образец №3) и 29,4 ГПа (образец №4), после облучения интенсивным электронным пучком микротвердость системы пленка/подложка снижается до 18,4 ГПа (для образца №3) и до 17,6 ГПа (для образца №4), т.е. модифицирование поверхности образцов керамик В<sub>4</sub>С снижает их твердость в ≈1,4 раза.

Коэффициенты вязкости разрушения керамик до облучения равны значениям  $K_{Ic} = 4,14 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  (образец №3) и  $K_{Ic} = 4,65 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  (образец №4), нагрузка индентирования  $P \approx 4,9 \text{ Н}$ .

Таблица 5.5 – Сравнение значений микротвердости и модуля Юнга исходных и модифицированных образцов по результатам измерения на ультрамикротвердоме Shimadzu DUN-211S

| Образец   | $H_{всп}, \text{ ГПа}$ | $E_{сп}, \text{ ГПа}$ |
|---|------------------------|-----------------------|
| Исходный образец керамики В <sub>4</sub> С                      | 38,4                   | 403                   |
| Модифицированный образец керамики Ti/В <sub>4</sub> С           | 22,7                   | 231                   |
| Исходный образец керамики В <sub>4</sub> С с 5 % нанодобавками  | 29,2*                  | 400                   |
| Модифицированный образец керамики Cu/В <sub>4</sub> С           | 22,3                   | 258                   |
| Исходный образец керамики В <sub>4</sub> С с 10 % нанодобавками | 32,5*                  | 400                   |
| Модифицированный образец керамики Cu/В <sub>4</sub> С           | 20,3                   | 268                   |

Примечание: \* - значение на ПМТ-3 М

Согласно результатам, представленным в таблицах 5.4, 5.5 можно заключить, что значения микротвёрдости и модуля Юнга исходных образцов керамики В<sub>4</sub>С превышают такие значения для модифицированных образцов. Значения коэффициентов вязкости разрушения в модифицированных образцах не удаётся измерить поскольку трещины не образуются на

поверхности этих образцов при индентировании пирамидой Виккерса нагрузками 1,96Н и 4,9 Н.

*Микроструктура поверхности керамики Cu-B<sub>4</sub>C в поле  
оптического микроскопа*

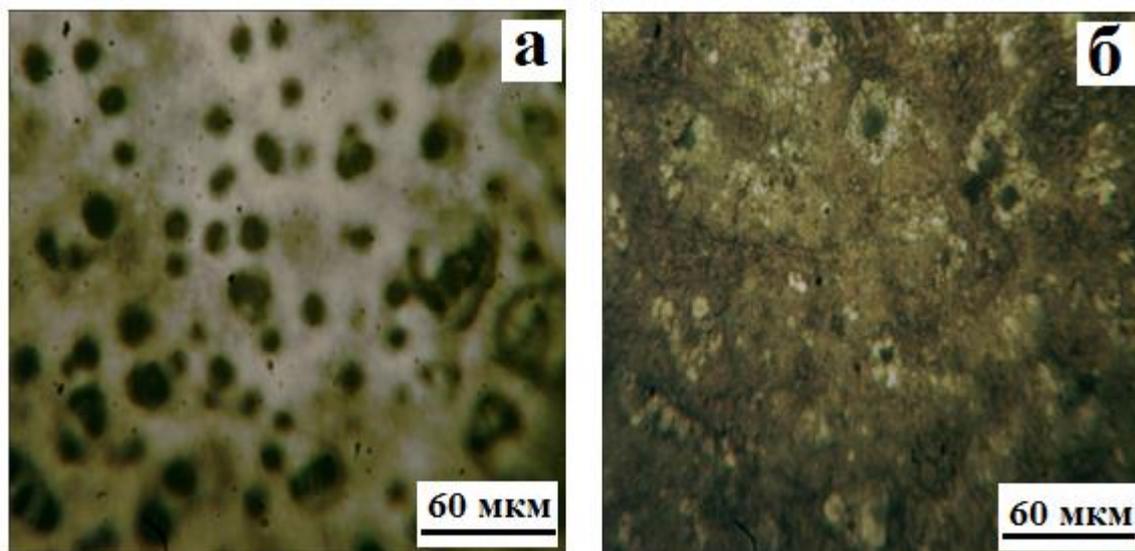


Рисунок 31 – Изображение микроструктуры поверхности керамики Cu-B<sub>4</sub>C в поле оптического микроскопа: а) необработанная поверхность; б) поверхность металлизированная и облученная электронным пучком (16 кэВ, 10 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>) (образец №3);

Изображение исходной (неметаллизированной, необлучённой) поверхности этого образца представлено на (рис 31,а). На поверхности образца видны поры. На модифицированной поверхности электронно-пучковая обработка также, как для случая системы Ti-B<sub>4</sub>C сопровождается фрагментацией поверхностного слоя с размерами фрагментов значений от 4 до 7 мкм (рис.31,б).

*Сканирующая электронная микроскопия поперечного скола облучённой  
поверхности Cu-B<sub>4</sub>C (образцов № №3,4)*

Характерные изображения структуры поверхности хрупкого излома системы «пленка (Cu)/(B<sub>4</sub>C-керамика подложка)», облученной электронным пучком, представлены на рис. 32.

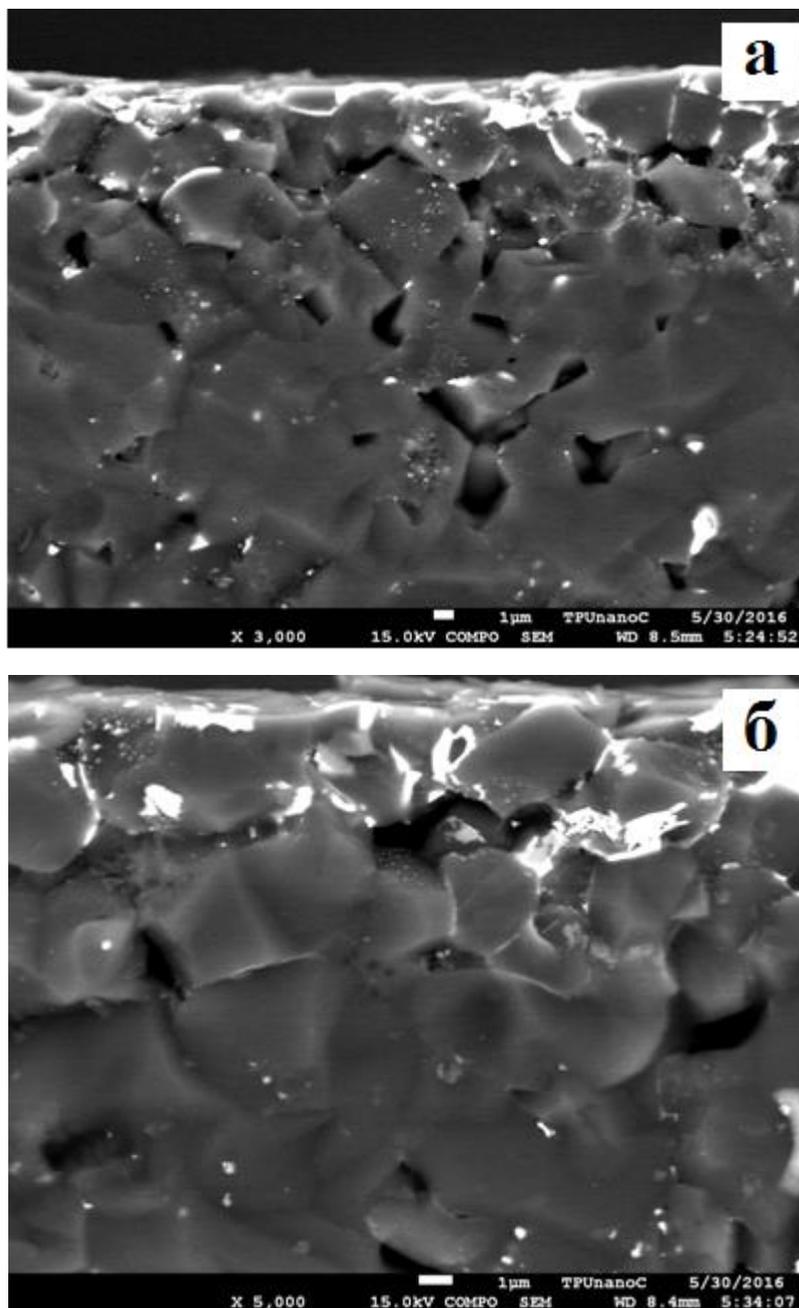
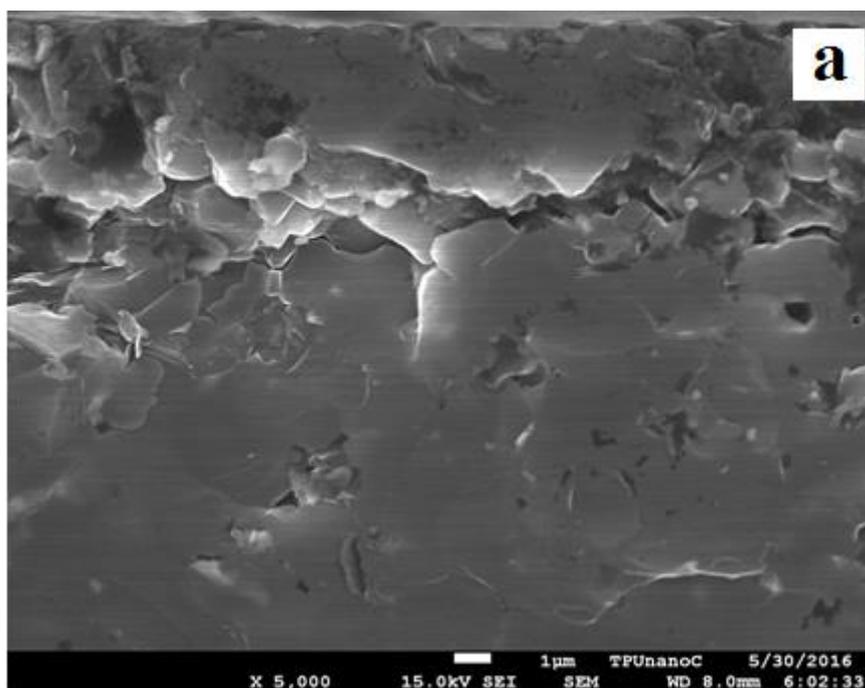


Рисунок 32 – Микроструктура излома системы «пленка (Cu)/(B<sub>4</sub>C-керамика подложка)», облученной электронным пучком (16 кэВ, 10 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>) (образец №3);

Анализ структуры излома позволил выявить поверхностный слой толщиной (6-8) мкм, который в несколько раз толще напыленной пленки Si. Этот модифицированный поверхностный слой, подобно структуре поверхности облучения, сформирован кристаллитами темного контраста (характерного для основного объема образца  $V_4C$ ) с разделяющими кристаллиты прослойками светлого контраста (рис. 32, а, б). (На рис.32, в эти прослойки выделяются чётче). На отдельных участках модифицированный поверхностный слой отделен от основного объема материала микротрещинами.

Для образца №4 изображения структуры поверхности хрупкого излома представлены на рис.33.



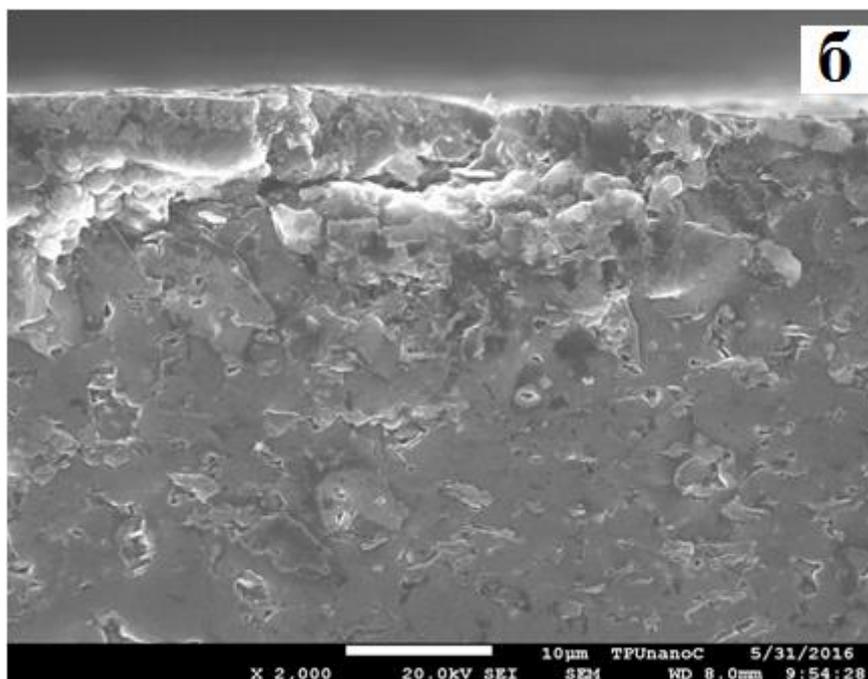
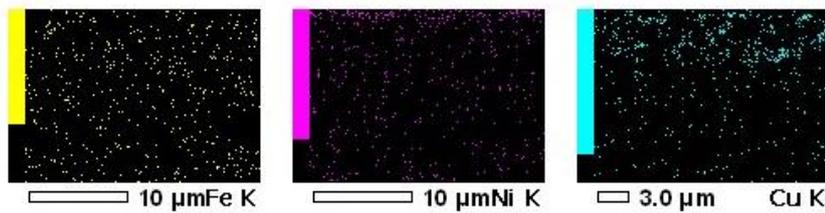
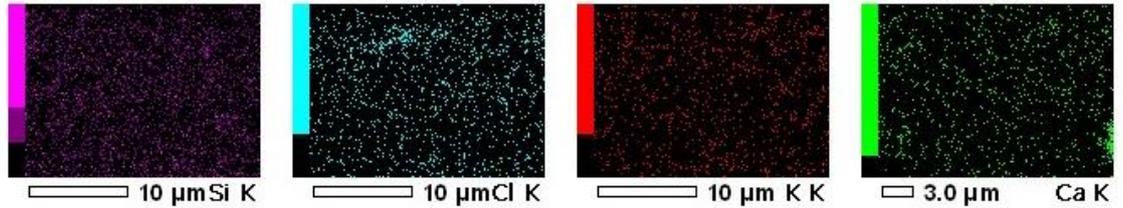
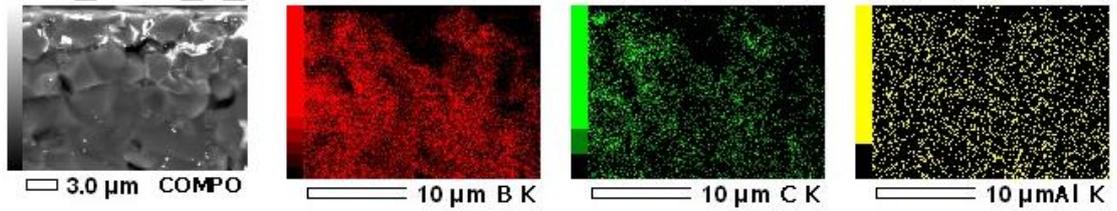


Рисунок 33 – Микроструктура излома системы «пленка (Cu)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка», облученной электронным пучком (16 кэВ, 20 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>) (образец №4);

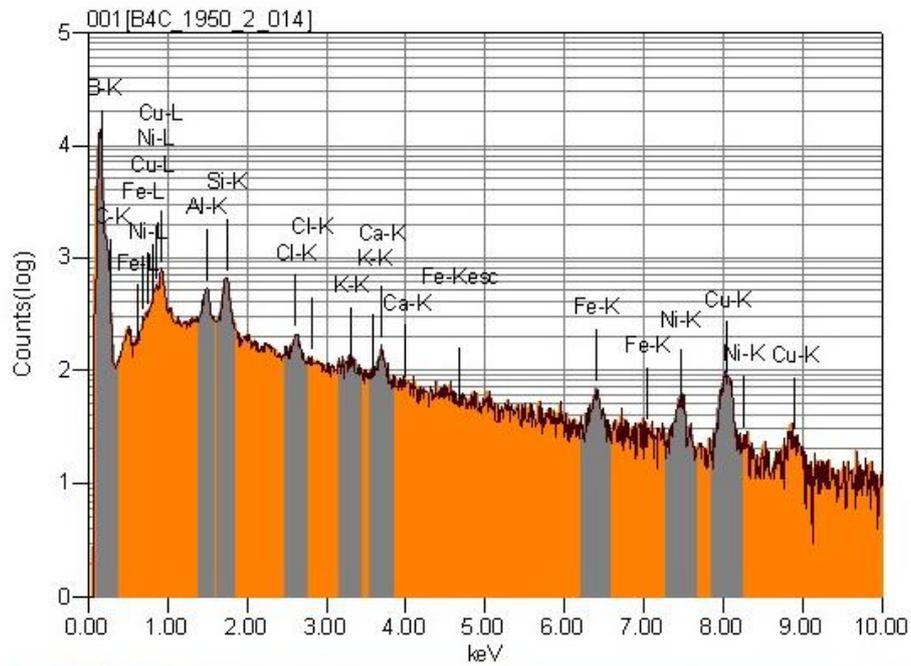
Анализ структуры излома выявляет поверхностный слой толщиной (7-8) мкм как и для образца №3, хотя прослойками светлого контраста в этом образце располагаются несколько иначе, а именно больше на глубине примерно 4-5 мкм от поверхности.

Результаты энергодисперсионного элементного анализа системы «пленка (Cu)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка», модифицированной интенсивным импульсным электронным пучком, представлены на рис.34 и 35.

B4C\_1950\_2\_014



Acquisition Condition  
 Instrument : 7500FA  
 Volt : 15.00 kV  
 Current : 0.10 nA  
 Process Time : T4  
 Live time : 245.74 sec  
 Real Time : 267.67 se  
 DeadTime : 8.00 %



| Chemical formula | ms%    | mol%   | Sigma | Net    | K ratio   | Line |
|------------------|--------|--------|-------|--------|-----------|------|
| B*               | 42.74  | 46.73  | 0.06  | 223903 | 0.0000000 | K    |
| C*               | 53.12  | 52.27  | 0.97  | 120033 | 0.0000000 | K    |
| Al*              | 0.26   | 0.11   | 0.29  | 14218  | 0.0000000 | K    |
| Si               | 0.43   | 0.18   | 0.32  | 24445  | 0.0000000 | K    |
| Cl*              | 0.13   | 0.04   | 0.39  | 5619   | 0.0000000 | K    |
| K*               | 0.06   | 0.02   | 0.59  | 2214   | 0.0000000 | K    |
| Ca*              | 0.21   | 0.06   | 0.72  | 6345   | 0.0000000 | K    |
| Fe*              | 0.33   | 0.07   | 2.14  | 3251   | 0.0000000 | K    |
| Ni*              | 0.63   | 0.13   | 3.90  | 3819   | 0.0000000 | K    |
| Cu*              | 2.09   | 0.39   | 5.68  | 9270   | 0.0000000 | K    |
| Total            | 100.00 | 100.00 |       |        |           |      |

Рисунок 34 – Результаты энергодисперсионного элементного анализа системы «пленка (Cu)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка», модифицированной интенсивным импульсным электронным пучком (образец №3), внизу–энергетический спектр участка поверхности этого образца

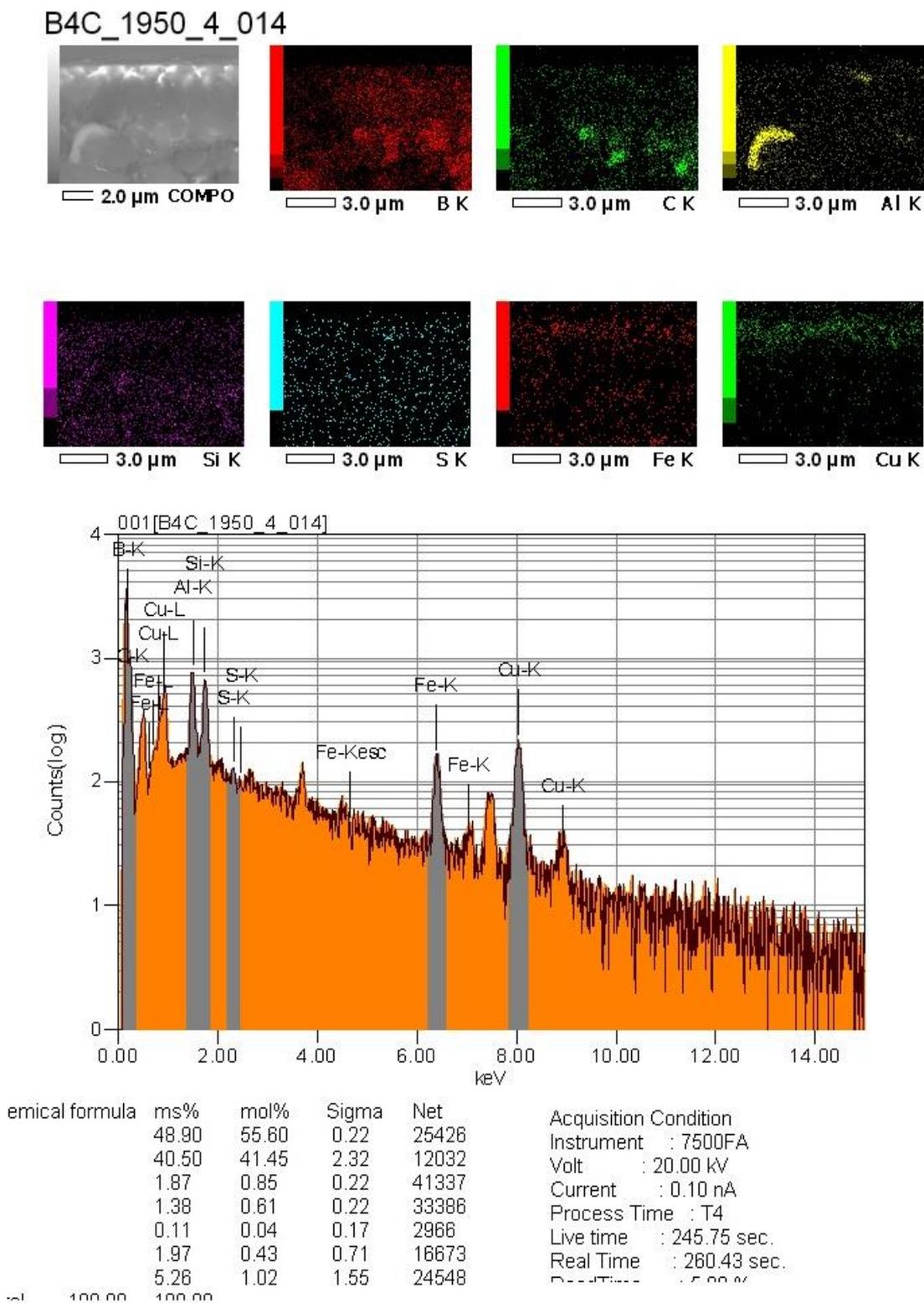


Рисунок 35 – Результаты энергодисперсионного элементного анализа системы «пленка (Cu)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка» (образец №4), модифицированной интенсивным импульсным электронным пучком, внизу–энергетический спектр участка поверхности этого образца.

Из определения элементного состава модифицированного слоя установлено, что области, имеющие тёмный контраст, обогащены атомами бора и углерода; прослойки, их разделяющие (светлый контраст), обогащены атомами меди, бора и углерода.

Следовательно, проведенное интенсивным импульсным электронным пучком облучение системы «пленка (Cu)/(В<sub>4</sub>С-керамика) подложка» сопровождается легированием поверхностного слоя керамики В<sub>4</sub>С толщиной (6-8) мкм. Проникновение меди в объем керамики осуществляется по межзеренным границам, разделяющим кристаллиты В<sub>4</sub>С.

## ВЫВОДЫ

1. Напыление на поверхность керамики карбида бора слоя титана (0,5 мкм) и последующее её облучение интенсивным импульсным электронным пучком приводит к формированию диборида титана в поверхностном слое.

2. Облучение интенсивным импульсным электронным пучком (16 кэВ, 17 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>) системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка» приводит к формированию в поверхностном слое толщиной (5-7) мкм многофазной структуры эвтектического типа, состоящей из кристаллитов карбида бора, диборида титана и титана

3. Выявлено снижение микротвердости модифицированных образцов керамики Ti/B<sub>4</sub>C в ≈1,2 раза относительно микротвёрдости исходных образцов.

4. Обнаружено, что облучение системы «пленка (Ti)/(B<sub>4</sub>C-керамика) подложка» низкоэнергетическим интенсивным электронным пучком приводит к повышению трещиностойкости поверхностного слоя керамики.

5. Напыление на поверхность керамики карбида бора слоя меди толщиной 0,5 мкм и последующее её облучение интенсивным импульсным электронным пучком приводит к формированию в поверхностном слое фаз CuAlFe (0,1 мас. %), SiC (0,2 мас. %), C (23,7 мас.%), Cu (0,3 мас.%).

6. Выявлено снижение микротвердости модифицированных образцов керамики Cu/B<sub>4</sub>C в (1,4 - 1,7) раза относительно микротвёрдости исходных образцов и повышение пластичности образцов.

7. Электронно-пучковая обработка образца карбида бора с металлизированной медью поверхностью сопровождается формированием на поверхности микротрещин, разделяющих микроблоки размерами от 2 до 10 мкм.

**6 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и  
ресурсосбережение**

**7 Социальная ответственность**

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Д. И. Омельченко, А.С. Ащепкова, А. С. Жакипбекова. Последствие при испытании керамики карбида бора на микротвердость // XII Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» Россия, Томск, 21–24 апреля 2015 г.
2. А.С. Жакипбекова, А.С. Ащепкова. Воздействие электронного облучения на структуру и физико-механические свойства диоксидциркониевой керамики // XIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» Россия, Томск, 26–29 апреля 2016 г.
3. A.S. Zhakipbekova, A.S. Aschepkova, Yu.F. Ivanov, Z.G. Bikbaeva, A.D. Teresov, V.V. Shugurov. Structural and phase transformations in the Ti-(ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) system formed an intense electron beam // 7 th International Conference “Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainer: technology, properties, applications” Russia, Tomsk, May 12-15, 2016.
4. А.С. Жакипбекова, З.Г. Бикбаева, Ю.Ф. Иванов. Структура и свойства системы «пленка (Ti)/(керамика В<sub>4</sub>С) подложка», облученной интенсивным электронным пучком // XV Российская научная студенческая конференция по физике твердого тела ФТТ, Россия, Томск, 18-20 мая 2016 г.
5. А.С. Жакипбекова, А.С. Ащепкова, Ю.Ф. Иванов. Модифицирование поверхности керамики карбида бора ионно-плазменным напылением плёнки титана облученной интенсивным электронным пучком //VIII Международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине» Россия, Томск, 01-03 июня 2016 г.
6. Ю.Ф. Иванов, О.Л. Хасанов, С.Г. Бикбаева, А.С. Жакипбекова, А.Д. Тересов, В.В. Шугуров. Легирование поверхностного слоя керамики карбида бора при облучении системы пленка/подложка интенсивным электронным пучком // Международная научно-практическая конференция

«Фундаментальные научные исследования: теоретические и практические аспекты» Россия, г. Кемерово, 25 - 26 мая 2016 г.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками // Под ред. Дж.М. Поута и др. – М: Машиностроение, 1987. – 424 с.
2. Кадыржанов К. К., Комаров Ф. Ф., Погребняк А. Д., Русаков В. С., Туркебаев Т. Э. Ионно-плазменная и ионно-лучевая модификация материалов. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 640 с.
3. Наноинженерия поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий / Отв. ред. Н.З. Ляхов, С.Г. Псахье; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Институт физики прочности и материаловедения. - Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2008. - 276 с.
4. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Materials surface processing by directed energy techniques. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. Chapter 6 in Book / Ed. by Y. Pauleau. – Grenoble: Elsevier, 2006. – 763 p.
5. Иванов Ю.Ф., Хасанов О.Л., Полисадова В.В., Петюкевич М.С., Бикбаева З.Г., Калашников М.П., Братухина А.С., Толкачев О.С. Структура поверхности керамики на основе карбида бора, облученной интенсивным электронным пучком // Известия ВУЗов. Физика. – 2015. – Т. 58, №6/2. – С. 96-100.
6. Кислый П.С., Кузнецова М. А. Карбид бора. – Киев: Наукова думка, 1988. – 216 с.
7. Андриевский Р.А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – № 6. – С. 549-559.
8. Самсонов Г.В., Кислый П.С. Высокотемпературные неметаллические термодпары и наконечники.– Киев: «Наукова думка», 1965.–181 с.
9. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение.– М.: Металлургия, 1991.

10. Голубева Н. А. Исследование свойств реакционно-связанного карбида бора // Голубева Н.А., Плясункова Л.А., Келина И.Ю., Антонова Е.С., Журавлёва А.А. // Новые огнеупоры. – 2014. – № 3. – С. 43-47.
11. Перевислов С. Н. Жидкофазно-спечённые керамические материалы на основе карбида бора // С. Н. Перевислов // Вестник НТУ. – 2014. – № 53. – С.84-88.
12. Zhang L.M. et al. Fabrication of B–C ceramics by reactive synthesis and densification using spark plasma sintering // Global Roadmap for Ceramics-ICC2 Proceedings, Verona, June 29 – July 4, 2008.
13. Токита М. Настоящее и будущее технологий спекания керамики в связи с разработкой метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) //Российские нанотехнологии. – 2015. – № 3. – С.80-85.
14. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г. П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения. – М.: ООО Издательство «Научтехлитиздат», 2003. – 384 с.
15. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования / В. А. Григорян, И.Ф. Кабылкин, В.М. Маринин, Е.Н. Чистяков. Под ред. В.А. Григорян. – М: Изд. РадиоСофт, 2008. – 406 с
16. Альтудов Ю.К., Гарицын А.Г. Лазерные микротехнологии и их применения в электронике, Москва, 2001.
17. Белов А.Б., Быщенко О.А., Крайников А.В. и др. Сильноточные импульсные электронные пучки для авиационного двигателестроения / под общей редакцией А.С. Новикова, В.А. Шулова, В.И. Энгелько, Москва, 2012.
18. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке, Известия вузов. Физика. – 2008.– №5. – С. 60-70.
19. V. Rotshtein, Yu. Ivanov, A. Markov. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. Charter 6 in Book “Materials surface processing by directed energy techniques”.Ed. by Y.Pauleau: Elsevier.–2006. – P. 205-240.

20. Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Васильев И.П. Действие сильноточного импульсивного электронного пучка низкоэнергетических электронов на приповерхностные слои пористой циркониевой керамики // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40. – вып. 17. – С. 78 – 85.
21. Бурдовицин В.А., Двилис Э.С., Медовник А.В. и др. Структура поверхности алюмооксидной керамики при облучении импульсивным электронным пучком // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – вып. 1. – С. 117- 121.
22. Кульков С.Н., Гнусов С.Ф. Карбидостали на основе карбидов титана в вольфрама /Отв.ред. Е.Ф. Дударев. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 240 с.
23. Гынгазов С.А., Суржиков А. П., Франгульян Т. С. и др. Способ повышения износостойкости поверхности изделий из керамики на основе диоксида циркония // Патент 2287503, RU.
24. Гынгазов С.А., Суржиков А.П. Франгульян Т.С. и др. Способ повышения износостойкости поверхности изделий из керамики на основе диоксида циркония // Патент 2337894, RU.
25. Романов Д.А., Гончаров Е.Н., Будовских Е.А., Громов В.Е, Иванов Ю.Ф. Тересов А.Д. Элементный и фазовый анализ покрытия  $TiB_2-Mo$ , сформированного на стали электровзрывным методом //Физика и химия обработки материалов, 2016. – №1. – С. 48-51.
26. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке, Известия вузов. Физика. – 2008.– №5. – С. 60-70.
- 27.Орданьян С.С. Физика прочности композиционных материалов. Сб.– Л. Физ-техн. ин-т им. А.Ф.Иоффе.– 1980.– С.102-109.
- 28.Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Овсиенко А.И. Физико–механические свойства материалов в системе  $LaB_6-SiC-B_4C-TiB_2-W_{2B5}$  // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012.– №3. – С. 3-8.

29. Орданьян С.С., Болдин А.А. О возможностях получения высокоплотных керамических композиций в системе  $W_2B_5 - TiB_2$  // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – №7. – С. 2–7.
30. Ивженко В.В., Кайдаш О.Н., Сарнавская Г.Ф., Попов В.А. Получение композитов  $W_2B_5 - TiB_2$  с повышенной вязкостью разрушения // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — К.: ИНМ им. В.М. Бакуля НАН Украина, 2010. — Вып. 13. — С. 235-239.
31. Коротеев А.В., Саенко С.Ю., Котенко В.А., Бега Н.Д., Удовенко Л.М. Технология получения, структурообразование и некоторые свойства композиционной керамики системы  $W_2B_5 - TiB_2 - W_4C$  // Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. — 2011. — №2. — С. 84-89.
32. Калинин Г.В., Андриевский Р.А., Копылов В.Н., Louzguine D. Свойства наноструктурных и аморфных пленок системы  $TiB_2 - W_4C$  // Физика твердого тела. – 2008. – Т.50. – №2. – С. 360 – 364.
33. Цыбуля С.В., Черепанова С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов: учеб.пособие // Цыбуля С.В., Черепанова С.В. – Новосибирск, 2008. - 92 с.
34. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
35. Громилов С.А. Введение в рентгенографию поликристаллов : учеб.пособие / Громилов С. А. – Новосибирск, 2008. –50 с.
36. Штольц А.К., Медведев А.И., Курбатов Л.В. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах : учеб.пособие / Штольц А. К., Медведев А. И., Курбатов Л. В. - ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ – Екатеринбург, 2004. – 23 с.
37. Гусев А.И., Курлов А.С. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зёрен). Металлофизика и новейшие технологии. – Т.30. – № 5, 2008.– С. 679–694.

38. Черник Г.Г., Фокина Е.Л., Будим Н.И., Васильева Е.А., Якунинская А.Е. Разработка технологий измельчения и механического легирования на основе планетарных мельниц // Наноиндустрия. – 2007. – № 5. – С. 32-35.
39. В.К. Григорович. Твердость и микротвердость металлов. М.- Изд.: Наука. – 1976. – 230 с.
40. K. Niihara. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics // Journal of materials science letters. – 1983. – №2. – С. 221-223.
41. Shugurov V.V., Kalushevich A.A., Koval N.N., Denisov V.V., Yakovlev V.V. Automated vacuum ion-plasma installation // Известия вузов. Физика. – 2012. – № 12/3. – С. 118-122.
42. Yu.F. Ivanov, O.L. Khasanov, Z.G. Bikbaeva, M.S. Petyukevich, A.D. Teresov, V.V. Shugurov, O.V. Ivanova, A.A. Klopotov. Structural and phase transformations in the Ti-B<sub>4</sub>C system formed when melting the composition film/substrate by an intense electron beam // Workshop on Advanced Materials for Technical and Medical Purpose ( принята в печать).
43. Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Романов Д.А. и др. Структура и микротвердость углеродистой стали 45 после электровзрывного меднения и последующей электронно-пучковой обработки // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2014. – №2. – С. 51-62.
44. Ming Lv, Jianguo Liu, Suhuan Wang, Jun Ai, Xiaoyan Zeng. Higher-resolution selective metallization on alumina substrate by laser direct writing and electroless plating // Applied Surface Science. – 2016. – №366. – pp. 227–232.
45. ChullHee Cho, Hong Shik Shin, Chong Nam Chu. Selective electrodeposition of copper on stainless steel using laser irradiation // Surface & Coatings Technology. – 2013. – №222. – pp.15–24.
46. Piotr Rytlewski. Laser-assisted metallization of composite coatings containing copper(II) acetylacetonate and copper(II) oxide or copper(II) hydroxide // Surface & Coatings Technology. – 2014. – №259. – pp. 660–666.

Раздел 1  
**Литературный обзор**

Студент:

| Группа | ФИО                           | Подпись | Дата |
|--------|-------------------------------|---------|------|
| 4БМ4Б  | Жакипбекова Арайлым Сериккызы |         |      |

Консультант кафедры НМНТ ИФВТ:

| Должность                 | ФИО         | Ученая степень, звание   | Подпись | Дата |
|---------------------------|-------------|--------------------------|---------|------|
| Профессор кафедры<br>НМНТ | Иванов Ю.Ф. | профессор,<br>д. ф-м. н. |         |      |

Консультант – лингвист кафедры ИЯ ИФВТ:

| Должность         | ФИО          | Ученая степень, звание | Подпись | Дата |
|-------------------|--------------|------------------------|---------|------|
| Доцент кафедры ИЯ | Крицкая Н.В. | доцент, к.ф.н.         |         |      |

# 1 Boron carbide - a promising construction material

## 1.1 The structure and properties of boron carbide ceramics

Boron carbide  $B_4C$  ( $B_{12}C_3$ ) is a compound of carbon and boron. Boron carbide is a black shiny crystal (density  $2.52 \text{ g / cm}^3$ ) [6]. Boron carbide has high chemical resistance in various corrosive environments, it does not react with acids, but it is decomposed with alkali. Boron carbide abrasive refractory material, resistant to a temperature of  $1000^\circ \text{C}$ . boron carbide properties have been studied for a long time. There are various methods for producing boron carbide. The most common variants of the phase diagram of the system B-C are shown in fig. 1. [7]. Fig. 1, a is a phase diagram with a wide region of homogeneity in the range from about  $\sim 9$  to about  $\sim 24$  at.% C. This view is based on the combined results of many works, including the specification of the structure of boron carbide with a limit carbon content and congruently melting composition.

In the second embodiment, the diagram B-C (Figure 1, b), the existence of phase allowed  $B_{13}C_{(2 \pm x)}$  with a narrow homogeneity range up to  $\sim 800^\circ \text{C}$  and having superstoichiometric compositions at higher temperatures, as well as other phases borokarbidnyh ( from  $B_{51}C$  to  $B_{13}C_3$ ) [7].

According calculated embodiment chart B-C rhombohedral modification of the boron carbide with a wide region of homogeneity ( $\sim 9$  to about  $\sim 24$  at.% C) exists only at high temperatures, and at  $T < 600 \text{ K}$  as a result of peritectic decay occurs monoclinic modification  $B_4C$  with a narrow region of homogeneity.

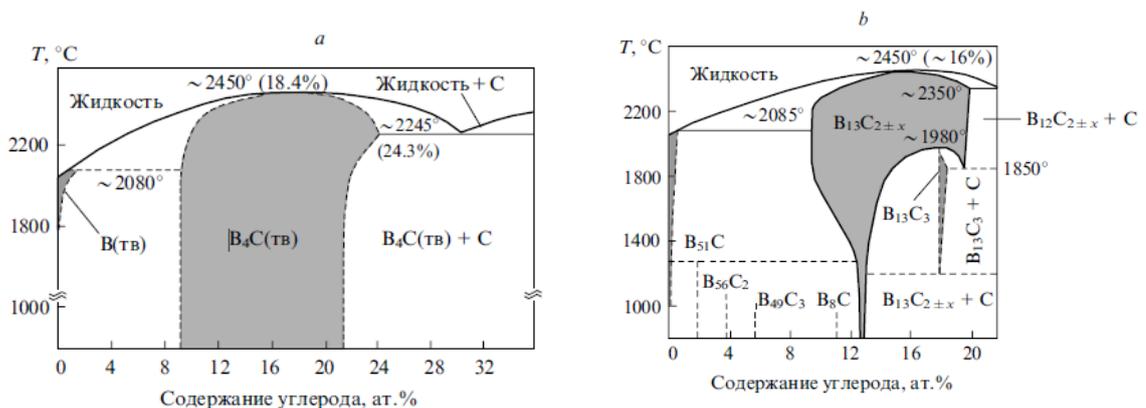


Fig.1. The most common variants of the phase diagram of the system in the B-C wide homogeneity region of the solid-phase modification  $B_4C$  (a) and with a narrow homogeneity region  $B_{13}C_{(2 \pm x)}$  with expansion at high temperatures (b) [7].

The main properties of boron carbide:

Boron carbide melts at about  $2450^\circ C$ .

Boron carbide density increases linearly with the carbon content within the range of phase homogeneity. The measured density of  $B_4C$  is  $2.52 \text{ g/cm}^3$ ; for  $B_{13}C_2$  -  $2.49 \text{ g/cm}^3$ ; for  $B_{10.4}C$  -  $2.47 \text{ g/cm}^3$  [6].

Coefficient of thermal expansion (CTE) of boron carbide is  $\alpha = 5.73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (300 - 1970 K).

*Hardness.* Boron carbide is one of the hardest materials (third after diamond and cubic BN), the value of its hardness  $H_V \approx 35 \text{ GPa}$ .

The microhardness of the boron carbide increases linearly with the carbon content in the homogeneity phase. For example,  $HK_{200g} = 2910 \pm 90 \text{ kg/mm}^2$  to 10.6 at.% C, and  $3770 \pm 80 \text{ kg/mm}^2$  to 20.0 at.% C. In the presence of free carbon hardness of boron carbide are reduced.

*Durability.* Due to the high hardness and strength boron carbide inferior in the abrasive resistance only to diamond; expressed in arbitrary units, the abrasion resistance of the diamond - 0,613, while the boron carbide is 0.4-0.422.

The mechanical properties of boron carbide have been studied by many authors. Young's modulus is 320-480 GPa, a shear modulus - 130-200 GPa and moduli increase with increasing carbon content. Boron carbide tensile strength is 300-500 MPa. factor toughness fracture  $K_{IC}$  of  $3.0-4.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ .

*Chemical properties.* Boron carbide is one of the most inert compounds. It can not be the action of mineral acids and bases. At temperatures above  $1000^\circ C$  it reacts with chlorine and with many metals and their oxides, borides, forming carbon monoxide. Aluminium and silicon compound is formed substitution with boron carbide.

The fine powders of boron carbide are oxidized slowly in moist air to form  $B_2O_3$  or  $H_3BO_3$ . Oxidation of hot pressed samples begins in oxygen at  $600^\circ C$  and leads to the formation of a thin transparent film of  $B_2O_3$ , above  $1200^\circ C$  there is an intensive oxidation of boron carbide.

*The electrical properties.* Boron carbide is high-temperature p-type semiconductor in the entire region of homogeneity which properties vary considerably depending not only on the content of impurities, but the method of preparation, thermal treatment and composition deviation from stoichiometry.

## 1.2 The crystal structure. The dependence of the lattice parameter of the carbon content

"Building blocks" of rhombohedral boron carbide are icosahedra cell type  $B_{12}$  or  $B_{11}C$ , located on the tops of her and fastened with three atoms of the C-C-C or C-in-C on the long diagonal fig.2,a) [7]. Changing population (defects) in the boron sublattice depending on concentration is illustrated in fig. 2, b). It is assumed that the variation of the concentration of structural vacancies in the region of homogeneity is one of the main factors that determine the evolution of the physical and chemical properties within this area. Depending on the carbon content (in the range of compositions  $BC_{3.5}$ - $BC_{6.0}$ ) changes the hardness of the lattice period, thermal and electrical conductivity, and thermoelectric characteristics.

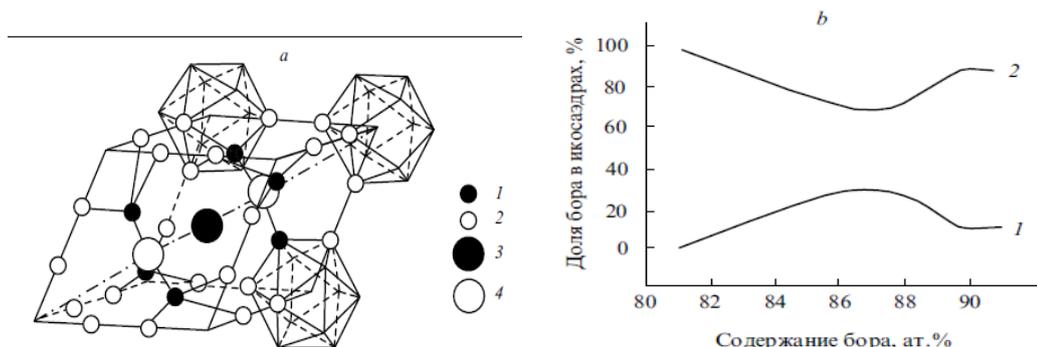


Fig.2. Rhombohedral boron carbide with a cell type  $B_{11}C$  icosahedron (a) and the effect of the boron content to fill its sublattice and icosahedron  $B_{12}$  and  $B_{11}C$  (b). a: 1,2-boron atoms in positions  $h_1$  and  $h_2$

respectively, 3-boron atoms in the position 1b, 4- carbon atoms in position 2c; *b*: 1- for the icosahedron  $B_{12}$ ; 2-for the icosahedron  $B_{11}C$  [6,7].

At the heart of the crystal structure of boron carbide is also icosahedral boron subcell. At the same six atoms occupying rhombohedral angles associated with the outer icosahedron and the atoms "equatorial" icosahedron nodes are connected with terminal atoms, which are arranged on a spatial diagonal of the rhombohedron (fig.2.) [6,7].

Boron carbide phase has a variable composition, the content of carbon therein ranges from 9.88 to 23.40%. Currently, the literature concludes that a change in the composition of the boron carbide is due to the fact that part of boron atoms replace carbon atoms to trigonal rhombohedron diagonally. Thus, boron carbide crystals, the composition close to  $B_{12}C_3$  have 60% of the boron atoms at the central position C-C-C, as determined by nuclear magnetic resonance method. The presence of the chain C-B-C in boron carbide  $B_{12}C_2$  is detected by infrared absorption spectroscopy. Therefore, it has been established that instead of a linear chain of the C-C-C, chain C-B-C is formed[6].

Periods of crystalline lattice boron carbide vary depending on the carbon content and slightly the method of obtaining boron carbide. Periods of crystal lattice boron carbide depends on whether the content of the free carbon. They increase with increasing free carbon in the sintered boron carbide (table 1.2).

Table 1.2 - Parameters lattice boron carbide of various compositions [6]

| Parameter                  | $B_7C(13,68\% C)$ | $B_{5,52}C(19,57\% C)$ | $B_4C(21,70\% C)$ |
|----------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| <i>a</i> , nm              | 0,567             | 0,565                  | 0,561             |
| <i>c</i> , nm              | 1,219             | 1,215                  | 1,207             |
| <i>c/a</i>                 | 2,150             | 2,150                  | 2,151             |
| <i>V</i> , nm <sup>3</sup> | 0,33938           | 0,33568                | 0,32894           |
| $\rho$ , kg/m <sup>3</sup> | 2470              | 2484                   | 2510              |

Table 1.3 - Is the period of the crystal lattice of the sintered boron carbide  $B_{3.7}C$  containing free carbon nm [6]

| The content of free carbon, % | The lattice period |        | Cleavage spacing $d_{002}$ , nm |
|-------------------------------|--------------------|--------|---------------------------------|
|                               | $a$                | $c$    |                                 |
| 0                             | 0,5603             | 1,2068 | —                               |
| 0,25                          | 0,5610             | 1,2101 | —                               |
| 0,5                           | 0,5613             | 1,2115 | —                               |
| 1,0                           | 0,5614             | 1,2118 | 0,3368                          |
| 1,5                           | 0,5615             | 1,2125 | 0,3390                          |

The composition of the boron carbide  $B_{13}C_2$  regarded as stoichiometric.  $B_{13}C_2$  possesses very high melting point and it is characterized by a state when the trigonal axis of the central place is occupied boron atom. Possible defects in the structure of boron carbide are most clearly manifested in the use of transmission electron microscopy. Many grains contain pores particles free graphite. The pores are well decorated with a rhombohedra.

Most of the dislocations in the boron carbide significantly stretched the length of the plane is rhombohedral, so as the icosahedron B12 loosely stacked parallel these planes layers of with the sequence ABCA .....

Passage dislocation through rhombohedral plane creates a thin layer of a triclinic crystal that is identical to a pair of boundaries orientational twin having a specific surface energy  $\gamma_D$  ( $76 \text{ mJ} / \text{m}^2$ ). The energy  $\gamma_D$  is very low, indicating a low density of B –B between icosahedral communication layers. Partial displacement of these layers is responsible for the formation of twins, the typical structural defects boron carbide [6].

### 1.3 Chemical bonding in B<sub>4</sub>C. Physical and chemical characteristics compositions of boron carbide

The basis of the structure boron carbide as boron, is the icosahedron [6]. In such a structure each boron atom bound to six carbon atoms, t. e. forms six bonds in the presence of only three valence electrons  $2s2p^2$ .

The carbon atoms in the boron carbide are in different valence states.

The central atom is on trigonal the rhombohedron axis is in the  $sp$ -hybridization of one  $s$ -electron mixed with a  $p$ -electron, the other  $s$ -electron - with another district electronically. As a result, two hybrid electronic clouds are formed, with a view of two hand weights, stretching along one axis. Confirmation of the formation of double bonds  $C = C = C$  of the central atom with carbon the periphery of the atom is the bond length, which is equal to 0,137 nm and is close to the length of the double  $C = C$  bonds in ethylene (0.1337 nm) and Allen (0.1309). It is known that the length of the bonds between the carbon atoms in the compounds depends upon their multiplicity. Thus, the single  $C—C$  bond is the longest and is 0,1544nm (diamond) and 0,1543nm (ethane), and the triple bond  $C\equiv C$  shortest - 0.1204 nm (acetylene) and 0.1207 nm (propane). Accordingly, changes the strength of chemical bonds [6].

Peripheral carbon atoms on the trigonal axis of the rhombohedron are  $sp^2$  - hybridization condition to form a connection with three equivalent three boron atoms located in the same state  $sp^2$ -hybridization. The fourth electron forms a bond with the central carbon atom on the trigonal axis of the rhombohedron. This bond is a double, and in accordance with the interatomic distance is similar to the double  $C = C$  bond in a state of hybridization the  $sp^3$ , but a little weaker, since the interatomic distance  $C = C$  is equal to 0.137 nm or more than the ethylene and allen. This is not surprising, since the peripheral carbon atom forms three bonds with boron atoms and a double bond  $C = C$  it still has only one electron. Thus, carbon atom forms four bonds  $2C$ , like diamond, but three of these weaker and

stronger one. Hence the chemical bond strength boron carbide can probably be counted as well as crystals with covalent tetrahedral bonds.

Usually crystal with a covalent bond is stable, if there are two electrons per bond, as such structural energy bands, the state in which only describes the binding orbitals are completely filled. When each link has less than two electrons, energy is small (or large ionicity), the crystal becomes unstable. However, stable structures with electron deficiency are known. They are structures formed by oxygen, boron, which, having two and three electrons in the outer shell to form crystals of the complex, where only a part of neighbor atoms with a tetrahedral configuration ( $B_4Si$ ,  $B_4C$ ,  $SiO_2$ ) [6]. All compounds of boron, other than the characteristics of the electronic structure and crystal structures, can also be combined because of possessing the remarkable property: boron has the ability to strongly absorb neutrons (isotope  $^{10}B$  and to a lesser extent natural mixture of isotopes). This makes the use of boron compounds for the manufacture of reactors, control rods, and also biological protection against neutron radiation. Of particular importance in this regard are carbide and boron nitride, and certain metal borides [8].

#### **1.4 Volumetric materials based on boron carbide**

For obtaining boron carbide a number of methods is used: direct synthesis of the elements; carbothermic reduction of boric oxide; metallothermic reduction of boron oxide magnesium in the presence of carbon, the various embodiments of gas phase interaction [8].

A number of studies indicated that the covalent boron carbide determines, as in the case of sintering powders covalent other objects ( $B$ ,  $Si$ ,  $Si_3N_4$ ), a high sintering temperature ( $> 0.85T_{pl}$ ), i.e. vyshe 2300 - 2400 K [9].

For manufacturing bulk materials (compact) made of boron carbide powder a number of methods is used [7].

*Reaction sintering method.* For armor based ceramics, boron carbide is used as a reaction sintering method. Processes reaction sintering of boron carbide include conventional stage processes of ceramics: the mixing of certain fractions of the original carbide with carbon components and a binder, molding, drying - polymerization and proper reaction sintering, i.e, impregnation of the molded pieces in pairs and silicon melt. A mechanism for obtaining the reactive sintered boron carbide includes carbides formation  $B_{12} (B, C, Si)_3$  original grains around the boron carbide to form a "core-shell" type structure. The final structure of reaction-sintered boron carbide includes four phases:  $B_4C$  (baseline),  $B_{12} (B, C, Si)_3$ , SiC, and silicon, which are dissolved in the boron and carbon. And the ratio and shape of these components can be adjusted the initial composition of and technological mode production process [10].

*Liquid phase sintering method.* Ceramic materials based on boron carbide obtained by liquid phase sintering with oxide activating additives, due to the combination of high hardness, strength, and low density can be used as armor elements and as friction units operating at high temperatures and corrosive environments. Activating additives are aluminum oxides, magnesium and yttrium. Preparation of boron carbide with these additives is carried out by liquid phase sintering [11].

*Hot-pressing method.* This is a widely used method of molding powder materials. Hot-pressing method is effective in the manufacture of certain types of ceramic materials having effect superplastic at elevated temperatures (for example, zirconium dioxide). The product obtained by this method does not require subsequent machining [12].

*Method spark-plasma sintering (SPS-method).* The process is based on a modified hot-pressing method, in which electric current is passed directly through the mold and preform compressible, rather than through an external heater. With the help of a pulse of electric current and the so-called "plasma spark discharge effect" ("spark plasma effect") achieved a very rapid heating of extremely short duration of the operating cycle. This makes it possible to suppress the grain growth

and obtain an equilibrium state, which opens up the possibility to create new materials with previously unavailable structures and properties of materials with submicron or nanoscale grain, as well as composite materials with unique or unusual compositions [12].

The main feature of the method is the sintering EIPS conductive powder in a mold, with the simultaneous application of mechanical pressure and direct current pulses, whereby the compaction and sintering processes are carried out simultaneously.

In recent years, the method has grown into a new technology for the production of powder materials, which are the advantages of energy saving, low load on the environment and high performance.

SPS method showed high efficiency in the consolidation of ceramic and metallic nanomaterials, composites, functionally graded materials, composite materials based on carbon nanotubes and nanofibers, solid materials, electronic materials, thermoelectrics and biomaterials.

EIPS method usually requires a mold made of graphite, which is charged with raw materials in powder form. To mold on the vertical axis is applied a mechanical pressure (20-100 MPa) and an electric pulse current of low voltage (approximately 4-20 V) and high strength (0.5-40 kA) [13].

*Electric discharge sintering method.* Recently widespread electric discharge sintering method is popular. Nano- and micron carbide powders and the ones synthesized during production of samples, are used in this method as the initial charge. The method is based on passing an electric current through the sinterable powder to which external pressure is applied. In these circumstances, plasma appears, which activates the sintering process. The temperature and duration of electric discharge sintering is considerably less compared to these parameters during hot pressing [9].

#### **1.4.1 Physical and mechanical properties of boron carbide ceramics**

We studied in detail the physical and chemical properties of carbide  $B_4C$ , which is a crystalline powder of dark gray and black colors.

The hardness of boron carbide and silicon carbide hardness is second only to diamond hardness: microhardness of silicon carbide, boron carbide and diamond are respectively 2340, 4950 and 8000 kg/mm<sup>2</sup> [7].

Formula  $B_4C$  ( $B_{12}C_3$ ) fits most commercial products of boron carbide. Other formulas also exist, for example,  $B_{12}C_3$  or  $B_7C_2$ , which reflects the compositions according to the super- and stoichiometric (in relation to the  $B_4C$ ) phases formed by structural vacancies. Basic physical and chemical characteristics of the most common formulations of boron carbide are presented in table. 1.4.

Table. 1.4. - The main physical and chemical characteristics of the most common formulations of boron carbide [2]

| Parameter                                | $B_4C$            | $B_{6.5}C$             |
|--|-------------------|------------------------|
| Structure                                | Rhombohedral      | Rhombohedral           |
| Space group                              | $R3m$             | $R3m$                  |
| The parameters the elementary cell, nm   |                   |                        |
| $a$                                      | 0.5598            | 0.5630                 |
| $b$                                      | 1.2120            | 1.2190                 |
| Density, $r \cdot cm^{-3}$               | 2.52              | 2.46, 2.488            |
| Carbon content, at, %                    | 20                | 13.33                  |
| $T_{pl}$ , K                             | 2620-2740         | -                      |
|  | -                 | 2730                   |
|  | 2720              | ~2670                  |
| Vickers hardness, GPa                    | 48.5              | 37                     |
| Shear modulus, GPa                       | 198-205           | 185-195                |
| Electrical resistivity, $\Omega \cdot m$ | $10^{-3}-10^{-1}$ | $\sim 8 \cdot 10^{-4}$ |
| Band gap, eV                             | 1.64              | -                      |

|  |                        |                        |
|--|------------------------|------------------------|
| TCLE <sup>b</sup> (300-1100), K <sup>-1</sup>  | 4.5 · 10 <sup>-6</sup> | 5.5 · 10 <sup>-6</sup> |
| <sup>a</sup> For the composition B <sub>4,3</sub> C. <sup>b</sup> Temperature coefficient of linear expansion. |                        |                        |

## 1.5 Application of boron carbide

The main areas of application are the production of boron carbide abrasive and cutting material, nuclear power (material rods of reactors) and the production of light armor. Also, the boron carbide is used as a thermal and electrical insulating material and a material for microelectronic devices [14]. The main application of boron carbide in the industry is its use as abrasive material for treatment of solid materials (hard alloys, ceramics and etc.).

High-hardness wear-resistant products made of boron carbide are used in manufacturing of tools for nozzles sandblasters, bars to the grinding wheel, to measure the hardness indenters and etc.

Boron carbide is used for the production of light armor bulletproof body armor for personal protection and for the protection of military equipment [15].

*Application of nuclear technology.* Boron carbide is a neutron absorber, commonly used in nuclear reactors, because of its high boron content, good chemical inertness and high heat resistance. Absorption neutron boron carbide is due to content in the isotope <sup>10</sup>B, the concentration of which in the natural boron is 19.8 wt.%, so for use in nuclear reactors natural boron is sometimes enriched (to 90%).

Boron carbide is used in water cooled reactors and fast reactors as control rods, neutron shield, and also as a consumable neutron absorbers.

*Chemical application.* Boron carbide powders, activated fluorides (or other halides) are used for the diffusion boriding steels. This creates a thin layer of Fe<sub>2</sub>B (10-200 micrometers) having high hardness and wear resistance. In some cases, it is undesirable to the fragile layer of a two-phase iron boride (FeB-Fe<sub>2</sub>B); boriding goal is to get a single phase Fe<sub>2</sub>B.

*Electrical applications.* Boron carbide is a high temperature semiconductor. Therefore, it is of considerable interest as a material for thermocouples and thermoelectric generators electrodes.

### **1.5 Metallization of the surface of ceramic products**

The problem of contacts and the related problem of surface metallization of ceramics is one of the important in microelectronics. Among the numerous metallization techniques of ceramic surface a method of applying metal coating on the ceramic layer by sputtering a metal on the ceramic surface followed by heat treatment system "coating/substrate" laser is the most popular now [16,17]. One of the promising methods of high-speed thermal processing system film / substrate is intense electron beam irradiation [18]. The main advantages of pulsed electron-beam irradiation, as compared with a laser, can be attributed significantly higher efficiency (to 90%) of electronic sources, high efficiency of energy input into the surface volume of material (small electron reflection coefficient), full control and management of all exposure parameters with a high degree of localization of energy in the surface layer is much greater (up to 10 cm<sup>2</sup>) surface area treated per pulse [19].

Strong electronic excitations cause ion beam mixing in layered structures. This effect has been observed for many bi- and multilayer systems, metal-metal, metal-semiconductor, metal dielectric [2].

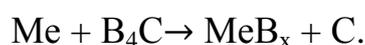
Since the studied structure and properties of the system "film (Ti)/(B<sub>4</sub>C ceramic) substrate", the intensity of irradiation by an electron beam, the phase compatibility in composite materials based on boron carbide and the balance at the phase of boron carbide - the molten metal to be treated.

When choosing a metal connections for boron carbide on one of the most important prerequisite is a good wettability of the metal (alloy) carbide surface. The iron group metals wetted the boron carbide, but react with it vigorously. Promising bundles for boron carbide can be considered nontransition metals

(which include titanium). Most of them are not affected by the absence of a wetting  $B_4C$  [6].

It is known that boron carbide is an extremely reactive compound, particularly with respect to transition metals at elevated temperatures. Its constituent boron is as active as in the free state, and in some cases it even has higher activity in the presence of carbon.

Transition metals IV-VI groups at temperatures of 1100 - 1600 ° C in vacuum and an inert atmosphere react with boron carbide to form carbides of metals of different compositions, and the formation temperature of the boride phase in vacuum for V-IV groups decreases with increasing atomic number of the element, and for group VI it increases. The metals of groups V-VI form 5 to 7 borides other than boron, the crystal structure, density and other physical properties. For transition metals, titanium of group IV forms four borides, while zirconium forms seven. The most stable is group IV of metal diborides, which crystallize in the form of simple hexagonal shapes. In general, the reaction of interaction of boron carbide with transition metals can be written [6]:



This reaction is basic for methods of industrial borides obtaining which apply feedstock as oxides, sulfides and hydrides of the respective metals.

Metals of group IV (including titanium) have the highest temperatures of the beginning of the formation of borides. This has a positive impact on the value and quality of the transition of the reaction zone at the interface.

Studies of phase boundaries showed a significant difference in the interaction in these systems. Data about mixing of boron carbide with clean transition metals Group IV-VI in the literature are insufficient [6].

At 1100°C copper dissolves to 10% boron. With increasing temperature the solubility of boron in the molten copper is increased.

The system of copper - carbon forms unstable carbide  $CuC_2$ , which decomposes when heated with a blast. At this, very small solubility of carbon at very high temperatures (atomic fraction of  $1 \cdot 10^{-4}$  % at 1700 °C) is observed.

The research of wetting of boron carbide with pure copper was carried out in vacuum on solid samples with different deviation from the stoichiometric composition at temperatures well above the melting point of copper. It is found that copper does not wet the boron carbide at the melting temperature. At considerable overheating depending on the composition of the carbide, complete spreading of pure copper is observed at the temperature 1410 - 1460 °C. The lower temperature value corresponds to a rich boron carbide  $B_{7.1}C$ , while composition of the upper one is close to that of the stoichiometric -  $B_{4.4}C$  [6].