

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Рахматуллин Ильяс Аминович

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО КАРБИДА БОРА В
СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

05.14.12 – Техника высоких напряжений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук
Сивков Александр Анатольевич

Томск – 2015

Оглавление

Введение	3
1. Аналитический обзор литературы	8
1.1. Синтез из элементов.....	9
1.2. Карботермическое восстановление.....	11
1.3. Магнийтермическое восстановление.....	12
1.4. Золь-гель метод.....	13
1.5. Парофазный синтез.....	15
1.6. Другие методы.....	16
1.7. Заключение по обзору.....	18
2. Методика проведения исследований	19
2.1 Экспериментальный стенд на основе емкостного накопителя энергии и коаксиального магнитоплазменного ускорителя.....	19
2.2 Устройство и принцип действия коаксиального магнитоплазменного ускорителя.....	20
2.3. Методика получения керамики на основе карбида бора.....	25
2.4. Методики аналитических исследований получаемых плазмодинамических продуктов.....	27
2.5. Исходные прекурсоры плазмодинамического синтеза в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы в системе В-С.....	27
3. Плазмодинамический синтез в системе В-С при различных схемах истечения плазменных струй	29
3.1. Плазмодинамический синтез в системе В-С при воздействии плазменной струи на твердую преграду.....	29
3.2. Плазмодинамический синтез в системе В-С при взаимодействии встречных струй бор-углеродной электроразрядной плазмы.....	43
3.3. Плазмодинамический синтез в системе В-С в сверхзвуковой струе бор-углеродной электроразрядной плазмы истекающей в свободное пространство.....	53
4. Влияние параметров и условий проведения ПДС на характеристики и структуру УДП-продукта	64
4.1. Влияние энергетических параметров КМПУ.....	64
4.2. Влияние параметров разрядного контура электропитания КМПУ.....	81
4.3. Влияние соотношения прекурсоров В:С в порошкообразной смеси...	89
4.4. Влияние массы смеси прекурсоров В-С на характеристики плазмодинамического процесса и качество продукта синтеза.....	106
4.5. Влияние давления P_0 аргона в камере-реакторе на характеристики дисперсного продукта плазмодинамического синтеза в системе В-С.....	116
5. Компактирование порошков карбида бора плазмодинамического синтеза методом искрового плазменного спекания	136
Заключение	146
Список использованных источников	148

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Карбид бора B_4C как функциональный материал обладает уникальной совокупностью привлекательных свойств: сверхтвердостью до 49 ГПа, низкой плотностью $\sim 2,52 \text{ г/см}^3$, высокой термостойкостью с температурой плавления $\sim 2350 \text{ }^\circ\text{C}$, низкой теплопроводностью $\sim 28 \text{ Вт/(м}^\circ\text{К)}$, химической и радиационной стойкостью, а также является полупроводником p-типа. В дисперсном состоянии эти свойства дают возможность его использования в качестве высокоэффективного абразивного шлифовального и полировального материала, упрочняющего компонента композитных материалов, а также как сырьевой базы получения функциональной керамики. Высококачественная B_4C -керамика чрезвычайно перспективна в плане изготовления легкой и высокопрочной брони, термостойких оболочек ядерных и термоядерных реакторов, обеспечивающих поглощение нейтронного излучения, а также для термической защиты корпусов космических летательных аппаратов.

Современные тенденции материаловедения, направленные на более полную реализацию теоретически прогнозируемых свойств керамических материалов, в частности B_4C -керамики, требуют использования высококачественного ультрадисперсного сырья. В совокупности с новыми методами получения керамики, такими как горячее прессование, магнитоимпульсное прессование с микроволновым спеканием и искровое плазменное спекание, использование высококачественного сырья позволит получать керамические объемные материалы с субмикронной структурой и предельно высокими характеристиками без использования легирующих добавок.

Все известные способы синтеза и получения дисперсного карбида бора характеризуются высокой длительностью, многостадийностью физико-химических процессов, протекающих при сверхвысоких температурах и давлениях. Получаемый продукт требует очистки от различных примесей и отличается поликристаллическим строением частиц произвольных

неправильных форм с очень широким распределением по размерам. Все это сопряжено с высокими материальными, энергетическими и финансовыми затратами. В настоящее время на рынке отсутствует дисперсный и высокодисперсный карбид бора отечественного производства. Одним из важнейших факторов чистоты высокодисперсных порошков и, в частности, карбида бора является нанокристаллическое строение частиц, исключающее загрязнение веществами межзеренных границ, которые практически невозможно удалить доступными способами. Известно, что такие порошки можно получать методом прямого плазмодинамического синтеза в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем. Это и определяет актуальность исследований и разработки нового электрофизического метода синтеза и получения высокодисперсного карбида бора.

Цель диссертационной работы заключается в разработке научно-технических основ плазмодинамического метода синтеза и получения ультрадисперсного карбида бора в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Анализ современного состояния проблемы получения ультрадисперсного кристаллического карбида бора.
2. Разработка системы плазмодинамического синтеза на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя для генерации импульсных сверхзвуковых струй бор-углеродной электроразрядной плазмы.
3. Исследование и выбор схемы процесса плазмодинамического синтеза и получения ультрадисперсного карбида бора.
4. Исследования влияния способа ввода прекурсоров, условий внешней газообразной среды, способа инициирования дугового разряда и его энергетических параметров на характеристики продукта синтеза.

Основная идея: использование условий в токовой оболочке сильноточного дугового разряда для перевода простых твердых прекурсоров (бор и углерод)

в плазменное состояние, протекания плазмохимических реакций, гиперскоростного распыления жидкой фазы синтезированных материалов с последующей кристаллизацией и получением ультрадисперсных монокристаллических порошков.

Научная новизна и основные положения, выносимые на защиту

1. Разработана система на основе импульсного высоковольтного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами и ускорительным каналом, обеспечивающая при использовании для инициирования дугового разряда электропроводящей порошкообразной смеси твердых прекурсоров бора и углерода реализацию процесса прямого плазмодинамического синтеза и получения ультрадисперсного монокристаллического карбида бора при разных способах распыления синтезированного материала.

2. Экспериментально доказаны возможности получения плазмодинамическим методом ультрадисперсного монокристаллического карбида бора и регулирование гранулометрического и фазового состава продукта, стехиометрии и параметров кристаллической структуры путем изменения массы и соотношения содержания прекурсоров В и С, давления внешней газообразной атмосферы, параметров контура электропитания и зарядного напряжения емкостного накопителя энергии.

3. Экспериментально установлена перспективность использования карбида бора плазмодинамического синтеза в качестве сырья для компактирования методом искрового плазменного спекания без легирующих добавок в течение рекордно короткого времени (~20 мин.) и получения легкой высокоплотной керамики B_4C с субмикронной структурой и средним значением микротвердости $H_V=37$ ГПа при высоком значении коэффициента трещиностойкости $K_{IC}=6,7$ МПа*м^{1/2}.

Практическая значимость работы.

1. Разработаны и реализованы в лабораторных условиях плазмодинамические системы на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя с

графитовыми электродами, позволяющие проводить экспериментальные исследования при токах дугового разряда ~100 кА и мощности до ~200 МВт в областях физики быстропротекающих процессов при высоких плотностях энергии в условиях свободного истечения сверхзвуковой струи углеродсодержащей электроразрядной плазмы, при ее воздействии на твердую преграду и встречного взаимодействия двух сверхзвуковых плазменных струй.

2. Определены оптимальные условия и параметры системы, обеспечивающие наработку ультрадисперсного карбида бора для проведения экспериментальных исследований по оптимизации режима получения легкой и высокоплотной функциональной керамики В₄С с субмикронной структурой методом искрового плазменного спекания без использования легирующих добавок.

Реализация работы.

Результаты диссертационной работы реализованы в процессе выполнения работ в рамках научно-исследовательских работ бюджетного финансирования: Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-08-00608-а), Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (проект № 14.518.11.7017), Государственного задания ВУЗам (проект « 7.1659.2011).

Личный вклад автора: планирование, постановка и проведение экспериментальных исследований, проведение аналитических исследований, анализ и обработка аналитических данных.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы представлены на таких конференциях и форумах как: Всероссийская научно-техническая конференция «НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ» (Новосибирск, 2010), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2012 г.), Международный форум

стратегических технологий «The 7th International forum on strategic technology IFOST2012» (Томск, 2012), «3rd International congress on radiation physics and chemistry of condensed matter, high current electronics and modification of materials with particle beams and plasma flows» (Томск, 2012), German-Russian young scientists conference «Renewable energy-Biotechnology-Nanotechnology» (Томск, 2014), «4th International congress on radiation physics and chemistry of condensed matter, high current electronics and modification of materials with particle beams and plasma flows» (Томск, 2014).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 17 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 2 патента на изобретение.

Структура и объем диссертации

Текст диссертационной работы изложен на 156 страницах, в том числе 98 рисунков, 17 таблиц. Список цитируемой литературы 80 наименований. Основной текст разделен на введение, пять глав и заключение.

1. Аналитический обзор литературы.

В последние десятилетия нанотехнологии стали стратегическим индустриальным направлением. В настоящее время более 50 стран ведут исследования и разработки в области нанотехнологий и не менее 30 стран имеют свои национальные программы в этой области. [1]

Развитие нанотехнологий может привести к развитию таких отраслей, как машиностроение, электроники и оптоэлектроники, информатики, средств связи, энергетики, сельского хозяйства, здравоохранения, экологии и других. Развитие прежде всего определяется совершенствованием материалов и способов получения этих материалов. Особое место занимает развитие керамических материалов на основе тугоплавких соединений, которые широко применяют в нашей повседневной жизни, начиная от скальпелей, износостойких уплотнений, сопел, клапанов, теплозащитных элементов, подшипников до ответственных деталей современной военной и авиакосмической техники. Одним из перспективных керамических материалов, обладающим совокупностью уникальных физических и химических свойств, является карбид бора.

Карбид бора занимает особое место среди группы наиболее важных неметаллических твердых материалов, таких как оксид алюминия, карбид кремния, нитрид кремния, алмаз и кубический нитрид бора. Такие свойства карбида бора, как высокая твердость, высокая температура плавления, способность поглощать нейтроны, легкий вес, жесткость, химическая стойкость делают его привлекательным материалом во многих отраслях промышленности.

Впервые карбид бора был получен Джоли в 1883 году и Анри Муассаном в 1899 году с формулами B_3C и B_6C соответственно. Однако стехиометрическая формула B_4C была утверждена только в 1934 году.

В последние десятилетия возник особый интерес к методам получения нанодисперсных материалов, в том числе и карбида бора. Такой интерес связан, прежде всего, с открытием уникальных свойств веществ, которые

появляются при уменьшении размера структурных элементов (частиц, кристаллитов, зёрен) до порогового значения (менее 100 нм). Это открытие позволило не только создать совершенно новые поколения материалов и устройств, но и изменить многие представления ученых об окружающем мире. [2]

Одним из возможных способов получения нанодисперсного карбида бора с уникальными свойствами является динамический синтез в гиперскоростной струе бор-углеродной плазмы. В данной работе синтез такого рода был осуществлен с использованием импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с графитовыми электродами.

Для получения карбида бора используется несколько методов: синтез непосредственно из элементов; восстановление борного ангидрида (B_2O_3) или борной кислоты (H_3BO_3) углеродом; восстановление борного ангидрида магнием в присутствии углерода (магнийтермический метод); осаждение из газовой фазы; плазмохимический синтез; золь-гель метод, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Методы синтеза карбида бора отличаются использованием различного исходного сырья, температурными интервалами протекающих реакций, аппаратным оформлением, производительностью, чистотой получаемых продуктов и их целевым назначением [1].

1.1. Синтез из элементов.

Прямой синтез из элементов проходит медленно, несмотря на экзотермичность реакции в широком температурном интервале. Оба реагента – бор и углерод, так же, как и образующийся продукт – карбид бора, являются тугоплавкими веществами, поэтому синтез осуществляется по диффузионному механизму в твердой фазе. Процесс синтеза из элементов требует создания высоких температур в диапазоне 1100-2100 °С и длительной выдержки при максимальной температуре от 15 мин. до 3-4 ч [2-

б]. В качестве прекурсоров используют аморфный углерод [2] либо углеродные нанотрубки [3-5] или волокна [6], а борсодержащий прекурсор чаще всего представляет собой аморфный бор [2, 4, 6] либо диборид магния MgB_2 [3, 5]. Сложностью в случае применения боридов металлов является необходимость последующей очистки синтезированного материала от металлических включений.

Авторами [7] рассмотрена техника взрывной волны для получения карбида бора из смеси порошка аморфного бора и графита в аргоновой атмосфере при среднем размере частиц бора и графита 5 мкм и 800 нм соответственно. Синтезированный продукт обладает различными морфологиями, такими как нити, эллиптические структуры, пластины, многогранники и наночастицы. Полученные кристаллы карбида бора обладали диаметром 70-300 нм и длиной несколько микрометров.

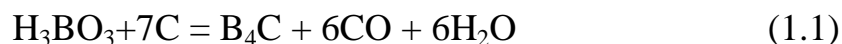
Также карбид бора получают в составе спеченных продуктов, получаемых методом искрового плазменного спекания (SPS). Данный метод является относительно новой технологией, которая показала значительные успехи в области синтеза и обработки различных высокоплотных огнеупорных материалов, в том числе наноструктур. Технология искрового плазменного спекания заключается в передаче импульсного постоянного тока при приложении одноосного давления. Попытки синтезировать карбид бора таким образом были реализованы в интервале температур 1200-1900 °С с выдержкой 10 мин. при приложенном давлении 70 МПа и скорости нагрева 200 °С/мин. Образование керамики с микронной структурой на основе карбида бора возможно уже при 1000 °С и заканчивается при 1200 °С, при этом значительное уплотнение происходит при температуре 1600 °С [8, 9].

Синтез карбида бора из элементов обычно используется для получения чистого продукта. Этот метод является предпочтительным в таких областях применения, как атомная промышленность. Вследствие низкой производительности и высокой стоимости исходного сырья используется

сравнительно редко [10], а использование химически реактивных элементов, таких как, например MgB_2 [5], делает этот метод опасным.

1.2. Карботермическое восстановление.

Восстановление углерода борной кислотой и триоксидом бора является коммерческим методом получения карбида бора. Реакция карботермического восстановления может быть описана следующим образом:



Реакция проходит в три этапа:



В качестве борсодержащего прекурсора в различных вариациях данного метода синтеза используются борная кислота [11-20], оксид бора [21-26], а также трибромид бора BBr_3 [17]. Борная кислота при нагревании разлагается на оксид бора в присутствии воды. Разложение оксида бора оксидом углерода возможно при температуре выше $1400^\circ C$. Обычно температура печи во время реакции поддерживается выше $2000^\circ C$ для увеличения скорости реакции высокоэндотермического процесса [27].

В качестве источника углерода при карботермическом восстановлении карбида бора применяют нефтяной кокс [11], глицерин [12, 20, 25], поливиниловый спирт [13, 15], сажу или аморфный углерод [21, 23], а также другие различные углерод содержащие вещества типа маннитола $C_6H_{14}O_6$ [22], лимонную кислоту [16, 28] или сахарозу [18, 19]. При этом смесь исходных прекурсоров подвергают предварительному пиролизу в течение нескольких часов при температуре от $400^\circ C$ до $800^\circ C$, а полученный в результате прекурсор восстанавливают при температуре $1100-2100^\circ C$. Длительность процесса восстановления занимает от 1 до 8 ч.

Данный метод приводит к низкому выходу продукта вследствие потери бора в виде его оксидов. Этот метод принимается в качестве промышленного

способа получения карбида бора вследствие использования простого оборудования и дешевого сырья. [29]

1.3. Магнийтермическое восстановление.

Альтернативным способом получения карбида бора является магнийтермическое восстановление ангидрида бора в присутствии углерода.

Реакция описывается следующим образом:



По природе реакция является экзотермической ($\Delta H=1812 \text{ кДж}\cdot\text{мол}^{-1}$). Так как давление паров магния достигает высокого уровня при температуре реакции выше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, то необходимо использовать защитный газ (аргон или водород) под высоким давлением. Данный способ приводит к получению хорошего аморфного порошка, который впоследствии может использоваться для изготовления спеченных продуктов. [30]

Основными исходными реагентами при магнийтермическом восстановлении карбида бора выступают оксид бора или борная кислота, магний в чистом виде и углерод [31-35]. В некоторых случаях добавляют катализаторы реакции восстановления типа сульфата калия [31]. Данный процесс может реализовываться как в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [31-33, 35], так и путем механосинтеза при помолу в планетарной мельнице в течении длительного времени, как это представлено в работе [34] и составляет 80 ч. Ввиду того, что основным инструментом получения карбида бора путем такой реакции является СВС-метод, для которого необходимы исходные реагенты в виде прессованных таблеток, то существует необходимость предварительного перемешивания прекурсоров в мельнице от 1 до 8 ч.

Синтезированный в результате продукт нуждается в дополнительной очистке от примесных фаз путем промывки кислотами для удаления магния

и его соединений. Все это усложняет процесс проведения синтеза и дальнейшего использования полученного сырья.

1.4. Золь-гель метод.

Традиционно под золь-гель методом понимают совокупность стадий, включающую приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующее старение, высушивание и термообработку продукта. Однако в последнее время этот термин часто используется для обозначения процессов, в которых присутствует одна из этих стадий. При кажущейся простоте и универсальности золь-гель метода свойства получаемого продукта оказываются чрезвычайно чувствительными к условиям процесса на всех его этапах.

Популярность классического варианта золь-гель метода связана в первую очередь с тем, что получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств. Это высокая химическая однородность получаемых продуктов, позволяющая существенно снизить температуру и продолжительность термообработки для получения функциональной керамики, возможность контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза. Использование золь-гель метода позволяет получать принципиально новые материалы, такие, как органо-неорганические гибридные материалы, новые виды стекол и керамик. Одним из самых существенных достоинств золь-гель метода является то, что механические свойства золь и гелей позволяют применять их для получения волокон, пленок и композитов путем нанесения золя на подложку или пропитки пористого материала.

Процесс синтеза карбида бора, типичный для данного метода представлен на рис. 1.1, состоит из множества стадий, а ключевым моментом является предварительная подготовка гелеобразного прекурсора путем пиролиза при умеренных температурах 600-800 °С и длительности в

несколько часов [36, 37]. В большинстве случаев полученный гель требует дальнейшего нагрева при более высоких температурах $\sim 1300-1500$ °C. Снизить конечную температуру синтеза карбида бора данным методом до 800 °C позволяет применение высокочастотной нагревательной печи [38]. Одним из негативных факторов синтеза карбида бора золь-гель методом является применение опасных токсичных исходных реагентов в виде фенолформальдегидных смол [36, 37], хотя возможен синтез с применением безопасных прекурсоров типа борной кислоты, лимонной кислоты, сажи и оксидов бора [38, 39].

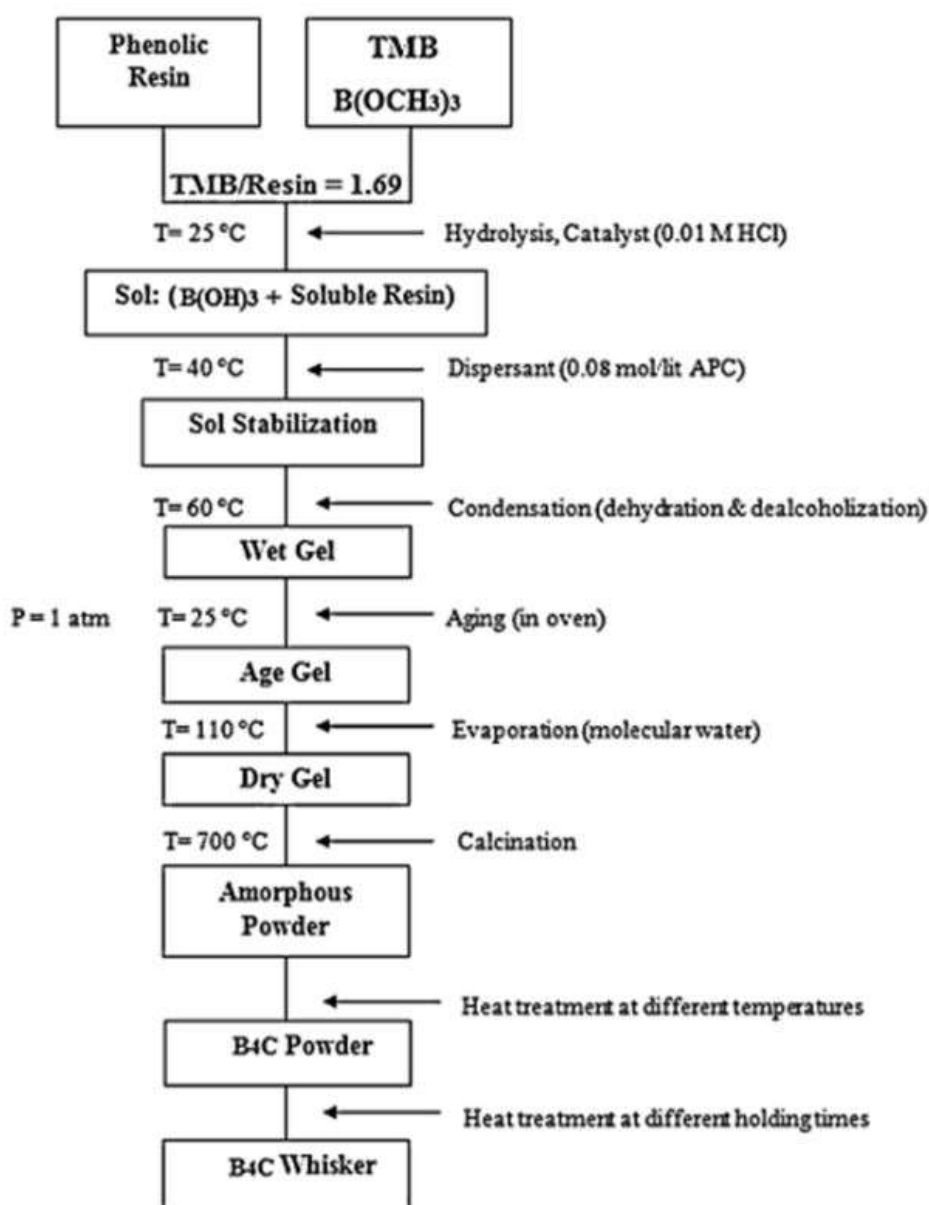


Рисунок 1.1. Этапы синтеза золь-гель методом.

Золь-гель метод синтеза наночастиц относительно легко реализуется в лабораторных условиях. Однако этот метод имеет и серьезные недостатки. Во-первых, он не обеспечивает монодисперсности частиц. Во-вторых, в отличие от синтеза в нанореакторах, он не позволяет получать двумерные и одномерные наноструктуры и контролировать их параметры анизотропии. В-третьих, этим методом нельзя синтезировать пространственно-упорядоченные структуры, состоящие из наночастиц, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга, или параллельных нанопластин с прослойками инертной матрицы. И наконец, в ряде случаев получение требуемых систем невозможно из-за химического взаимодействия прекурсоров или продуктов синтеза с гелеобразующим агентом.

1.5. Парофазный синтез.

Суть парофазного метода заключается в конденсации пара вещества в атмосфере инертного газа. В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества, конденсированные в среде инертного газа теряют кинетическую энергию быстрее и в итоге образуют наночастицы.

Наночастицы в ходе газофазного синтеза образуются в результате охлаждения парогазовой смеси, содержащей наряду с инертным газом один, два или более химических элемента. Охлаждение происходит в зоне конденсации и для образования наночастиц определенного размера необходимо подбирать уровень давления инертного газа. Так с уменьшением давления зона конденсации увеличивается, а с ростом давления – уменьшается. Процесс образования наночастиц при изменении давления можно описать следующим образом: с повышением давления газа его плотность увеличивается и ускоряется теплоотвод, при этом снижается скорость образования центров кристаллизации в газовой фазе, но увеличивается скорость роста кристаллов, а следовательно, и размер получаемых частиц [40,41].

Применение парофазных химических реакций с использованием в качестве исходных реагентов хлоридов, бромидов, фторидов и иодидов бора позволяет получить высокую чистоту и регулировать химический состав карбида бора. Данный метод по сравнению с другими обладает следующими преимуществами: одностадийность процесса; образование соединения при температурах значительно ниже температуры плавления; чистота получаемого продукта благодаря использованию в качестве реагентов высокочистых веществ. В зависимости от условий эксперимента можно получать кристаллы, мелкокристаллический порошок или покрытия на изделиях.

Синтез карбида бора возможен путем лазерного облучения [42] $C_6H_6 + BCl_3$, индуцирующего парофазную реакцию. В качестве альтернативных прекурсоров возможно применение [43] галогенида бора в паровой фазе с углеводородом при температурах 1773-2723 К при давлении 0,1 и 200 мм рт.ст. с последующим осаждением синтезированного продукта. Авторы патента [44] описали процесс получения волокон карбида бора реакцией пара B_2O_3 с газом углеводорода с температурой 1075 °С в течение 18 часов с непрерывной продувкой водородом и метаном. Получение карбида бора методом химического осаждения из паровой фазы возможно реакцией BBr_3 и CH_4 в присутствии H_2 при температурах 900-1800 °С при нормальном давлении [45-47].

Парофазный синтез является предпочтительным для получения тонких пленок из карбида бора и подготовки порошка, волокон и нитевидных кристаллов. Однако порошки, полученные данным процессом, имеют нестехиометрический характер. Также данным методом не обеспечивается чистота полученного продукта [48].

1.6. Другие методы.

В работе [49] рассмотрен метод получения карбида бора солвотермическим восстановлением тетрахлорида углерода, используя в

качестве восстановителя металлический литий в присутствии порошка аморфного бора при температуре 600 °С в течение 8 часов в автоклаве. Сольвотермическое восстановление может быть описано следующей реакцией:



В работе [50] рассмотрено получение порошка карбида бора реакцией гексагонального нитрида бора с углеродной сажей при температуре 1900 °С в течение 5 часов со скоростью нагрева 50 °С/мин. Суть реакции заключается в разложении гексагонального нитрида бора на элементарные бор и азот и последующим введением углерода и образованием карбида бора.



Алюминотермический процесс как способ получения порошка карбида бора в трубчатой печи при температурах 1300-1650 °С в течение 1-5 часов в среде аргона с добавкой порошка алюминия в исходные реагенты позволяет проводить процесс синтеза при сниженной температуре [51]. Применение металлического натрия в качестве со-восстановителя позволяет синтезировать нестехиометрический карбид бора [52] посредством химического синтеза из трибромида и четыреххлористого углерода путем нагрева до 700 °С.

В работе [53] исследовался плазмохимический процесс как способ получения нанопорошков карбида бора B_4C . Особенностью данного метода являются протекания реакций в неравновесных условиях и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. Этому способствует увеличение скорости охлаждения потока плазмы, вследствие чего уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении. Импульсная плазма конденсированного заряда, в которой реализуются высокие температуры (~до 50000 К) и скорости закалки (10^7 - 10^8 К/с) достигнутого в плазме

высокотемпературного состояния исходных реагентов, представляет с этой точки зрения перспективный способ получения нанопорошков. Исследования проводили на установке импульсной плазмы с пиковыми мощностями импульсного разряда до 6 МВт и частотой следования импульсов плазмы до 15 Гц. Выход карбида бора увеличивался с 40 до 75 % при увеличении соотношения углерода к карбидообразующему элементу.

Горение смешанных порошков пироборнокислого натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), магния (Mg) и углерода с воспламенением от вольфрамовой спирали, нагретой до температуры выше 1800 К, позволяет синтезировать карбид бора, требующий очистки кислотами от металлических включений [54], однако рассматриваемый метод синтеза карбида бора является экономически эффективным и быстрым.

В работе [56] карбид бора был синтезирован методом резистивного нагрева B_2CN в графите при температуре 2600 °С в течение 5 минут, используя электрический ток ~ 3000 А с последующим естественным охлаждением до комнатной температуры.

1.7 Заключение по обзору.

Таким образом, современные методы синтеза карбида бора обладают определенными недостатками, такими как сложность проведения процесса синтеза, а также подготовки исходных прекурсоров, большая длительность, энергозатратность, наличие загрязняющих примесей и необходимость очистки продукта кислотами и щелочами, малая производительность метода и чистота продукта.

В данной работе предложен новый метод синтеза ультрадисперсного карбида бора в гиперскоростной струе ($\sim 2,0$ км/с) сильноточной ($\sim 10^5$ А) импульсной (~ 400 мкс) струе электроразрядной плазмы, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем с электропитанием от емкостного накопителя энергии.

2. Методика проведения исследований.

2.1 Экспериментальный стенд на основе емкостного накопителя энергии и коаксиального магнитоплазменного ускорителя.

Исследования плазмодинамического синтеза ультрадисперсных материалов системы В-С производились на основе комплексной системы, включающей в себя установку для генерации плазменного потока – импульсный сильноточный коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ), экспериментальный стенд на основе емкостного накопителя энергии (ЕНЭ), а также вспомогательную и регистрационную аппаратуру.

Методика плазмодинамического синтеза основана на генерации сверхзвукового плазменного потока в ускорительном канале (УК) КМПУ и истечении его в пространство камеры-реактора (КР), где в головном скачке уплотнения плазменной струи обеспечиваются условия для синтеза различных сверхтвердых материалов.

Экспериментальный стенд включает в себя системы и устройства, обеспечивающие безопасное и корректное проведение экспериментов с возможностью управления параметрами процесса и измерения физических величин. В составе экспериментального стенда выделяются следующие системы: емкостной накопитель энергии, система питания, система синхронизации, система регистрации, система защиты. ЕНЭ является импульсным источником электропитания КМПУ. Использование ЕНЭ при проведении экспериментальных исследований обусловлено следующими достоинствами [57]: надежность работы; высокая эффективность передачи накопленной энергии в нагрузку; возможность широкого регулирования характеристик импульса; использование маломощных устройств для зарядки.

ЕНЭ обладает суммарной емкостью $C=28,8$ мФ при зарядном напряжении $U_{\text{зар}} \leq 5,0$ кВ. Зарядка ЕНЭ осуществляется постоянным током, ограниченным до значения 5 мА блоком зарядных резисторов. Для получения постоянного высокого зарядного напряжения из напряжения трехфазной сети используются параллельно соединенные однофазные

силовые трансформаторы и однофазный мостовой выпрямитель. Регулирование зарядного напряжения осуществляется тиристорным регулятором. Разрядка модулей ЕНЭ осуществляется посредством их коммутации на шины сборного коллектора с помощью индивидуальных игнитронных разрядников. Функцию управления разрядниками осуществляют четыре блока управления (БУИ). Каждый из разрядников запускается посредством поджигающего высоковольтного импульса, сформированного индивидуально для каждого разрядника с помощью импульсного трансформатора. Управляющий импульс на БУИ подается по коаксиальному кабелю от генератора импульсов.

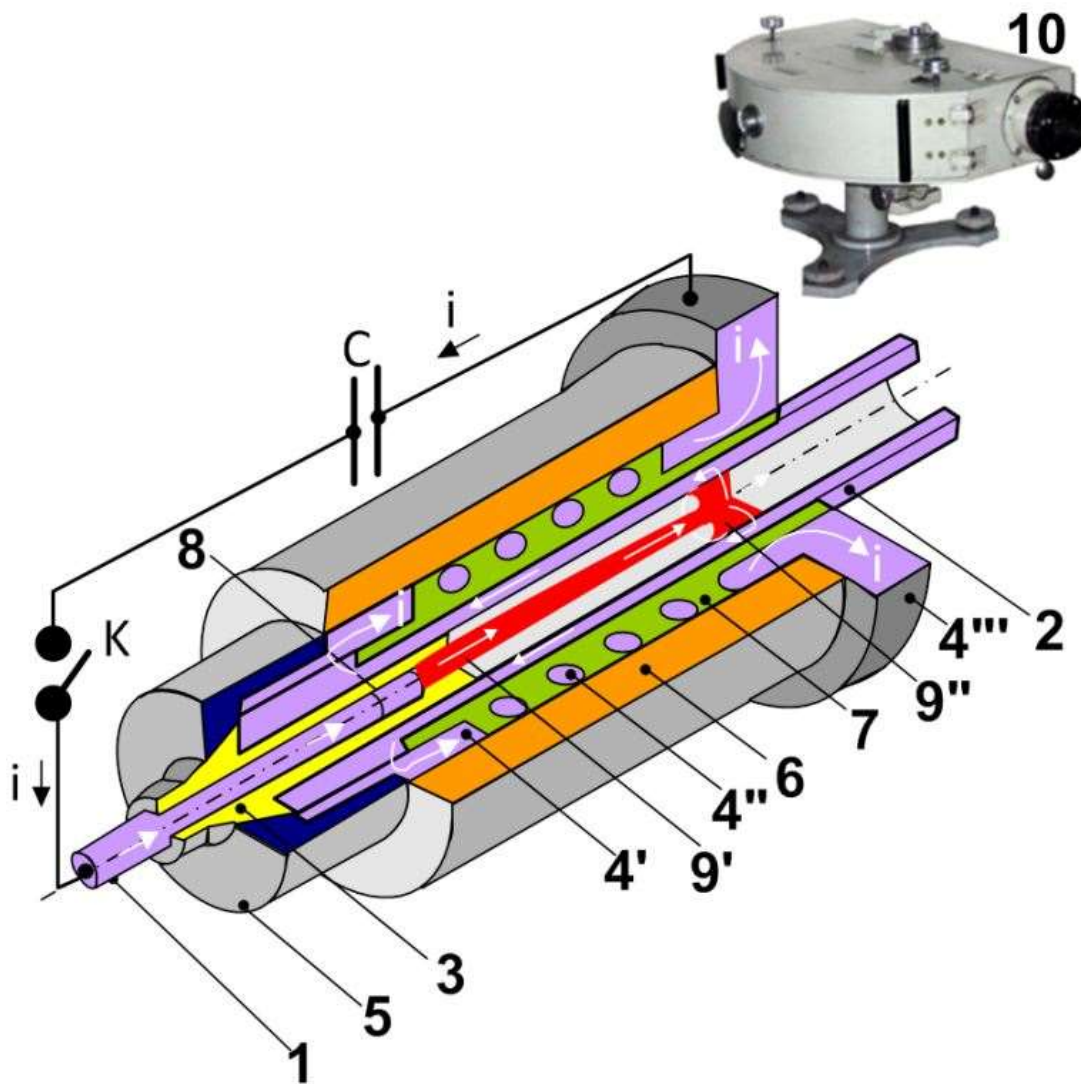
Управление работой лабораторной установки и контроль зарядного тока и напряжения накопителя осуществляется с пульта управления и контроля. Для синхронизации работы всей схемы предназначен генератор задержанных импульсов ГИ-1.

Система регистрации включает в себя совокупность устройств, позволяющих определять величины токов и напряжений в течение проведения эксперимента. Измерение импульсного тока осуществляется с помощью трансформатора Роговского. Преимуществом использования трансформатора Роговского как датчика для измерения импульсного тока являются [58]: высокая линейность и низкая инерционность датчика, что позволяет регистрировать токовые импульсы в широком диапазоне частот; низкая стоимость, малая потребляемая мощность; отсутствие явления насыщения при больших токах; невосприимчивость к смещению по постоянному току. Для измерения быстроизменяющегося напряжения на электродах КМПУ используются омические делители напряжения. Сигналы тока и напряжения регистрируются цифровыми осциллографами Tektronix TDS2012.

2.2 Устройство и принцип действия коаксиального магнитоплазменного ускорителя.

Принципиальная схема, устройство и принцип действия КМПУ показаны на рис. 2.1. В основу метода плазмодинамического синтеза и

получения ультрадисперсных порошкообразных (УДП) продуктов системы В-С положено использование КМПУ с графитовыми электродами [59]. КМПУ состоит из двух основных узлов: сменного узла – Z-пинч-ускорителя (пинчера) и стационарного узла – мощной индукционной системы.



1 – центральный электрод; 2 – электрод-ствол; 3 – изолятор центрального электрода; 4 – индуктор (4' – контактный цилиндр, 4'' – соленоид, 4''' – контактный фланец); 5 – заглушка; 6 – корпус; 7 – изоляция; 8 – графитовый наконечник; 9 – плазменная структура сильноточного разряда (9' – плазменный жгут – z-пинч, 9'' – круговая плазменная перемычка); 10 – съемка камерой ВФУ-1

Рисунок 2.1. Схема, устройство и принцип действия коаксиального магнитоплазменного ускорителя

Конструкция Z-пинч-ускорителя и ее элементы показаны на рис. 2.2. Основными частями КМПУ являются центральный электрод (ЦЭ) 1 с графитовым наконечником 5 и электрод-ствол 3 в виде графитовой цилиндрической вставки с УК внутри отрезка трубы из нержавеющей стали. Диаметр УК $d_{УК}=9,5$ мм, длина УК $l_{УК}=169$ мм. Изоляция ЦЭ 2 выполнена из стеклопластикового материала. Наконечник графитового ЦЭ со стеклопластиковой изоляцией (рис. 2.2б, в) имеет цилиндрический канал формирования плазменной структуры (КФПС) со стороны УК, предназначенный для размещения твердых прекурсоров в виде порошкообразной смеси аморфного бора и углерода (сажи), выполняющей функцию проводящей перемычки между электродами КМПУ. Графитовый наконечник плотно вставляется в ускорительный канал, охваченный стальной обоймой и герметизируется. В единую конструкцию Z-пинч-ускоритель объединяется с помощью стальной обоймы 4, как показано на рис. 2.2г.

КМПУ в собранном виде показан на рис. 2.2д. Индукционная система ускорителя представляет собой мощный 4-х витковый соленоид, выполненный в виде единой конструкции с контактными цилиндром 8 и фланцем 9 (рис. 2.1). Электродинамическая устойчивость, механическая прочность и межвитковая изоляция индуктора обеспечиваются стеклопластиковым корпусом 11 (рис. 2.1) и изоляцией из эпоксидного компаунда. Прочность в осевом направлении обеспечивается стальными шпильками 8 (рис. 2.2г).

КМПУ закрепляется на крышке КР, которая герметизируется и обеспечивает проведение плазменных выстрелов в газообразной атмосфере при давлении от 0,1 до 5 атм. Выводы электродов КМПУ присоединяются медными шинами к сборному коллектору силового контура ЕНЭ.

ЕНЭ заряжается до требуемой величины напряжения $U_{ЗАР}$. Типичные осциллограммы разрядного тока электропитания ускорителя $i(t)$ и напряжения на электродах $u(t)$ представлены на рис. 2.3. При замыкании

ключа К (управляемые разрядники) в момент времени $t_0=0$ по обозначенному стрелками контуру (рис. 2.1) начинает протекать ток разряда конденсаторной батареи на индуктивную нагрузку.



1 – латунный хвостовик ЦЭ; 2 – изоляция ЦЭ; 3 – ЭС; 4 – втулка; 5 – графитовый наконечник ЦЭ; 6 – контактный фланец; 7 – корпус индуктора; 8 – шпилька.

а) Отдельные узлы Z-пинч ускорителя, б) графитовый наконечник ЦЭ – вид сбоку, в) графитовый наконечник ЦЭ – вид сверху, г) пинч-ускоритель в собранном виде; д) КМПУ в сборе

Рисунок 2.2. КМПУ в сборе и его элементы

Примерно через 20 мкс после электровзрывного разрушения порошковой перемычки возникает дуговая стадия разряда, характеризующаяся резким снижением напряжения на электродах и сопротивления промежутка с

последующим синусоидальным нарастанием тока с высокой di/dt до максимума I_m . При этом в УК формируется плазменная структура сильноточного разряда типа Z-пинч с круговой плазменной перемычкой, которая ускоряется в коаксиальной системе до сверхзвуковых скоростей за счет действия пандеромторных сил кондукционным и индукционным электродинамики, а также за счет электротермического преобразования электромагнитной энергии в кинетическую энергию плазменного течения [60, 61]. При разрушении порошковой перемычки твердые прекурсоры бор и углерод переходят в плазменное состояние и ускоряются в плазменном потоке. В процессе работы ускорителя происходит незначительная электроэрозионная наработка углерода с графитовой поверхности УК за счет высокой температуры в зонах привязки или замыкания дуги по всей поверхности УК (10^{-3} г/кДж).

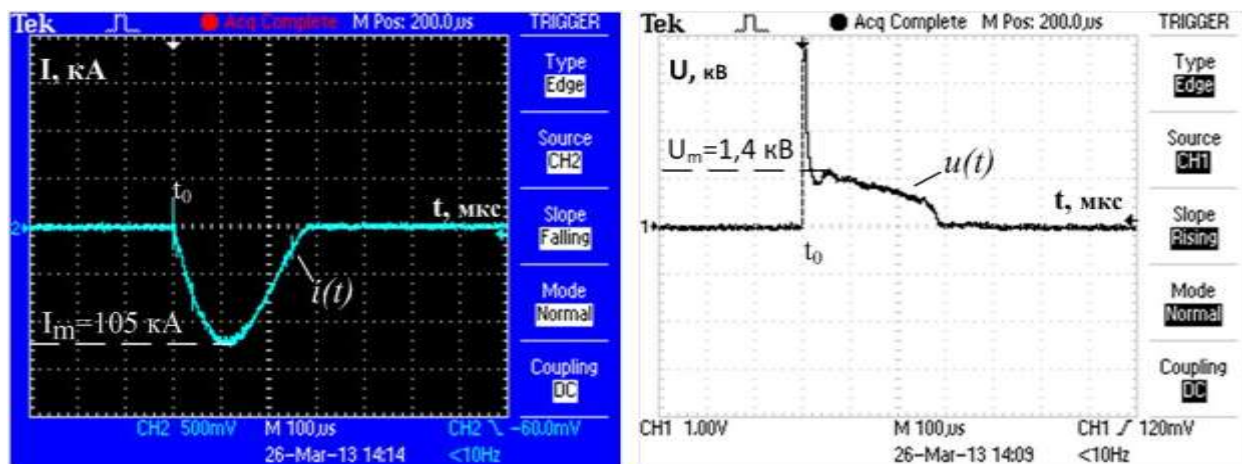


Рисунок 2.3. Типичные осциллограммы тока разрядом $i(t)$ и напряжения на электродах $u(t)$ при $U_{ЗАР}=3,0$ кВ и $C=28,8$ мФ.

Изучение динамических характеристик плазменных струй в свободном пространстве производилось с помощью высокоскоростной фоторегистрации процесса на установке ВФУ-1 и Photron Fastcam.

Газ является защитной средой в процессе плазмодинамического синтеза карбида бора, который протекает в скачке уплотнения головной ударной волны сверхзвуковой плазменной струи. Со свободной поверхности скачка уплотнения головной ударной волны сверхзвуковой плазменной струи происходит высокоскоростное распыление жидкой фазы синтезированного

B_4C и формирование кристаллических ультрадисперсных частиц. Размер кристаллитов определяется условиями охлаждения и закалки материала, а именно начальной температурой, плотностью среды и скоростью плазменной струи в свободном пространстве. Естественно, в импульсной системе эти параметры изменяются в очень широком диапазоне, т.е. снижаются на хвостовой части импульса мощности, что и является основной причиной получения ультрадисперсных порошков с достаточно широким распределением частиц по размерам, от нанометров до микрометров.



1 – КМПУ; 2 – КР.

а) импактная струя, воздействующая на твердую преграду; б) две встречные струи; в) струя, истекающая в свободное пространство.

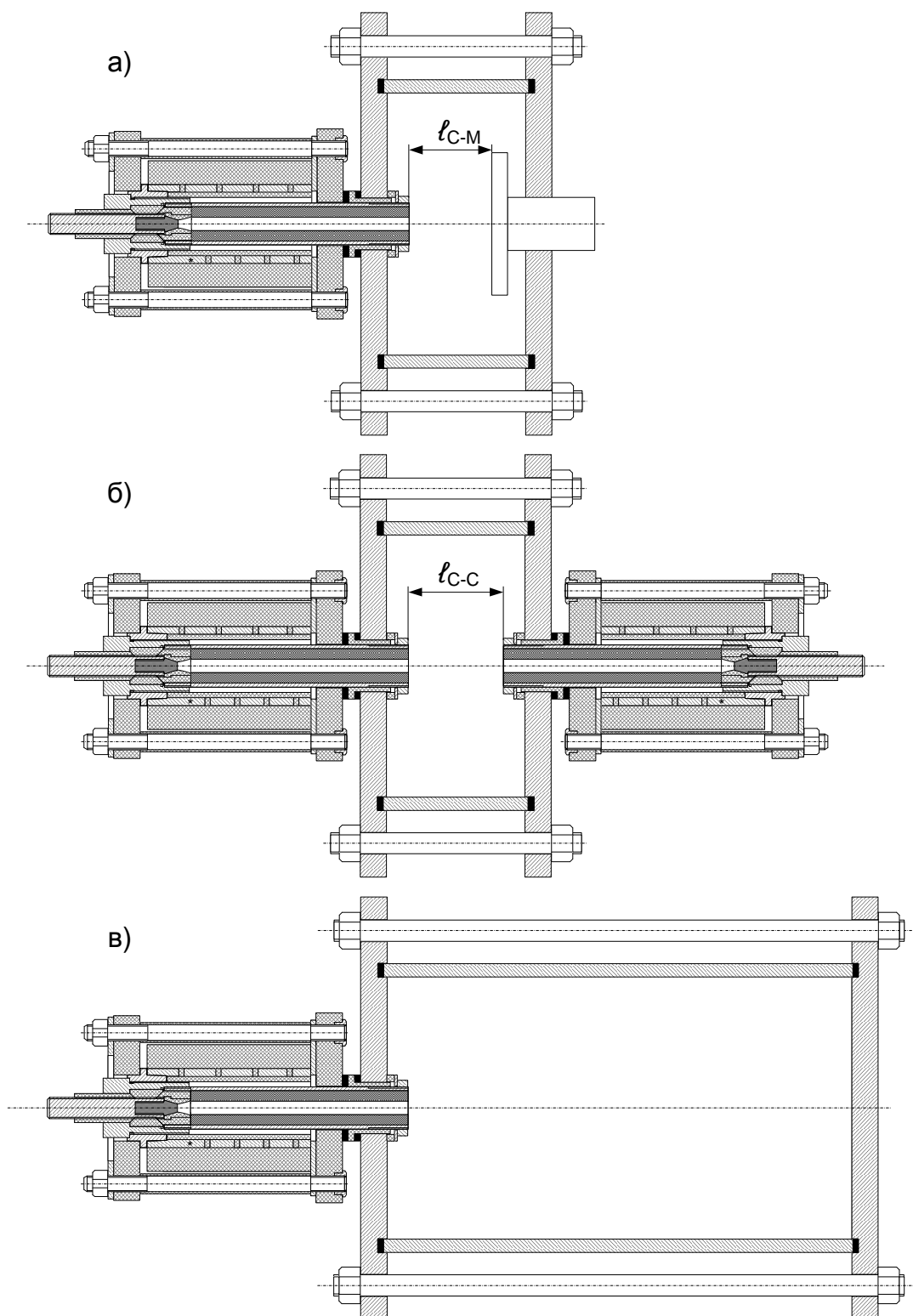
Рисунок 2.4. *Фотографии установок для реализации различных схем истечения плазмы*

Плазмодинамический синтез УДП карбида бора может быть осуществлен по различным схемам истечения плазменных струй: импактная струя, воздействующая на твердую преграду; две встречные струи; струя, истекающая в свободное пространство. На рис. 2.4. представлены фотографии установок для реализации вышеперечисленных схем, а на рис. 2.5 показано устройство этих установок.

2.3. Методика получения керамики на основе карбида бора.

Получение керамики на основе УДП карбида бора плазмодинамического синтеза осуществлялось методом искрового плазменного спекания (СПС) на экспериментальной установке SPS Thermal Technology 10-4. Принцип действия основывается на пропускании импульсного тока через образец из УДП карбида бора, помещенный в

графитовую пресс-форму между графитовыми пуансонами, к которым прикладывается внешнее давление от гидравлической системы [62].



а) импактная струя, воздействующая на твердую преграду; б) две встречные струи; в) струя, истекающая в свободное пространство.

Рисунок 2.5. Устройство установок для реализации различных схем истечения плазмы

2.4. Методики аналитических исследований получаемых плазмодинамических продуктов.

Синтезированный продукт плазмодинамического синтеза и образцы керамики с субмикронной структурой исследовались следующими методами:

- рентгеновской дифрактометрии (XRD) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (CuK α -излучение), программного пакета полнопрофильного анализа PowderCell 2.0 и базы структурных данных PDF2;

- сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Quanta 200 3D с приставкой энергодисперсионного анализа (EDS) и Hitachi TM3000;

- просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в том числе высокого разрешения (HRTEM) с использованием микроскопов Philips CM12 и Jeol JEM2100F с приставкой энергодисперсионного анализа (EDS) соответственно;

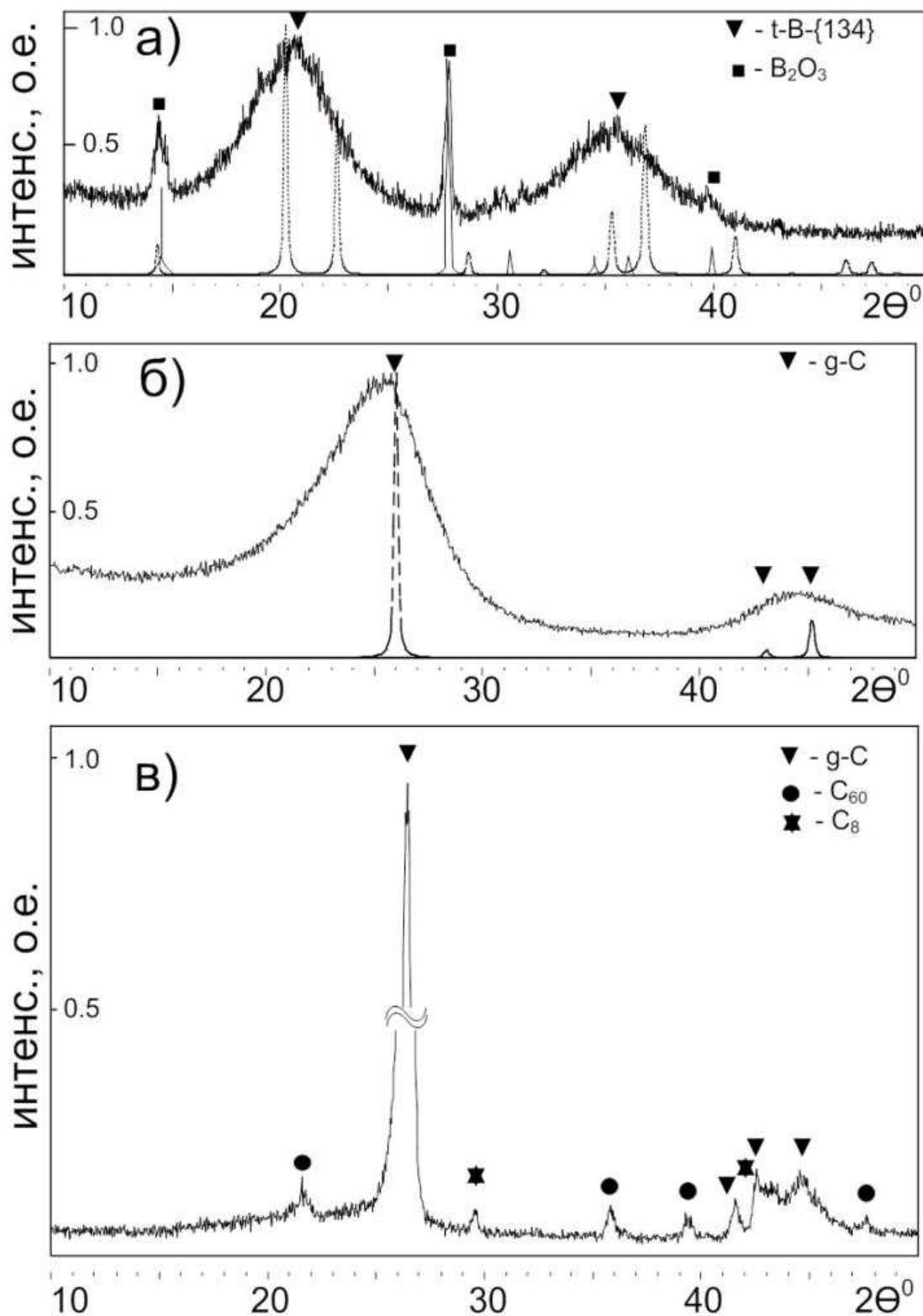
Физико-механические характеристики керамических образцов (микротвердость и трещиностойкость) изучались на установках ISOSCAN HV2 и ПМТ-3.

2.5. Исходные прекурсоры плазмодинамического синтеза в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы в системе В-С.

В качестве исходных реагентов для плазмодинамического синтеза в системе В-С использовались порошки аморфного черного бора и аморфного углерода (сажи), исследованные с помощью XRD и ПЭМ для определения морфологии частиц, фазового и гранулометрического состава. XRD-картины исходных реагентов и нанодисперсного графита, эродированного с поверхности УК приведены на рис. 2.6.

По результатам XRD-исследований исходный борсодержащий прекурсор состоит из аморфного бора (номер карточки базы данных PDF2 73-511) и кристаллического оксида бора (00-006-0297). Углеродсодержащий прекурсор представляет собой аморфную сажу, а продукт эрозии графитовых электродов представляет собой смесь различных углеродных фаз:

графитоподобный углерод g-C (01-075-1621); кубическая модификация C₈ (01-072-2091) и фуллерен C₆₀ (00-044-0558).



а) аморфный черный бор; б) аморфный углерод (сажа); в) эродированный с поверхностей графитовых электродов углеродный материал.

Рисунок 2.6. XRD-картины исходных реагентов ПДС.

3. Плазмодинамический синтез в системе В-С при различных схемах истечения плазменных струй.

3.1. Плазмодинамический синтез в системе В-С при воздействии плазменной струи на твердую преграду.

В настоящем разделе исследована возможность применения плазмодинамического синтеза (ПДС) для получения кристаллического карбида бора в индуцированном скачке уплотнения, возникающем при взаимодействии головной ударной волны с твердой преградой. В качестве материала твердой преграды была выбрана медь в виду ее высокой теплопроводности с целью обеспечения высокой скорости закалки материала, синтезированного в индуцированном скачке уплотнения.

Конструкция лабораторной установки для ПДС в системе В-С при взаимодействии плазменной струи с медной преградой приведена на рис. 2.4а и 2.5а. Порошкообразная электропроводящая смесь прекурсоров аморфного черного бора и аморфного углерода (сажи) в соотношении 4:1 суммарной массой 1.0 г. закладывалась в канал формирования плазменной структуры КМПУ. Смесь прекурсоров одновременно выполняла функцию электропроводящей перемычки, обеспечивающей инициирование дугового разряда между графитовым ЦЭ и поверхностью УК в его начале. Импульсное электропитание КМПУ осуществлялось от ЕНЭ с емкостью $C=6$ мФ при зарядном напряжении $U_{зар}=3.0$ кВ. Плазменный выстрел производился в КР объемом 0.002 м³, заполненную аргоном при давлении $P_0=1.0$ атм и комнатной температуре. Расстояние от среза УК до поверхности медной преграды составляло $l_{C-M}=22$ мм. Энергетические параметры рабочего цикла КМПУ представлены на рис. 3.1 в виде осциллограмм рабочего тока $i(t)$, напряжения на электродах $u(t)$, а также кривых мощности разряда $P(t)$ и потребляемой энергии $W(t)$, которая определялась интегрированием кривой мощности:

$$W = \int u(t) \cdot i(t) dt \quad (3.1)$$

Температура плазмы дугового разряда между графитовыми электродами с током порядка 10^4 - 10^5 А в ограниченном объеме УК достигает более 10^4 К [63].

Совокупная работа сил кондукционной и индукционной электродинамики в коаксиальной системе, а также газокINETического давления, обеспечивают достижение скорости головной ударной волны на срезе УК около 2 км/с.

Вскрытие КР производилось примерно через 1 час после плазменного выстрела при полном осаждении на стенки взвешенной ультрадисперсной фракции продукта синтеза. На рис. 3.2 проведены фотоснимки осажденного порошка серого цвета и поверхности медной преграды с осажденным слоем компактного синтезированного материала.

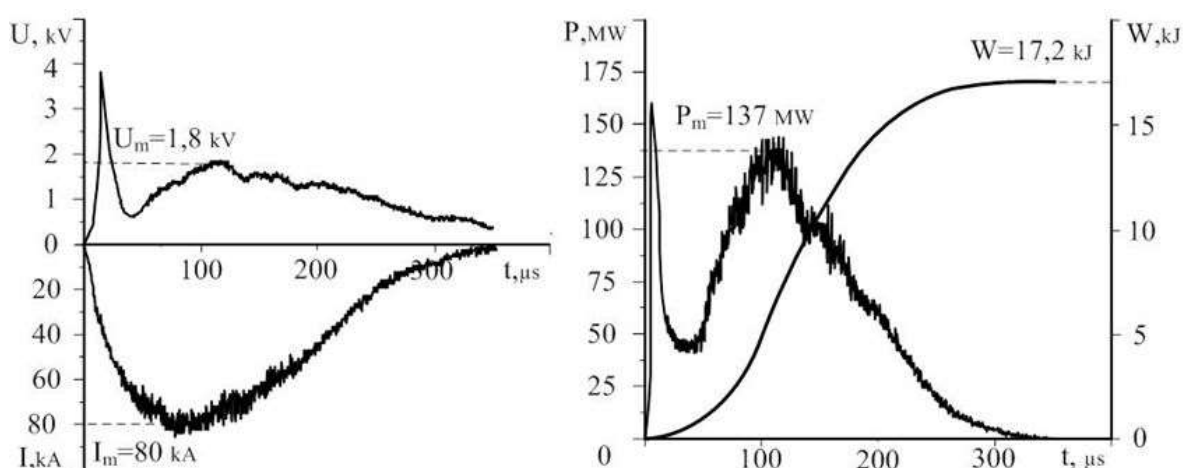


Рисунок 3.1. Типичные осциллограммы импульса тока разряда $i(t)$ и напряжения $u(t)$ на электродах, кривые мощности разряда $P(t)$ и подведенной энергии $W(t)$.

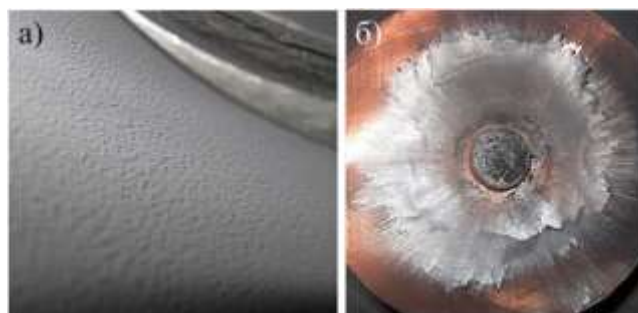


Рисунок 3.2. Фотографии УДП (а) и осажденного на поверхности медной преграды компактного материала (б), синтезированного в системе В-С.

Рентгеновская дифрактограмма (XRD-картина) порошкообразного продукта представлена на рис. 3.3. Наличие диффузного гало свидетельствует о присутствии рентгеноаморфной фракции, содержание которой может достигать до 40%. На дифрактограмме однозначно идентифицируются углеродные фазы, наиболее близкие по кристаллической структуре к графиту g-C гексагональной сингонии с пространственной группой (ПГ) $R\bar{3}m$ (01-075-1621) и к структурной модели алмазоподобной фазы ромбоэдрической сингонии с ПГ $R\bar{3}m$ (03-065-9026) при небольшом отличии параметров решетки, как видно в таблице 3.1.

Так же однозначно идентифицируется фаза карбида бора со стехиометрией, близкой к B_4C с небольшими отклонениями параметров решетки от структурной модели ромбоэдрического карбида бора (01-075-0424). Указанные отклонения обусловлены неравновесностью процессов синтеза и кристаллизации. Присутствие в порошке медной компоненты в кристаллическом состоянии, наиболее близкой к структурной модели Cu кубической сингонии с ПГ $Fm\bar{3}m$ (00-050-1086), обусловлено эрозией материала мишени при воздействии на нее сверхзвуковой плазменной струи.

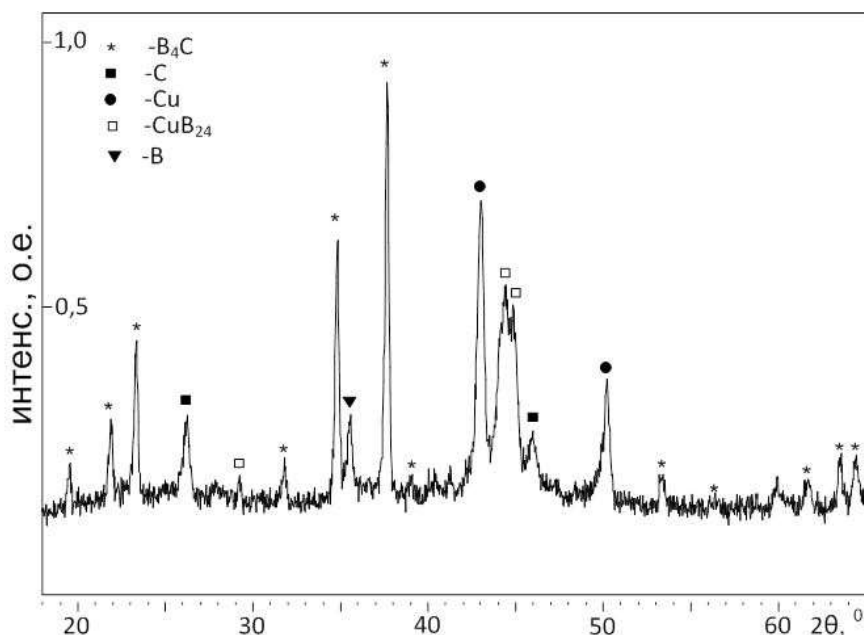


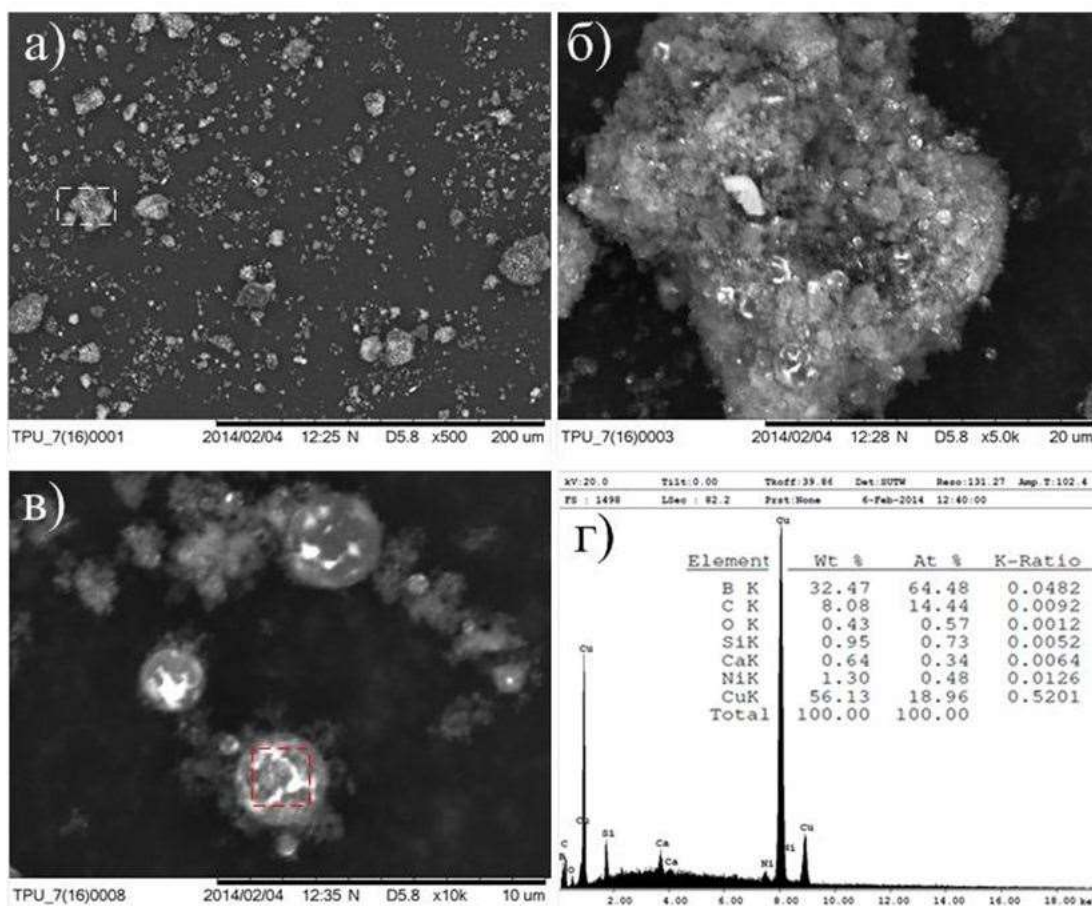
Рисунок 3.3. Рентгеновская дифрактограмма порошкообразного продукта, синтезированного в системе B-C при воздействии плазменной струи на медную преграду.

Кроме указанных кристаллических фаз в порошкообразном материале определяется примесная фаза карбида кремния SiC кубической сингонии с ПГ F43m (00-029-1129). Ее появление обусловлено эрозией материала стеклопластикового изолятора ЦЭ КМПУ. Указанные структурные модели кристаллических фаз использованы в расчетах с помощью программы полнопрофильного анализа PowderCell 2.0. Оценочные результаты расчетов приведены в таблице 3.1. Видно, что в кристаллической фракции продукта доминируют примерно в равном соотношении карбид бора и углеродная алмазоподобная структура. Судя по средним размерам областей когерентного рассеяния (ОКР), эти фазы наноструктурированы. Фаза алмазоподобного углерода характеризуется высоконапряженным состоянием, так как микроискажения ее структуры $\Delta d/d$ составляют $4,8 \cdot 10^{-3}$. Микроискажения других присутствующих фаз составляют менее $\Delta d/d=10^{-3}$, что свидетельствует о практически полном отсутствии внутренних микронапряжений. Содержание меди и карбида кремния в составе синтезированного продукта весьма незначительно, на уровне «следов».

Таблица 3.1 – Данные рентгеноструктурного анализа порошкообразного продукта, синтезированного в системе В-С при воздействии плазменной струи на твердую преграду.

Фаза	ПГ	Содерж., % масс.	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	Параметр решетки теория/эксперимент	
					a	c
B ₄ C	R32m	38	45	0.83	5.6050/ 5.5983	12.1009/ 12.0778
g-C	P63mc	8	15	0.03	2.5294/ 2.4538	6.7651/ 6.7815
t-C	R32m	52	15	4.8	2.5250/ 2.5105	43.2450/ 43.1450
SiC	F43m	1	169	0.74	4.3480/ 4.3517	-
Cu	F4m32m	1	197	0.91	3.6150/ 3.6261	-

Эти заключения подтверждаются данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приведенными на *рис. 3.4* в виде микроснимков, полученных в режиме детектирования обратно отраженных электронов. СЭМ-снимки (а) и (б) показывают, что порошок находится в сильно агломерированном состоянии с максимальными размерами агломератов 20-30 мкм.



а) обзорный СЭМ-снимок агломерированного порошка;

б) СЭМ-снимок крупного агломерата;

в) СЭМ-снимок сферических агрегатов; г) данные энергодисперсионного анализа элементного состава материала сферических агрегатов

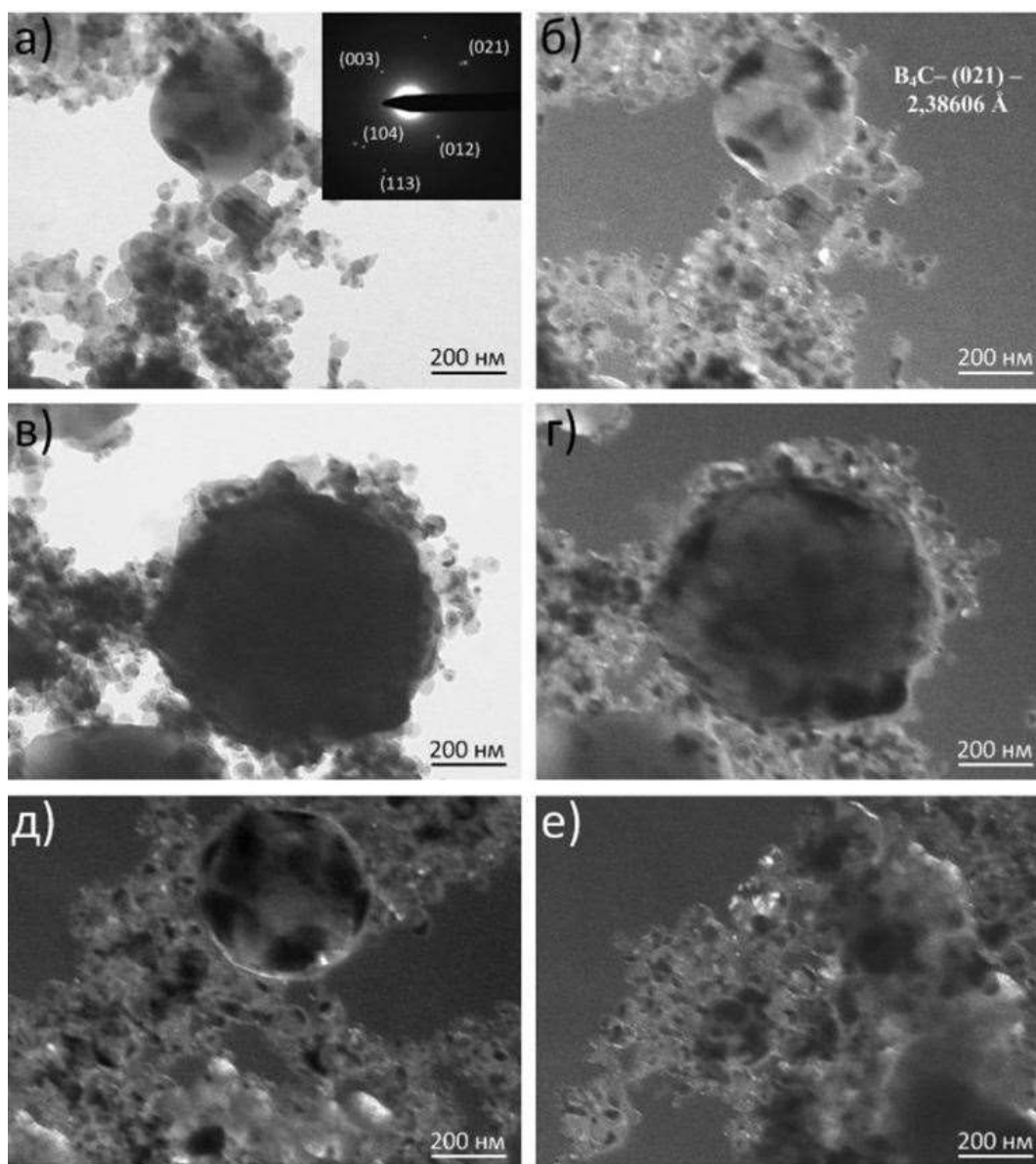
Рисунок 3.4. Данные СЭМ порошкообразного продукта, синтезированного при воздействии плазменной струи на медную преграду.

Агломераты состоят в основном из ультрадисперсных частиц относительно низкой плотности судя по контрасту изображения. В продукте присутствуют редкие крупные частицы из высокоплотного материала, по-видимому, меди,

выделяющейся ярким свечением. Наблюдается достаточно большое количество частиц сферической формы размерами до ~ 3.0 мкм, состоящих из низкоплотного материала с прожилками и включениями из высокоплотного материала, судя по контрасту на СЭМ-снимке на *рис. 3.4в*. Данные энергодисперсионного анализа элементного состава (*рис. 3.4г*) для отдельной сферической частицы (*рис. 3.4в*) показывают, что такие объекты состоят из меди и карбида бора со стехиометрией, близкой к B_4C . По сути, сферические частицы состоят из композитного материала – кристаллических зерен карбида бора в матрице кристаллической меди. В силу значительно более высокой температуры кристаллизации, образовавшиеся кристаллиты карбида бора перемешиваются с жидкофазной медью. При разлете синтезированного материала от преграды происходит распыление жидкой смеси, образование сферических капель с последующей кристаллизацией меди.

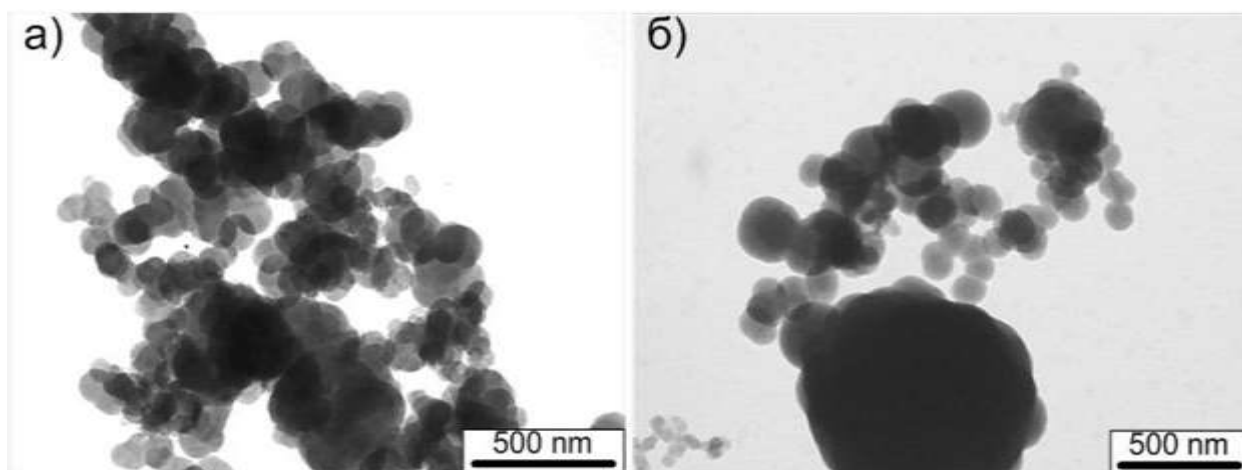
На *рис. 3.5* представлены данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Анализ ПЭМ-снимков показывает, что гетерофазный порошкообразный продукт имеет широкое полимодальное распределение по размерам частиц нескольких морфологических типов, представляющих разные аморфные и кристаллические материалы. Светлопольные ПЭМ-изображения мелкой фракции и их сравнение с изображениями на *рис. 3.6* дают основания предположить, что мелкая фракция с размерами частиц менее 100 нм частично состоит из округлых и сфероидальных частиц аморфных прекурсоров бора и сажи, не прореагировавших в плазмодинамическом процессе, что согласуется с данными XRD. Картина электронной микродифракции на выделенной области (*рис. 3.5а*) имеет точечный характер, и все рефлексии на ней достаточно точно идентифицируются как сильнейшие дифракционные максимумы отражений на плоскостях кристаллической структуры карбида бора B_4C . На темнопольных ПЭМ-снимках видны светящиеся контуры в свете дифрагированного пучка на плоскостях в направлении (021) кристаллической фазы B_4C . В силу низкого ускоряющего напряжения свечения видны в

основном на частицах мелкой фракции, что свидетельствует о присутствии в ней в большом количестве наноразмерных кристаллитов этой фазы.



а) светлопольный ПЭМ-снимок скопления частиц УДП и соответствующая картина электронной микродифракции; б) темнопольный ПЭМ-снимок в свете дифрагированного пучка указанного рефлекса; в) светлопольный ПЭМ-снимок наиболее крупной частицы карбида бора; г), д), е) темнопольные снимки в свете дифрагированного пучка того же рефлекса

Рисунок 3.5. Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) порошкообразного продукта, синтезированного при воздействии плазменной струи на медную преграду.



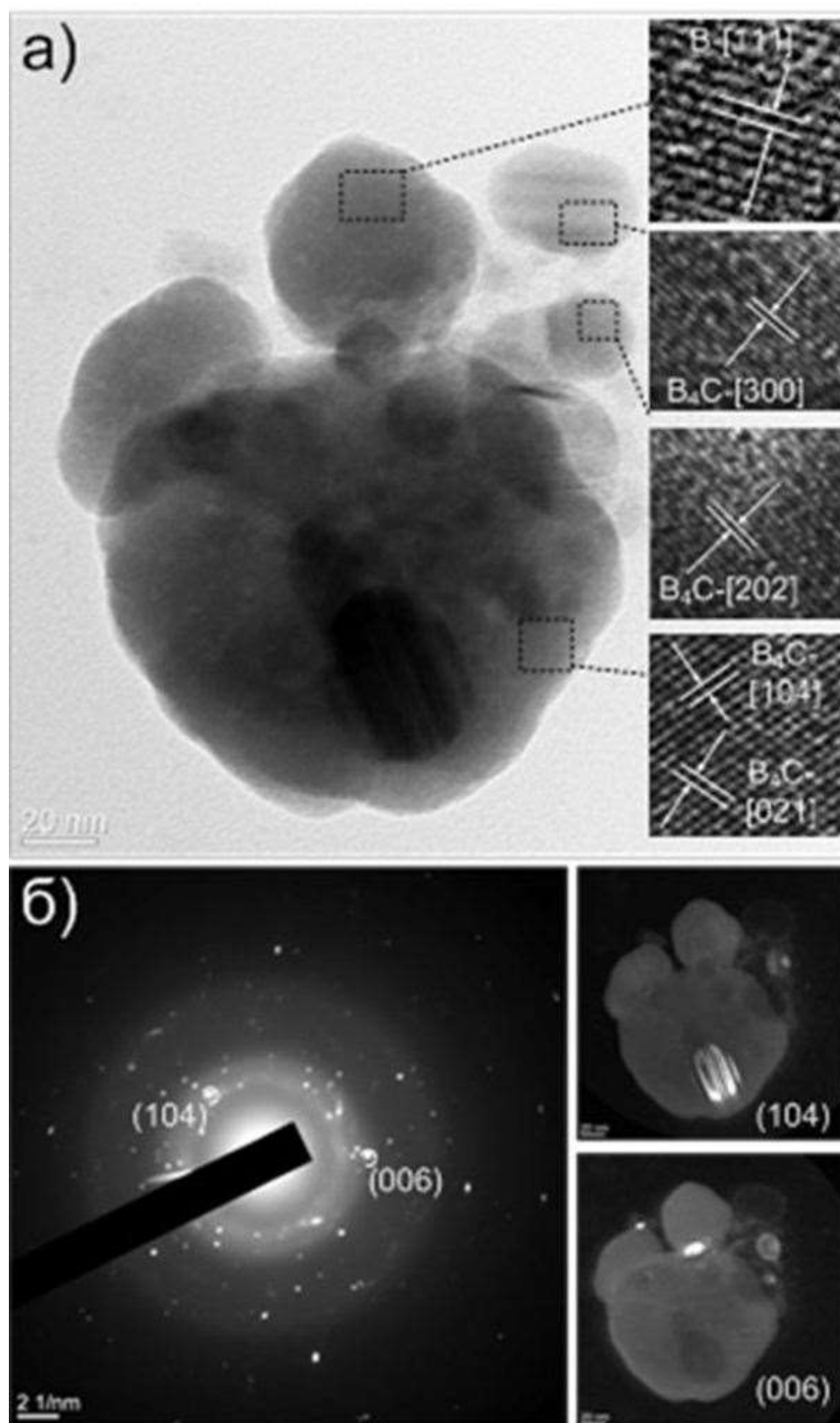
а) углерод (сажа); б) аморфный черный бор.

Рисунок 3.6. Светлопольные ПЭМ-снимки порошков прекурсоров.

На рис. 3.5б) отчетливо видны светлые контуры на частицах размерами около 200 нм, а также свечение периферийных зон, просвечиваемых электронным пучком, наиболее крупных и многочисленных объектов округлой формы с естественной огранкой. Эти наблюдения позволяют судить о характерной морфологии кристаллитов карбида бора B_4C .

Возможности просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) позволили идентифицировать частицы порошкообразного продукта размерами порядка 100 нм и менее. Данные, приведенные на *рис. 3.7*, получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа Jeol Jem 2100F. На светлопольном ПЭМВР-снимке (а) показано изображение небольшого скопления наночастиц. Снятая на этом скоплении картина электронной микродифракции (б) имеет точечный характер, практически все рефлексы соответствуют кристаллической фазе карбида бора B_4C . На темнопольных микроснимках (б), полученных при смещении апертурной диафрагмы в области указанных когерентных максимумов, в свете дифрагированных пучков выделяются светящимися контурами наночастицы карбида бора размерами от ~10 нм до ~50 нм. Эти частицы находятся рядом или на поверхности более крупной частицы, по морфологии схожей с ранее выделенными объектами (*рис.3.5*). Ее принадлежность к кристаллической фазе B_4C подтверждается прямым

измерением межплоскостных расстояний в направлениях [104] и [021], равных соответственно $d_{104} = 0,258$ нм и $d_{021} = 0,243$ нм, как это видно на вставках с фрагментами указанных областей в теле этой крупной частицы.



а) светлопольный ПЭМВР-снимок и фрагменты микроснимков указанных областей; б) картина электронной микродифракции и темнопольные микроснимки в свете дифрагированных пучков указанных рефлексов

Рисунок 3.7. Данные ПЭМВР порошкообразного продукта.

Здесь же показаны фрагменты ПЭМВР-снимков указанных областей в телах мелких частиц. Следует отметить, что верхняя более темная частица в рассматриваемом скоплении является кристаллитом бора с хорошо упорядоченной структурой, близкой к тетрагональному бору t-B (ПГ Р43, 03-065-9681) судя по измеренному значению межплоскостного расстояния $d_{111}=0,675$ нм к теоретическому $d_{111}=0,639766$ нм. Отметим, что анализ XRD-картины синтезированного порошка (рис. 3.3) не исключает возможности присутствия кристаллического бора либо в составе аморфного прекурсора, либо образовавшегося в крайне малом количестве в плазмодинамическом процессе.

Не менее значимым результатом ПЭМВР-исследований является обнаружение в образце порошкообразного продукта округлых частиц размерами до 200-300 нм, более темных на светлопольных микроснимках, чем предполагаемые частицы графитоподобного или аморфного углерода (рис. 3.8). Данные анализа картины электронной нанодифракции показывают, что такие частицы представляют собой поликристаллический агрегат, включающий достаточно крупные кристаллиты алмазоподобной углеродной фазы C_{diam} (табл. 3.1), нанокристаллы графитоподобного углерода и карбида бора B₄C.

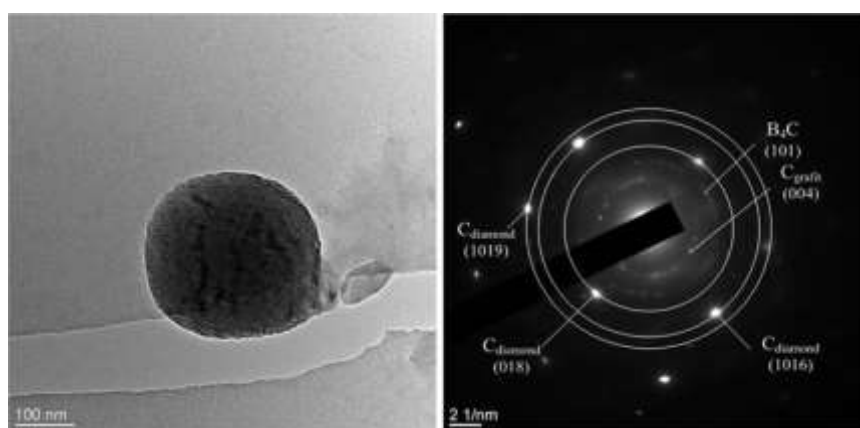


Рисунок 3.8. ПЭМВР-снимок отдельной частицы и снятая на ней картина электронной нанодифракции.

Таким образом, можно заключить, что кристаллическая составляющая порошкообразного продукта ПДС в системе В-С, проведенного по схеме

воздействия сверхзвуковой струи бор-углеродной электроразрядной плазмы на медную мишень, состоит из ультрадисперсного карбида бора B_4C и чисто углеродных фаз (графитоподобной и алмазоподобной) в процентном соотношении 40:60. Образование алмазоподобной фазы, скорее всего, происходит в начальный период взаимодействия фронта головной ударной волны с холодной поверхностью медной преграды в условиях высокого давления торможения и быстрого охлаждения и кристаллизации. Также при этом происходит эрозия медной поверхности и, судя по форме и интенсивности рефлексов на XRD-картине, попадание в порошок небольшого количества крупных частиц меди, которые не попадают на образец для ПЭМ.

Существенное снижение содержания рентгеноаморфной фракции и чисто углеродных кристаллических фаз достигнуто в рассматриваемых условиях проведения процесса путем двукратного уменьшения суммарной массы прекурсоров (до 0.5 г.) при сохранении соотношения В:С = 4:1.

Как видно на фотоснимке (рис. 3.2б) большая часть продукта ПДС по схеме с медной преградой осаждается в виде объемного материала характерного серого цвета на поверхности преграды. Характер осаждения и разлета материала говорит о том, что на поверхность преграды синтезированный материал поступает в жидком состоянии и кристаллизуется за счет интенсивного теплоотвода при контакте с медной мишенью.

Методами XRD анализировались: внешняя поверхность осажденного материала и поверхность сопряжения с медной преградой. Получены практически одинаковые XRD-картины. На рис. 3.9 приведена дифрактограмма, снятая с лицевой стороны осажденного объемного материала. Очевидным отличием от порошковой дифрактограммы (рис. 3.3) является существенное снижение уровня диффузного рассеяния на рентгеноаморфной составляющей в материале. На всех XRD-картинах сильнейшими являются рефлексы кристаллической меди в силу ее более

высокой плотности в сравнении с карбидом бора. Кроме меди на XRD-картинах присутствует набор рефлексов кристаллического карбида бора.

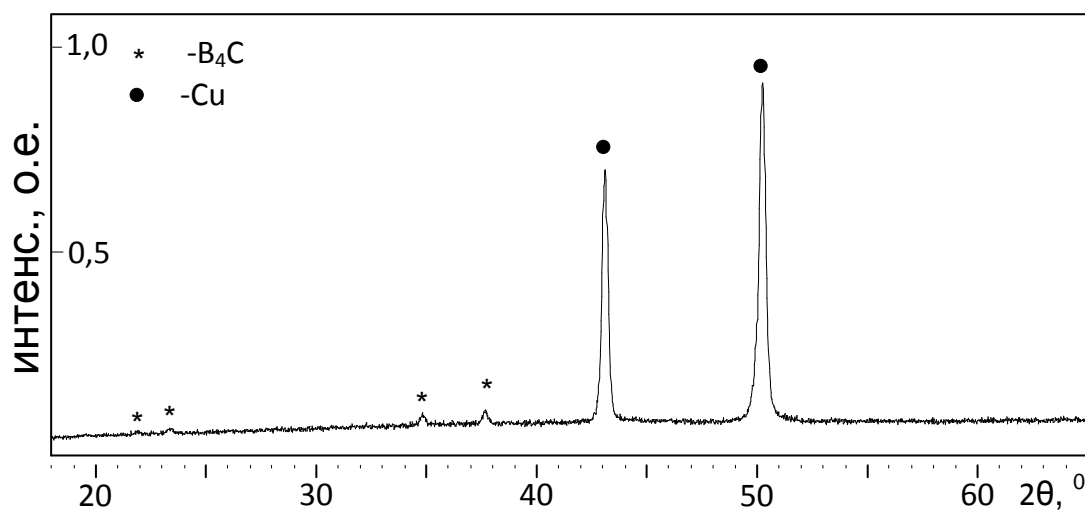
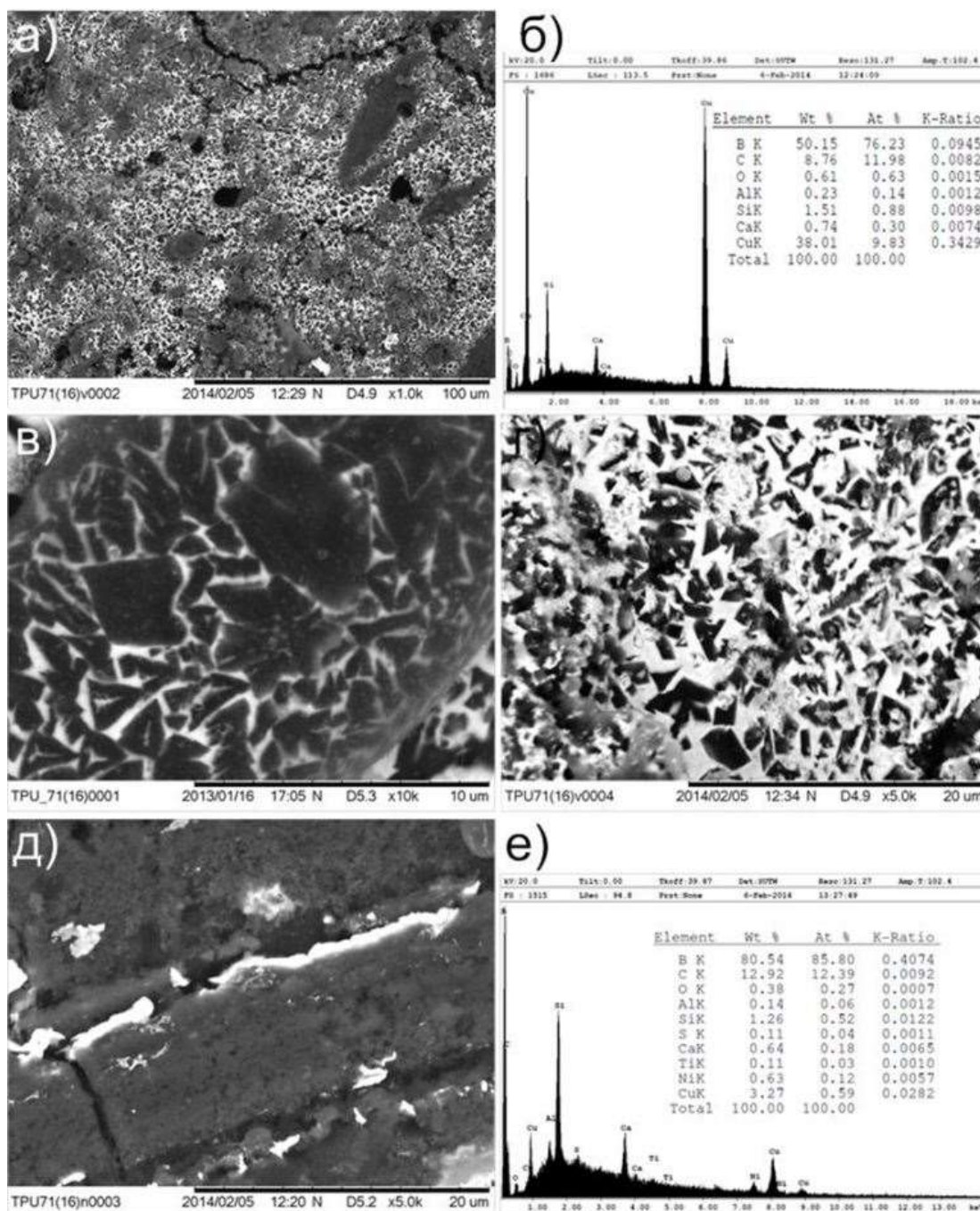


Рисунок 3.9. XRD-картина с поверхности осажденного материала

На рис. 3.10 представлены СЭМ-снимки в режиме детектирования обратно отраженных электронов, дающем контраст по плотности материала. На обзорном снимке (а) при небольшом увеличении $\times 1000$ видна неоднородность поверхности осажденного объемного материала. Отчетливо выделяются большие по площади области серого контраста, преимущественно состоящие из низкоплотного материала, а так же области с зернистой структурой поверхности, преимущественно состоящие из высокоплотного материала. СЭМ-снимки фрагментов этих областей при увеличении $\times 10000$ (в) и $\times 5000$ (г) позволяют заключить, что в обеих областях твердый осажденный материал является композитным. Его основой являются серые или очень темные зерна геометрически неправильных форм из низкоплотного материала, связанных в матрице из высокоплотного материала. В областях с серым контрастом (рис. 3.10в) зерна размещены в светлой матрице более плотно, и их материал может преобладать по объему над светлым материалом матрицы. Во втором случае (рис. 3.10г) имеет место структура с преобладанием материала матрицы. Энергодисперсионный анализ поверхности, показанной на снимке (а) дал интегральное содержание элементов, представленное на рис. 3.10б, хорошо согласующееся с визуальной оценкой и результатами рентгеноструктурного анализа

объемного осажденного материала. Толщина слоя этого материала неравномерна и в среднем не превышает 100 мкм.



а) лицевая сторона осажденного материала; б) данные элементного анализа области (а); в) и г) лицевая сторона осажденного материала при разных увеличениях; д) тыльная сторона осажденного материала; е) данные элементного анализа с тыльной стороны

Рисунок 3.10. Данные СЭМ материала синтезированного при воздействии плазменной струи на медную преграду в системе В-С и осажденного на ней.

При этом XRD-картина тыльной стороны, контактирующей с медной преградой, идентична XRD-картине поверхности (рис. 3.9). Однако, как видно на рис. 3.10д, материал тыльной стороны является низкоплотным и пористым. На рис. 3.10б, е представлены данные энергодисперсионного анализа лицевой и тыльной поверхностей образца, отражающие интегральное соотношение элементов. Видно, что на лицевой поверхности около ~40% меди и ~60% В-С материала в соотношении, близком к стехиометрии карбида бора $B_{13}C_2$. На тыльной стороне в самом материале серого контраста медь практически отсутствует, а ее содержание, около 3,0%, по-видимому, обусловлено присутствием очень больших фрагментов, отслоившихся от медной поверхности. Доминирующий В-С материал имеет также соотношение элементов, близкое к стехиометрии карбида бора $B_{13}C_2$.

На рис. 3.11 представлен поперечный скол осажденного материала, отделенного от медной подложки. На границе с медной подложкой хорошо виден однородный слой материала серого цвета, являющийся карбидом бора. Поверх этого слоя образуется композитный слой из карбида бора и меди. Такое распределение основных фаз по толщине объемного материала можно трактовать следующим образом. Карбид бора синтезируется в плазме разряда в ускорительном канале при высокой температуре, в жидком состоянии выносится из УК и покрывает еще «холодную» поверхность медной преграды. Температура жидкого состояния карбида бора составляет не менее 2350 °С, что значительно превышает температуру плавления меди. При большом температурном градиенте происходит плавление поверхностного слоя меди, а температура карбидного расплава снижается и начинается кристаллизация с образованием твердого карбидного слоя с вытеснением еще горячего расплава меди в приповерхностные слои. По мере его охлаждения за счет термической усадки этот слой растрескивается и разделяется на зерна геометрически неправильной формы. В образовавшиеся микрозоры между зернами за счет капиллярного эффекта поступает медь, все еще находящаяся

в жидком состоянии, и выходит в приповерхностный микро-слой материала наслоения, образуя твердый композитный материал.

Таким образом, представленная схема истечения сверхзвуковой струи электроразрядной плазмы на мишень позволяет формировать покрытие на основе карбида бора, а также ультрадисперсную порошковую составляющую продукта. Низкая степень адгезии обусловлена высокой степенью кристалличности и низкой температурой подложки [64].

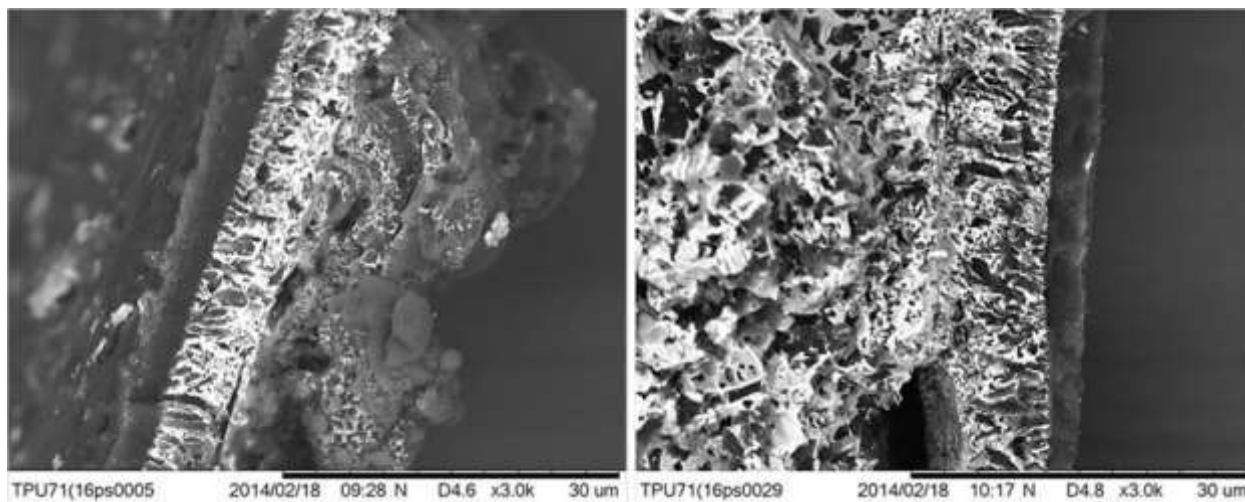


Рисунок 3.11. СЭМ-снимки поперечного скола осажденного материала синтезированного при воздействии плазменной струи на медную преграду в системе В-С.

3.2. Плазодинамический синтез в системе В-С при взаимодействии встречных струй бор-углеродной электроразрядной плазмы.

Плазодинамическая система взаимодействия двух встречных импульсных струй бор-углеродной электроразрядной плазмы может быть использована с целью синтеза и получения порошкообразного карбида бора с широким полимодальным распределением частиц по размерам. Предпосылкой такого предположения является возникновение индуцированного скачка уплотнения при встрече двух ударных фронтов плазменных струй и достаточно долгое время, порядка 100 мкс, существования квазистационарной области с высокими P , t -параметрами,

обеспечивающими длительный период роста кристаллов из жидкой фазы синтезированного материала.

Такая схема проведения процесса реализована в эксперименте с использованием двух одинаковых по конструктивным и энергетическим параметрам коаксиальных магнитоплазменных ускорителей (КМПУ) с графитовыми центральными электродами (ЦЭ) и ускорительными каналами (УК) [65]. В качестве токопроводящей перемычки, замыкающей ЦЭ и поверхность УК, использовались порошкообразная смесь исходных прекурсоров – аморфного черного бора и аморфного углерода (сажи) массой 1.0 г в соотношении масс 4:1. При этом обеспечивалась величина сопротивления перемычки составляла примерно 3÷4 Ом в обоих ускорителях, что обеспечивало практически одновременное формирование дуговых разрядов и одновременный выход плазменных струй из УК.

Конструкция плазмодинамической системы на основе двух встречных КМПУ показана на рис. 2.4б и 2.5б. Плазменные выстрелы производились в замкнутое пространство герметичной камеры-реактора (КР) объемом 0.003 м³, заполненный аргоном при давлении $P_0=1.0$ атм. Сбор порошкообразного продукта производился через ~1 час после выстрела.

Ускорители имели аналогичное вышеописанному конструктивное исполнение, а расстояние между срезами УК составляло $l_{c-c}=10$ мм. Импульсное электропитание ускорителей осуществлялось от двух одинаковых емкостных накопителей емкостью $C_1=C_2=6$ мФ при зарядном напряжении $U_{зар}=3.0$ кВ. На рис. 3.12 представлены осциллограммы импульсного тока $i(t)$, напряжения на электродах $u(t)$, а также расчетные кривые мощности разрядов $P(t)$ и потребляемой энергии $W(t)$. Как видно, оба ускорителя имеют близкие энергетические характеристики, что обеспечивает синхронность их работы и близкие параметры плазменных струй, скорости которых на срезе УК составляют в среднем $V_c \approx 2.0$ км/с.

Собранный материал серого цвета представляет собой смесь дисперсного порошка и сферических тел диаметром порядка ~1.0 мм. Такими

же сферическими телами оказались покрыты цилиндрические поверхности графитовых УК (рис. 3.13).

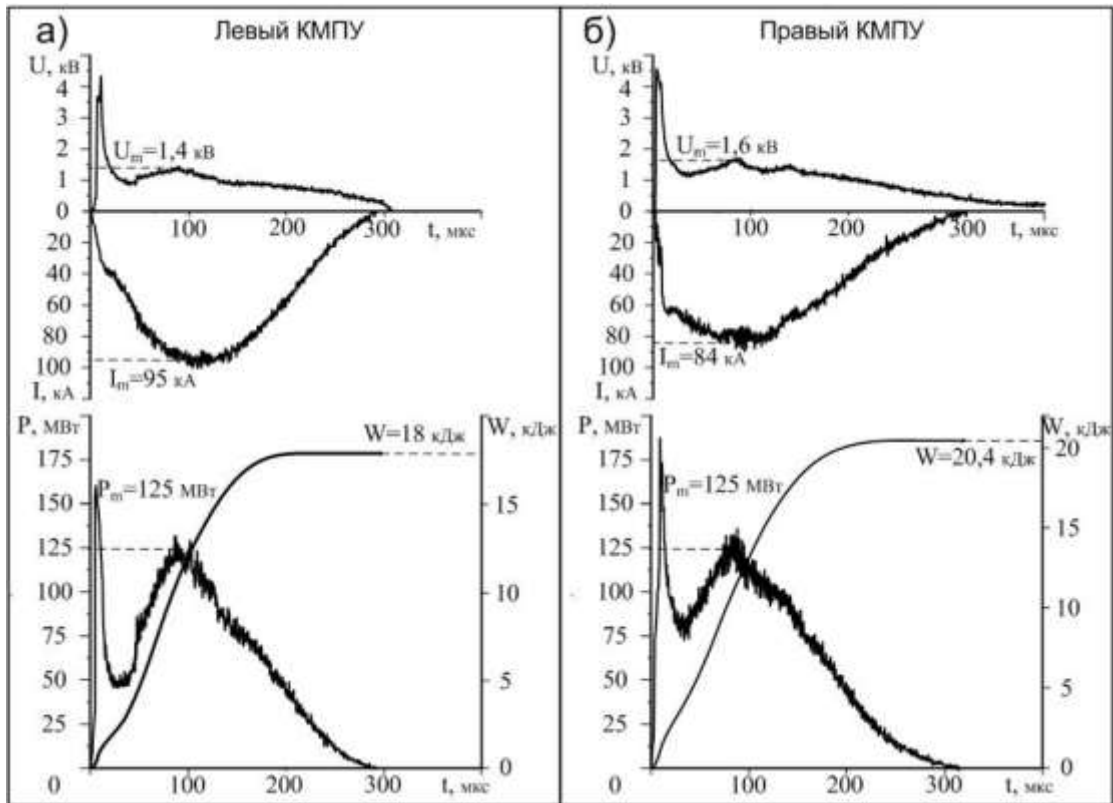
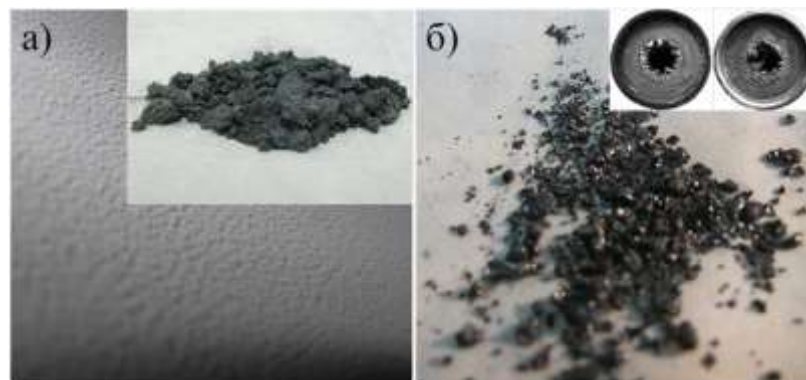


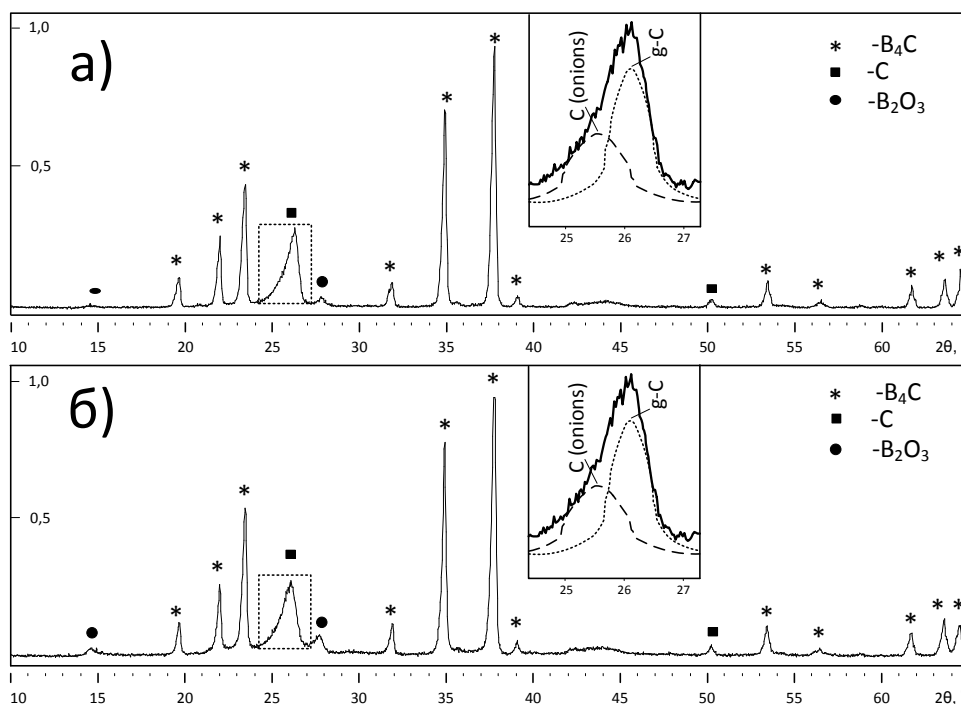
Рисунок 3.12. Осциллограммы тока разряда $i(t)$, напряжения на электродах КМПУ $u(t)$, кривые мощности разряда $P(t)$ и подводимой энергии $W(t)$ двух встречно работающих ускорителей.



а) дисперсный продукт на стенке КР и в собранном виде; б) выделенная крупная фракция продукта синтеза из КР и на поверхности графитового УК.

Рисунок 3.13. Продукт ПДС при встречном взаимодействии двух плазменных струй

Методом XRD исследовались как дисперсная фракция продукта, так и материал дробленных сферических тел, собранных в КР и УК. Получены практически идентичные XRD-картины, представленные на рис. 3.14.



а) дисперсный продукт; б) сферические тела после размола.

Рисунок 3.14. XRD-картины продукта ПДС при взаимодействии встречных струй.

Сильнейшими являются рефлексы кристаллического карбида бора, полный набор которых свидетельствует о доминировании этой структуры. Кроме того однозначно идентифицируется сильнейший рефлекс графитоподобных углеродных структур на $2\theta \approx 26.3^\circ$. Его уширение и диффузное гало на углах в диапазоне около $\approx 43^\circ$ - 46° свидетельствуют о наноструктурированности углеродной компоненты. Очевидно, что основной является графитоподобная структура углерода с межплоскостным расстоянием преимущественного направления $d_{002} = 0.3395$ нм. Асимметрия левого склона сильнейшего отражения и размытость рефлексов на 2θ в диапазоне $\sim 43^\circ$ - 46° , могут быть описаны моделью луковичных углеродных структур. Малоинтенсивные отражения на углах около $\approx 15^\circ$ и $\approx 28^\circ$ наиболее вероятно дает фаза кубического оксида бора, которая содержалась в небольшом количестве в исходном прекурсор аморфного бора.

Таблица 3.2. Данные анализа XRD-картины продукта, синтезированного при взаимодействии встречных плазменных струй в системе В-С.

Фаза	ПГ	Содерж., % масс.	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	Параметр решетки теория/эксперимент	
					а	с
B ₄ C	R32m	85,0	28,0	0.93	5.6050/ 5.6024	12.1009/ 12.0400
g-C	P63mc	9,0	18,0	3.9	2.5294/ 2.4598	6.7651/ 6.7463
C- (onions)	P63mc	5,0	13,0	4.44	2.4700/ 2.4927	6.9700/ 6.9289
c-B ₂ O ₃	P	1,0	36,0	0.32	10.055/ 10.1562	-

Рентгено-структурная модель синтезированной гетерофазной системы строилась и рассчитывалась с использованием следующих структурных моделей: B₄C [01-075-0424], g-C [01-075-1621], C-onions («луковичные» структуры) [01-077-7164], B₂O₃ [00-006-0297]. Основные данные расчетов, сведенные в *таблице 3.2*, подтверждают высокое содержание карбида бора и присутствие нанодисперсных углеродных структур – графитоподобных и «луковичных». Также в продукте синтеза присутствует оксид бора на уровне «следов».

Исследования методом СЭМ показали, что дисперсный продукт синтеза закономерно сильно агломерирован и имеет очень широкое распределение частиц по размерам, как это видно на рис. 3.15а. Плотные агломераты имеют наибольшие размеры около 50.0 мкм и состоят из сферических частиц материала одинаковой плотности, судя по контрасту изображения в режиме детектирования обратно отраженных электронов (рис. 3.15б). Частицы имеют максимальный размер около 5.0 мкм. На некоторых крупных частицах заметны вогнутые и прямолинейные участки, искажающие круглый периметр.

Более качественные представления о дисперсном продукте дают результаты ПЭМ, представленные на рис. 3.16. ПЭМ-снимки в первую очередь были использованы для оценочного анализа распределения по

размерам частиц продукта. На рис. 3.16 кроме светлопольных изображений выделенных областей образца со скоплениями наноразмерных частиц и с крупными кристаллитами более ~200 нм, представлены картины электронной микродифракции и темнопольные изображения в свете дифрагированных пучков с указанными кристаллографическими индексами отражающих плоскостей. Картины электронной микродифракции носят точечно-кольцевой характер, а наиболее четкие и интенсивные рефлексы достаточно точно отвечают по межплоскостным расстояниям d структурной модели B_4C .

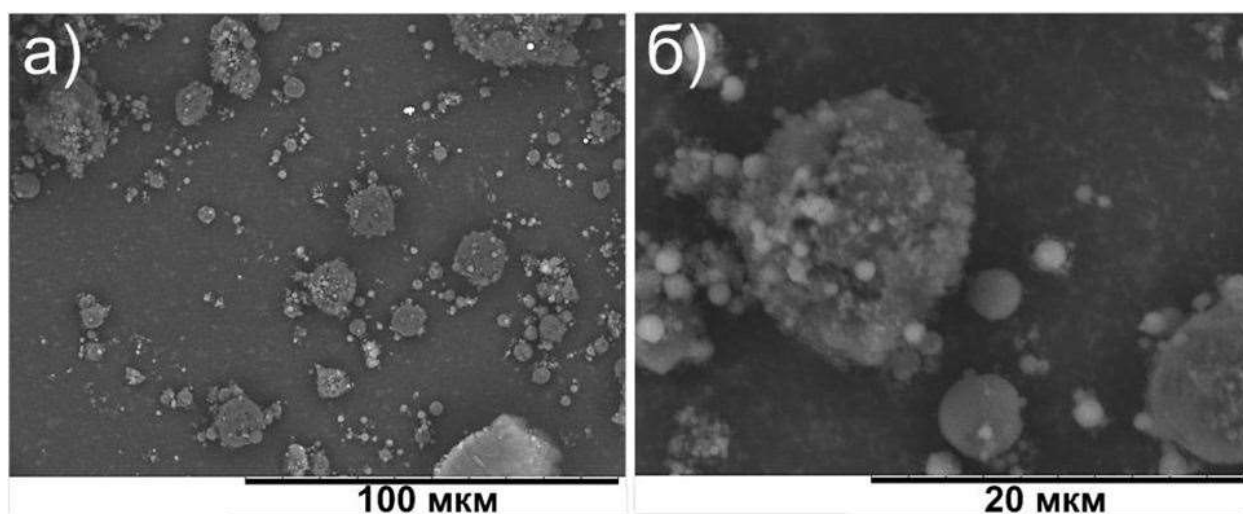


Рисунок 3.15. SEM-снимки дисперсного продукта полученного при взаимодействии встречных струй в системе В-С.

На темнопольном снимке рис. 3.16а) с захватом крупной частицы около 1000 нм наблюдается свечение ее краевых областей в указанном рефлексе. В телах же частиц размером около 200 нм и менее, имеющих на этом же снимке, а также на снимке (б), отчетливо наблюдаются свечения отражающих плоскостей, дающих некоторое представление о морфологии и внутренней структуре кристаллитов карбида бора. Кроме того, на этих снимках видны и точечные свечения наноразмерных объектов. Отклонения значений d в большую сторону и асимметрия рефлексов на XRD-картине (рис. 3.14) может быть обусловлена наноразмерным эффектом в кристаллах B_4C . Темнопольный микроснимок на рис. 3.16в) получен при смещении апертурной диафрагмы в область первого дебаевского кольца, отвечающего

массовым свечением наноразмерных частиц углеродных фаз по всему объему скопления и на поверхности крупных частиц плоскостям (002) нанодисперсного углерода, и отличается от других.

На всех представленных ПЭМ-снимках отчетливо видны искажения общих контуров частиц крупной фракции в виде прямолинейных и даже вогнутых участков, аналогичные наблюдаемым на СЭМ-снимках. Эти искажения, по-видимому, являются закономерными особенностями морфологии кристаллов карбида бора, а их различия на ТЕМ-снимках обусловлены хаотичными положениями субмикронных частиц на подложке относительно основного электронного пучка.

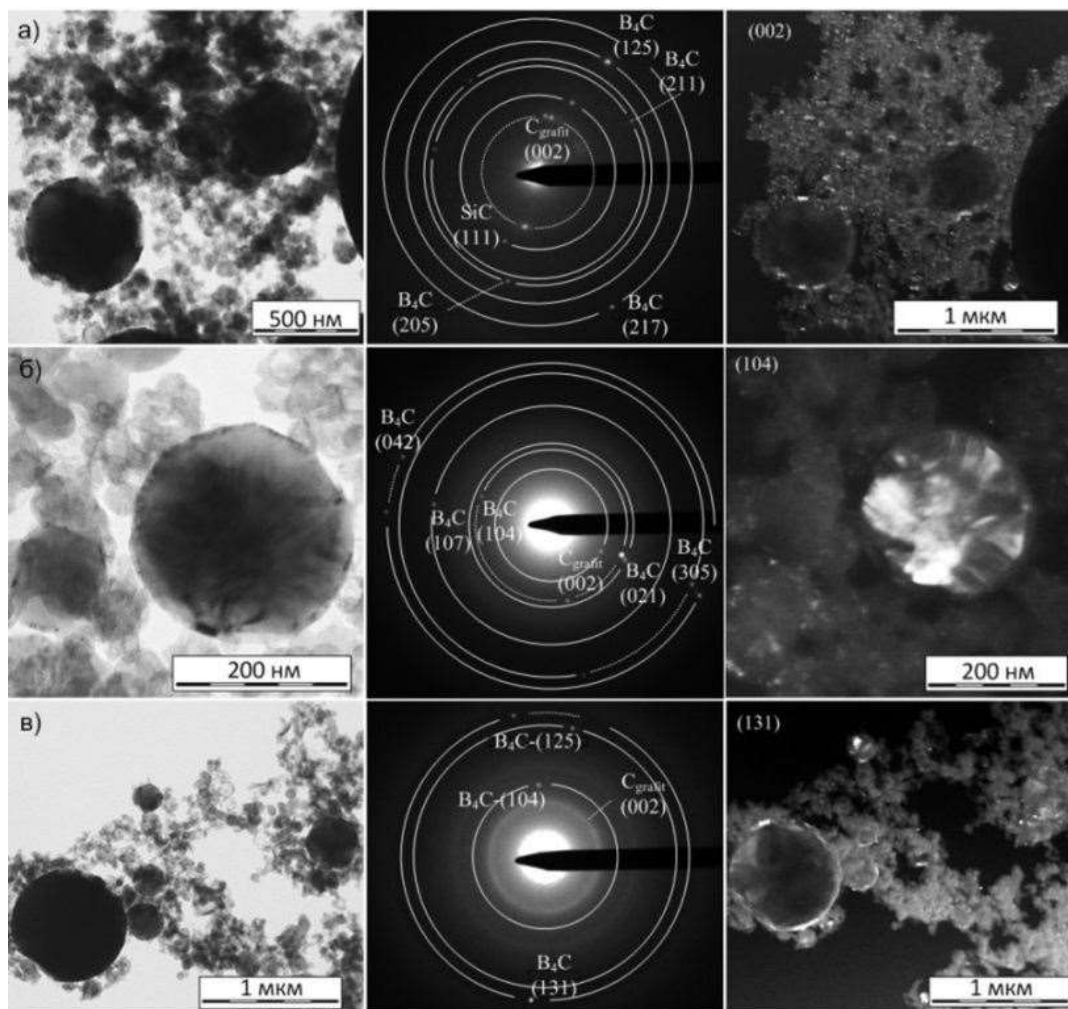
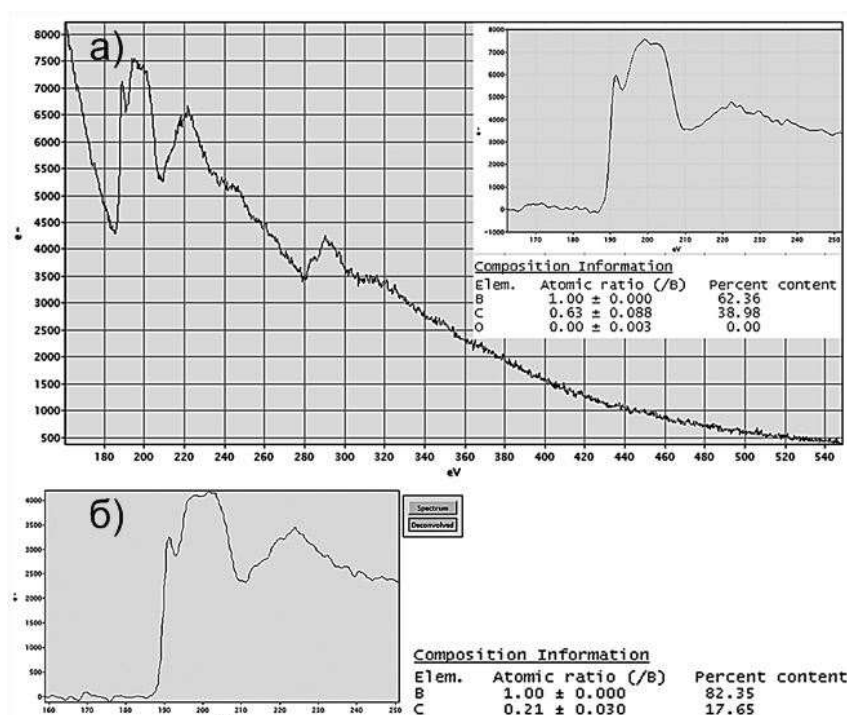


Рисунок 3.16. ПЭМ-снимки дисперсного продукта синтезированного при встречном взаимодействии плазменных струй в системе В-С.

Методами ПЭМВР установлено, что разные частицы крупной фракции содержат от 62 до 83 % ат. бора согласно данным анализа спектра потерь

энергии электронов (EELS), показанного на рис. 3.17. Такое содержание бора и углерода достаточно точно соответствует стехиометрии B_4C . Отмечаемое повышенное содержание углерода до ~38 % ат. для отдельных частиц можно объяснить наличием адсорбированных на поверхности углеродных наночастиц или углеродной оболочки. Это косвенно подтверждается тем, что картина электронной нанодифракции на частице с повышенным содержанием углерода полностью соответствует кристаллической фазе B_4C , как это видно на рис. 3.18. На рис. 3.19 показан спектр (в) потерь энергии электронов на скоплении только мелких наноразмерных частиц (а) неидентифицируемой морфологии с явно выделяющимися В-К и С-К пиками, EELS анализ которого показывает содержание бора 10 % ат. Кристаллиты карбида бора в нем практически отсутствуют, а типичная картина микродифракции носит кольцевой характер и соответствует межплоскостным расстояниям углеродных структур 0.36 нм и 0.21 нм (рис. 3.19б).



а) спектр с частицы продукта синтеза; б) спектр стандартного B_4C .

Рисунок 3.17. Спектр потерь энергии электронов на частицах продукта, синтезированного при встречном взаимодействии плазменных струй.

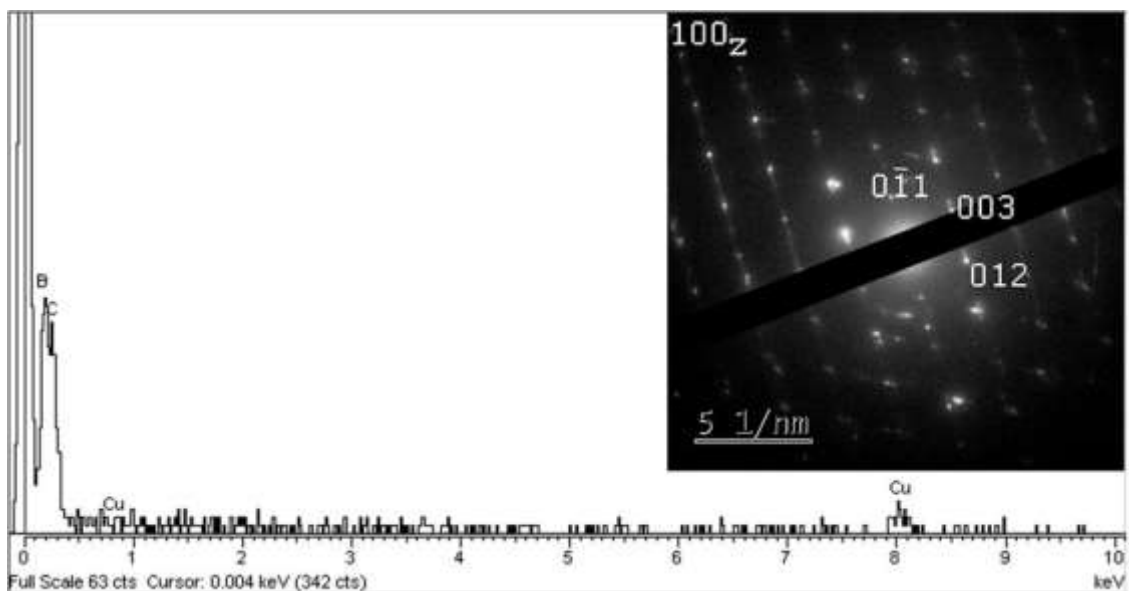


Рисунок 3.18. Картина электронной нанодифракции, соответствующая B_4C и EDS спектр этой же частицы, синтезированной при встречном взаимодействии встречных струй.

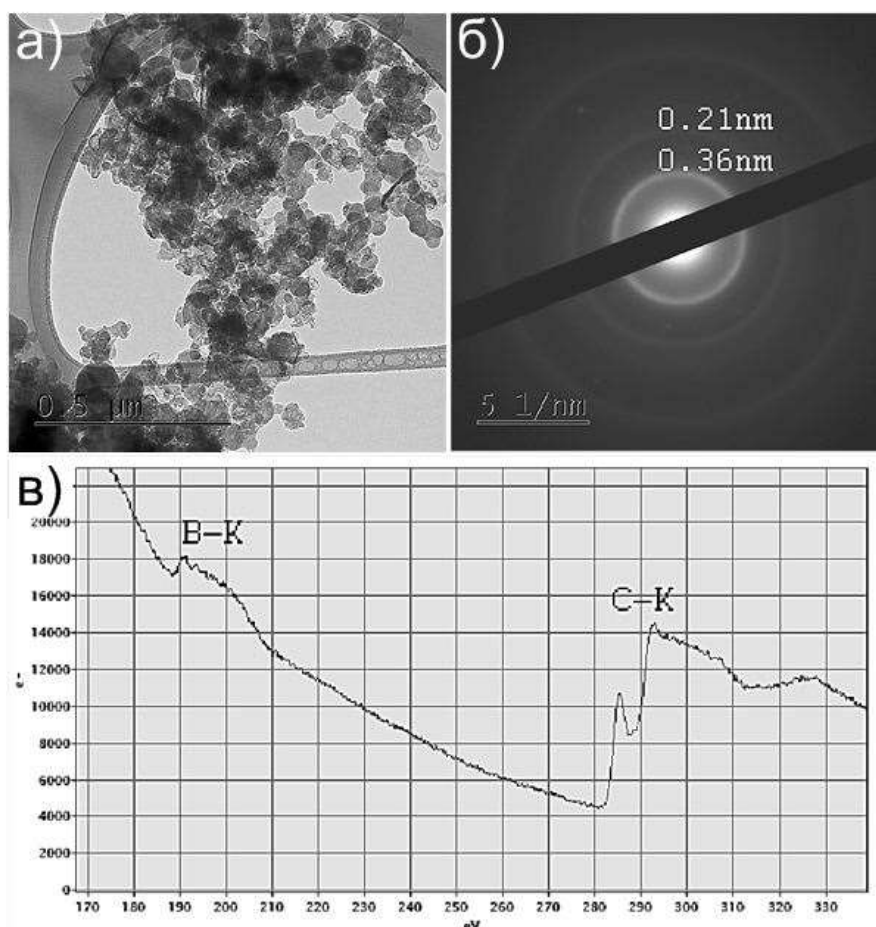


Рисунок 3.19. ПЭМ-снимок скопления частиц продукта ПДС при встречном взаимодействии плазменных струй (а), картина электронной нанодифракции с него (б) и спектр потерь энергии электронов (в).

Как отмечено выше, РФА-исследования показали, что интегрально материал крупной фракции продукта практически идентичен по фазовому составу дисперсной фракции при некотором повышении процентного содержания кристаллического углерода. Однако представлен он в виде шарообразных крупных образований размерами до 2-3 мм, как это видно на рис. 3.20а. СЭМ-снимок (б) и (в) показывает, что шарообразные объекты, образовавшиеся из жидкой фазы, являются полыми с пористой стенкой толщиной до 0.5 мм у наиболее крупных образований. По данным энергодисперсионного анализа материал пористой оболочки рассматриваемых объектов содержит бор в среднем на 80 % ат. и является B_4C .

Как видно из приведенного выше фотоснимка УК (рис. 3.13) крупные сфероидальные объекты формируются внутри ускорительного канала в условиях замедления выноса из него синтезированного В-С материала. Такой эффект наблюдается только в условиях встречной работы двух КМПУ с небольшим, до 10 мм, расстоянием между срезами УК. Вероятной причиной тому является выравнивание давления в индуцированном скачке уплотнения и в ускорительных каналах на некотором этапе импульсного процесса, на «хвостовой» части импульса тока дугового разряда. Это не только замедляет массоперенос, но и приводит к торможению и конденсации жидкой фазы на графитовой стенке УК.

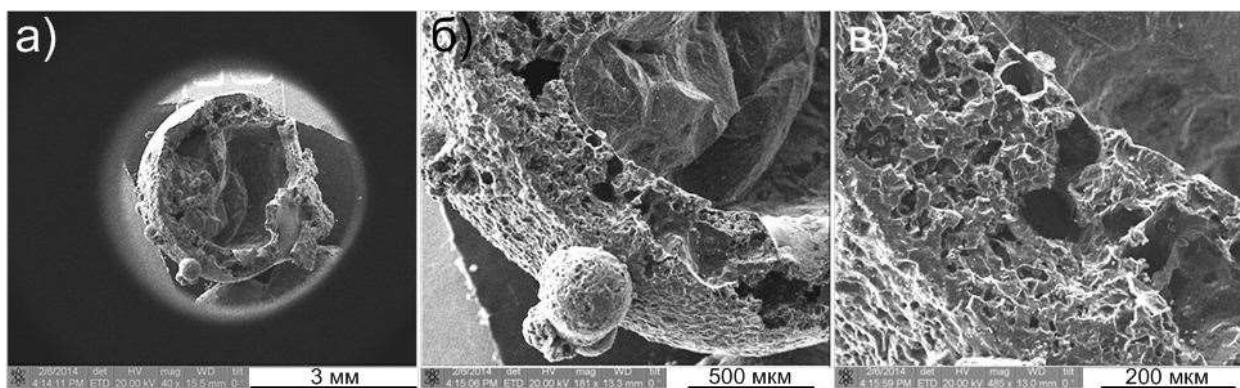


Рисунок 3.20. СЭМ-снимки сферических образований продукта ПДС при встречном взаимодействии плазменных струй.

Таким образом, представленные результаты экспериментов по ПДС карбида бора по схеме взаимодействия двух встречных струй бор-углеродной плазмы, а также результаты аналитических исследований продукта синтеза показали возможность получения карбида бора в виде дисперсного материала с очень широким распределением по размерам – от нанодисперсных частиц до микронных, а также объемной фракции, состоящей из сфероидальных агрегатов миллиметровых размеров. Обе фракции состоят в основном из карбида бора, соответствующего B_4C и при очистке от загрязняющего углерода и дробления могут быть использованы в качестве сырья для изготовления объемной карбидной или композитной керамики.

3.3. Плазмодинамический синтез в системе В-С в сверхзвуковой струе бор-углеродной электроразрядной плазмы истекающей в свободное пространство.

В данном разделе представлены результаты экспериментальных исследований возможности ПДС и получения в дисперсном состоянии кристаллического карбида бора по схеме истечения сверхзвуковой импульсной струи бор-углеродной электроразрядной плазмы в замкнутый герметичный объем, заполненный аргоном. Фотография установки и ее устройство показаны на рис. 2.4в и 2.5в. КМПУ имел такие же конструктивные параметры, как и при других схемах истечения плазменных струй. Его электропитание осуществлялось от ЕНЭ с емкостью $C=6.0$ мФ при зарядном напряжении $U_{зар}=3.0$ кВ. В эксперименте регистрировались осциллограммы импульса тока разряда $i(t)$ и напряжения на дуге $u(t)$, по которым строились кривые мощности $P(t)$ и выделившейся энергии $W(t)$ (рис. 3.21).

Вскрытие КР и сбор порошкообразного продукта, внешний вид которого представлен на рис. 3.22, осуществлялся примерно через час после выстрела. При загрузке 1.0 г порошкообразной смеси прекурсоров

аморфного бора и аморфного углерода (сажи) в соотношении масс 4:1, из КР собрано ~0.6 г синтезированного высокодисперсного порошка серого цвета.

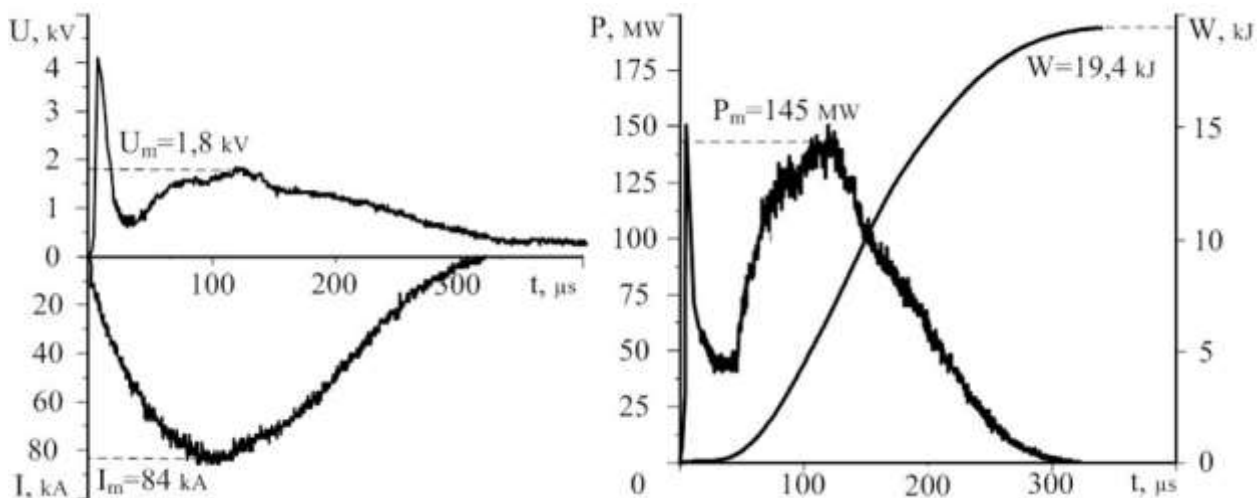


Рисунок 3.21. Типичные осциллограммы тока разряда $i(t)$, напряжения на электродах КМПУ $u(t)$, кривые мощности разряда $P(t)$ и подводимой энергии $W(t)$ ПДС при свободном истечении плазменной струи.



Рисунок 3.22. Фото синтезированного порошкообразного продукта ПДС при свободном истечении плазменной струи.

XRD-картина на рис. 3.23 показывает присутствие в продукте рентгеноаморфной фракции с примерным содержанием до 30% масс. Доминирующей кристаллической фазой является карбид бора B_4C (01-075-0424). Кроме того по XRD-картине видно наличие в продукте нанодисперсной графитоподобной модификации углерода (01-075-1621). Избыток углерода объясняется электрической эрозией центрального электрода и ускорительного канала. Обозначенные на XRD-картине другие

низкоинтенсивные рефлексы показывают присутствие примесей в виде наноструктурированных фаз карбида кремния SiC (00-029-1129) и оксида бора B₂O₃ (00-006-0297). Оценочный количественный расчет проведен с использованием вышеперечисленных структурных моделей, результаты которого представлены в таблице 3.3.

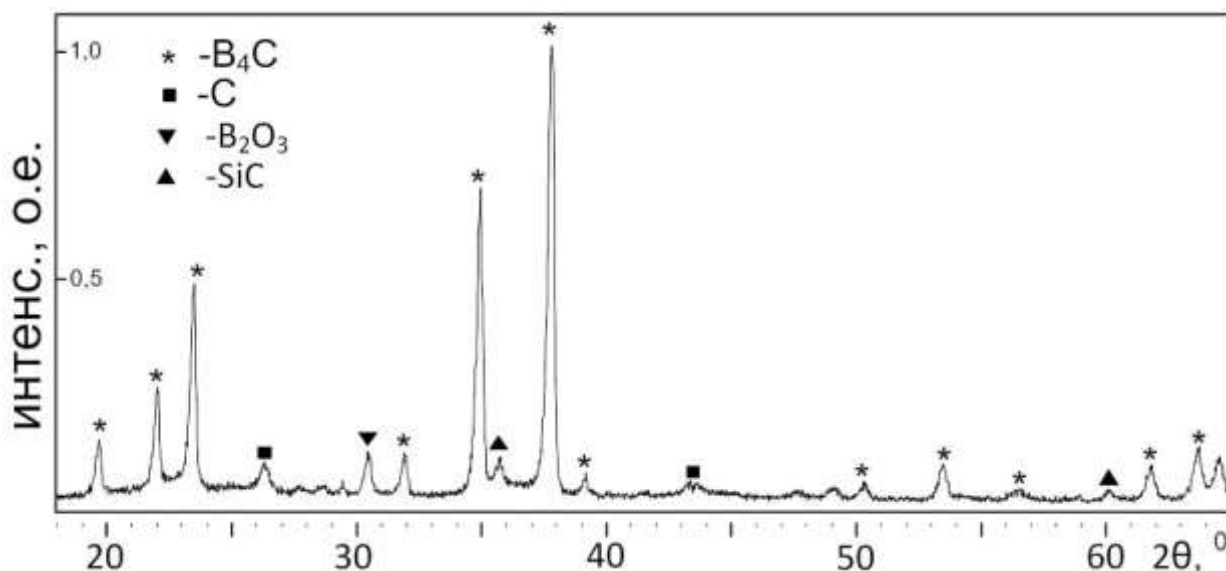


Рисунок 3.23. XRD-картина порошкообразного продукта ПДС в сверхзвуковой струе бор-углеродной электроразрядной плазмы, истекающей в свободное пространство.

Таблица 3.3. Оценочные результаты рентгеноструктурного анализа продукта ПДС, синтезированного при свободном истечении плазменной струи.

Фаза	ПГ	Содерж. % масс.	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	Параметр решетки теория/эксперимент	
					a	c
B ₄ C	R32m	92.0	45.0	0.58	5.6050/ 5.7200	12.1009/ 12.1070
g-C	P63mc	3.0	30.0	2.53	2.5294/ 2.5364	6.7651/ 6.7642
c-SiC	F43m	1.0	27.0	1.74	4.3480/ 4.3496	-
c-B ₂ O ₃	P	3.0	30.0	0.59	10.055/ 10.1651	-

СЭМ-снимки на рис. 3.24 показывают, что порошок имеет очень широкое полимодальное распределение по размерам с явно выделяющимися двумя модами: крупная фракция от ~8.0 мкм до ~200 нм. Все частицы имеют

примерно одинаковый контраст на фоне углеродной подложки, так как представляют в основном фазу карбида бора, более плотную, чем графит и другие углеродные структуры. По изображениям относительно крупных частиц более 1.0 мкм можно заключить, что они имеют единую упорядоченную огранку естественного роста кристаллов.

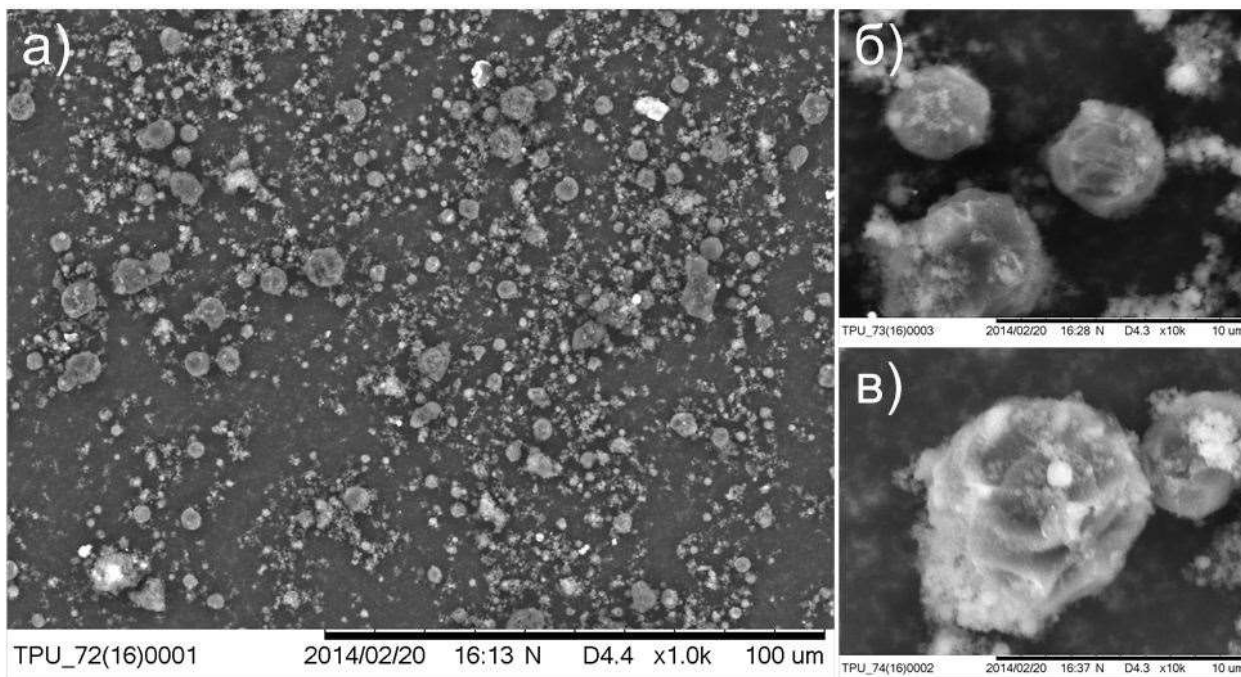


Рисунок 3.24. СЭМ-снимки порошкообразного продукта ПДС при свободном истечении плазменной струи.

Фазовая принадлежность такого морфологического типа кристаллов определена методами ПЭМ и микроанализа на основе спектра потерь энергии электронов (EELS). На рис. 3.25, 3.26, 3.27 представлены подборки данных в виде светлопольных и темнопольных ПЭМ-снимков, а также картины электронной микродифракции на выделенных областях. На светлопольных ПЭМ-снимках (а) такого типа кристаллиты размером порядка 1.0 мкм выделяются лишь как темные фигуры, так как не просвечиваются электронным пучком. Просвечиваемые частицы размерами порядка 100 нм выделяются сложным кристаллическим строением и морфологией, сопоставимой с видом частиц на СЭМ-снимках на рис. 3.24. Картины электронной микродифракции на выделенных областях с преобладанием рассматриваемого типа частиц имеют точечный характер. Величины

межплоскостных расстояний, определенные по наиболее интенсивным рефлексам на электронограммах достаточно близки к соответствующим величинам структурной модели карбида бора B_4C , как это видно из таблицы 3.4. При этом на темнопольных ТЕМ-снимках, полученных в дифрагированных пучках, соответствующих отмеченным рефлексам, отчетливо видны свечения отражающих плоскостей в телах частиц. Причем у большинства частиц (рис. 3.25г) наблюдается свечение лишь узких периферийных участков, просвечиваемых электронным пучком.

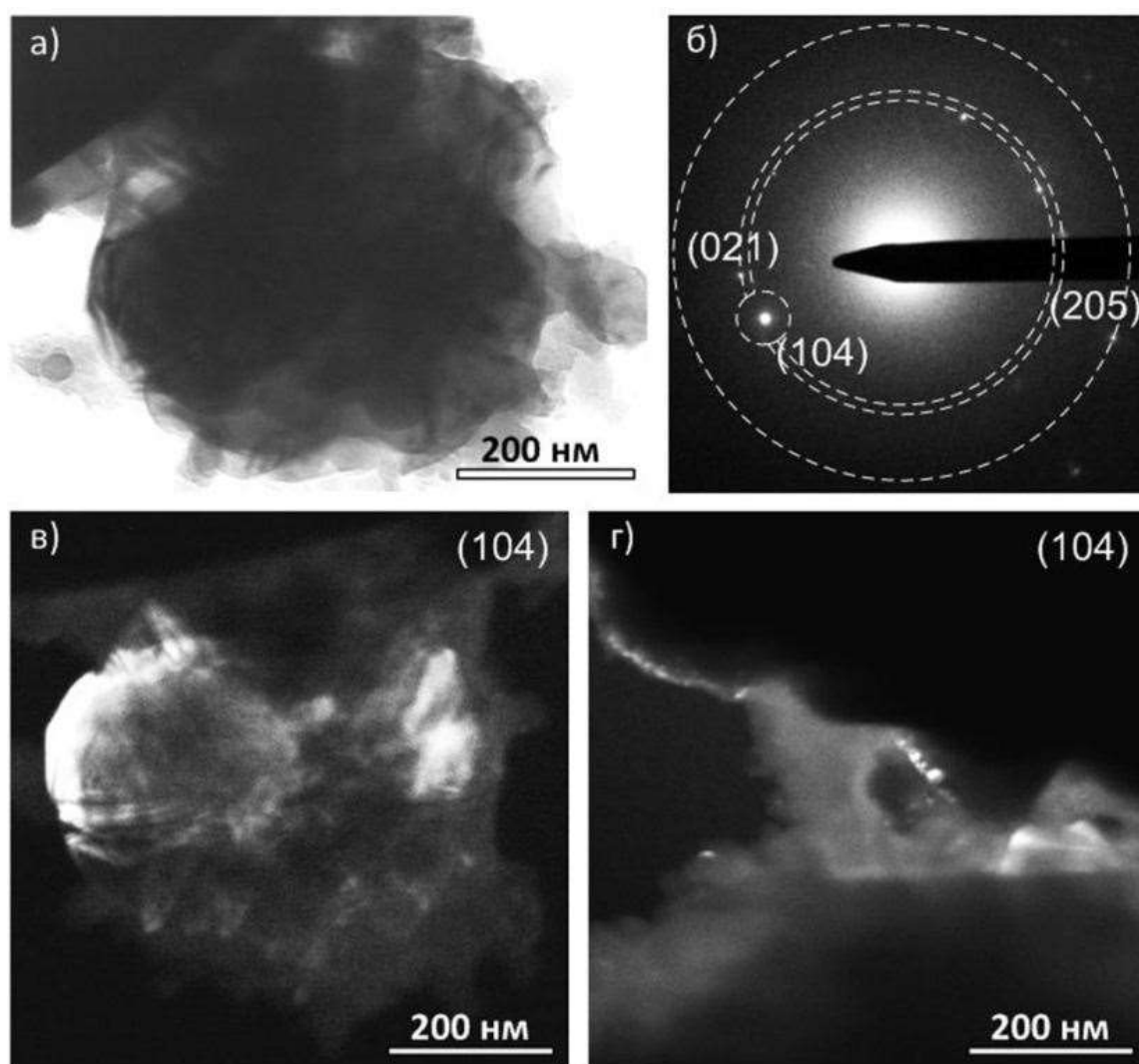


Рисунок 3.25. ПЭМ-снимки продукта ПДС

На темнопольных изображениях на рис. 3.26д высвечиваются очень мелкие частицы карбида бора. Наибольший интерес представляют темнопольные изображения на рис. 3.25е, 3.26в, 3.27г, д, е, где в свете соответствующих дифрагированных пучков светятся контуры разных

кристаллографических плоскостей (104), (205), (018), в телах близких по размерам и строению кристаллитов.

Таблица 3.4. Сравнение экспериментальных и теоретических значений межплоскостных расстояний для синтезированного продукта.

Экспериментальные данные d_{SAED} , нм	B_4C	
	d , нм	hkl
0.3787	0.3783	012
0.2573	0.2565	104
0.2410	0.2377	021
0.1714	0.1712	205
0.1404	0.14	220
0.1248	0.1257	217

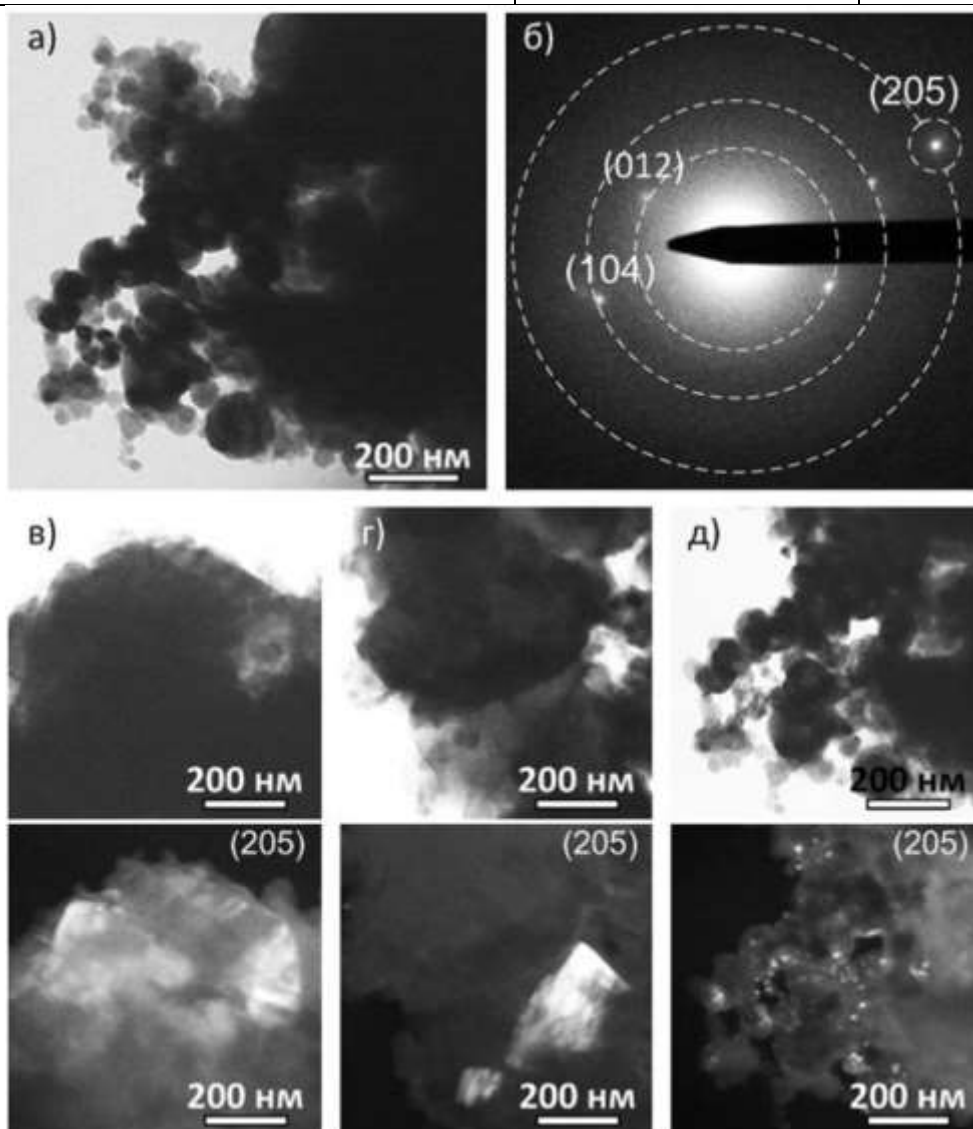


Рисунок 3.26. ПЭМ-снимки продукта ПДС.

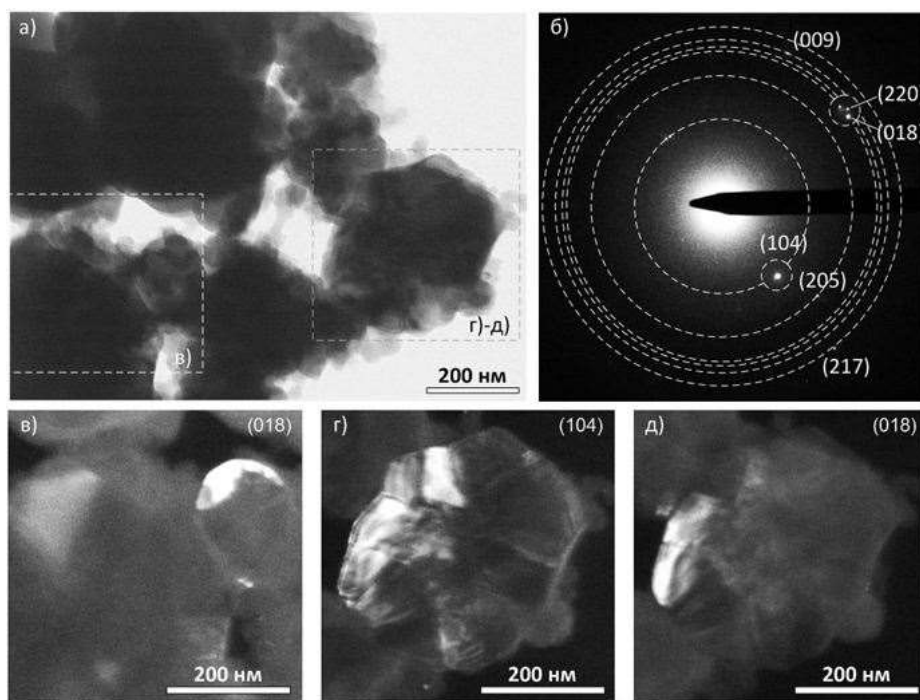


Рисунок 3.27. ПЭМ-снимки продукта ПДС.

По нашему мнению многочисленные СЭМ- и ПЭМ-изображения рассматриваемого типа кристаллитов хорошо соответствуют теоретическому представлению по морфологии и структуре кристаллитов тригонально-ромбоэдрического сингонии и пространственной группы $R\bar{3}m$ (рис. 3.28), к которой относится кристаллическая фаза карбида бора B_4C .

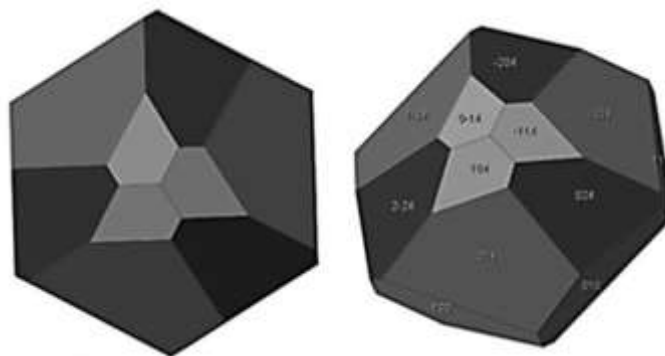


Рисунок 3.28. Форма кристаллов тригонально-ромбоэдрического сингонии.

Данные ПМВЭР демонстрируют, что кристаллические частицы рассматриваемого типа имеют оболочки толщиной менее ~ 10 нм из практически аморфного или сильно разупорядоченного кристаллического материала, как это видно на рис. 3.29. По ПМВЭР-снимкам наночастиц, полученным в режиме прямого разрешения прямым измерением оценены величины межплоскостных расстояний $d=0.28$ нм и $d=0.41$ нм,

соответствующие структурной модели B_4C в направлениях $[110]$ и $[003]$. В слабо упорядоченной мультислойной оболочке межслоевые расстояния меняются от 0.36 нм до 0.42 нм. Наиболее вероятно, что оболочки частиц состоят из углерода. Поэтому количественный элементный анализ, проведенный по EELS-спектру потерь энергии электронов (рис. 3.30) дает завышенное содержание углерода относительно стехиометрии карбида бора. Кроме того принадлежность частиц к кристаллической фазе B_4C подтверждается приведенной на рис. 3.29 картиной электронной нанодифракции.

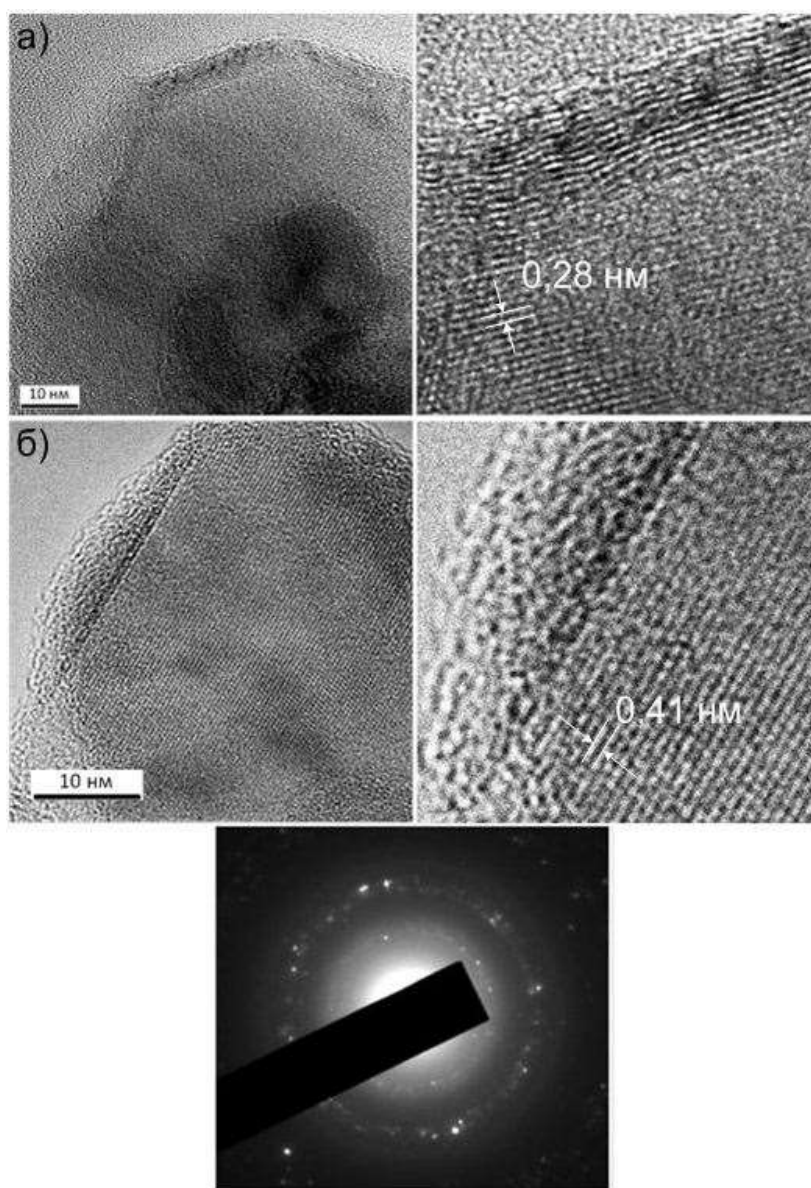


Рисунок 3.29. ПЭМВР-снимки наночастиц продукта ПДС в режиме прямого разрешения и картина электронной нанодифракции.

Кроме частиц рассмотренного выше типа продукт ПДС содержит шарообразные аморфные с кристаллическими включениями размером до ~50 нм, показанные на рис. 3.31. Электронная нанодифракция на таких частицах содержит лишь множественные отражения, соответствующие наноразмерным углеродным структурам и не содержит отражений, принадлежащих B_4C . Аморфные частицы имеют сильно разупорядоченную кристаллическую оболочку со средним значением межслоевых расстояний около 0.36 нм. .

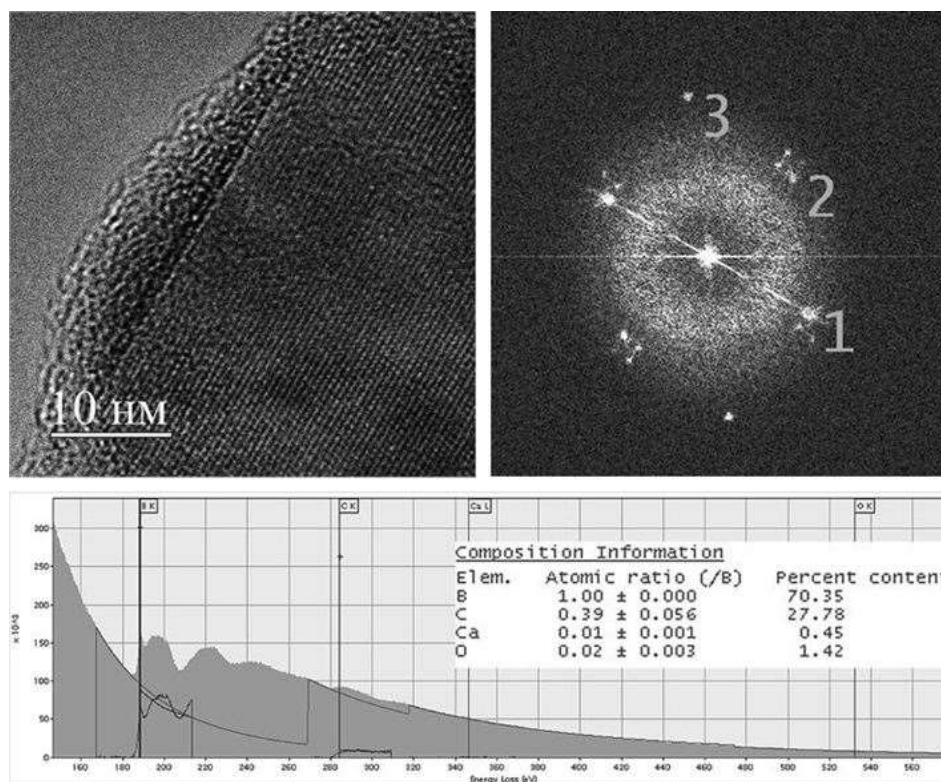


Рисунок 3.30. ПЭМВР-снимки частицы продукта ПДС и соответствующий EELS-спектр.

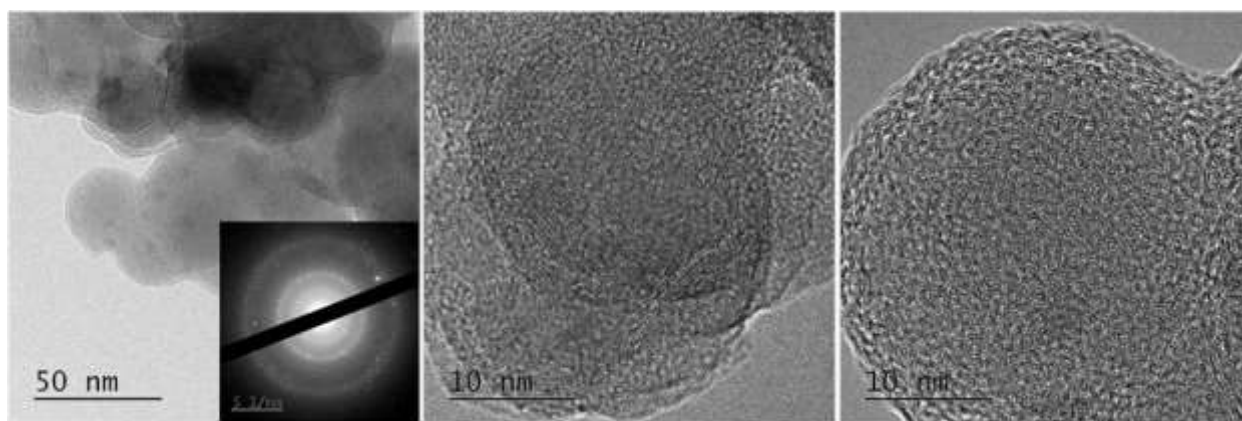


Рисунок 3.31. ПЭМВР-снимки продукта ПДС.

Таким образом, представленные данные СЭМ, ПЭМ и ПЭМВР согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа и подтверждают возможность реализации ПДС и получения ультрадисперсного кристаллического карбида бора с небольшим содержанием примесей. По нашему мнению многочисленные СЭМ-, ПЭМ- и ПЭМВР-изображения кристаллитов B_4C хорошо соответствуют теоретическому представлению о морфологии и структуре кристаллов тригонально-ромбоэдрической сингонии и пространственной группе $R3m$ (рис. 3.28).

На основании вышеприведенных данных можно заключить:

1. Разработана плазодинамическая система на основе импульсного высоковольтного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами и ускорительным каналом, обеспечивающая прямой плазмохимический синтез и получение кристаллического карбида бора в ультрадисперсном и объемном состояниях при разных схемах истечения сверхзвуковых струй бор-углеродной электроразрядной плазмы: воздействие струи на преграду; взаимодействие двух встречных струй; истечение плазменной струи в свободное пространство с инертной атмосферой.
2. При использовании в качестве прекурсора порошкообразной смеси аморфного черного бора и нанодисперсного углерода (сажи) в атомном соотношении 4:1, закладываемой в канал формирования плазменной структуры и выполняющей функцию токопроводящей перемычки между электродами ускорителя для инициирования дугового разряда, при всех схемах истечения образуется ультрадисперсный порошкообразный карбид бора. Частицы продукта, размерами от порядка 10 нм до порядка 100 нм, представляют собой нанокристаллиты с характерной для тригонального-ромбоэдрической структуры формой.
3. Объемный кристаллический карбид бора B_4C образуется при воздействии плазменной струи на твердую медную преграду в виде

грубого пористого покрытия толщиной порядка 10 мкм, загрязненного материалом преграды, а также при встречном взаимодействии плазменных струй в ускорительных каналах в виде крупных (до порядка 1 мм) полых сфероидов с пористой макро- и микроструктурой. При использовании схемы воздействия струи на твердую преграду возможно получение композитного материала в виде поликристаллических частиц карбида бора в матрице из материала преграды, в частности меди.

4. Основными загрязнениями продукта плазмодинамического синтеза во всех случаях являются углеродные наноструктуры и оксид бора в кристаллическом и рентгеноаморфном состояниях.
5. Наиболее целесообразным следует считать использование простейшей схемы с истечением одиночной плазменной струи в свободное пространство с инертной атмосферой, обеспечивающей максимальную кристалличность и чистоту продукта плазмодинамического синтеза в системе В-С.

4. Влияние параметров и условий проведения ПДС на характеристики и структуру УДП-продукта.

Основной особенностью метода ПДС является импульсный характер процесса, обусловленный импульсным электропитанием КМПУ. При этом главным фактором всего процесса является ток сильноточного разряда в ускорительном канале, изменяющийся в очень широком диапазоне от нуля до порядка 10^4 - 10^5 А в течение относительно короткого времени протекания процесса в несколько сотен микросекунд. Такому изменению тока разряда между графитовыми электродами ускорителя соответствует изменение температуры плазмы от комнатной до порядка 10^4 К [63], давления в зоне плазмохимических реакций и скорости истечения плазменной струи и синтезированных материалов из ускорительного канала. Следствием этой особенности является гетерофазность и полиморфизм синтезированных материалов, широкое распределение по размерам частиц получаемого УДП-продукта, а также ресурс КМПУ с графитовыми электродами. Поэтому является очевидным, что основные характеристики дисперсного продукта ПДС должны зависеть как от энергетических параметров процесса: амплитуды разрядного тока; мощности разряда; длительности импульса электропитания; подведенной к ускорителю энергии, а также от параметров снаряжения КМПУ и внешних условий проведения процесса: соотношения компонентов В и С в порошковой смеси прекурсоров; массы смеси прекурсоров и начального давления P_0 внешней инертной аргоновой атмосферы. В связи с этим в работе проведены экспериментальные исследования влияния перечисленных факторов на основные характеристики УДП-продукта.

4.1. Влияние энергетических параметров КМПУ.

Эксперименты проведены с использованием представленной выше конструкции КМПУ. В рассматриваемой серии экспериментов емкость конденсаторной батареи составляла $C=6,0$ мФ, индуктивность контура $L=3,4$ мкГн с учетом индукционной системы КМПУ. Энергетические

параметры электропитания менялись за счет изменения зарядного напряжения ЕНЭ $U_{ЗАР}$ от 2,0 до 3,5 кВ. На рис. 4.1 приведены типичные осциллограммы разрядного тока $i(t)$ и напряжения на электродах $u(t)$, а также построенные по ним кривые мощности разряда $P(t)$ и выделившейся энергии $W(t)$. Основные параметры экспериментов и усредненные амплитудные значения характеристик процесса приведены в таблице 4.1. Начало развертки $t_0=0$ соответствует замыканию контура электропитания и началу протекания тока (рис. 2.1).

Таблица 4.1. Средние значения основных параметров экспериментов ПДС при различных зарядных напряжениях ЕНЭ.

№	$U_{ЗАР}$, кВ	W_C , кДж	U_m , кВ	I_m , кА	P_m , МВт	W , кДж	$t_{имп}$, мкс
1	2,0	12	1,3	51,0	70,0	10,3	380,0
2	2,5	18,75	1,3	79,0	93,0	15,1	310,0
3	3,0	27	1,4	101,0	130,0	18,9	280,0
4	3,3	32,67	1,8	103,0	158,0	24,0	300,0
5	3,5	36,75	2,1	105,0	178,0	28,3	325,0

При этом наблюдается характерный импульс напряжения как следствие электровзрывного разрушения токопроводящей перемычки, соединяющей электроды ускорителя в исходном состоянии. Относительно плавное снижение напряжения электровзрывного импульса соответствует развитию дуговой стадии разряда в КФПС. Предполагается, что при этом происходит возгонка порошковой смеси В-С и переход прекурсоров в плазменное состояние. Этот процесс отражается на характере нарастания тока. По мере его быстрого нарастания происходит увеличение скорости перемещения образовавшейся плазменной структуры типа Z-пинч, что сопровождается заметным ростом напряжения на разряде до момента t_1 . Причем с увеличением $U_{ЗАР}$ и начальной производной тока di/dt , повышается и скорость роста напряжения на электродах, интервал времени t_0-t_1 сокращается, а амплитуда напряжения на дуге в момент t_1 увеличивается и достигает абсолютного максимума U_m дуговой стадии разряда в ускорительном канале.

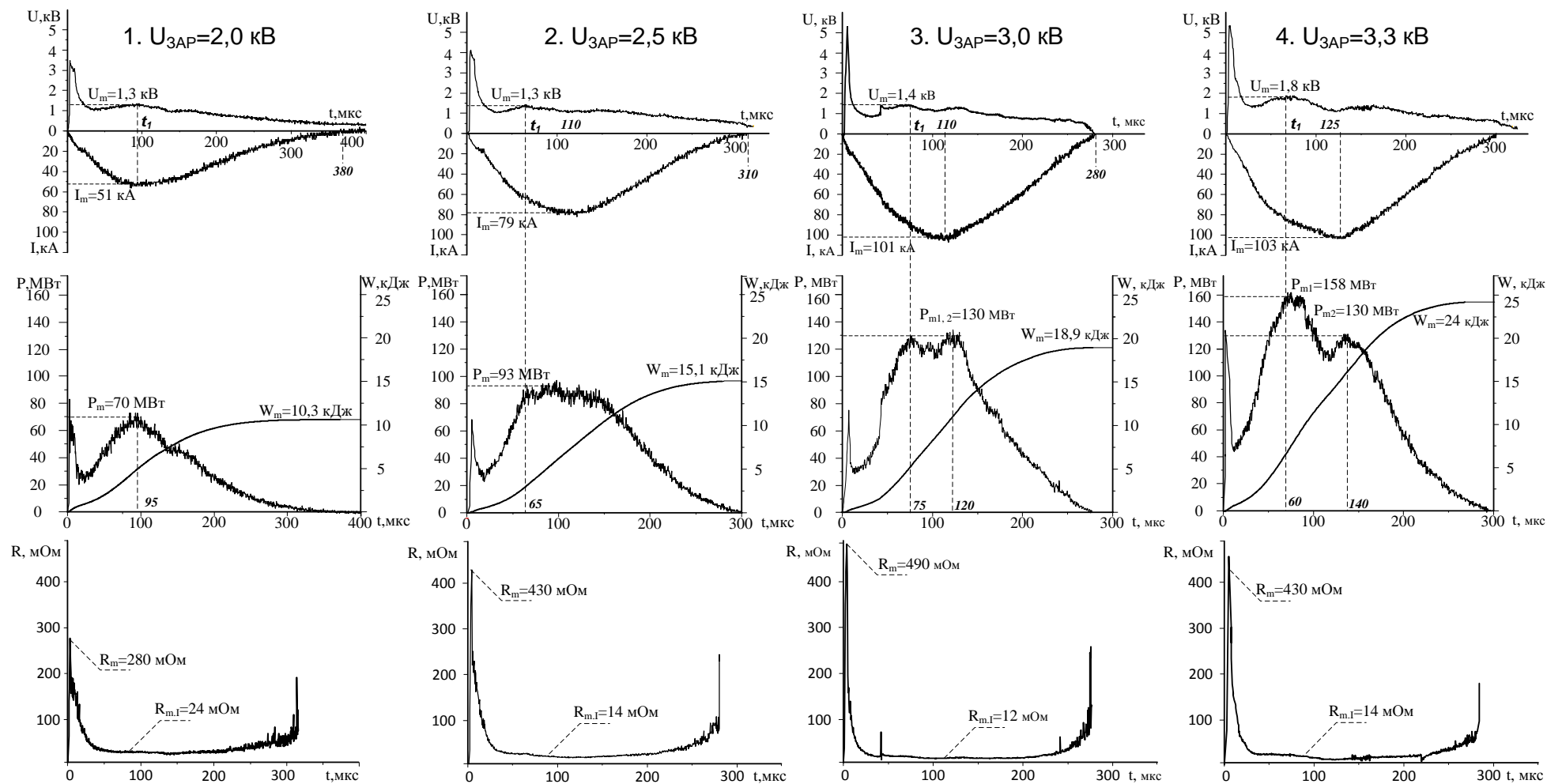


Рисунок 4.1. Типичные осциллограммы разрядного тока $i(t)$, напряжения на электродах $u(t)$, кривые мощности $P(t)$, подведенной энергии $W(t)$ и сопротивление плазменной струи $R(t)$ при различных U_{3AP} ЕНЭ.

Вполне естественным является и повышение амплитуды разрядного тока I_m . В совокупности это обеспечивает увеличение мощности разряда P_m и потребляемой энергии W . Причем в большинстве экспериментов P_m достигается в момент времени близкий к t_1 . На рис. 4.2 приведены экспериментальные зависимости амплитуды разрядного тока I_m и мощности P_m от $U_{ЗАР}$.

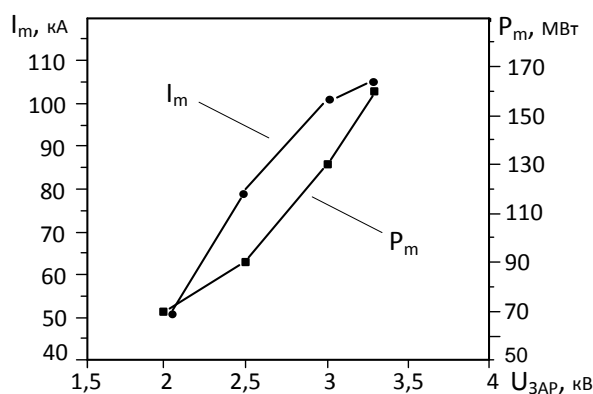


Рисунок 4.2. Экспериментальные зависимости амплитуды разрядного тока I_m и мощности P_m от $U_{ЗАР}$.

Видно, что в используемом диапазоне его изменения рост I_m отклоняется от линейного и замедляется, так как нагрузкой является нелинейное сопротивление дугового разряда в УК, которое даже несколько снижается с ростом $U_{ЗАР}$. В отдельных экспериментах производилась высокоскоростная фотосъемка процесса выхода плазменной струи из УК с помощью камеры Photron FASTCAM. На рис. 4.3 представлена типичная фотограмма процесса формирования и развития ударно-волновой структуры сверхзвуковой струи, истекающей из графитового УК в эксперименте при $U_{ЗАР}=3,5$ кВ. Анализ полученных фотограмм показал, что выход головной ударной волны из УК по времени хорошо совпадает с моментом t_1 . Последующее снижение U_m происходит за счет разгрузки по давлению ускорительного канала.

Данные, приведенные на рис. 4.1 показывают, что кривые напряжения $U(t)$ и, особенно, мощности разряда $P(t)$ имеют два характерных экстремума, которые все более четко выражаются с ростом $U_{ЗАР}$ и начальной энергетике. После первого экстремума в момент t_1 , обусловленного выходом плазмы из УК, продолжается рост тока, что естественно сопровождается повторным нарастанием давления и скорости плазменного течения в УК. Это, по-

видимому, и является причиной повторного нарастания мощности разряда. Второй экстремум мощности по времени хорошо совпадает с моментом достижения максимума разрядного тока I_m .

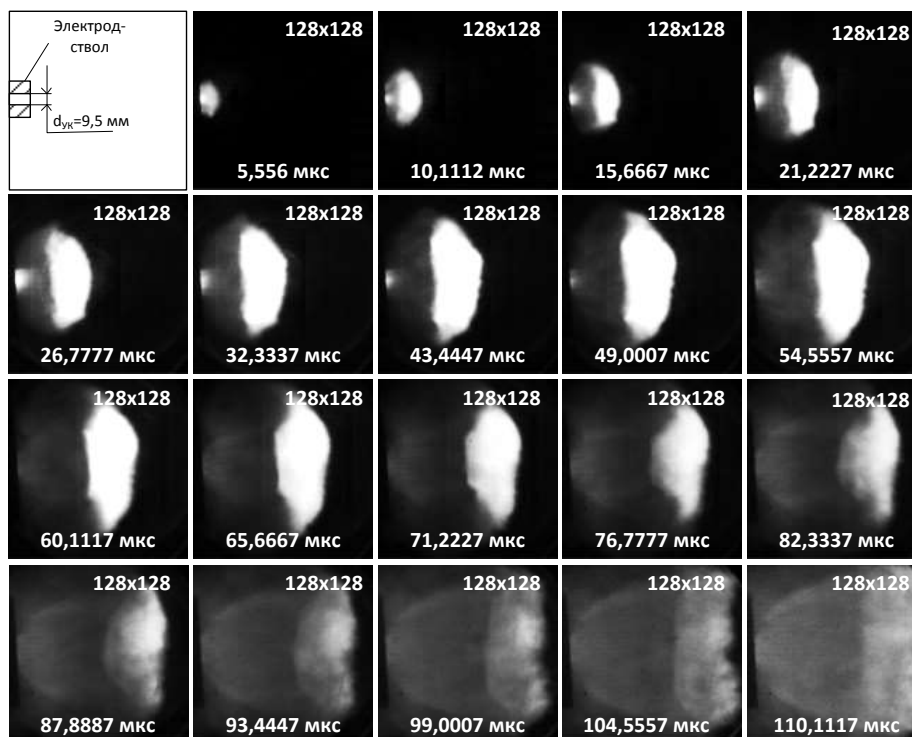


Рисунок 4.3. Типичная фотограмма формирования и развития ударно-волновой структуры сверхзвуковой струи при $U_{ЗАР}=3,5 \text{ кВ}$.

Последующее, естественное для системы, убывание тока приводит к снижению напряжения и мощности разряда в УК. Это косвенно подтверждается характером кривых затухания скорости головной ударной волны, приведенных на рис. 4.4 и построенных по фотограммам истечения плазменных струй. На кривых затухания скорости имеется интервал, на котором происходит снижение интенсивности затухания, и даже некоторое увеличение скорости ударной волны в свободном пространстве, с последующим закономерным экспоненциальным затуханием. Эти интервалы, по-видимому, обусловлены повторным повышением мощности разряда в УК и скорости плазменного течения в нем.

Как видно из рис. 4.4 с увеличением зарядного напряжения происходит повышение скорости плазменной струи на срезе УК. В рассматриваемой серии максимальная скорость на срезе УК $v_c \approx 3.0 \text{ км/с}$ достигается в

эксперименте при наибольшем зарядном напряжении $U_{ЗАР}=3,5$ кВ. Увеличение скорости плазменной струи обеспечивает увеличение скорости распыления синтезированного материала и, возможно, повышение дисперсности получаемого УДП-продукта.

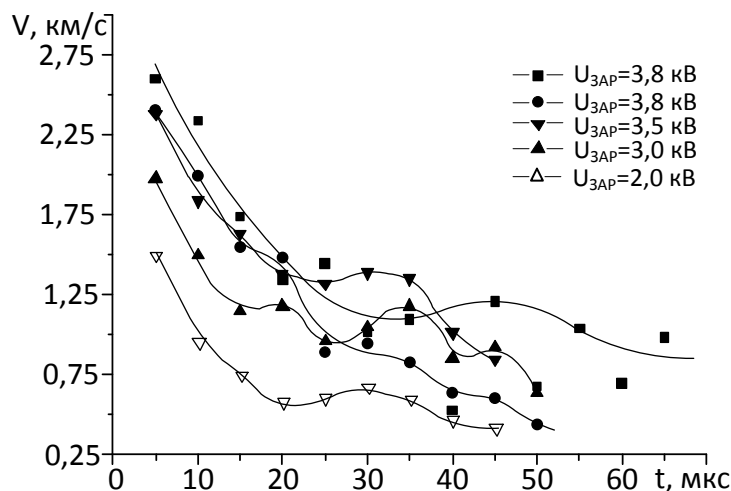


Рисунок 4.4. Кривые затухания скорости головной ударной волны в экспериментах с различными $U_{ЗАР}$.

Полученный УДП-продукт анализировался методами XRD и ПЭМ. На рис. 4.5 приведены типичные XRD-картины порошков, полученных при разных $U_{ЗАР}$ и энергетике системы. В первую очередь следует отметить, что во всех случаях основной и доминирующей кристаллической фазой дисперсного продукта является карбид бора. На всех XRD-картинах присутствует полный набор когерентных рефлексов этого материала, что установлено с использованием базы структурных данных PDF2. Столь же очевидным является наличие в продуктах рентгено-аморфной фракции, о чем свидетельствует высокий уровень интенсивности диффузного рассеяния на интервале углов 2Θ от 10,0 до 50,0 град. Оценка степени кристалличности продуктов производилась путем сопоставления интегралов фоновой линии в указанном интервале 2Θ и интегралов когерентных отражений. Полученные оценки сведены в таблицу 4.2, в которой приведены и другие данные рентгено-структурного анализа. Видно, что наибольшая степень кристалличности около 60 % имеет место в случаях проведения синтеза при $U_{ЗАР}=3,0\div 3,3$ кВ.

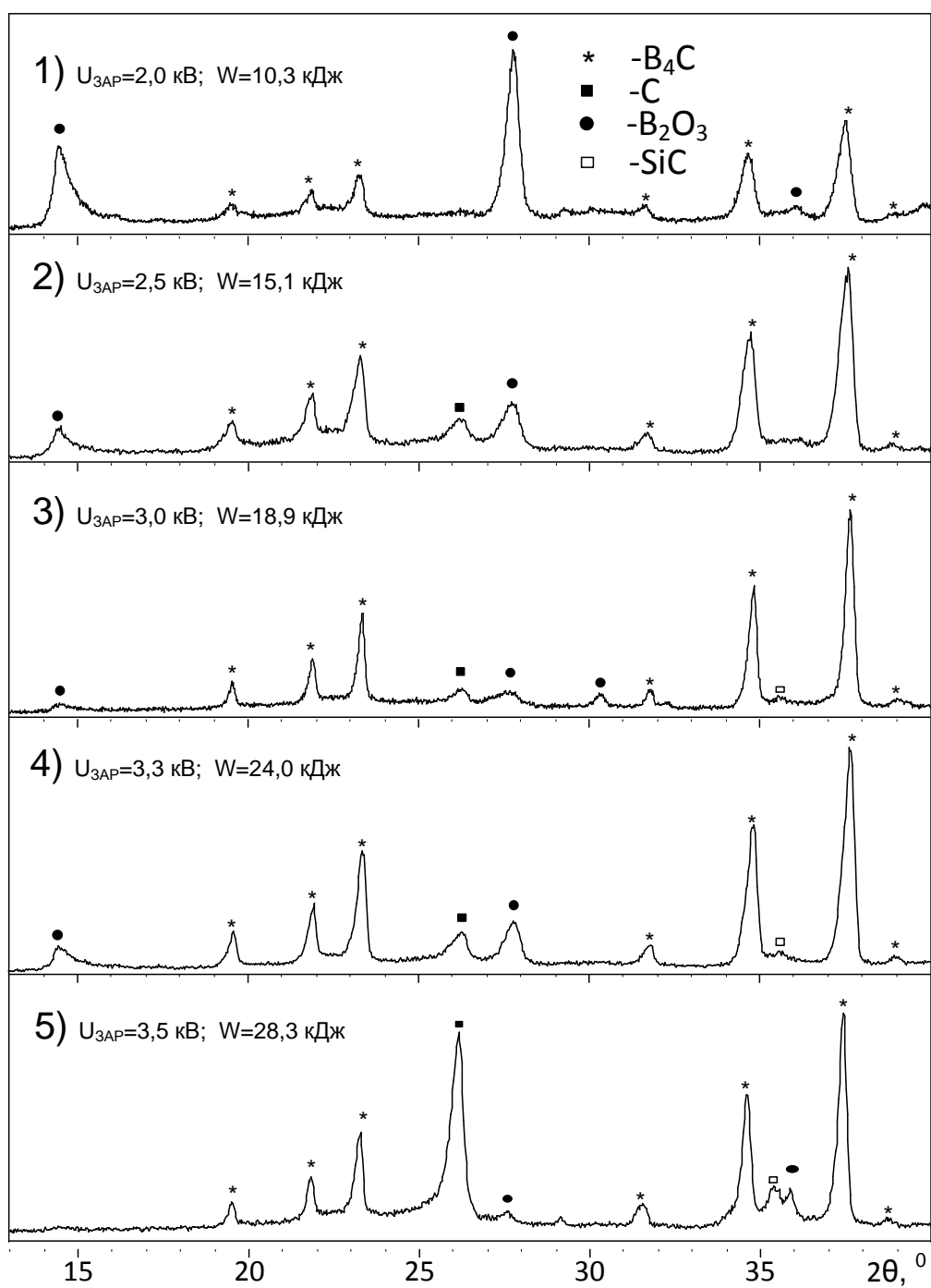
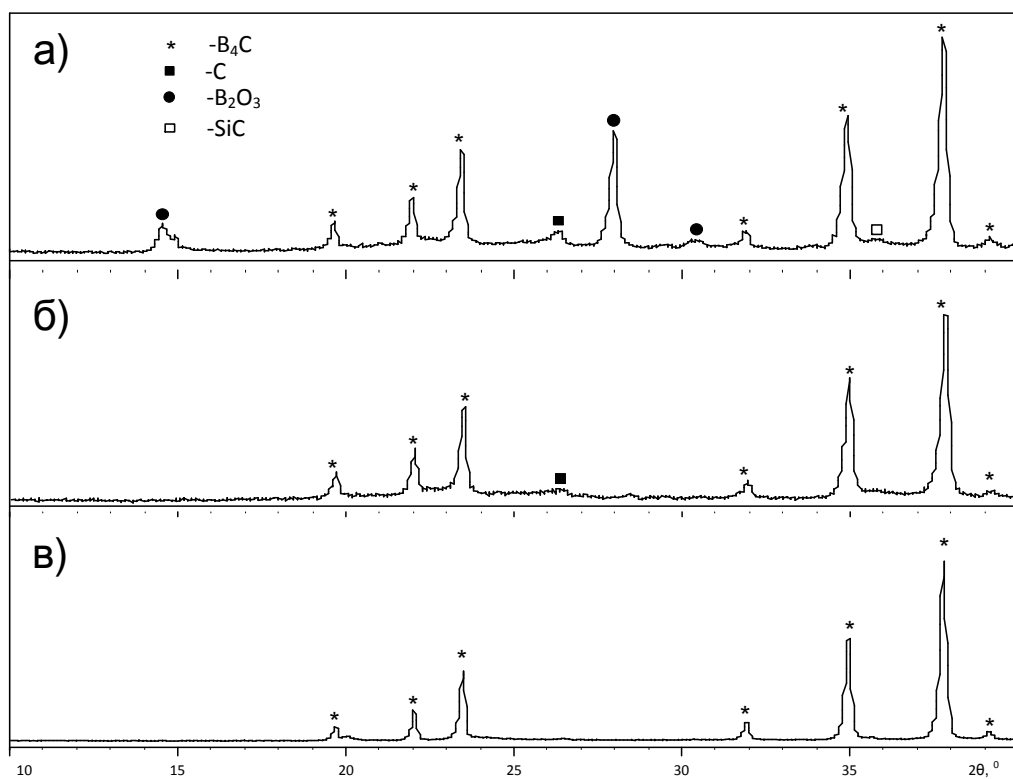


Рисунок 4.5. Типичные XRD-картины для продуктов ПДС при разных $U_{ЗАР}$.

Таблица 4.2. Фазовый состав продуктов ПДС, полученных при разных $U_{ЗАР}$.

№	$U_{ЗАР}$, кВ	W, кДж	Фазовый состав продукта			Кристалличность, %
			B_4C , %	C, %	B_2O_3 , %	
1	2,0	10,3	65,0	1,0	35,0	60,0
2	2,5	15,1	83,0	7,0	10,0	45,0
3	3,0	18,9	92,0	4,0	4,0	55,0
4	3,3	24,0	89,0	5,0	6,0	55,0
5	3,5	28,3	75,0	24,0	1,0	63,0

Установлено, что на всех XRD-картинах с разными интенсивностями присутствуют когерентные рефлексы кристаллической фазы оксида бора B_2O_3 , наиболее точно соответствующие кубической структуре с параметром решетки $a=10,055 \text{ \AA}$ (00-006-0297). Эта фаза не могла образоваться в таком количестве в процессе ПДС, который проводился в инертной аргоновой атмосфере. Однако она присутствует в прекурсоре-порошке аморфного черного бора, XRD-картина которого показана на рис. 2.6. Из сравнения рентгеновских дифрактограмм на рис. 4.5 видно, что интенсивности основных рефлексов этой фазы B_2O_3 на углах 2θ около 14,5 град. и 27,8 град. заметно снижаются с ростом U_{3AP} и других энергетических параметров процесса. Рост тока и мощности сопровождается увеличением температуры плазмы, что обеспечивает более полную возгонку прекурсоров до плазменного состояния. Термическая устойчивость этой фазы B_2O_3 составляет $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Лучшим в отношении исключения оксида бора из продукта синтеза можно считать результат в экспериментах при $U_{3AP}=3,5 \text{ кВ}$.



а) исходный продукт; б) промытый продукт; в) SPS-керамика B_4C .

Рисунок 4.6. XRD-картины синтезированного продукта при $U_{3AP}=3,0 \text{ кВ}$.

Однако в этих условиях возможно частичное разрушение графитового ствола и сильное повышение содержания углерода в продукте. Поэтому в рассматриваемой серии экспериментов наиболее приемлемыми следует считать результаты экспериментов при $U_{\text{ЗАР}}=3,0\div 3,3$ кВ. Очевидно, что исключить присутствие в продукте B_2O_3 можно путем использования абсолютно чистого прекурсора или путем его растворения в кипящей воде [66]. Это видно из сравнения XRD-картин до и после промывки в кипящей воде (рис. 4.6).

Второй «загрязняющей» составляющей продукта ПДС является углеродная фаза в виде графита. По PDF2 наиболее близкой углеродной фазой является C-graphite (01-075-1621), как это видно на рис. 4.5. В целом видно, что содержание углеродных фаз в продукте повышается с ростом энергетики процесса в силу роста рабочего тока и повышения электроэрозионной наработки углерода с поверхности УК. Поэтому усиление эрозии естественно приводит к излишку углерода.

Сравнительный анализ положений максимумов группы сильнейших рефлексов на рис. 4.7 в диапазоне 2Θ от $\sim 19,0$ град. до $\sim 40,0$ град. показал, что для линий (003), (012), (104) и (021) отклонения максимумов по 2Θ экспериментальных кривых от максимумов структурной модели составляет от 0,13 до 0,18 град. Эти величины $\Delta 2\Theta$ практически в 2 раза превышают допустимую угловую погрешность ($\sim 0,08$ град.) прибора Shimadzu XRD7000, что свидетельствует об изменении структурных параметров фаз карбида бора в зависимости от энергетики синтеза и условий кристаллизации. Подтверждением тому является и закономерное угловое смещение максимумов в сторону увеличения 2Θ при увеличении $U_{\text{ЗАР}}$, тока I_m и мощности P_m импульса электропитания. Следует отметить, что максимумы рефлексов, соответствующих продуктам синтеза при $U_{\text{ЗАР}}$ равном 3,0 и 3,3 кВ, практически совпадают по положению на 2Θ , что можно объяснить одинаковыми величинами токов I_m (табл. 4.2). Однако повышение при этом общей энергетики W и мощности P_m обеспечивает увеличение

интенсивности когерентных отражений, иначе говоря, повышение кристалличности продукта.

Сравнительный анализ XRD-картин с использованием структурных моделей из PDF2, которые нанесены на рис. 4.7, показывает, что наиболее близкие к классической фазе B_4C (00-035-0798) структурные параметры имеет карбид бора, синтезированный при максимальных энергетических параметрах $U_{3AP}=3,5$ кВ. Рентгенограммы порошков, синтезированных при меньших U_{3AP} показывают их принадлежность к фазам карбида бора со стехиометрией $B_{13}C_2$ или $B_{6,5}C$ (00-033-0225, 01-078-1574). Возможна и другая трактовка факта смещения максимумов на XRD-картинах, базирующаяся на размерном эффекте. Известно, что при уменьшении размеров нанокристаллитов менее 100 нм происходит некоторое увеличение межплоскостных расстояний в связи с повышением степени влияния поверхности. Происходит искажение кристаллической структуры и повышение внутренних микронапряжений. Следствием этого является нарушение симметрии рефлексов на XRD-картинах с увеличением уширений в направлении уменьшения 2θ . Именно это наблюдается в наших случаях.

Еще одним подтверждением такой трактовки результатов являются данные рентгенофазового анализа компактной керамики, полученной методом искрового плазменного спекания (SPS) из порошка ПДС. XRD-картина керамики приведена на рис. 4.6в. Видно, что полученный объемный материал хорошо соответствует классической фазе B_4C . Спекание проведено после подготовки дисперсного материала путем промывки в кипящей воде. Следовательно, при спекании имело место не изменение фазы и стехиометрии от $B_{13}C_2$ до B_4C , а только стабилизация B_4C за счет укрупнения зерна структуры при спекании.

Таким образом, данные рентгеновской дифрактометрии показали, что наибольший выход фазы карбида бора и наиболее высокая степень кристалличности дисперсного продукта достигаются в режиме максимальной

энергетики процесса ПДС, в рассматриваемых условиях при $U_{\text{ЗАР}}=3,0-3,3$ кВ, исключающих разрушение и повышенную эрозию УК и ЦЭ.

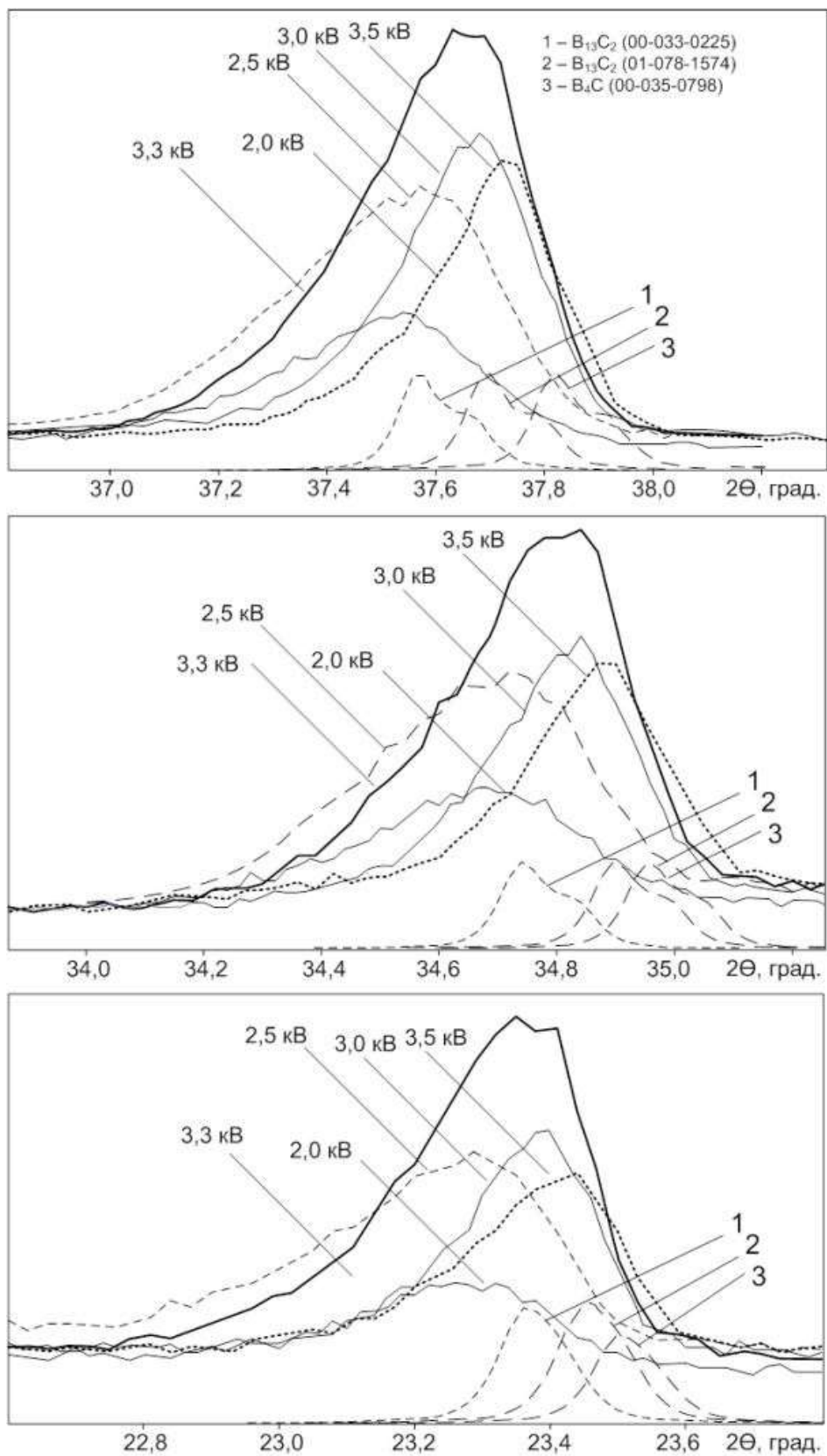


Рисунок 4.7. Сравнительный анализ фрагментов XRD-картин продуктов ПДС с использованием структурных моделей PDF2.

Наглядное качественное подтверждение выводов по данным XRD дают результаты локальных исследований синтезированных продуктов методом ПЭМ. Как видно на подборке светлопольных ПЭМ-снимков, представленных на рис. 4.8, при относительно низком $U_{ЗАР}=2,0$ кВ и минимальной энергетике процесса проба образца состоит из разных по морфологии и набору частиц. На снимке (а) преобладают изображения округлых и темных по периферии полых частиц, по-видимому, оксидов бора B_2O_3 . Они окружены нанодисперсной массой, состоящей из частиц размерами от ~ 10 до ~ 40 нм.

На ПЭМ-снимке рис. 4.8в показано скопление из довольно крупных (до ~ 300 нм) шарообразных объектов равномерной плотности изображения, также окруженных массой наноразмерных частиц. Картина электронной микродифракции на выделенной области (SAED) таких скоплений имеет только диффузные гало, соответствующие рентгеноаморфному углероду. ПЭМ-изображения этих частиц полностью совпадают с изображением частиц сажи (рис. 2.7а), используемой в качестве прекурсора.

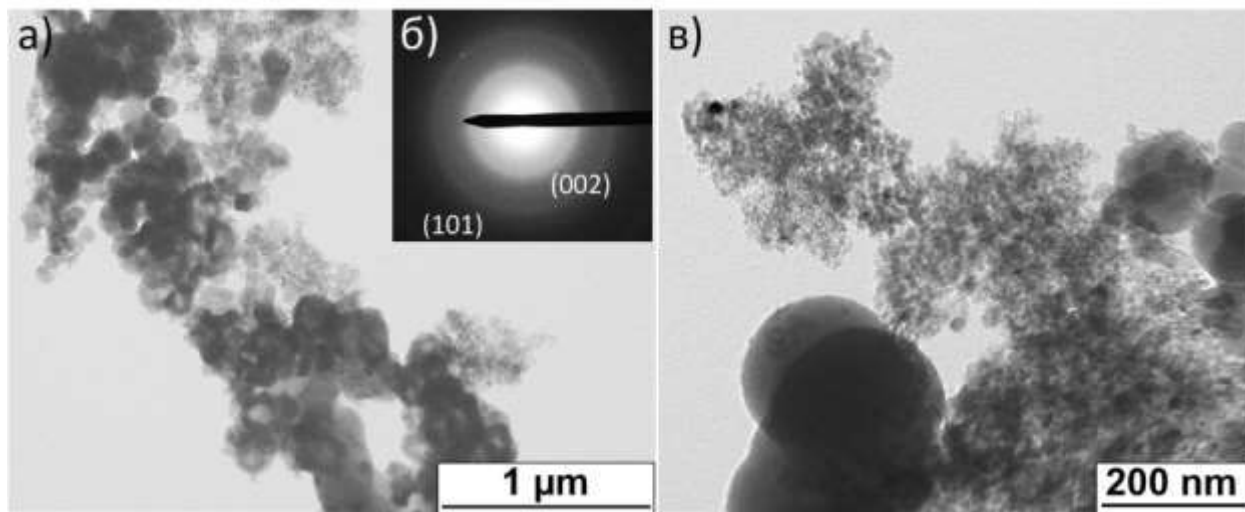
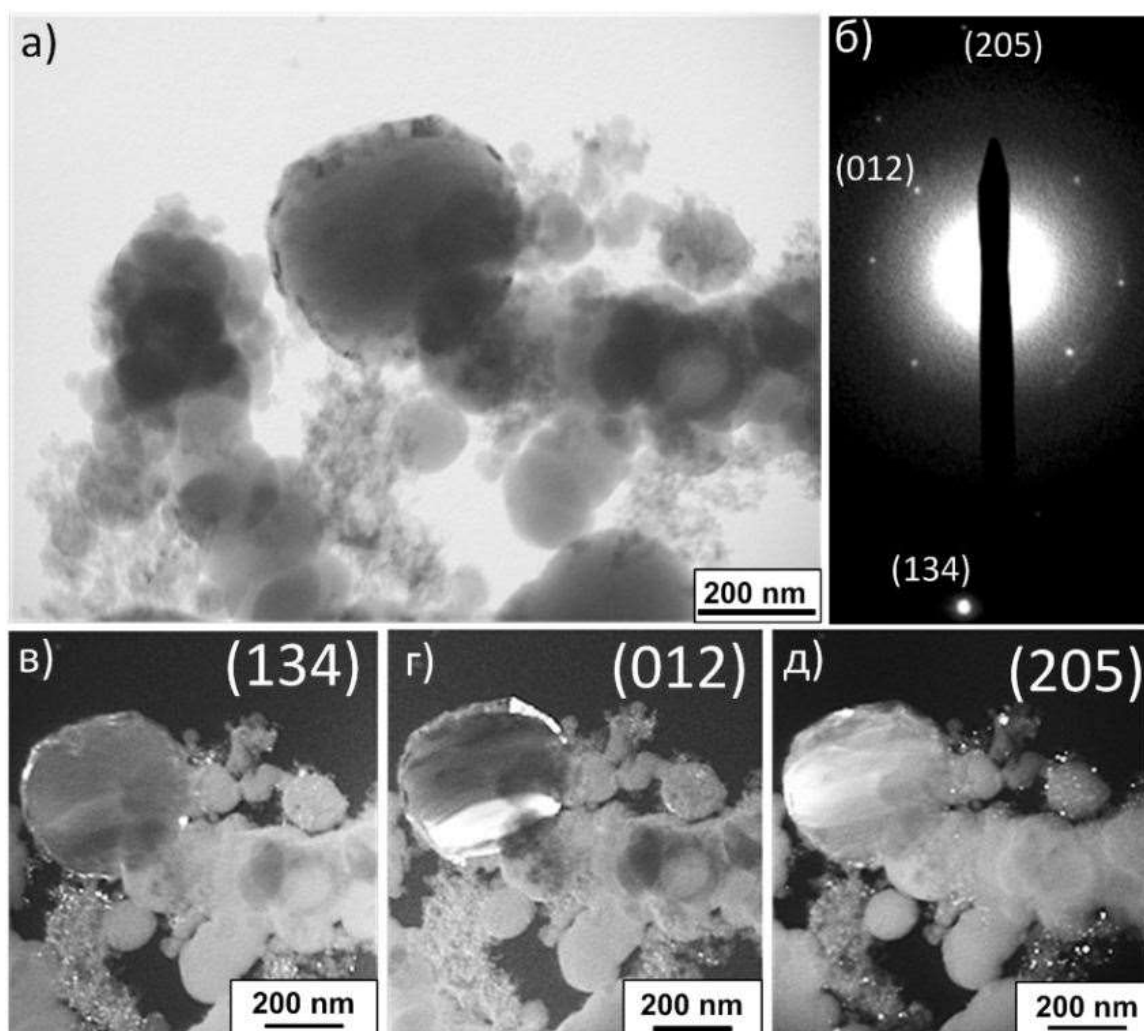


Рисунок 4.8. ПЭМ-снимки (а, в) и картина электронной микродифракции (б) продукта, полученного при $U_{ЗАР}=2,0$ кВ.

Третий тип объектов, показанных на рис. 4.9, содержит все объекты перечисленных типов, а также единичные частицы размерами 100-300 нм, отличающиеся по морфологии с явно выраженной кристаллической структурой.

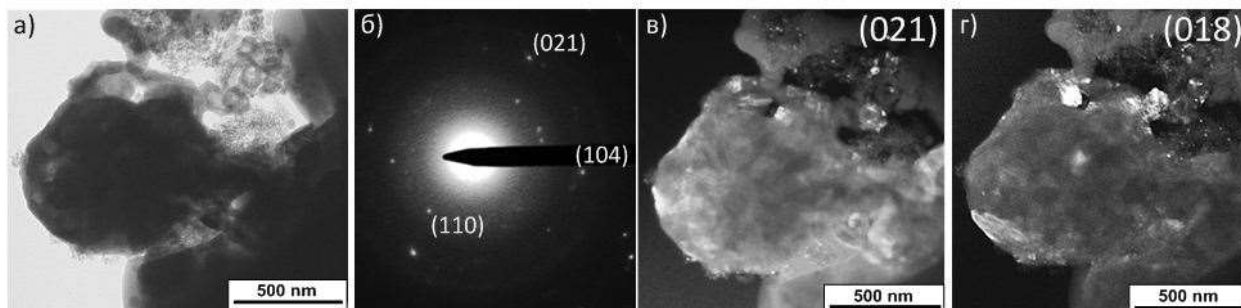
Представленные на рис. 4.10 и 4.11 картины SAED на таких скоплениях содержат как диффузные гало на углеродных рентгеноаморфных структурах, так и точечные рефлексы кристаллических фаз. Идентификация интенсивных отражений показывает, что они наиболее точно отвечают фазе карбида бора B_4C . Полученные в дифрагированных пучках этих рефлексов темнопольные изображения демонстрируют яркое свечение контуров на пакетах плоскостей в телах кристаллических объектов с характерным строением, которые являются кристаллитами карбида бора. Кроме того в свете этих же рефлексов светятся очень маленькие частицы в нанодисперсной массе.



а) светлопольный ПЭМ-снимок; б) электронная микродифракция на скоплении; в, г, д) темнопольные ПЭМ-снимки в свете указанных рефлексов.

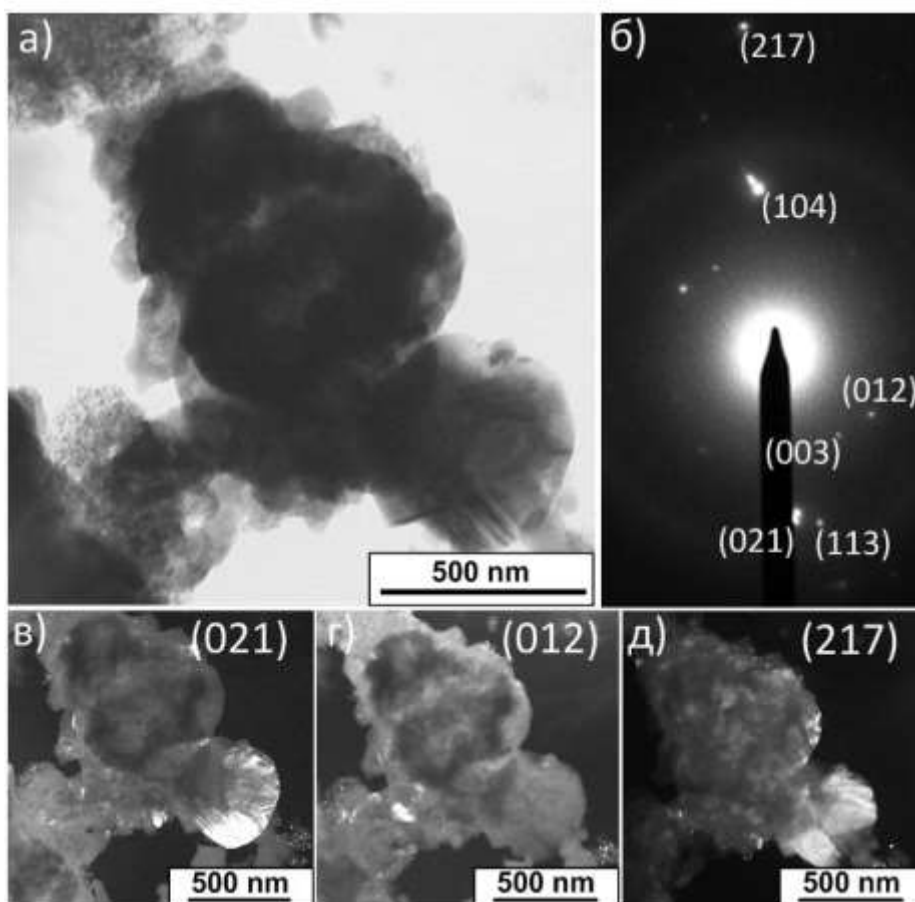
Рисунок 4.9. Данные ПЭМ-исследований продукта ПДС ($U_{3AP}=2,0$ кВ).

Таким образом, в продукте синтеза при $U_{ЗАР}=2,0$ кВ присутствует кристаллическая фаза карбида бора в относительно небольшом количестве в виде кристаллитов с характерным строением и широким распределением по размерам от единиц до сотен нанометров.



а) светлопольный ПЭМ-снимок; б) электронная микродифракция на скоплении; в, г) темнопольные ПЭМ-снимки в свете указанных рефлексов.

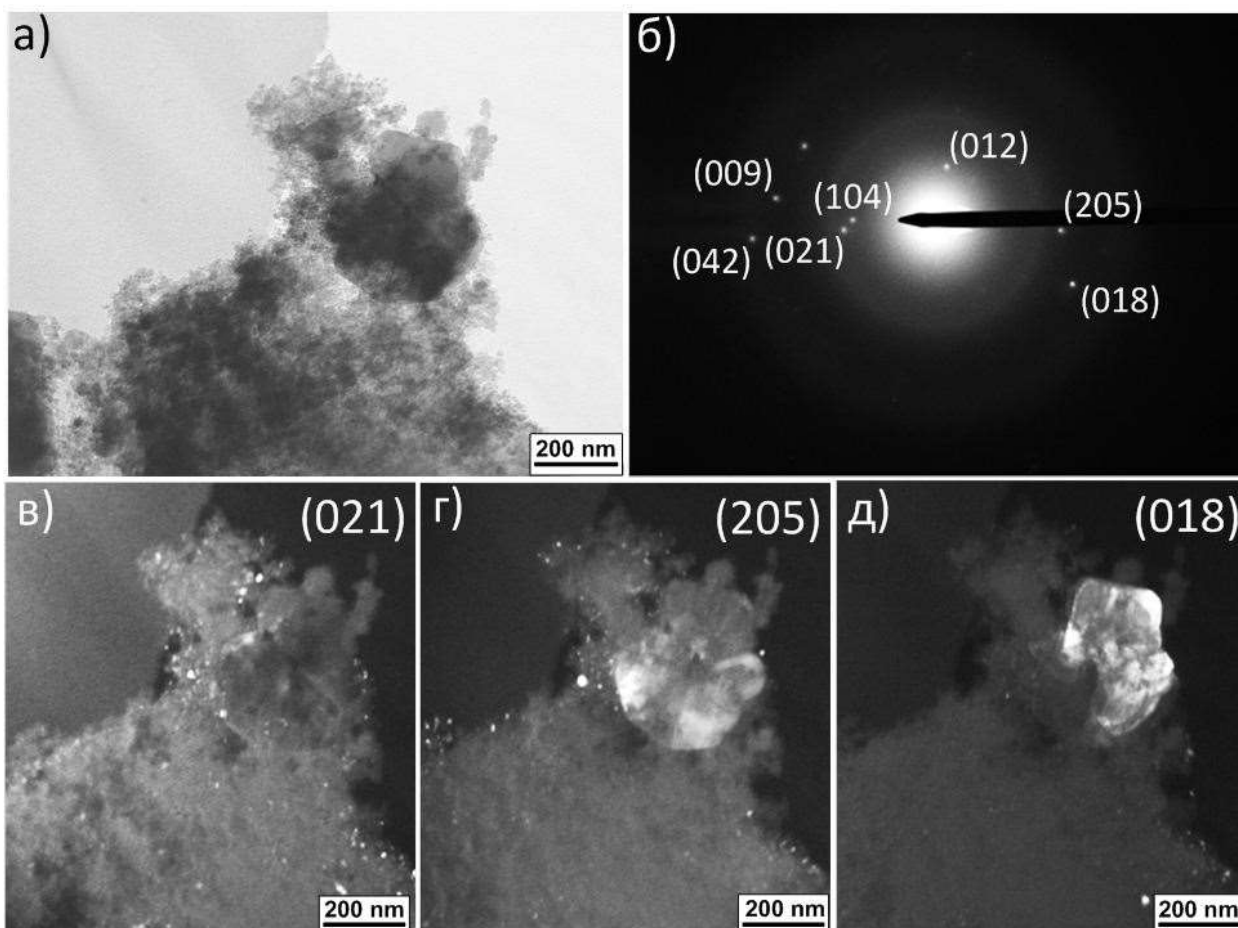
Рисунок 4.10. Данные ПЭМ-исследований продукта ПДС ($U_{ЗАР}=2,0$ кВ).



а) светлопольный ПЭМ-снимок; б) электронная микродифракция на скоплении; в, г, д) темнопольные ПЭМ-снимки в свете указанных рефлексов.

Рисунок 4.11. Данные ПЭМ-исследований продукта ПДС ($U_{ЗАР}=2,0$ кВ).

Близкий к рассмотренному выше имеет состав продукта синтеза при несколько повышенной энергетике ($U_{\text{ЗАР}}=2,5$ кВ), как это видно на рис. 4.12. Однако в этом случае можно отметить некоторое увеличение содержания кристаллитов фазы B_4C . Заметное изменение ситуации в сторону существенного увеличения числа кристаллитов характерного для B_4C строения имеет место при увеличении $U_{\text{ЗАР}}$ до 3,0 кВ, как видно на рис. 4.13.

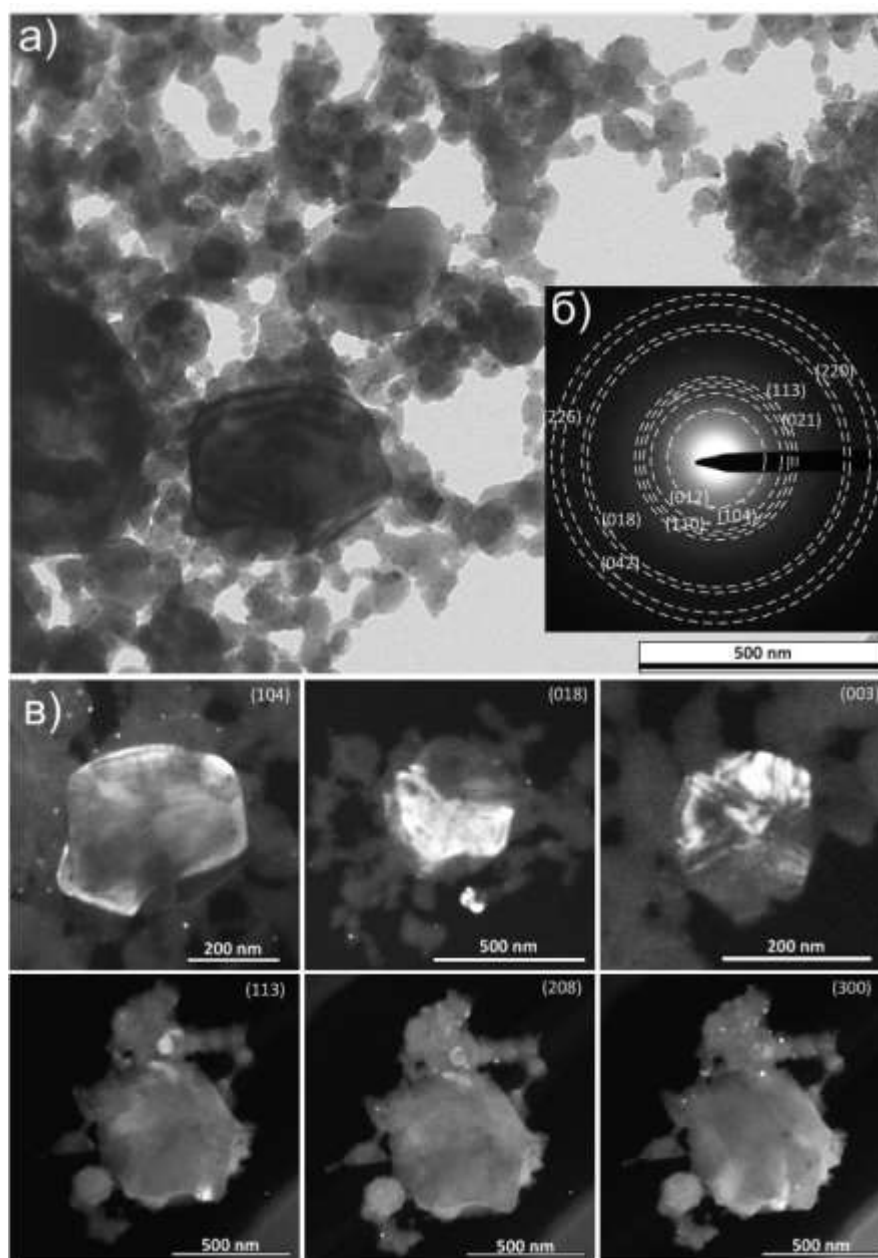


а) светлопольный ПЭМ-снимок; б) электронная микродифракция на скоплении; в, г, д) темнопольные ПЭМ-снимки в свете указанных рефлексов.

Рисунок 4.12. Данные ПЭМ-исследований продукта ПДС ($U_{\text{ЗАР}}=2,5$ кВ).

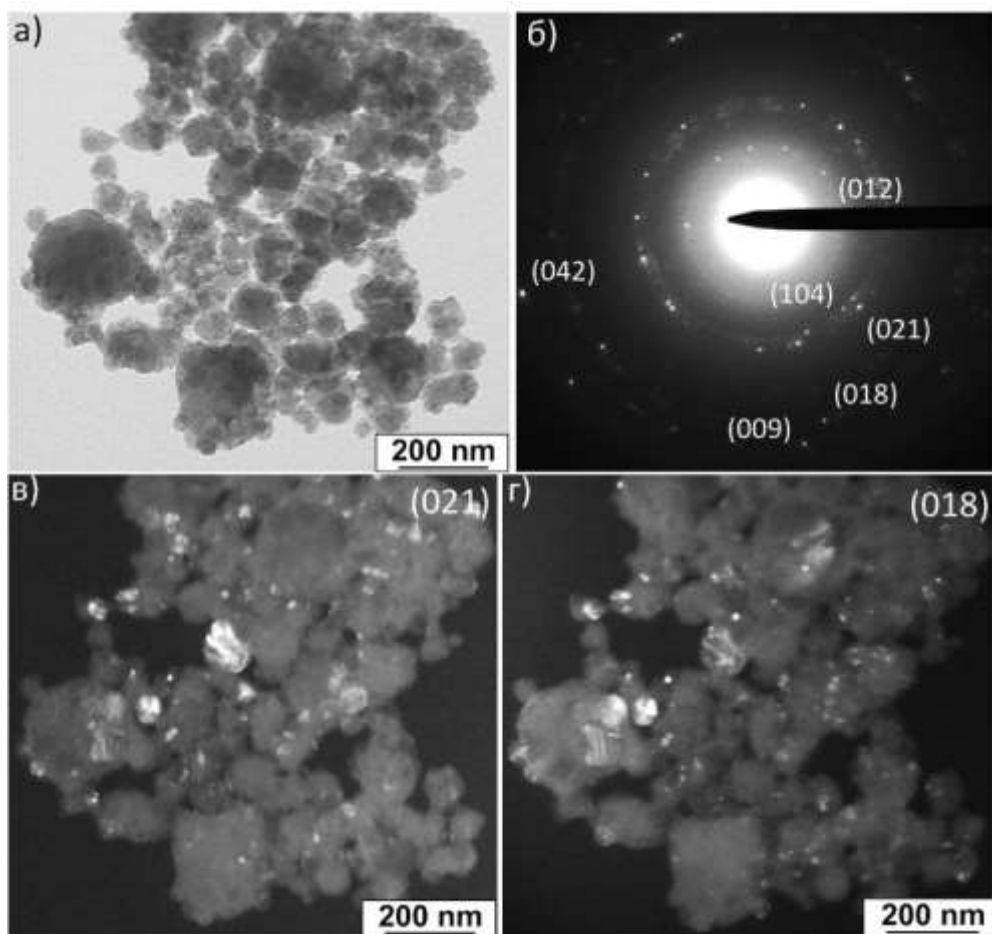
На рис. 4.14 приведены данные ТЕМ-исследований порошка полученного при $U_{\text{ЗАР}}=3,3$ кВ. Видно, что на светлопольном изображении скопления частиц отсутствует самая мелкая нанодисперсная фракция. Наблюдается большое количество кристаллитов с характерной формой для карбида бора. Распределение по размерам частиц носит явно выраженный бимодальный характер от порядка 10,0 нм до порядка 100,0 нм. Эта особенность

отражается на SAED. Картина электронной микродифракции становится точечно-кольцевой, на ней отсутствуют диффузные гало, все когерентные рефлексы укладываются на кольца и отвечают только фазе карбида бора. Окончательным подтверждением преобладания этой фазы являются соответствующие темнопольные изображения со светящимися контурами отражающих плоскостей в телах кристаллитов с характерной формой.



*а) светлопольное изображение скопления частиц в образце; б) SAED;
в) темнопольные ПЭМ-снимки кристаллитов карбида бора в свете
указанных рефлексов.*

Рисунок 4.13. Данные ПЭМ-исследований продукта ПДС ($U_{\text{ЗАР}}=3,0$ кВ).



а) светлопольное изображение скопления частиц в образце; б) SAED; в, г) темнопольные ПЭМ-снимки кристаллитов карбида бора в свете указанных рефлексов.

Рисунок 4.14. Данные ПЭМ-исследований продукта ПДС ($U_{3AP}=3,3$ кВ).

Таким образом, ПЭМ качественно показала такие же результаты, что и рентгеновская дифрактометрия в отношении увеличения выхода фазы карбида бора с повышением энергетики процесса ПДС. Частицы карбида бора имеют характерную форму роста в широком диапазоне размеров. Кроме того следует отметить, что данная конструкция КМПУ имеет достаточно большой ресурс работы до 10 плазменных выстрелов без реставрации графитовых электродов при зарядном напряжении ЕНЭ $U_{3AP}=3,0$ кВ, $W_C=27,0$ кДж и $I_m \approx 100,0$ кА. Нарботка продукта при этом составляет около 70% от массы загрузки исходных прекурсоров, что вполне достаточно для проведения качественных аналитических исследований и наработки материала для дальнейшего спекания в лабораторных условиях.

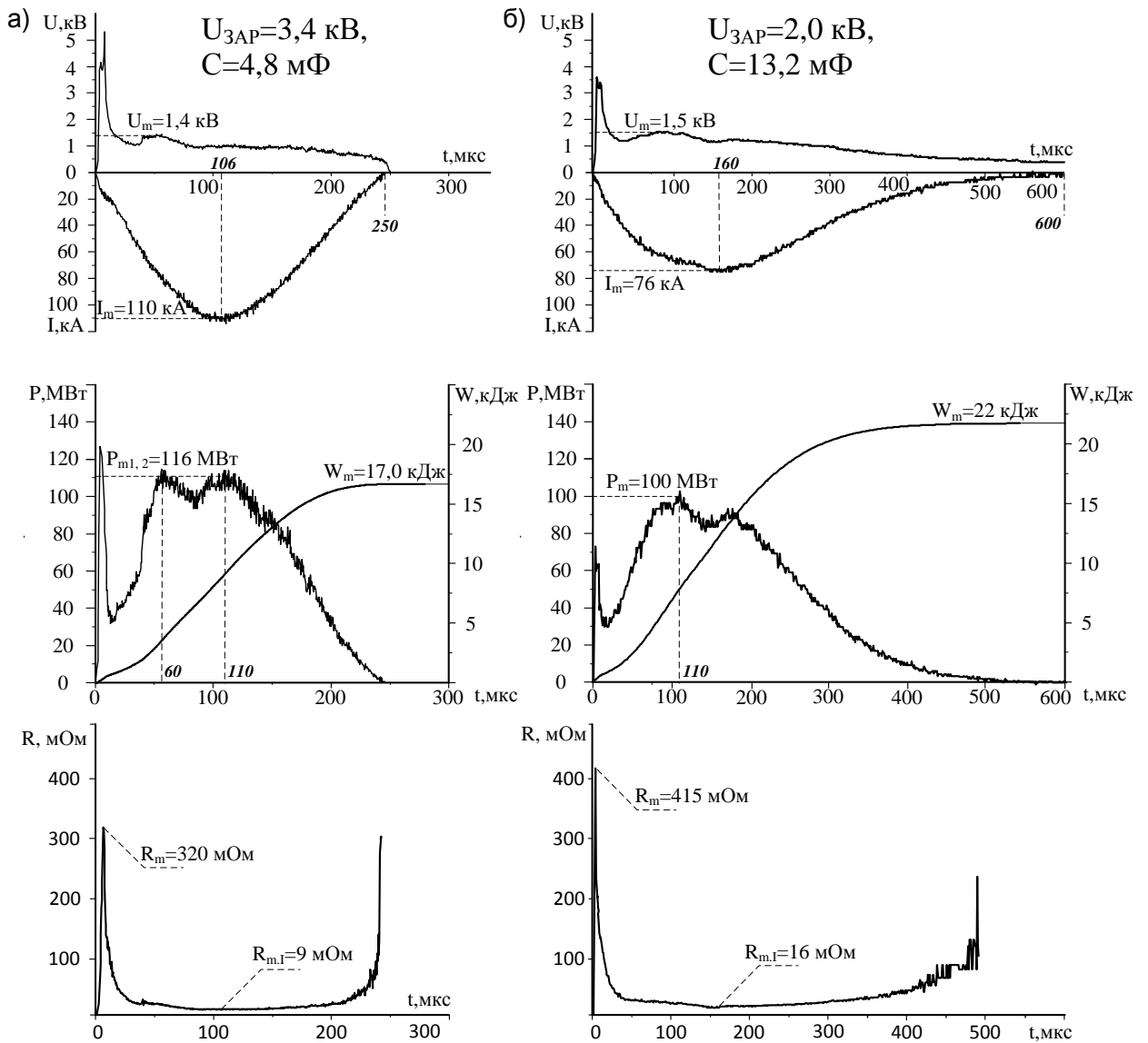
4.2. Влияние параметров разрядного контура электропитания КМПУ.

В данном разделе работы представлены результаты исследований влияния параметров разрядного контура электропитания при практически постоянной накапливаемой энергии на основные характеристики дисперсного продукта. Величина накапливаемой ЕНЭ энергии выбрана на уровне $W_C=27,0\pm 1,0$ кДж в соответствии с установленной возможностью используемой системы КМПУ с графитовыми электродами и УК. С учетом этого в экспериментах изменялось зарядное напряжение $U_{ЗАР}$ от 3,8 кВ до 2,0 кВ, а емкость конденсаторной батареи C изменялась от 3,6 мФ до 13,2 мФ. Масса и соотношение исходных прекурсоров в порошкообразной смеси, закладываемой в КФПС, сохранялись постоянными соответственно: $m=1,0$ г. и $B:C=4:1$. При этом исходное сопротивление порошковой переключки составляло в среднем 3,0 Ом.

На рис. 4.15 представлены типичные осциллограммы тока разряда $i(t)$, напряжения на электродах ускорителя $u(t)$, а также кривые мощности $P(t)$ и подводимой энергии $W(t)$ плазменных выстрелов с изменяющимися параметрами контура электропитания. Усредненные величины максимальных значений основных параметров плазменных выстрелов сведены в таблицу 4.3.

Таблица 4.3. Основные данные экспериментов с изменяющимися параметрами контура электропитания КМПУ.

№	$U_{ЗАР}$, кВ	C , мФ	di/dt_1 , кА/мкс	di/dt_2 , кА/мкс	$U_{д.м.}$, кВ	I_m , кА	$P_m/P_{ср}$, МВт	W_C , кДж	W , кДж	$t_{имп}$, мкс
1	3,8	3,6	4,3	1,5	1,7	100	130/74	26	17,5 (67 %)	235
2	3,4	4,8	2,6	1,4	1,4	110	116/71	28	17,0 (61 %)	240
3	3,0	6,0	2,5	1,36	1,4	101	125/68	27	19,0 (70 %)	280
4	2,5	8,4	1,6	1,23	1,4	85	123/60	26,3	21,0 (80 %)	350
5	2,0	13,2	1,3	0,85	1,5	74	100/40	26,4	22,0 (83 %)	550



a) $U_{3AP}=3,4 \text{ кВ}$, $C=4,8 \text{ мФ}$; б) $U_{3AP}=2,0 \text{ кВ}$, $C=13,2 \text{ мФ}$.

Рисунок 4.15. Осциллограммы $i(t)$, $u(t)$, кривые $P(t)$, $W(t)$ и $R(t)$

плазменных выстрелов с разными параметрами контура электропитания.

Из представленных данных видно закономерное увеличение амплитуды разрядного тока I_m и снижение длительности импульса электропитания $t_{имп}$ при практически неизменном напряжении на разряде с увеличением зарядного напряжения U_{3AP} ЕНЭ и уменьшением его емкости C . При одинаковой конфигурации КФПС и близких (2-3 Ом) величинах начального сопротивления порошковой перемычки между электродами ускорителя это обусловлено в основном увеличением начальной скорости нарастания тока di/dt_1 , вторичной di/dt_2 после начала дуговой стадии разряда, а также снижением частоты свободных колебаний тока в преддуговой и

дуговой стадиях разряда. Максимальный уровень мощности P_m при этом уменьшается незначительно. В рассматриваемом диапазоне основных параметров контура электропитания максимальный ток I_m практически постоянен при зарядном напряжении $U_{ЗАР} \geq 3,0$ кВ. Его некоторое снижение при максимальном $U_{ЗАР} = 3,8$ кВ можно объяснить лишь взрывным характером разрушения переключки при повышении di/dt и увеличением сопротивления разряда. При более низких $U_{ЗАР}$ с увеличением C максимальный ток заметно уменьшается. То есть повышение начальной di/dt вызывает рост сопротивления дуги и уменьшение амплитуды разрядного тока наряду с естественными изменениями, вызванными увеличением емкости накопителя и снижением зарядного напряжения $U_{ЗАР}$. Во всех случаях кривая мощности разряда имеет два экстремума, первый из которых обусловлен снижением напряжения $u(t)$ при выходе плазмы из УК и его разгрузкой по давлению на фоне нарастающего тока. Продолжающийся рост тока обеспечивает повторное нарастание мощности $P(t)$, а второй экстремум $P(t)$ обусловлен началом естественного снижения разрядного тока в контуре электропитания. Существенное увеличение длительности импульса тока наблюдается также после снижения зарядного напряжения $U_{ЗАР} < 3,0$ кВ в соответствии с известными электротехническими закономерностями, обусловленными уменьшением тока и ростом сопротивления дугового разряда.

На рис. 4.16 представлены рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза при разных параметрах контура электропитания КМПУ, номера кривых соответствуют нумерации в таблице 4.3. Основные данные этой серии экспериментов и результаты структурно-фазового анализа сведены в таблице 4.4. Несмотря на примерное равенство величин накапливаемой энергии W_C и небольшое различие величин подводимой энергии W , степень кристалличности дисперсного продукта заметно изменяется при очевидном доминировании во всех случаях кристаллической фазы карбида бора. Наиболее высокая степень кристалличности имеет место в случае с максимально высоким зарядным напряжением $U_{ЗАР} = 3,8$ кВ, минимальной

емкостью накопителя $C=3,6$ мФ и максимальной мощностью разряда в УК $P_m=135$ МВт. Снижение $U_{ЗАР}$ и увеличение C во всем исследуемом диапазоне сопровождается снижением показателя кристалличности. Из сопоставления XRD-картин это видно по повышению фоновой линии (диффузного гало).

Таблица 4.4. Данные XRD-исследований для продуктов ПДС при различных уровнях $U_{ЗАР}$ и емкости ЕНЭ.

№	Фаза	ПГ	% масс.	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	Параметр решетки теория/эксперимент	
						a	c
1	B ₄ C	R32m	95,0	42,0	0,97	5.6043/ 5.5976	12.0841/ 12.1033
	g-C	P63mc	3,0	16,0	1,89	2.4700/ 2.4840	6.7900/ 6.7710
	c-B ₂ O ₃	P	2,0	12,0	0,81	10.0550/ 10.0431	-
2	B ₄ C	R32m	90,0	36,0	0,46	5.6043/ 5.6102	12.0841/ 12.0984
	g-C	P63mc	3,0	12,0	5,1	2.4700/ 2.4786	6.7900/ 6.7246
	c-B ₂ O ₃	P	7,0	27,0	1,12	10.055/ 10.1891	-
3	B ₄ C	R32m	92,0	32,0	1,57	5.6043/ 5.6219	12.0841/ 12.1366
	g-C	P63mc	4,0	9,0	5,97	2.4700/ 2.4677	6.7900/ 6.7958
	c-SiC	F43m	1,0	8,0	5,13	4.3480/ 4.2480	-
	c-B ₂ O ₃	P	3,0	30,0	0,59	10.055/ 10.1651	-
4	B ₄ C	R32m	50,0	35,0	0,5	5.6043/ 5.6143	12.0841/ 12.1005
	g-C	P63mc	6,0	11,0	4,3	2.4700/ 2.4308	6.7900/ 6.7126
	c-B ₂ O ₃	P	44,0	34,0	0,28	10,055/ 10.1025	-
5	B ₄ C	R32m	60,0	37,0	1,4	5.6043/ 5.6180	12.0841/ 12.1140
	c-B ₂ O ₃	P	40,0	31,0	0,79	10.055/ 10.1059	-

Кроме этого снижение $U_{ЗАР}$ приводит к повышению содержания в продукте кристаллической фазы оксида бора B₂O₃ (00-006-0297), что следует из сопоставления XRD-картин порошков, полученных при максимальном и минимальном $U_{ЗАР}$, фрагменты которых показаны на рис. 4.17. При этом содержание чисто углеродных фаз в продуктах подчиняется такому же

закону – имеет минимум при максимальном $U_{ЗАР}$ (рис. 4.16). Наиболее вероятным и простым объяснением этого эффекта является быстрый рост тока разряда и температуры в канале формирования плазменной структуры. Это обеспечивает наиболее полную возгонку прекурсоров до ионизированного состояния с дальнейшим протеканием плазмохимического синтеза карбида бора. Минимальное в данной серии экспериментов время горения дугового разряда в графитовом УК обеспечивает его минимальный электроэрозионный износ и минимальное поступление избыточного углерода в синтезированный продукт.

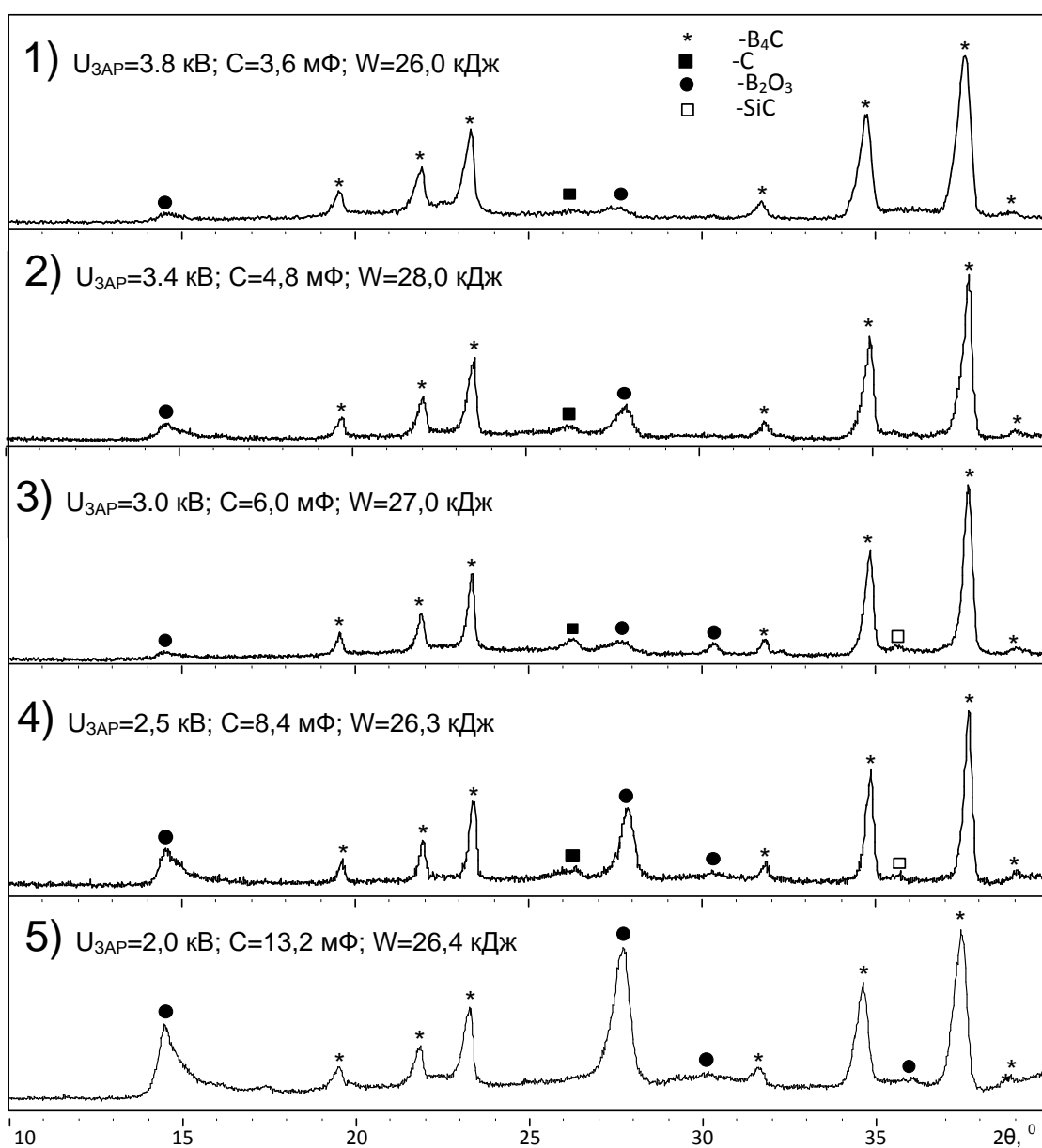


Рисунок 4.16. XRD-картины продуктов синтеза при разных параметрах разрядного контура электропитания КМПУ.

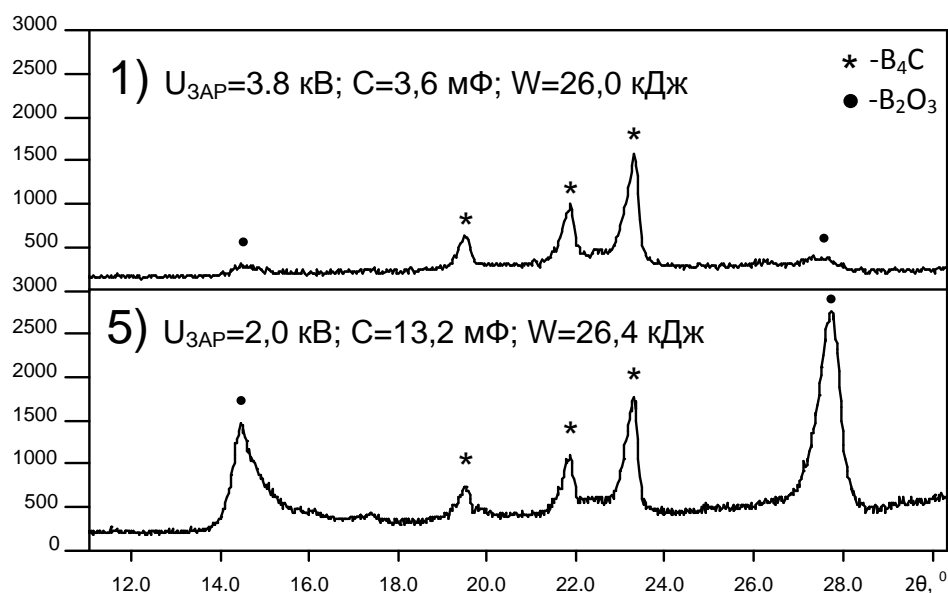


Рисунок 4.17. XRD-картины продуктов синтеза для экспериментов 1 и 5.

Анализ физических уширений рефлексов карбидной фазы показывает некоторое уменьшение средних значений ОКР со снижением $U_{\text{ЗАР}}$, уменьшением I_m и повышением $t_{\text{ИМП}}$. В рассматриваемом диапазоне изменения параметров это вероятно связано со снижением температуры материала струи и сокращением времени кристаллизации. Наиболее вероятно, что этот же фактор является причиной смещения максимумов основных рефлексов карбидной фазы в область меньших углов 2θ для порошков, полученных при меньших уровнях $U_{\text{ЗАР}}$. Это хорошо видно на рис. 4.17. Разница в положениях максимумов экспериментальных XRD-картин относительно структурных моделей составляет $\Delta 2\theta \approx 0,15$ град., что почти вдвое превышает допустимую погрешность прибора Shimadzu XRD7000S. Следовательно, в продукте содержатся частицы с разными параметрами кристаллической решетки, как и в вышерассмотренном материале, синтезированном при разной энергетике процесса (раздел 4.1). В данном случае также имеют место изоструктурные изменения одной и той же кристаллической фазы карбида бора.

Преобладание в продукте кристаллической фазы карбида бора при данном уровне энергетике процесса видно по данным ПЭМ-исследований, приведенным на рис. 4.18-4.21 для режимов синтеза с разным $U_{\text{ЗАР}}$ и C .

На светлопольных ПЭМ-снимках продукта, полученного при $U_{ЗАР}=3,8$ кВ (рис. 4.18), видны только два морфологических типа объектов или две фракции, сильно отличающиеся по размерам. Частицы крупной фракции, более 100 нм, имеют характерное строение для кристаллитов карбида бора. Морфологию частиц мелкой фракции, значительно меньше 100 нм, описать невозможно. Картина электронной микродифракции имеет точечно-кольцевой характер, на которой практически все когерентные отражения укладываются на кольца, отвечающие фазе карбида бора. Посторонних отражений практически нет. Темнопольные изображения доказывают, что частицы обеих фракций являются кристаллитами B_4C .

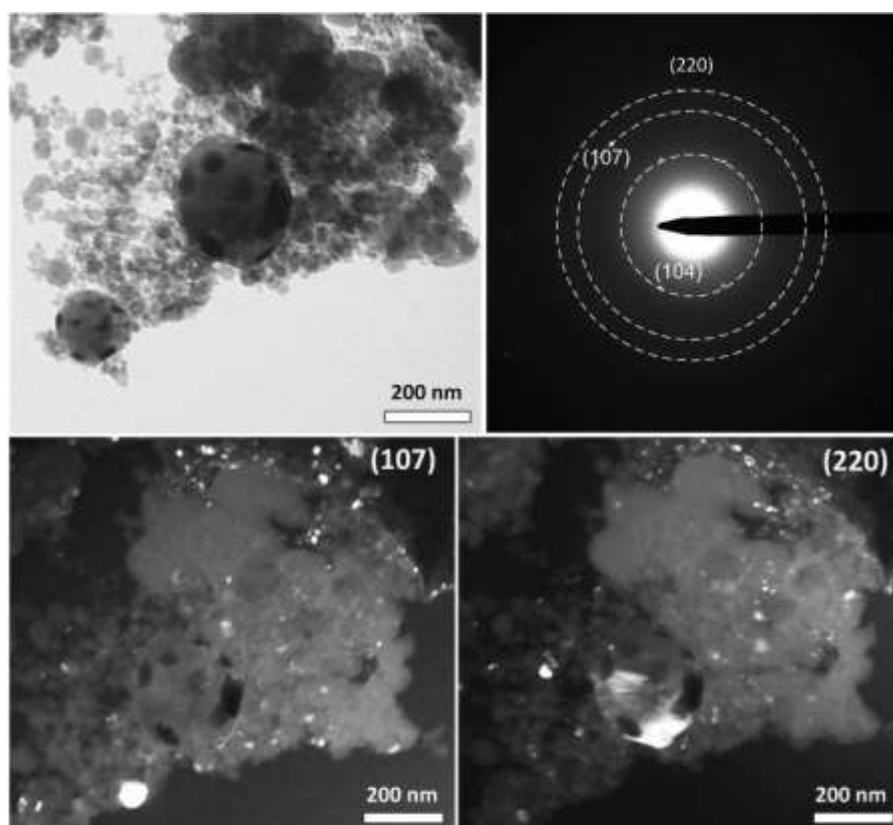
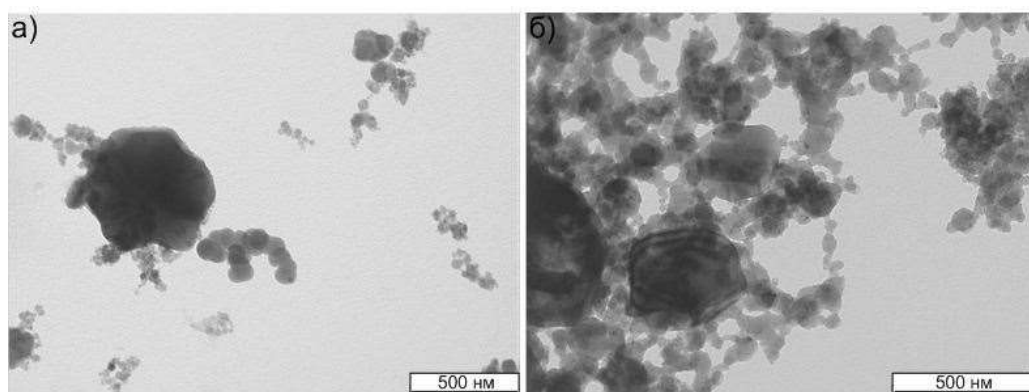


Рисунок 4.18. Данные ПЭМ-исследований продукта ПДС при $U_{ЗАР}=3,8$ кВ и $C=3,6$ мФ.

Примерно такие же результаты дает анализ ПЭМ-данных порошков, полученных при зарядном напряжении накопителя выше 3,0 кВ, как это видно на рис. 4.19а ($U_{ЗАР}=3,4$ кВ, $C=4,8$ мФ) и на рис. 4.19б ($U_{ЗАР}=3,0$ кВ; $C=6,0$ мФ).



а) $U_{ЗАР}=3,4$ кВ; $C=4,8$ мФ; б) $U_{ЗАР}=3,0$ кВ; $C=6,0$ мФ.

Рисунок 4.19. Данные ПЭМ-исследований продукта ПДС.

Заметные изменения морфологии порошков наблюдаются при уменьшении $U_{ЗАР}$ до 2,5 кВ и менее. В дисперсном продукте появляется значительное количество аморфной фракции в виде «пенообразной массы», окружающей кристаллиты карбида бора, как это видно на рис. 4.20 и рис. 4.21.

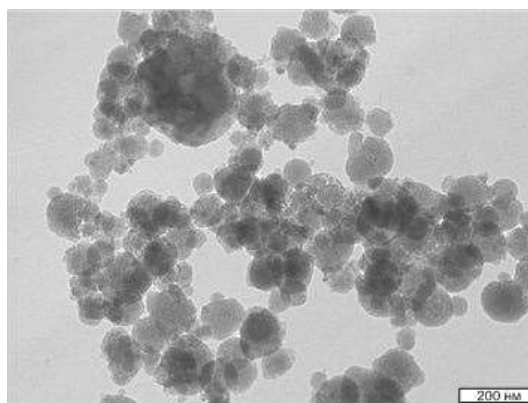


Рисунок 4.20. Данные ПЭМ-исследований продукта ПДС при $U_{ЗАР}=2,5$ кВ и $C=8,4$ мФ.

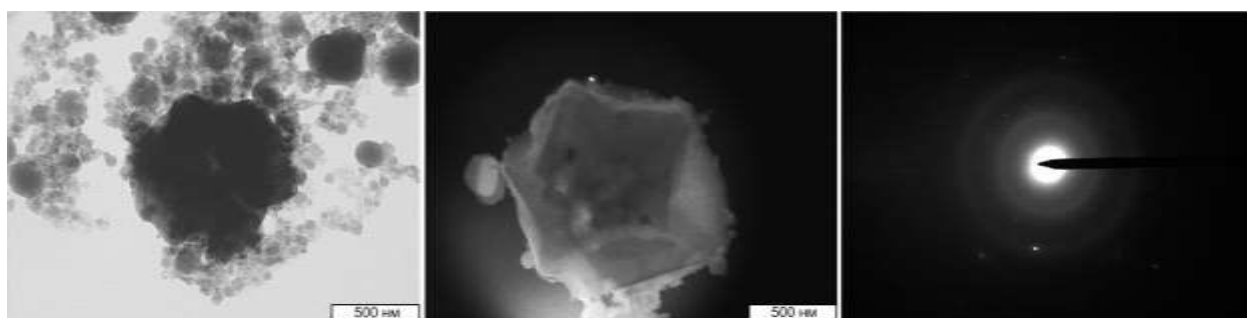


Рисунок 4.21. Данные ПЭМ-исследований для продукта ПДС при $U_{ЗАР}=2,0$ кВ и $C=13,2$ мФ.

Приведенные данные анализа порошков, полученные с помощью ПЭМ качественно подтверждают выводы по данным XRD о целесообразности проведения плазмодинамического синтеза карбида бора при наибольшем

U_{3AP} ЕНЭ и минимальной его емкости. Этот факт играет важную роль, так как позволяет значительно уменьшить массогабаритные параметры источника питания.

Таким образом, наиболее выгодным с точки зрения повышения выхода карбидной фазы и минимизации в продукте остаточного бора в виде оксида бора B_2O_3 , является режим синтеза с максимальным U_{3AP} при минимальном $t_{имп}$. Такой режим реализуется в рассматриваемых условиях при U_{3AP} от 3,0 кВ до 3,8 кВ, когда в силу особенностей процесса ток разряда составляет около 100 кА и длительность импульса около 250 мкс. Снижение U_{3AP} и увеличение C сопровождается естественным уменьшением I_m и ростом $t_{имп}$. При этом происходит снижение температуры плазмы разряда, что приводит к неполной возгонке прекурсора, который остается в продукте в виде B_2O_3 . С практической точки зрения наиболее целесообразным является режим работы КМПУ при $U_{3AP}=3,0$ кВ и емкости ЕНЭ $C=6,0$ мФ, что обеспечивает повышенную безопасность эксплуатации и наибольший ресурс работы графитовых элементов конструкции КМПУ.

4.3. Влияние соотношения прекурсоров В:С в порошкообразной смеси.

В данном разделе показана возможность ПДС и получения УДП карбида бора с возможностью регулирования стехиометрии синтезируемого материала в зависимости от соотношения исходных прекурсоров. Оптимизация соотношения исходных прекурсоров направлена на обеспечение максимального выхода карбида бора.

Синтез реализуется в процессе ускорения бор-углеродной электроразрядной плазмы в графитовом УК импульсного сильноточного КМПУ. Прекурсоры в виде порошкообразной смеси аморфных углерода (сажи) и черного бора массой до 1.0 г. закладываются в начало УК. При равномерном перемешивании прекурсоров и уплотнении «от руки» начальное омическое сопротивление переключки составляет в среднем 3,0 Ом в зависимости от соотношения масс компонентов В:С. Эксперименты

проведены при оптимальных параметрах импульсном электропитания КМПУ от ЕНЭ с емкостью батареи конденсаторов $C=6$ мФ при $U_{\text{ЗАР}}=3.0$ кВ. Массовое соотношение закладываемых прекурсоров В:С в порошкообразной смеси изменялось от $\sim 25.0:1$ до $\sim 0.25:1$ соответственно. Анализ полученных осциллограмм $i(t)$ и $u(t)$ показал, что изменение этого соотношения практически не оказывает влияния на энергетические параметры плазменных выстрелов. При указанных параметрах источника питания максимальный разрядный ток I_m составлял около ~ 100 кА, а величина подведенной энергии около $\sim 20,0 \pm 2,0$ кДж, аналогично экспериментам, рассмотренным в разделах 3 и 4.1-4.2.

На рис. 4.22 приведены XRD-картины продуктов ПДС, полученных при различных массовых соотношениях В:С. Их сравнение показывает, что продукт представляет собой гетерофазную систему, содержащую и рентгеноаморфную фракцию. Степень кристалличности оценивалась по соотношению интегралов когерентных рефлексов и диффузного рассеяния. Из таблицы 4.5 видно доминирование кристаллических материалов при массовых соотношениях прекурсоров в порошковой смеси В:С равных 9:1 и 6:1. Эти соотношения потребовали коррекции с учетом повышения количества углерода за счет электроэрозионного износа поверхностей графитовых элементов. Эрозия оценивалась взвешиванием этих элементов до и после плазменных выстрелов. При уровне подведенной к ускорителю энергии около ~ 20.0 кДж и минимальном содержании исходного бора общая эрозия достигает ~ 0.2 г., снижается с увеличением массы бора и в среднем составляет $m_{\text{Э}} \approx 0.15 \pm 0.05$ г.

Таким образом наибольшая степень кристалличности продукта получена в экспериментах 3 и 4 (таблица 4.5) при оценочных значениях массовых соотношений В:С в плазме разряда с учетом эродированного углерода от 3.33:1 до 2.29:1, которым соответствуют атомные соотношения от 3.7:1 до 2.5:1 соответственно. Повышение содержания В или С относительно нормальной стехиометрии V_4C сопровождается увеличением

рентгеноаморфной составляющей за счет появления в продукте излишнего бора или углерода.

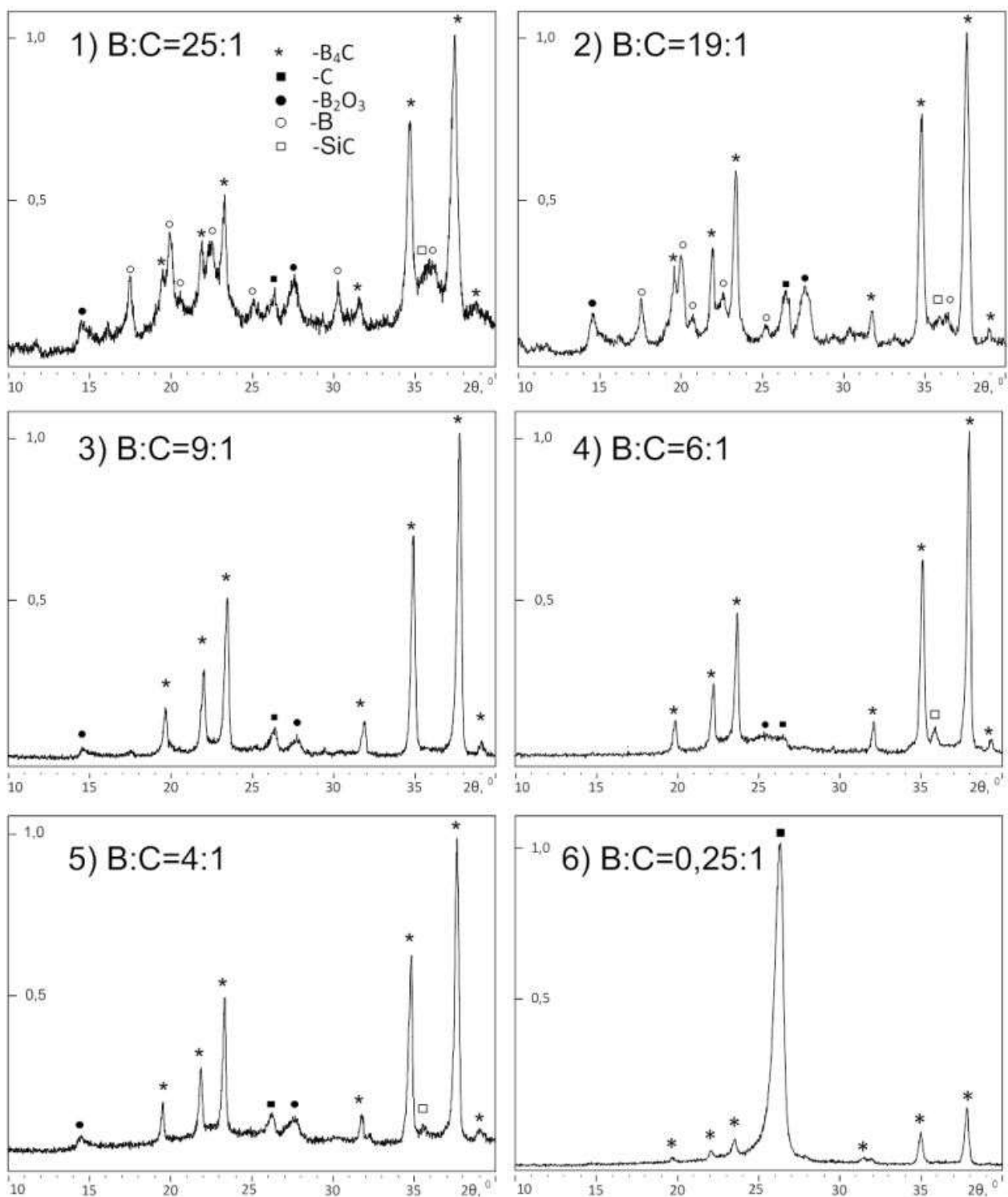


Рисунок 4.22. XRD-картины продуктов ПДС при разном массовом соотношении исходных прекурсоров.

Одним из наиболее важных экспериментальных фактов является очевидное доминирование в отмеченных условиях (эксперименты 3-5,

таблица 4.5) кристаллической фазы карбида бора, судя по уровню относительных интенсивностей полного комплекта его сильнейших отражений на XRD-картинах 3-5 (рис. 4.22). Если на XRD-3, 5 кроме основного рефлекса «примесной» углеродной фазы на $2\theta=26.2$ град. присутствуют отражения на основе бора, вероятно B_2O_3 , то на XRD-4 остаются лишь сильно уширенные рефлексы только углеродных фаз.

Таблица 4.5. Данные XRD-исследований продуктов ПДС при различных соотношениях исходных прекурсоров.

№ эксперимента \ Параметры	1	2	3	4	5	6
W, кДж	18.7	16	17.6	22	18.9	16.5
Кристалличность, %	30.0	55.0	75.0	65.0	55.0	45.0
B:C (исходное, масс.)	25	19	9	6	4	0.25
B:C (в плазме, масс.)	7.15	4.32	3.33	2.29	1.98	0.2
B:C (в плазме, атом.)	7.94	4.80	3.70	2.54	2.20	0.22
$d_{(021)}$ (эксп.), Å	2.399	2.392	2.382	2.366	2.378	2.376
$d_{(104)}$ (эксп.), Å	2.583	2.577	2.569	2.553	2.565	2.561
a=b (эксп.), Å	5.651	5.634	5.610	5.572	5.601	5.596
a=b (PDF2), Å	$B_{41.11}C_{4.45}$ 5.672	$B_{13}C_2$ 5.633	$B_{11.15}C_{2.85}$ 5.6039	$B_{11.4}C_{3.6}$ 5.594	B_4C 5.6043	B_4C 5.6043
c (эксп.), Å	12.164	12.138	12.106	12.033	12.088	12.065
c (PDF2), Å	$B_{41.11}C_{4.45}$ 12.142	$B_{13}C_2$ 12.164	$B_{11.15}C_{2.85}$ 12.0786	$B_{11.4}C_{3.6}$ 11.977	$B_{11.15}C_{2.85}$ 12.0786	B_4C 12.0841

Оценочные расчеты с использованием программы полнопрофильного анализа PowderCell2.0 и базы структурных данных PDF2 показали, что в экспериментах 3 и 4 продукт содержит примерно одинаковое количество, около ~90.0% масс. карбида бора. В случае 3 продукт имеет загрязнения в виде углеродных фаз и борсодержащих материалов с примерно равным содержанием по ~5.0 % масс. В обоих случаях 3 и 4 средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) фазы карбида бора составляет ~10÷20 нм. В связи с этим предпочтительным представляются условия проведения плазмодинамического синтеза и получения ультрадисперсного карбида бора при использовании исходной смеси прекурсоров B:C=4:1, так как при этом

параметр кристаллической решетки синтезированного УДП наиболее точно соответствует справочным данным. Остающиеся нанодисперсные углеродные фазы с массовым содержанием до ~10.0 масс. % и аморфный углерод могут быть удалены термической обработкой в воздухе при температуре до ~800 °С [67].

Получение более точных расчетных результатов не представляется возможным по причине наличия в продуктах рентгеноаморфных фракций, гетерофазности систем, а также из-за отсутствия в базе данных структурных моделей, адекватно описывающих по XRD-картинам реально присутствующие кристаллические фазы, синтезированные в сильно неравновесных условиях ПДС. Последнее обстоятельство наглядно иллюстрируется на рис. 4.23 сопоставлением фрагментов с сильнейшим рефлексом (021) фазы карбида бора на XRD-картинах продуктов, полученных при разных соотношениях В:С, и наиболее близких структурных моделей. Номера кривых сильнейших рефлексов соответствуют полным XRD-картинам на рис. 4.22 и номерам экспериментов в таблице 4.5. Пунктирными линиями показаны те же сильнейшие рефлексы (021) структурных моделей ромбоэдрической сингонии (ПГ R3m) в порядке изменения стехиометрии карбида бора: $B_{41.11}C_{4.45}$ (01-071-0033), B_4C (01-075-0424), $B_{11.72}C_{3.28}$ (01-080-0362), $B_{11.4}C_{3.6}$ (01-077-8939).

Из рис. 4.23 видно, что максимумы всех сильнейших рефлексов расположены в диапазоне $\Delta 2\theta=0,6$ град. от 37.4 град. до 38.0 град., что на порядок больше допустимой погрешности используемого дифрактометра. Это свидетельствует о закономерном смещении максимумов или увеличении межплоскостных расстояний в направлении [021] от $d_{021}=2.366 \text{ \AA}$ до $d_{021}=2.399 \text{ \AA}$ при повышении содержания бора в исходной смеси прекурсоров и в плазме ускоряемого разряда, как видно из таблицы 4.5.

Эта закономерность выполняется и для второго по интенсивности рефлекса (104) ромбоэдрической структуры карбида бора, и для всех остальных когерентных отражений. Формально, полученная закономерность

влияния соотношений прекурсоров ПДС полностью соответствует теоретической закономерности смещения линий и изменения величины межплоскостных расстояний для структурных моделей ромбоэдрических фаз карбида бора с меняющимися в том же направлении стехиометрическими соотношениями, как это видно на рис. 4.23.

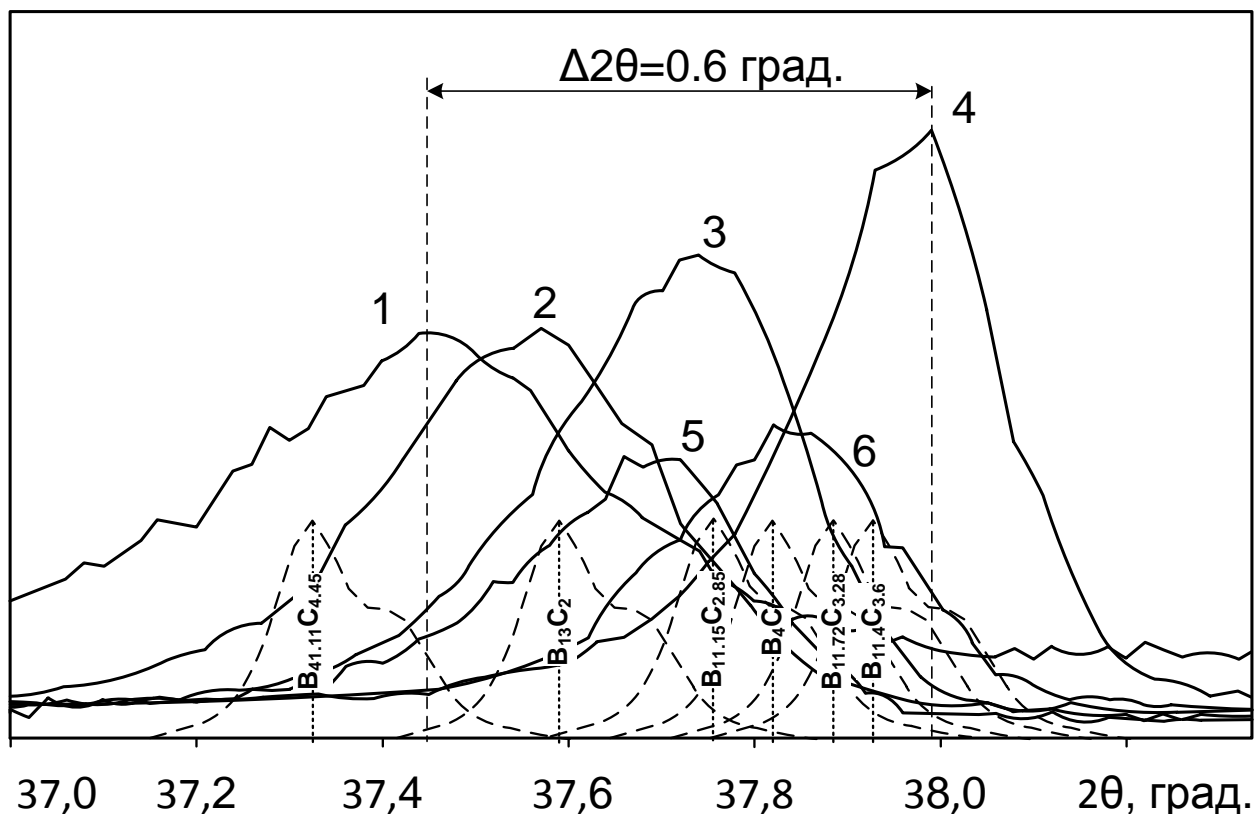


Рисунок 4.23. Сопоставлением фрагментов XRD-картин с сильнейшим рефлексом (021) фаз карбида бора, полученных при разных соотношениях $B:C$, и наиболее близких структурных моделей.

Можно предположить, что еще большее, чем в эксперименте 1, повышение содержания бора в плазме разряда приведет к повышению содержания в продукте аморфного бора из-за сложности перемешивания такой порошковой смеси, а также кристаллического бора и тригональных структур карбидов бора, например $B_{25}C$ или $B_{50}C_2$, образование которых вполне вероятно в данных условиях. В литературных источниках и базах структурных данных отсутствуют сведения о возможности получения даже гипотетических модификаций карбидов бора со стехиометрией выше $B_{10}C$. Аналогичная ситуация имеет место и в противоположном направлении

изменения стехиометрии. Ромбоэдрические модификации и структурные модели карбидов бора со стехиометрией менее чем $B_{11.4}C_{3.6}$ ($B:C=3.17:1$) в литературе отсутствуют. Сильнейший рефлекс структурной модели $B_{11.4}C_{3.6}$ имеет максимум на $2\theta=37.9$ град., а межплоскостное расстояние $d_{(021)}=2.366 \text{ \AA}$ (рис. 4.23). Ей практически идеально отвечает XRD-картина продукта, полученного в эксперименте 4 при атомном соотношении прекурсоров в плазме $B:C=2.54:1$. Дальнейшее повышение избыточности углеродного прекурсора в экспериментах 5 и 6 дало результат, полностью соответствующий известным теоретическим представлениям и экспериментальным данным. В этих условиях синтезируется и присутствует в продуктах карбид бора с нормальной стехиометрией B_4C (рис. 4.23). При этом интенсивности рефлексов заметно снижаются из-за уменьшения массы бора в смеси прекурсоров, который практически полностью переходит в карбид, но происходит увеличение долей аморфной и углеродной фракции, и кристаллических углеродных структур, которые становятся доминирующими составляющими продукта в условиях эксперимента 6 (таблица 4.5).

Уширенные когерентные рефлексы, отвечающие ромбоэдрическим структурам системы В-С можно представить как суперпозицию рефлексов нескольких модификаций карбида бора с разной стехиометрией. С другой стороны причиной уширения является распределение по размерам частиц-кристаллитов дисперсного продукта от единиц до сотен нанометров, и связанные с размерным фактором искажения кристаллической решетки и сильные отклонения величин межплоскостных расстояний от теоретических значений [68]. Обусловлены эти особенности неравновесностью синтеза и диспергирования в условиях импульсного процесса, P , t -параметры которого меняются в очень широком диапазоне пропорционально изменению мощности дугового разряда и параметров плазменного течения в свободном пространстве. В рассматриваемой серии экспериментов энергетические параметры менялись несущественно. Поэтому можно считать, что основной причиной изменения параметров кристаллической структуры карбида бора

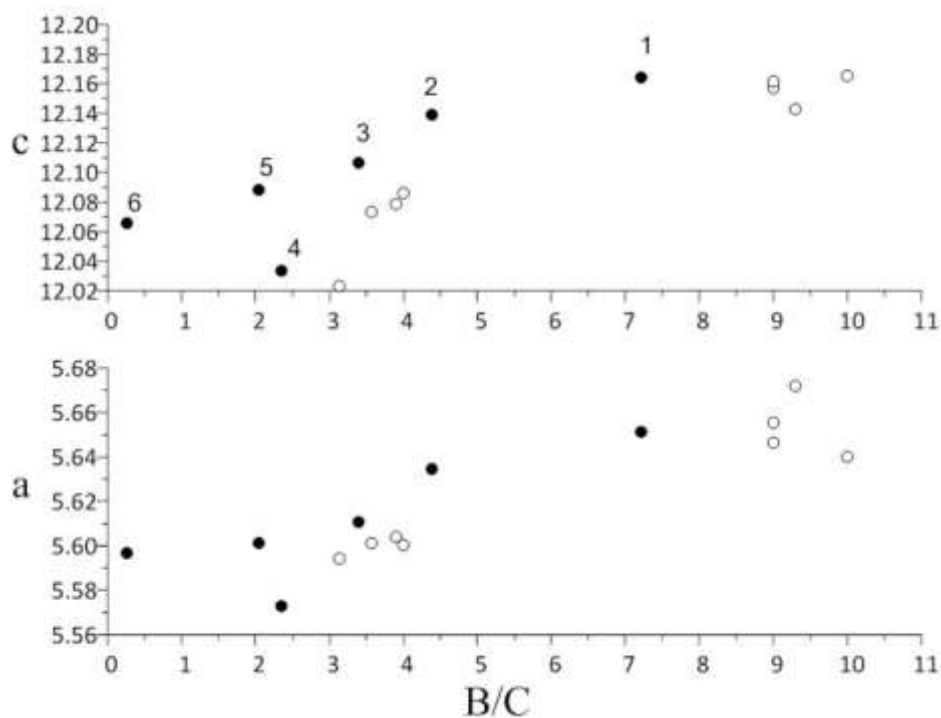
является изменение соотношения масс исходных прекурсоров и вызванное этим образование соединений с различной стехиометрией.

Суть этих рассуждений отражается установленной закономерностью влияния атомного соотношения прекурсоров в плазме ускоряемого разряда на параметры элементарной ячейки $a=b$ и c карбида бора ромбоэдрической сингонии (ПГ R-3m), показанная графически на рис. 4.24. Параметры ячейки рассчитывались с использованием значений d_{021} и d_{104} для двух сильнейших отражений XRD-картин продуктов всех экспериментов по известным выражениям [69]:

$$a^2 = b^2 = \frac{4}{3} * \frac{A_1 * B_2 - A_2 * B_1}{\frac{B_2}{d_{104}^2} - \frac{B_1}{d_{021}^2}}, \quad (4.1)$$

$$c^2 = \frac{A_1 * B_2 - A_2 * B_1}{\frac{A_1}{d_{021}^2} - \frac{A_2}{d_{104}^2}}, \quad (4.2)$$

где: $A=h^2+h*k+k^2$; $B=l^2$.



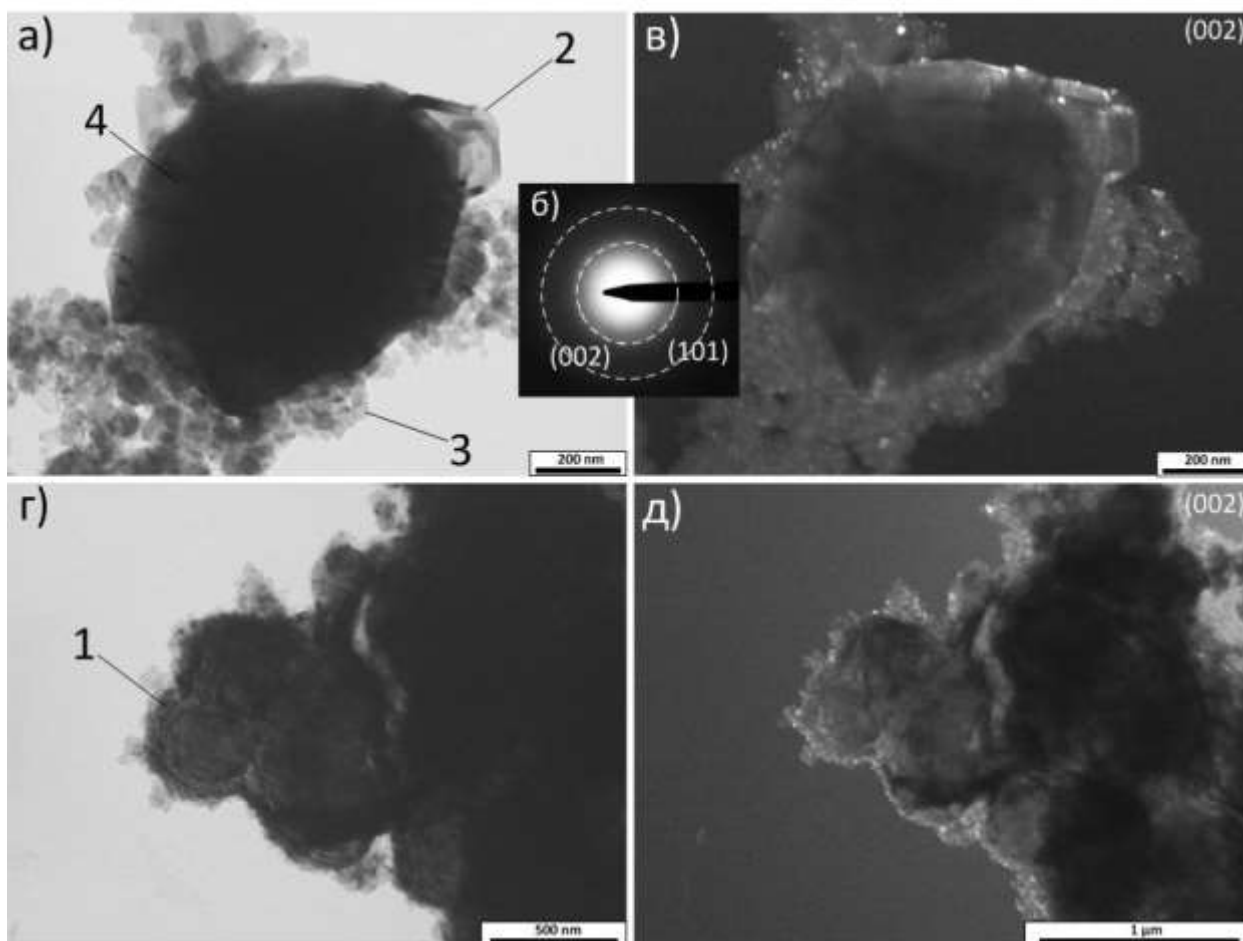
● – эксперимент; ○ – теория;

1-6 – номера экспериментов (табл. 4.5)

Рисунок 4.24. Изменение параметров решетки карбида бора в зависимости от соотношения прекурсоров

Кроме того на графики нанесены параметры расчетных структурных моделей с различными стехиометрическими соотношениями. Сравнительный анализ показывает, что при экстремальных условиях плазгодинамического синтеза диапазон атомных соотношений В:С в плазме разряда практически соответствует известному диапазону стехиометрических соотношений существующих фаз и расчетных структурных моделей. С одной стороны критическим является соотношение $V:C \approx 3:1$, так как при дальнейшем повышении избыточности углерода, в нашем случае 2.9:1 и 1.2:1, система отвечает образованием материала с кристаллографическими параметрами, очень близкими к параметрам модели классического карбида бора B_4C . Поэтому символически эти точки (эксперименты 5 и 6) можно перенести на обоих графиках в область $V:C=4:1$. С другой стороны обе экспериментальные кривые асимптотически стремятся к предельным максимальным величинам параметров решетки при увеличении содержания бора в плазме разряда ($V:C \geq 8:1$). Такая же тенденция имеет место и в изменении параметров расчетных моделей, которые существуют до максимального стехиометрического соотношения $V:C \sim 10:1$ для икосаэдрических цепочек [70].

ПЭМ-изображения и картина электронной микродифракции на выделенных областях (SAED) на рис. 4.25 подтверждают доминирование в продукте синтеза, полученного с использованием смеси прекурсоров с большим избытком углерода (эксперимент 6), углеродных материалов в виде «луковичных структур», графеновых пакетов и наноразмерных объектов псевдоаморфного углерода. SAED представляет собой классический набор дебаевских колец диффузного рассеяния на плоскостях (002), (101) углеродных наноструктур. На первом кольце (002) выделяются многочисленные точечные рефлексы отражений на относительно крупных областях когерентного рассеяния, светящихся на темнопольных изображениях (рис. 4.25в).

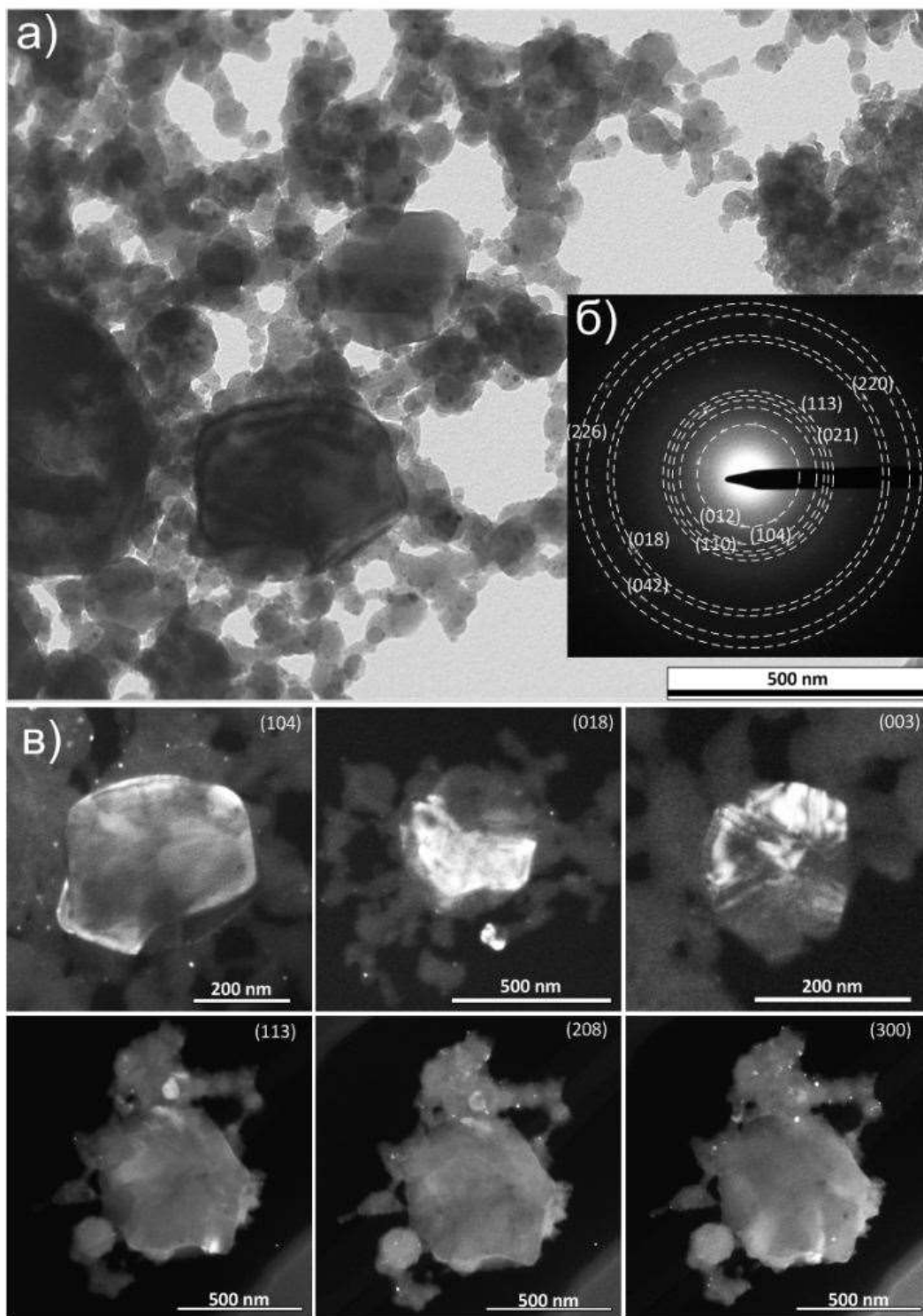


1 – углеродные «луковичные структуры»; 2 – графеновые пакеты; 3 – углеродные псевдоаморфные объекты; 4 – кристаллит B_4C ;
 а, г) светлопольные снимки; б) SAED; в, д) темнопольные снимки.

Рисунок 4.25. Данные ПЭМ продукта ПДС (эксперимент 6, табл. 4.5).

Значительное уменьшение избыточного углерода в смеси прекурсоров в эксперименте 5 (таблица 4.5) приводит к сильному изменению характера картины электронной микродифракции продукта, показанной на рис. 4.26б. Резко уменьшается интенсивность диффузного рассеяния на псевдоаморфной углеродной фракции и появляется большое количество точечных рефлексов, наиболее близко отвечающих только одной структурной модели кристаллической фазы карбида бора $B_{11,15}C_{2,85}$ со стехиометрическим соотношением 3,91:1 (B:C). На светлопольном ПЭМ-изображении выделенной области образца продукта, с которого снималась SAED, на рис. 4.26а, наблюдается достаточно большое число объектов с размерами от

порядка ~10 нм до ~500 нм с характерной формой кристаллитов и явно выделяющимися контурами экстинкции по всему телу.



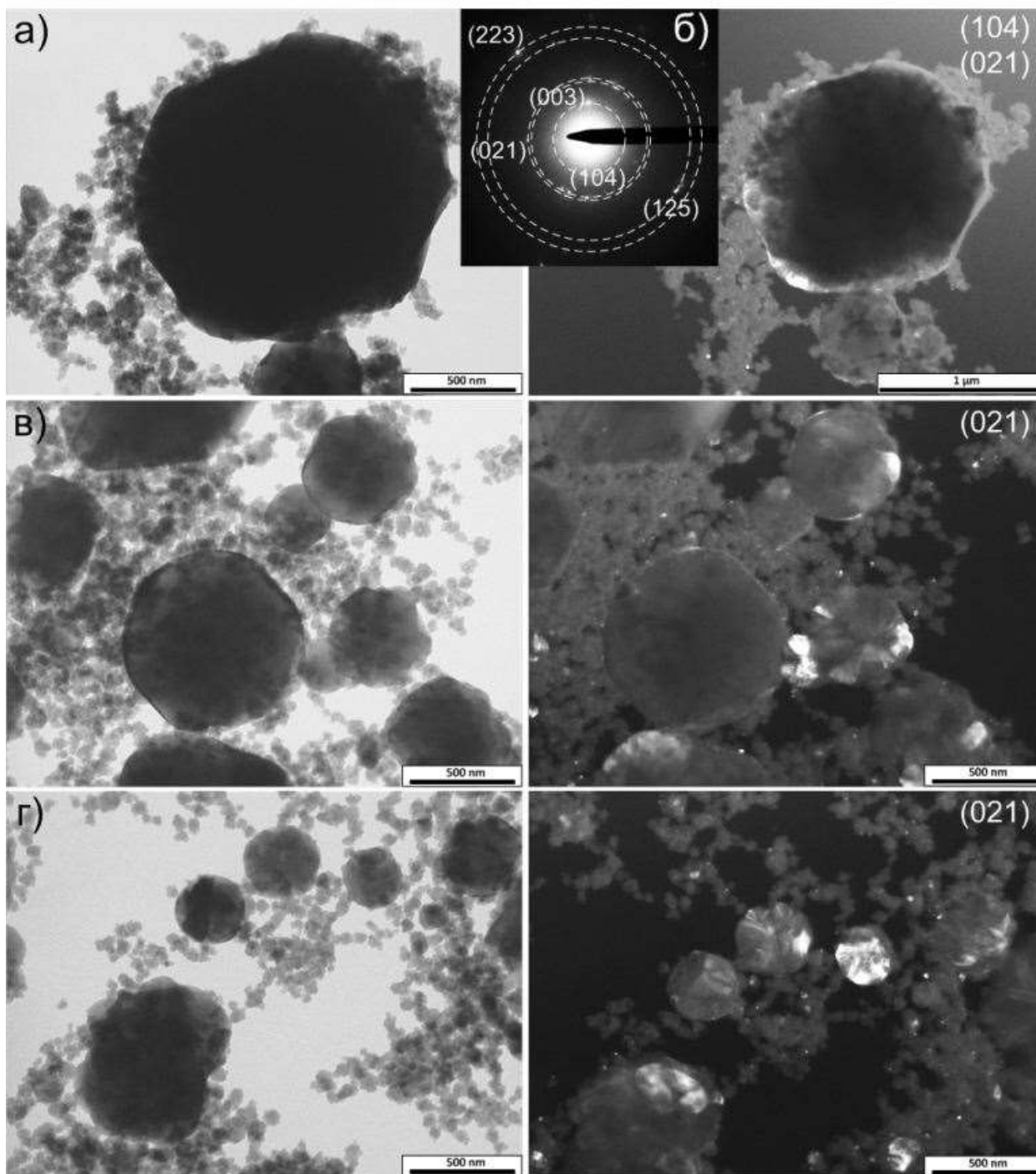
а) светлпольное изображение скопления частиц в образце; б) SAED; в) подборка темнопольных ПЭМ-снимков кристаллитов карбида бора в свете указанных рефлексов.

Рисунок 4.26. Данные ПЭМ продукта ПДС (эксперимент 5, табл. 4.5).

На темнопольных ПЭМ-изображениях в дифрагированных пучках наблюдается яркое свечение соответствующих систем кристаллографических плоскостей (104), (018), (003), (113), (208) и (300) в телах кристаллитов. Эти данные наглядно иллюстрируют показанное по данным XRD увеличение кристалличности продукта, повышения содержания карбида бора со стехиометрией, не сильно отличающейся от классической B_4C , а также дают представление о пространственном (объемном) строении кристаллитов карбида бора, близком к теоретической пирамидальной модели кристаллов тригонально-ромбоэдрической сингонии ПГ R-3m (рис. 3.28).

Наиболее высокая степень кристалличности, наибольшее содержание фазы карбида бора в виде кристаллитов характерной пирамидальной формы и заметное увеличение размеров отдельных частиц до микронного порядка в продуктах экспериментов 3 и 4 (таблица 4.5) иллюстрируются данными ПЭМ-исследований, приведенными на рис. 4.27 и 4.28. Картины электронной микродифракции, одна из которых представлена на рис. 4.29, носят исключительно точечный характер. На них идентифицируются практически только отражения, наиболее близко соответствующие структурным моделям $B_{11,15}C_{2,85}$ и $B_{14,4}C_{3,6}$, кристаллографические индексы которых указаны на SAED. Принадлежность шестигранных (в плане) кристаллитов к карбидным фазам указывает свечение систем плоскостей в их телах на темнопольных ПЭМ-снимках (с указанными индексами Миллера), полученных в свете дифрагированных на этих плоскостях пучков.

Наиболее ясное представление о пирамидальном шестигранном строении дают в совокупности светлопольные и темнопольные изображения кристаллитов на всех представленных рисунках с характерным размером в плане $\sim 200\div 300$ нм, хорошо просвечиваемые электронным пучком при ускоряющем напряжении ~ 100 кВ (Philips CM12). В телах более крупных кристаллитов такого же вида светятся лишь просвечиваемые периферийные области. Наблюдается свечение и множества кристаллитов с размерами менее ~ 50 нм, морфология которых неразличима.

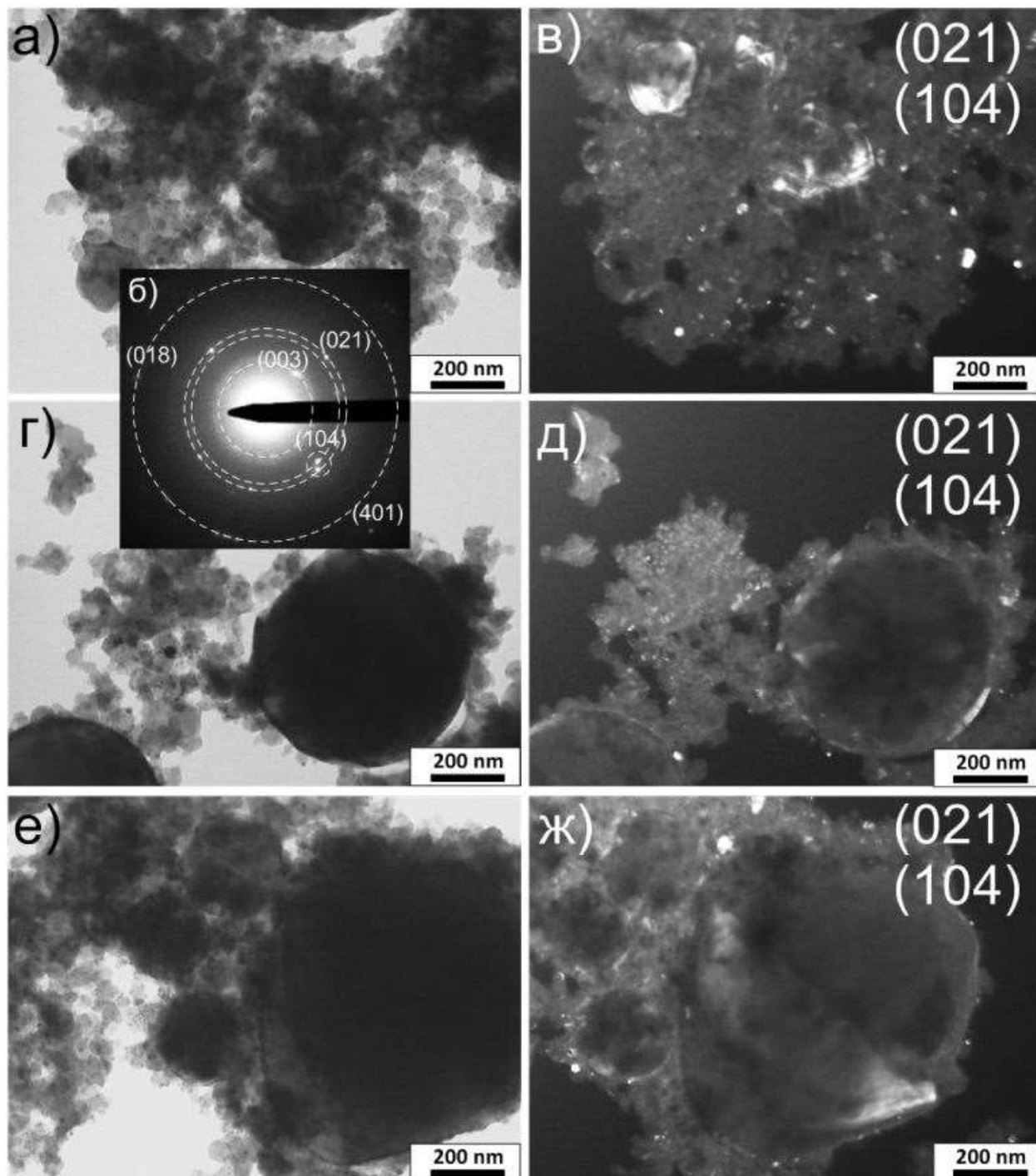


а, в, г) подборки светлопольных и темнопольных изображений фрагментов образца продукта; б) SAED.

Рисунок 4.27. Данные ПЭМ продукта ПДС (эксперимент 3, табл. 4.5).

В образцах для ПЭМ-исследований продуктов экспериментов 1 и 2, проведенных с большим избытком бора в смеси прекурсоров (таблица 4.5), присутствует небольшое количество довольно крупных кристаллитов карбида бора, как это видно на рис. 4.29. Соответственно они дают несколько точечных отражений на SAED, наиболее близко отвечающих структурным

моделям $B_{13}C_2$ (эксперимент 2, рис. 4.29а) и $B_{41,11}C_{4,45}$ (эксперимент 1, рис. 4.29б). Сильно уширенные слабоинтенсивные диффузные гало соответствуют, по-видимому, фракции аморфного бора, сохранившегося в продукте из-за недостатка углерода.



а, г, е) светлопольные ПЭМ-снимки; б) SAED;

в, д, ж) темнопольные ПЭМ-снимки.

Рисунок 4.28. Данные ПЭМ продукта ПДС (эксперимент 4, табл. 4.5).

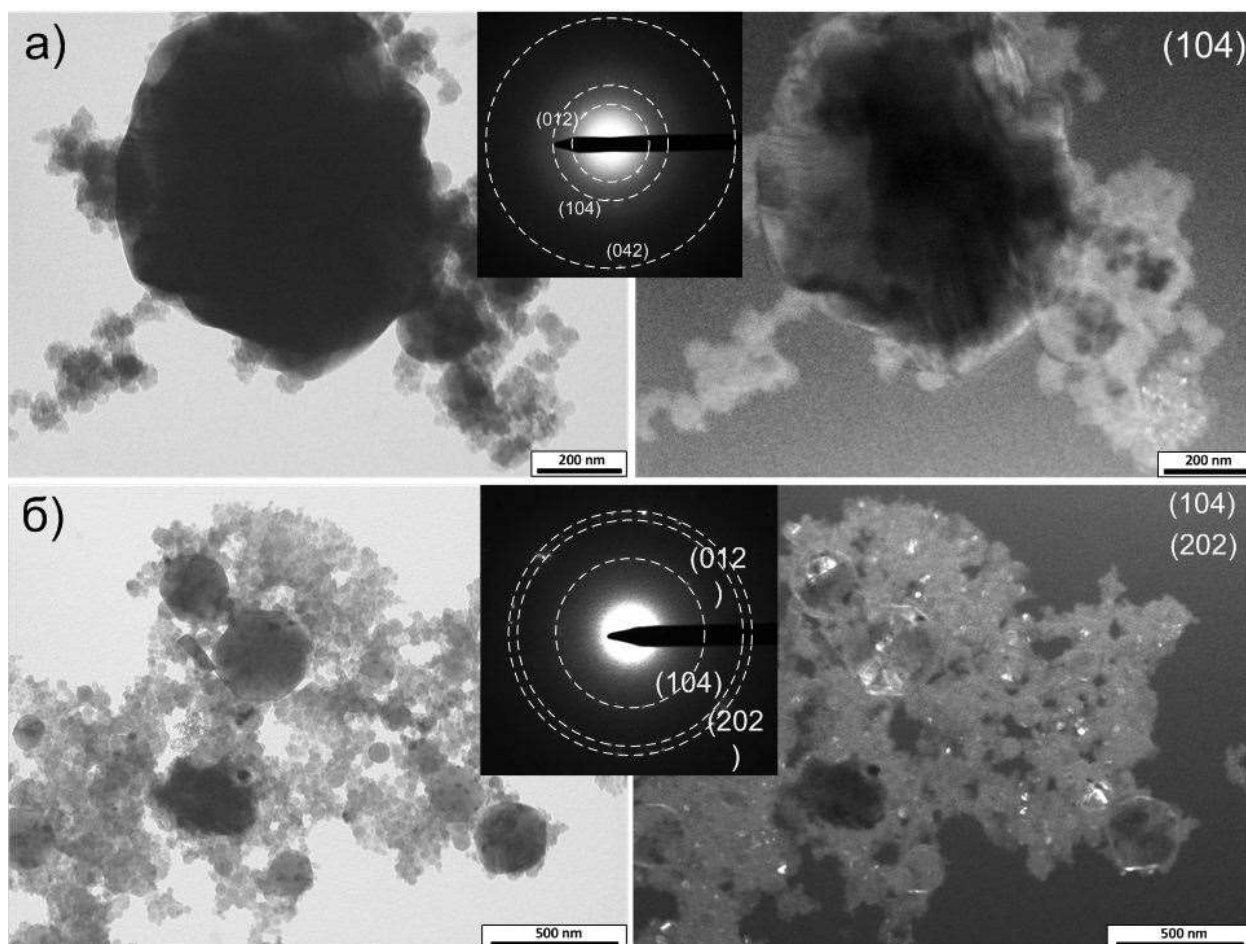


Рисунок 4.29. ПЭМ-снимки продукта экспериментов 1(а) и 2(б) с большим избытком бора в смеси прекурсоров.

В таблице 4.6 приведены величины межплоскостных расстояний $d_{\text{ЭКС}}$, определенные по наиболее интенсивным рефлексам нескольких картин электронной микродифракции на образцах продукта каждого эксперимента, в сравнении с соответствующими межплоскостными расстояниями $d_{\text{ТЕОР}}$ структурных моделей ромбоэрической сингонии ПГ R-3m карбида бора. Несмотря на недостаточную точность определения $d_{\text{ЭКС}}$ методом электронной дифракции, сопоставление величин показывает очевидную тенденцию увеличения межплоскостных расстояний во всех основных кристаллографических направлениях и повышения стехиометрического соотношения карбида бора в пользу бора с ростом его содержания в исходной смеси прекурсоров. Принадлежность крупных кристаллитов порядка 1,0 мкм к фазе карбида бора, а также возможность образования

очень больших кристаллов порядка 10,0 мкм показывают данные СЭМ, приведенные на рис. 4.30.

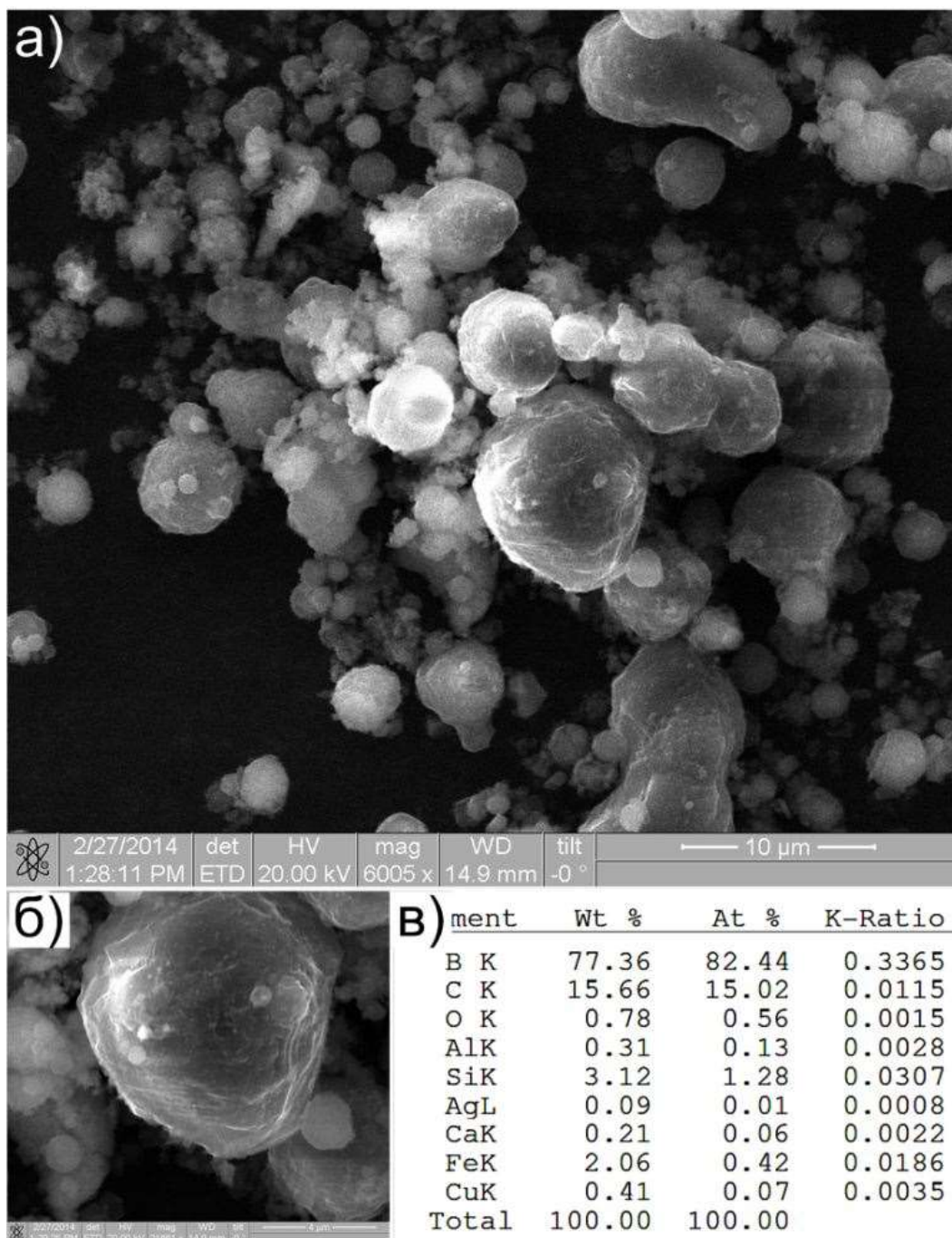
Таблица 4.6. Сопоставление экспериментальных значений межплоскостных расстояний для продуктов ПДС, полученных при разных соотношениях В:С, с теоретическими значениями структурных моделей.

№	hkl	Межплоскостные расстояния, Å					
		$d_{\text{ЭКС}}, \text{Å}$	$V_{41.11}C_{4.45}$	$V_{13}C_2$	$V_{11.15}C_{2.85}$	$V_{11.4}C_{3.6}$	V_4C
1	104	2,59	2,5824	2,5800	2,5639	2,547020	2,5647
	205	1,73	1,7269	1,7221	1,7120	1,703230	1,7120
	107	1,63	1,6357	1,6370	1,6258	1,613340	1,6261
2	012	3,79	3,8188	3,8054	3,7830	3,766410	3,7828
	104	2,59	2,5824	2,5807	2,5639	2,547020	2,5647
	042	1,19	1,2036	1,1957	1,1895	1,187100	1,1887
3	003	4,03	4,0476	4,0520	4,0262	3,992330	4,0330
	104	2,57	2,5824	2,5800	2,5639	2,547020	2,5647
	021	2,38	2,4073	2,3920	2,3790	2,374200	2,3769
	125	1,47	1,4750	1,4692	1,4609	1,454730	1,4605
	223	1,33	1,3383	1,3301	1,3232	1,319860	1,3228
4	003	4,05	4,0476	4,0520	4,0262	3,992330	4,0330
	104	2,59	2,5824	2,5800	2,5639	2,547020	2,5647
	021	2,39	2,4073	2,3920	2,3790	2,374200	2,3769
	018	1,45	1,4502	1,4516	1,4417	1,430380	1,4423
	401	1,22	1,2218	1,2136	1,2072	1,204990	1,2065
5	003	4,05	4,0476	4,0520	4,0262	3,992330	4,0330
	021	2,39	2,4073	2,3920	2,3790	2,374200	2,3769
	018	1,44	1,4502	1,4516	1,4417	1,430380	1,4423
	131	1,34	1,3539	1,3447	1,3377	1,335260	1,3369
	208	1,29	1,2912	1,2904	1,2819	1,273510	1,2820
	119	1,21	1,2184	1,2185	1,2104	1,201690	1,2112

На СЭМ-снимке (рис. 4.30а) скопления частиц продукта эксперимента 2 присутствуют изображения нескольких микронных объектов, имеющих шестигранную пирамидальную форму, аналогичную наблюдаемой с помощью ПЭМ.

Совокупный анализ приведенных ПЭМ и СЭМ-изображений, а также теоретической пирамидальной модели (рис. 3.28), позволили сформировать

представление о форме кристаллитов карбида бора ПДС с чередующимися выпуклыми и вогнутыми гранями.



а) СЭМ-снимок скопления частиц продукта; б) данные EDS;

в) СЭМ-снимок кристаллита размером около ~10 мкм.

Рисунок 4.30. Данные СЭМ-исследований продукта ПДС (эксперимент 2, табл. 4.5).

Приведенные на этом же рисунке данные энергодисперсионного анализа элементного состава материала самого крупного кристаллита в

скоплении убедительно показывают соответствие соотношения основных элементов В:С стехиометрии карбида бора $B_{13}C_2$ с учетом завышения содержания углерода (графитовая липкая лента-держатель образца на подложке и небольшие частицы углеродного материала на поверхности кристаллита).

Представленные данные экспериментальных исследований показали возможность прямого плазмодинамического синтеза кристаллического карбида бора и получения его в ультрадисперсном состоянии при монокристаллическом пирамидальном строении частиц шестигранной формы с чередованием выпуклых и вогнутых боковых граней. Установлена закономерность влияния соотношений прекурсоров В:С в исходной смеси на стехиометрию получаемого карбида бора и параметры кристаллической решетки ромбоэдрической сингонии. В общем, полученная закономерность полностью соответствует имеющимся данным о влиянии стехиометрического соотношения на параметры решетки, а также о ширине зоны гомогенности для ромбоэдрической модификации карбида бора. Установленная закономерность влияния соотношения прекурсоров В:С может быть использована в качестве регулирующего фактора при синтезе карбидов бора с различными параметрами кристаллической решетки, определяющими свойства материала.

4.4. Влияние массы смеси прекурсоров в-с на характеристики плазмодинамического процесса и качество продукта синтеза.

Большой интерес представляет определение оптимального уровня загрузки КМПУ исходной смесью прекурсоров при заданных параметрах системы (раздел 4.1-4.2). Экспериментальные исследования проведены в диапазоне изменения массы порошкообразной смеси прекурсоров m_n от 0,5 г. до 2,0 г. при массовом соотношении В:С=4:1. Первичные энергетические параметры системы ($C=6,0$ мФ, $U_{ЗАР}=3,0$ кВ) и конструктивные параметры КМПУ (раздел 3.3) сохранялись неизменными. При подготовке эксперимента

контролировалась величина омического сопротивления порошковой переключки на уровне $R_{\Pi}=3,0\pm 0,15$ Ом, что обеспечивало равные условия формирования сильноточного разряда типа Z-пинч в ускорительном канале КМПУ. Плазменные выстрелы производились в герметичный объем камеры-реактора, заполненный аргоном при давлении $P_0=1,0$ атм и комнатной температуре.

На рис. 4.31 приведены типичные осциллограммы $i(t)$, $u(t)$, и кривые $P(t)$ и $W(t)$ плазменных выстрелов при разных массах загружаемой смеси исходных прекурсоров m_{Π} . При анализе осциллограмм, например при $m_{\Pi}=0,5$ г. и 1,0 г., не установлено заметного влияния m_{Π} на энергетические характеристики плазменных выстрелов. В случае $m_{\Pi}=1,5$ г. напряжение на разряде снижено за счет увеличения диаметра (и объема) КФПС с 7,0 до 9,0 мм, что естественно сопровождается увеличением тока I_m , снижением мощности P_m и полной подведенной энергии W . Основные данные серии экспериментов с разными m_{Π} приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7. Основные данные серии экспериментов с разными m_{Π} .

№	Масса прекурсоров, г.	U_m , кВ	I_m , кА	P_m , МВт	W , кДж	W/m , кДж/г
1	0,5	1,35	100	127	18,8	37,6
2	1,0	1,4	101	130	18,9	18,9
3	1,5	1,0	124	115	15,7	10,5
4	2,0	1,1	106	119	15,6	7,8

На рис. 4.32 представлена типичная фотограмма скоростной фотосъемки процесса выхода головной ударной волны сверхзвуковой струи электроразрядной бор-углеродной плазмы из УК и ее истечения в свободное пространство. Скорость струи на срезе УК определялась по кривой ее затухания $v(t)$ и составила в среднем $V_c=2,0\pm 0,1$ км/с практически независимо от m_{Π} в рассматриваемом диапазоне изменения массы прекурсоров.

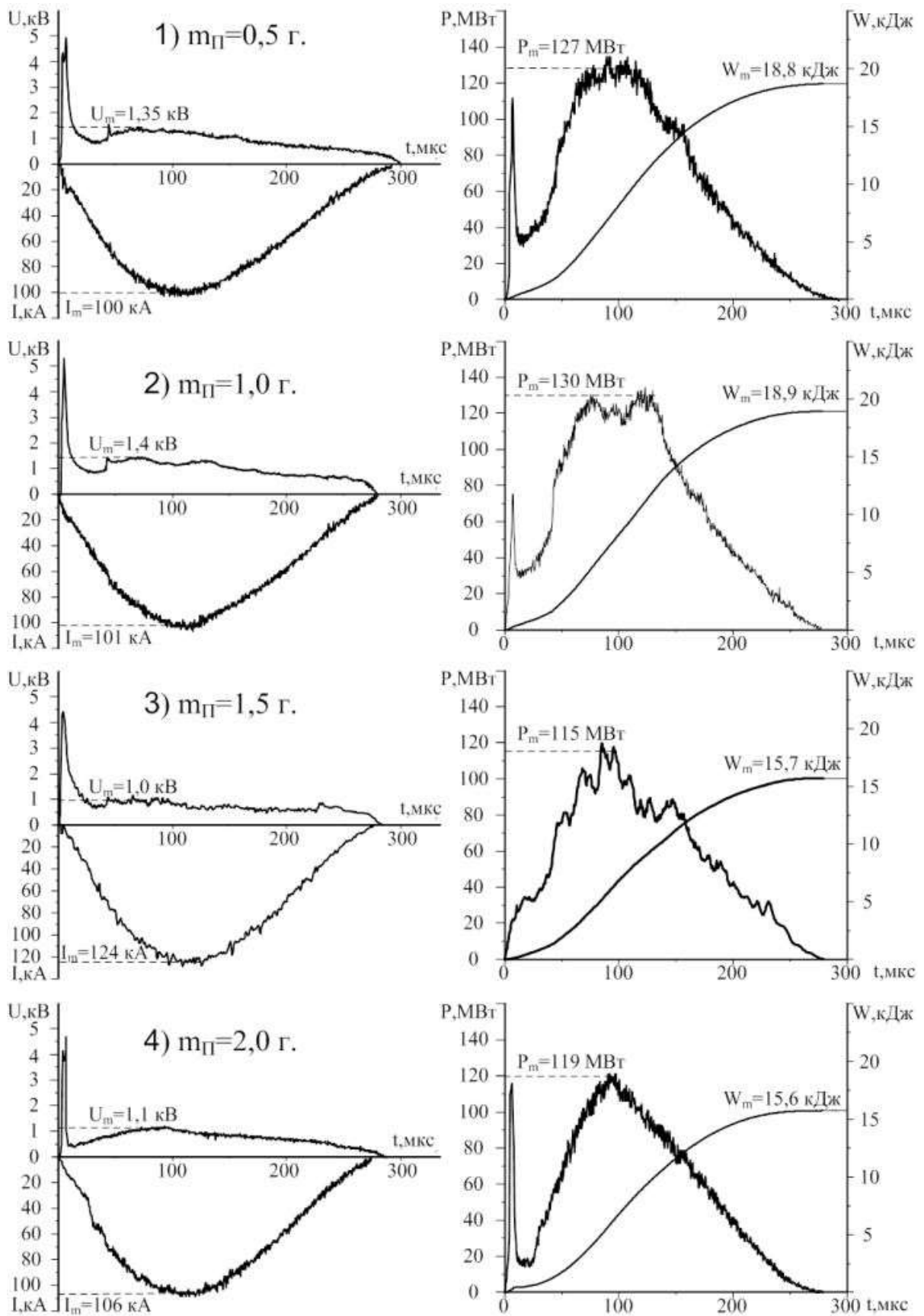


Рисунок 4.31. Энергетические характеристики плазменных выстрелов КМПУ при разных m_n .

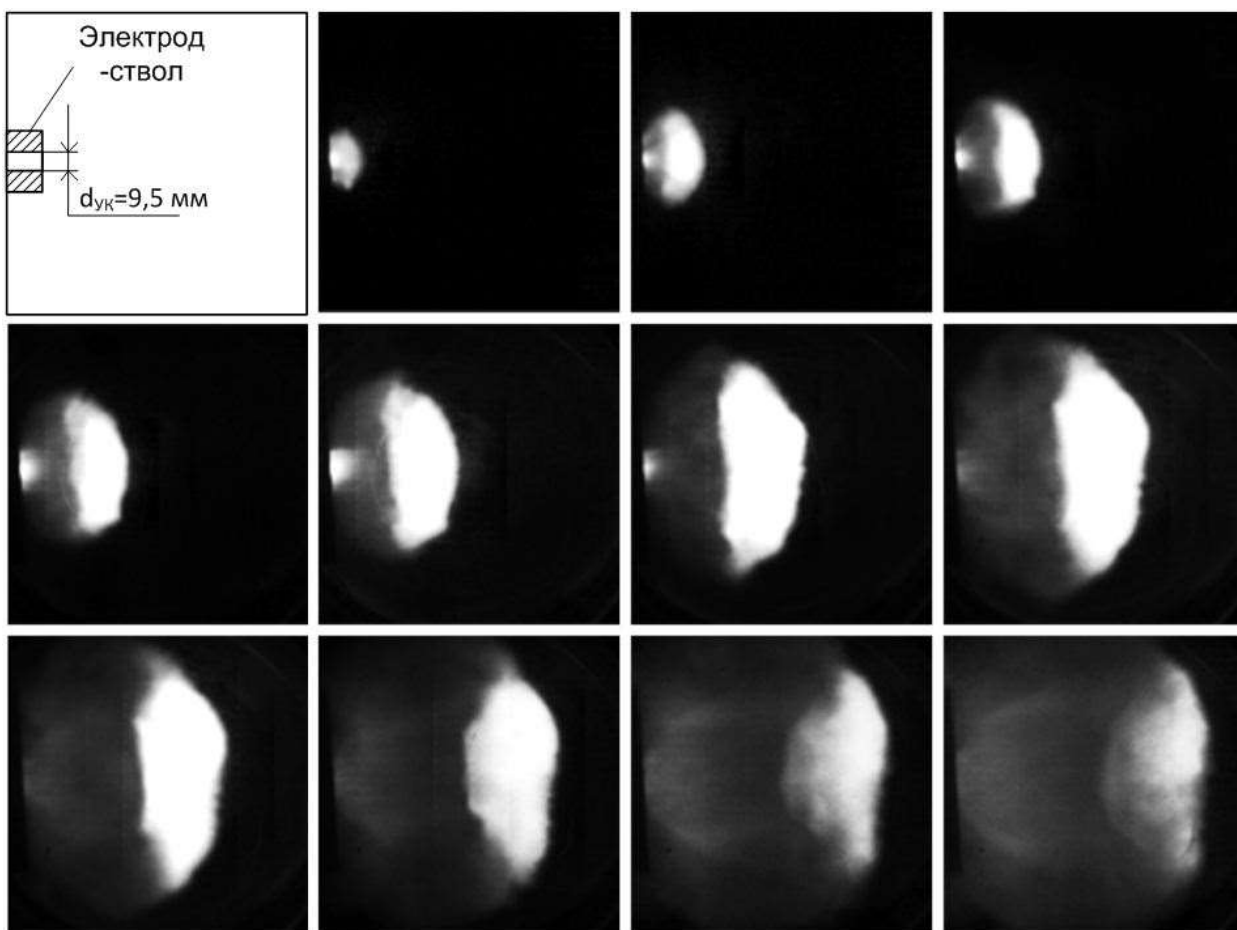


Рисунок 4.32. Типичная фотограмма выхода головной ударной волны сверхзвуковой плазменной струи в экспериментах при разных m_{Γ} .

XRD-картины продуктов ПДС, синтезированных при разных m_{Γ} , приведены на рис. 4.33. Видно, что во всех случаях основной кристаллической фазой является карбид бора. Продукты экспериментов 1, 2, 3 выделяются высокой степенью кристалличности в отличие от эксперимента 4 с наибольшей загрузкой $m_{\Gamma}=2,0$ г. Практически во всех случаях в продукте присутствуют сопутствующие загрязнения в виде углеродных фаз и фазы оксида бора B_2O_3 . Основные расчетные оценочные данные структурно-фазового анализа XRD-картин представлены в таблице 4.8. Анализ показал, что наибольшее содержание ожидаемой кристаллической фазы карбида бора имеет место при $m_{\Gamma}=0,5$ г. и составляет $\sim 98,0\%$. В этом случае в продукте практически отсутствуют сопутствующие фазы на основе бора (B_2O_3), а содержание углеродных структур оценивается на уровне «следов» и не более $2,0\%$. С увеличением загружаемой массы прекурсоров содержание карбида

бора снижается, возрастает содержание сопутствующих загрязнений и заметно снижается степень кристалличности материалов. Видно, что высокое содержание фазы карбида бора $\sim 93,0\%$, выпадающее из общей закономерности, получено в эксперименте 3 при $m_{\Pi}=1,5$ г. за счет увеличения разрядного тока до $I_m=124,0$ кА. Обусловлено это, по-видимому, существенным повышением температуры в углеродной плазме разряда и более полной ионизацией материалов прекурсоров.

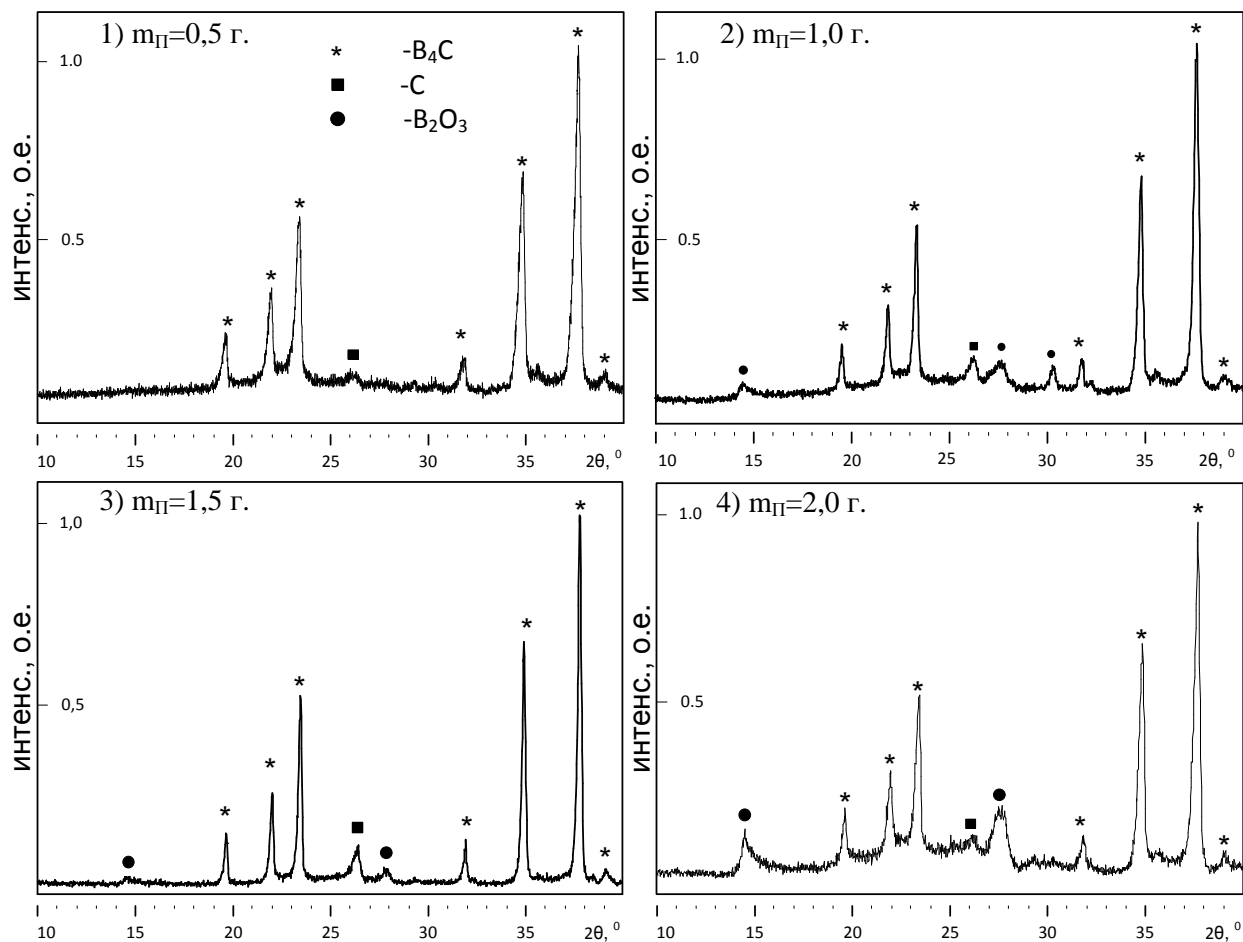


Рисунок 4.33. XRD-картины продуктов ПДС при разных m_{Π} .

Присутствие кристаллического оксида бора в продукте с содержанием на уровне единиц процентов можно объяснить, как и в других экспериментах, его наличием в исходном прекурсор и возможной перекристаллизацией или повторным образованием.

На рис. 4.34 приведены фрагменты XRD-картин с сильнейшим рефлексом фазы карбида бора (021) для продуктов всех экспериментов этой

серии в сравнении с соответствующими рефлексами наиболее близких структурных моделей B_4C и $B_{13}C_2$.

Таблица 4.8. Данные РФА продуктов синтеза при разных $m_{\text{п}}$.

	Фаза	ПГ	Содерж., % масс.	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	Параметр решетки теория/эксперимент	
						a	c
1	B_4C	R32m	98,0	30,0	0,76	5.6043/ 5.6052	12.0841/ 12.0994
	g-C	P63mc	2.0	29,0	1,38	2,4700/ 2,4839	6,7900/ 6,7866
2	B_4C	R32m	92,0	32,0	1,57	5.6043/ 5.6219	12.0841/ 12.1366
	g-C	P63mc	4.0	9,0	5,97	2.4700/ 2.4677	6.7900/ 6.7958
	c- B_2O_3	P	4,0	30,0	0.59	10.0550/ 10.1651	-
3	B_4C	R32m	93,0	46,0	1,18	5.6043/ 5.5987	12.0841/ 12.0830
	g-C	P63mc	5,0	16,0	0,55	2,4700/ 2,4492	6,7900/ 6,7613
	c- B_2O_3	P	2,0	15,0	0.59	10.0550/ 10.1158	-
4	B_4C	R32m	79,0	35,0	0,24	5.6043/ 5.6136	12.0841/ 12.1159
	g-C	P63mc	5.0	20,0	5,82	2,4700/ 2,4788	6,7900/ 6,6900
	c- B_2O_3	P	15,0	10,0	0.59	10.0550/ 10.0870	-

Видно, что максимумы для продуктов экспериментов всей серии лежат в интервале $\Delta 2\theta = 0,06$ град., меньшем допустимой погрешности используемого дифрактометра (0,08 град.). Поэтому можно утверждать, что в рассматриваемых условиях при загрузке в ускоритель от 0,5 до 2,0 г смеси прекурсоров синтезируется в основном карбид бора, близкий к B_4C . Наибольшее его процентное содержание обеспечивается при минимальной массе прекурсоров 0,5 г, а удельная подведенная энергия составляет около 7,8 кДж/г.

Однако на рис. 4.34 видно, что сильнейший рефлекс фазы карбида бора для эксперимента 3 (таблица 4.7 и 4.8) со значительно увеличенным током до 124 кА отклоняется вправо и точно отвечает модели классического карбида

бора B_4C ромбоэдрической сингонии ПГ R-3m. Это свидетельствует в пользу влияния фактора увеличения тока на изменение параметров кристаллической решетки и их приближения к параметрам классического карбида бора B_4C .

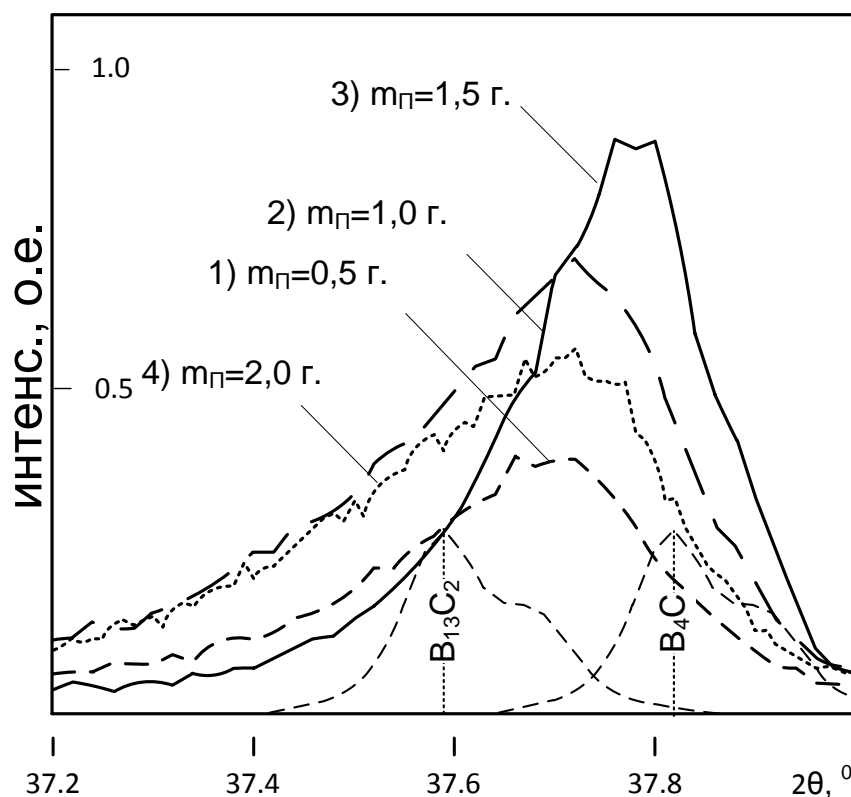


Рисунок 4.34. Фрагменты XRD-картин с сильнейшими рефлексами фазы карбида бора.

Таким образом, можно констатировать, что повышение разрядного тока позволяет получать ультрадисперсный карбид бора со стехиометрией, наиболее близкой к B_4C с достаточно высоким процентным содержанием более 90% при загрузке смеси прекурсоров до 1,5 г. Для экспериментальной практики и наработки материала такой режим можно считать наиболее выгодным в плане производительности. Однако для получения материала с минимальным загрязнением оксидом бора следует использовать $m_{п}$ менее 1,0 г.

Аналитические исследования методом ПЭМ, данные которого приведены на рис. 4.35, 4.36 и 4.37, показывают, что при массе смеси прекурсоров 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 г продукт качественно не отличается от

продукта экспериментов с $m_{\Gamma}=1,0$ г. и соотношении В:С=4:1 (раздел 4.1, рис. 4.13).

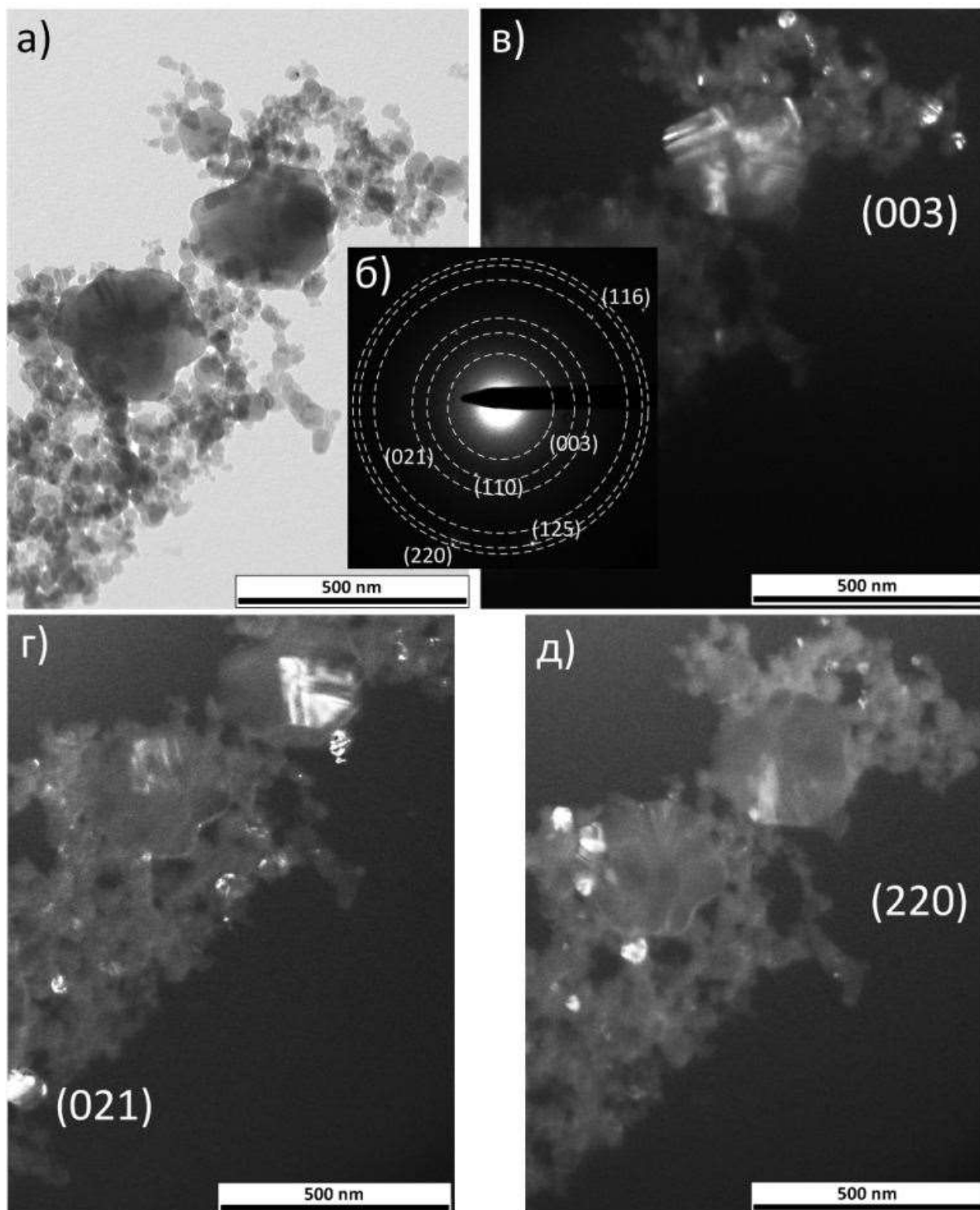


Рисунок 4.35. Данные ПЭМ-исследований продукта ПДС при $m_n=0,5$ г.

Во всех рассматриваемых образцах присутствуют кристаллиты карбида бора с вышеописанной морфологией размерами от порядка 100 нм до порядка

1000 нм, а также более мелкая фракция менее 100 нм. Частицы высокодисперсной фракции с низкой плотностью (по ПЭМ-изображению) и сферической формы, скорее всего, состоят из псевдоаморфного углерода, а более плотные неправильной округлой формы являются нанокристаллитами карбида бора.

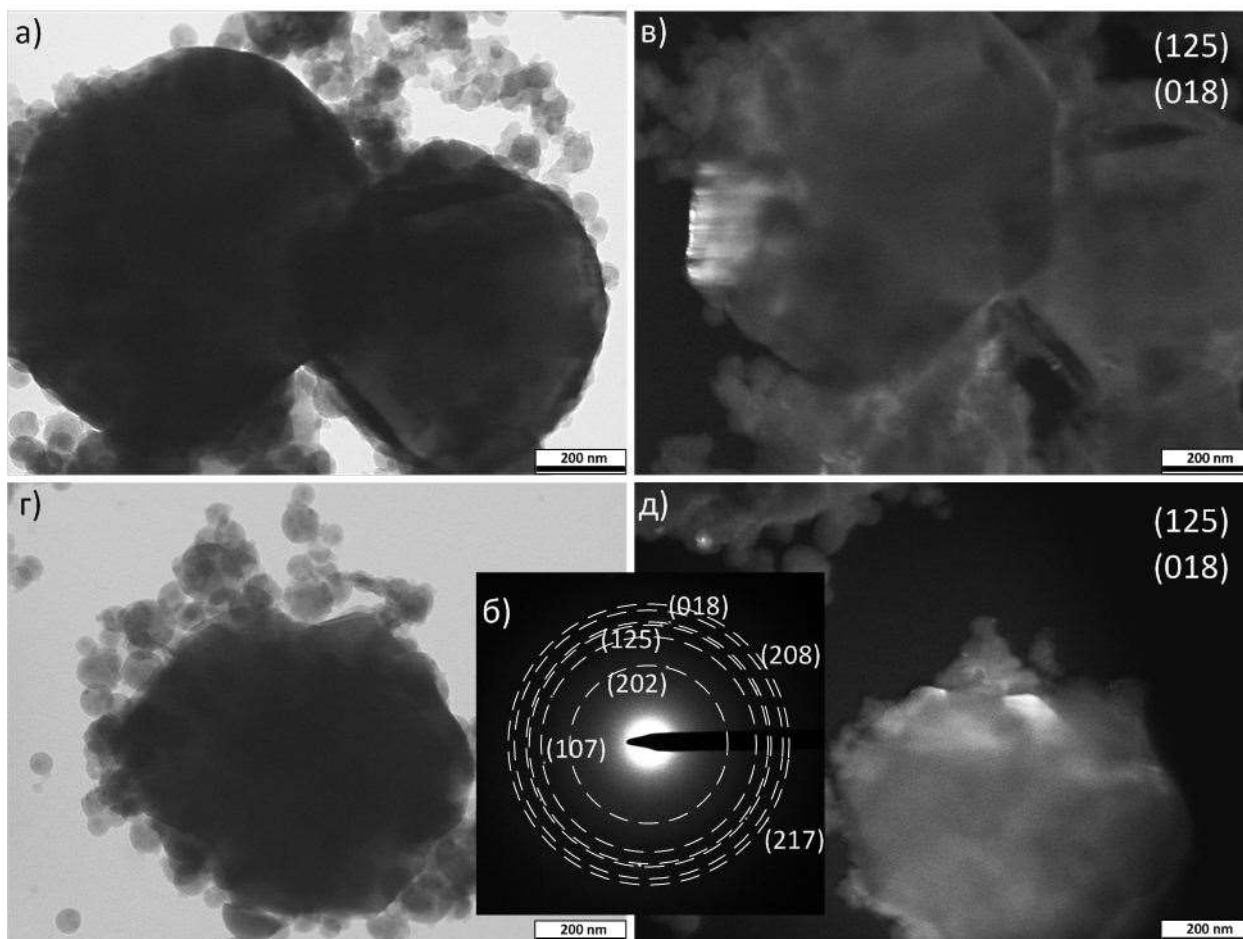


Рисунок 4.36. Данные ПЭМ-исследований продукта ПДС при $m_n=1,5$ г. и повышенном токе разряда.

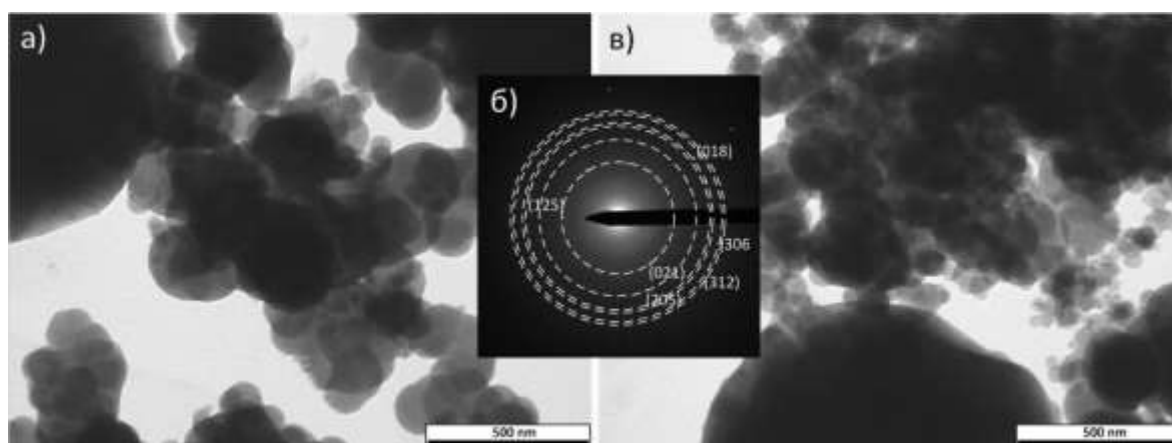


Рисунок 4.37. Данные ПЭМ-исследований продукта ПДС при $m_n=2,0$ г.

Об этом свидетельствует наличие слабых диффузных гало на электронограммах, отвечающих аморфному углероду и множества точечных рефлексов, образующих кольца, соответствующие фазе карбида бора, что подтверждается свечением областей когерентного рассеяния на приведенных темнопольных изображениях на всех рисунках. В частности на рис. 4.35 представлены темнопольные изображения в свете рефлексов (003), (021), (220). Они демонстрируют преимущественное содержание в образце продукта эксперимента 1 (таблица 4.7) кристаллитов карбида бора и примерное соответствие среднего размера светящихся областей среднему размеру ОКР (~30,0 нм) в соответствии с XRD-данными (таблица 4.8). Наибольший средний размер ОКР фазы карбида бора, около 50,0 нм, имеет место в эксперименте 3 с повышенным разрядным током (и температурой) (рис. 4.36). На ПЭМ-снимках продукта этого эксперимента преобладают очень крупные кристаллиты карбида бора порядка 1000 нм, не просвечиваемые полностью электронным пучком. Поэтому на темнопольных изображениях наблюдается свечение лишь периферийных фрагментов отражающих плоскостей со средним размером примерно 50,0 нм. Характерной особенностью ПЭМ-снимков на рис. 4.37 продукта эксперимента 4 является сравнительно небольшое содержание кристаллитов карбидов бора и большое содержание сферических частиц аморфных фракций, что полностью соответствует данным XRD-исследований.

На основании полученных данных можно заключить, что в рассматриваемых условиях, приемлемых для экспериментальной практики в плане ресурса КМПУ с графитовыми электродами, достаточной производительности и чистоты получаемого порошка карбида бора целесообразно использовать смесь прекурсоров с соотношением В:С=4:1 массой не более 1,0 г при удельной подведенной энергии более 20,0 кДж/г и токе разряда около $I_m=100$ кА.

4.5. Влияние давления P_0 аргона в камере-реакторе на характеристики дисперсного продукта плазодинамического синтеза в системе В-С.

Известно, что давление газообразной атмосферы P_0 в камере-реакторе может оказывать влияние на характеристики дисперсного продукта в процессе проведения плазодинамического синтеза в любой системе [71], в том числе и в газоплазменной системе В-С. Экспериментальные исследования влияния давления атмосферы аргона в диапазоне от 0,1 атм. до 5,0 атм. проведены при тех же конструктивных и энергетических параметрах КМПУ (см. раздел 3.3). Масса смеси прекурсоров во всех случаях составляла $m_{\text{П}}=1,0$ г. при соотношении В:С=4:1.

На рис. 4.38 приведены типичные осциллограммы $i(t)$, $u(t)$, кривые $P(t)$ и $W(t)$ плазменных выстрелов при $P_0=0,1$ атм. (а) и $P_0=5,0$ атм. (б). Их сравнение показывает отсутствие принципиальных различий энергетических характеристик при близких амплитудных и интегральных величинах, приведенных в таблице 4.9.

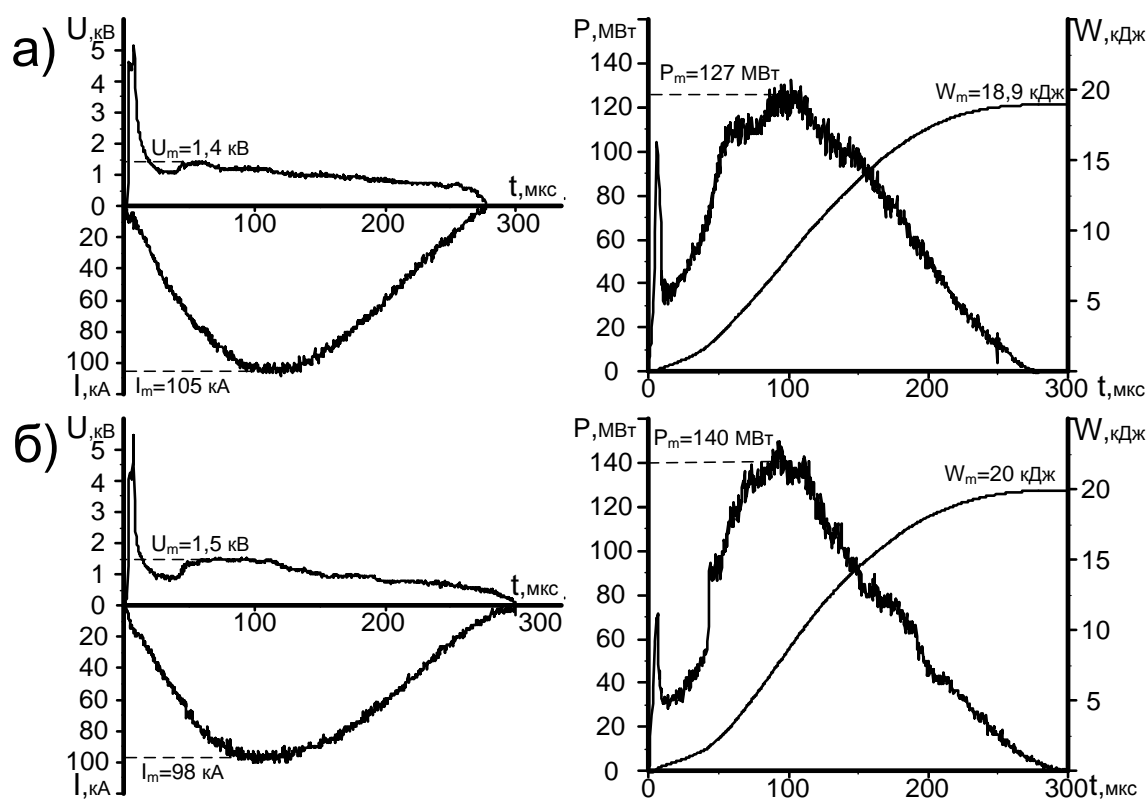


Рисунок 4.38. Типичные осциллограммы $i(t)$, $u(t)$ и кривые $P(t)$ и $W(t)$ плазменных выстрелов при $P_0=0,1$ атм (а) и $P_0=5,0$ атм. (б).

Таблица 4.9. Энергетические параметры серии экспериментов ПДС при разном давлении газообразной среды в камере-реакторе.

P_0 , атм.	U_m , кВ	I_m , кА	P_m , МВт	W , кДж	$t_{имп}$, мкс
0,1	1,4	105,0	127,0	18,9	290,0
1,0	1,4	101,0	130,0	18,9	280,0
3,0	1,5	101,0	117,0	18,5	280,0
4,0	1,4	107,0	140,0	20,6	285,0
5,0	1,5	98,0	140,0	20,0	300,0

Как и в предыдущих экспериментальных сериях проведены аналитические исследования полученных дисперсных продуктов методом рентгеновской дифрактометрии. Судя по XRD-картинам, приведенным на рис. 4.39, во всех случаях в продуктах доминирует кристаллическая фаза ромбоэдрического карбида бора B_4C . Можно отметить некоторое понижение содержания рентгеноаморфной фракции с ростом давления P_0 газообразной среды, исходя из заметного снижения интенсивностей диффузионного рассеяния. Обращает на себя внимание явная тенденция повышения интенсивностей сильнейших рефлексов и смещения их максимумов в сторону увеличения 2θ на XRD-картинах порошков, полученных с увеличением давления среды от 0,1 атм. до 5,0 атм. (рис. 4.40). Возможным объяснением этого может быть некоторое повышение средних размеров областей когерентного рассеяния и размеров кристаллитов карбида бора, и связанное с этим уменьшение внутренних микронапряжений кристаллической решетки. Наиболее заметное смещение основных максимумов имеет место на XRD-картине порошка, полученного при $P_0=5,0$ атм. Для него положения линий и величины межплоскостных расстояний практически точно соответствуют стехиометрическому B_4C , как это видно на рис. 4.40. Кристаллическая структура материалов порошков, полученных при $P_0=0,1-4,0$ атм. имеет небольшое отклонение от модели B_4C . С позиции физики плазмодинамического процесса это можно объяснить снижением давления и температуры в плазменной структуре разряда в УК КМПУ.

Возникающие P , t -параметры не обеспечивают более полное протекание плазмохимического синтеза при небольшом избытке углерода, за счет повышения эрозии графитовой поверхности УК. При этом увеличивается длительность периода кристаллизации синтезированного материала и, соответственно, размеры кристаллитов.

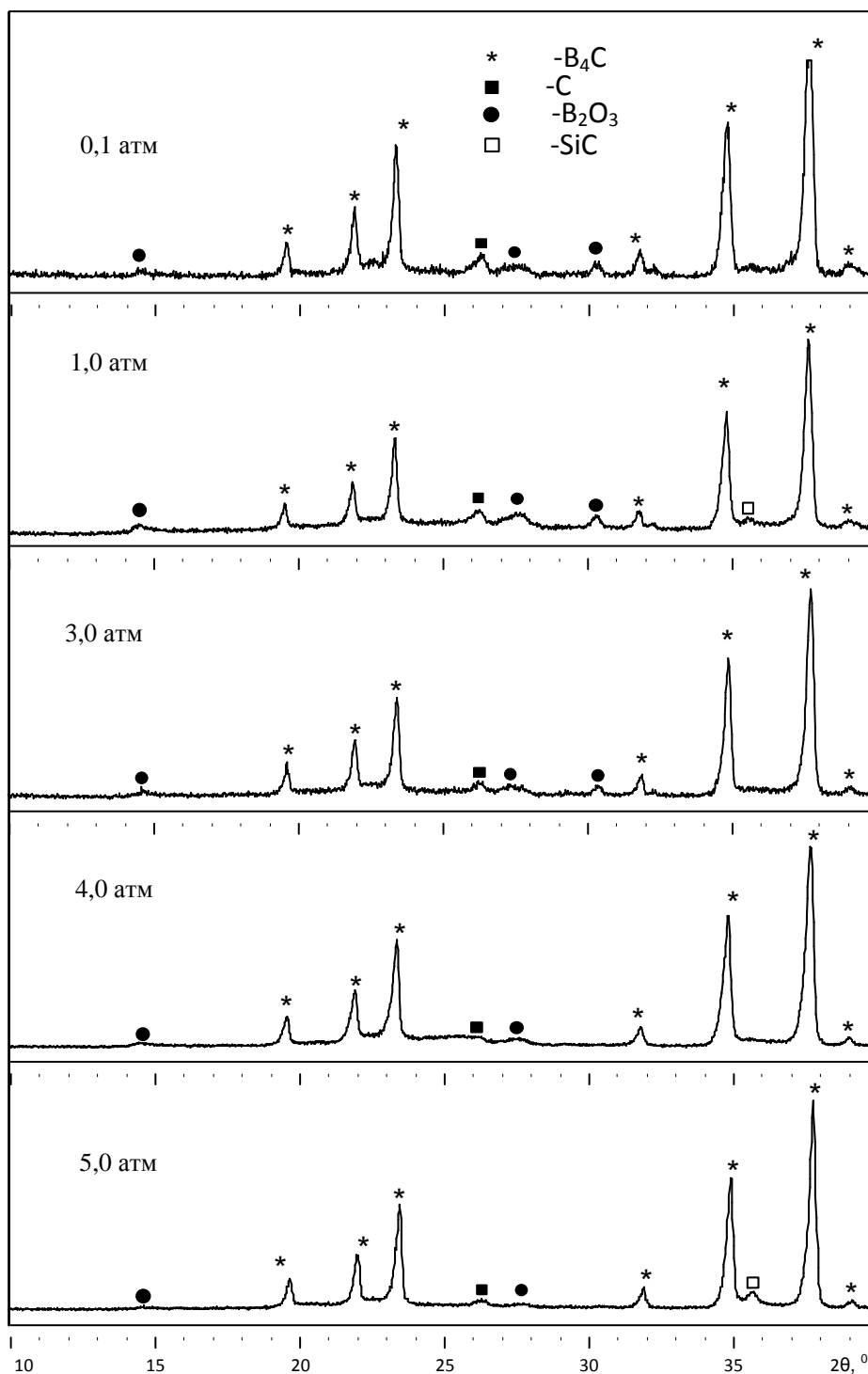


Рисунок 4.39. XRD-картины синтезированных продуктов при различных давлениях газообразной среды.

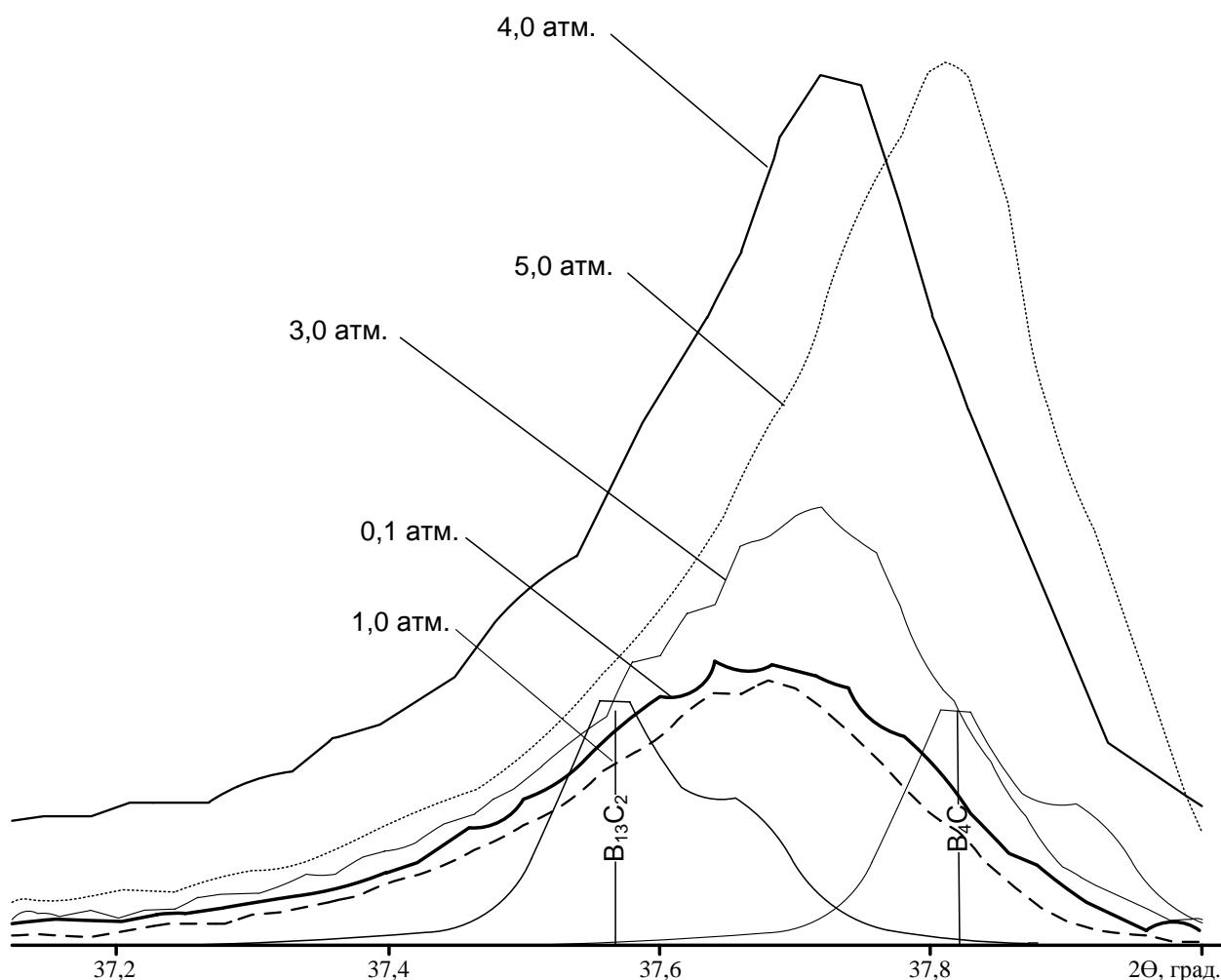


Рисунок 4.40. Фрагменты сильнейшего максимума на XRD –картинах синтезированного продукта.

Оценочные результаты расчетов в программе PowderCell2.0, приведенные таблице 4.10, показывают, что процентное содержание карбида бора во всех случаях остается практически постоянным, около 90%, средние размеры ОКР карбидной фазы несколько возрастают, микронапряжения решетки $\Delta d/d$ снижаются, а параметры решетки приближается к теоретическим величинам с ростом давления в камере. В эту тенденцию не вписываются лишь результаты XRD-анализа материала, полученного в разряженной атмосфере аргона при давлении $P_0=0,1$ атм. Материал также наиболее близок по кристаллографическим параметрам к модели B_4C , однако интенсивности сильнейших рефлексов несколько выше, чем на материале эксперимента при $P_0=1,0$ атм. XRD-съемки проведены при использовании одного и того же дифрактометра при одинаковых условиях.

Таблица 4.10. Данные XRD-исследований для серии экспериментов при различном давлении газообразной среды.

P ₀ , атм.	Фаза	ПГ	Содерж., % масс.	ОКР, нм	Δd/d*10 ⁻³	Параметр решетки теория/эксперимент	
						a	c
0,1	B ₄ C	R32m	90,0	41,0	0,9	5.6043/ 5.6134	12.0841/ 12.1133
	g-C	P63mc	1,0	16,0	1,89	2.4700/ 2.4340	6.7900/ 6.7603
	c-B ₂ O ₃	P	5,0	12,0	0,81	10.0550/ 10.0431	-
1,0	B ₄ C	R32m	80,0	32,0	1,57	5.6043/ 5.6219	12.0841/ 12.1366
	g-C	P63mc	10,0	9,0	5,97	2.4700/ 2.4677	6.7900/ 6.7958
	c-B ₂ O ₃	P	9,0	30,0	0,59	10.055/ 10.1651	-
3,0	B ₄ C	R32m	91,0	28,0	2,74	5.6043/ 5.6080	12.0841/ 12.1029
	g-C	P63mc	4,0	16,0	2,3	2.4700/ 2.4364	6.7900/ 6.7572
	c-B ₂ O ₃	P	5,0	27,0	1,35	10.055/ 10.1248	-
4,0	B ₄ C	R32m	94,0	38,0	0,7	5.6043/ 5.6052	12.0841/ 12.0995
	g-C	P63mc	4,0	9,0	7,0	2.4700/ 2.4308	6.7900/ 6.7329
	c-B ₂ O ₃	P	3,0	32,0	0,74	10,055/ 10.1124	-
5,0	B ₄ C	R32m	96,0	39,0	1,36	5.6043/ 5.6000	12.0841/ 12.0889
	g-C	P63mc	2,0	15,0	8,06	2,4700/ 2,4614	6,7900/ 6,7844
	c-B ₂ O ₃	P	2,0	28,0	0,64	10.055/ 10.1263	-

Возможную причину демонстрируют данные ПЭМ дисперсного продукта эксперимента при P₀=0,1 атм., приведенные на рис. 4.41. Рассматриваемый порошок состоит из двух фракций, на ~2 порядка отличающихся по размерам. Высокодисперсная фракция, представленная на ПЭМ-снимке рис. 4.41a имеет бимодальное распределение по размерам (рис. 4.42) с диапазонами от ~10,0 нм до ~60,0 нм и от ~60,0 нм до ~200,0 нм. Оценочный анализ распределения частиц по размерам в составе продуктов синтеза при разных P₀ проведен по многочисленным ПЭМ-снимкам. Законы

распределения носят бимодальный характер при слабо выраженной моде крупных фракций.

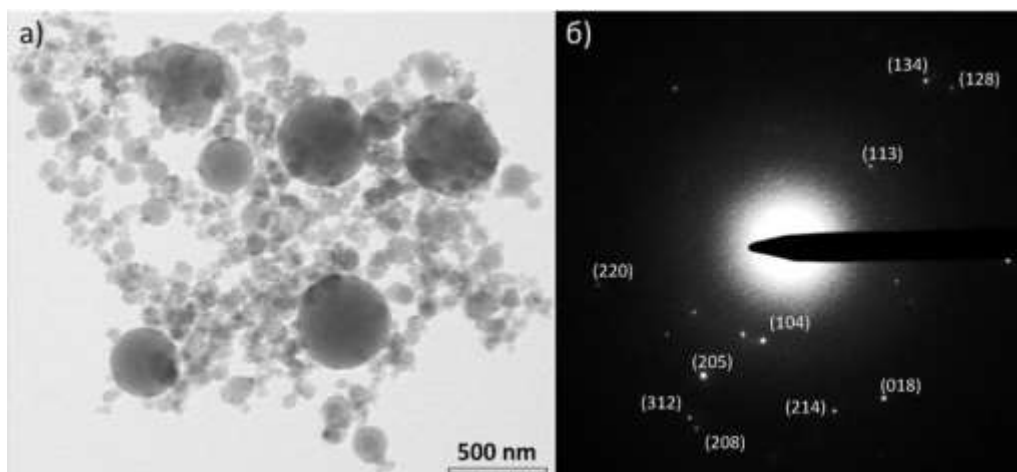


Рисунок 4.41. ПЭМ-снимок скопления (а) и микродифракция с него (б) для продукта синтеза при $P_0=0,1$ атм.

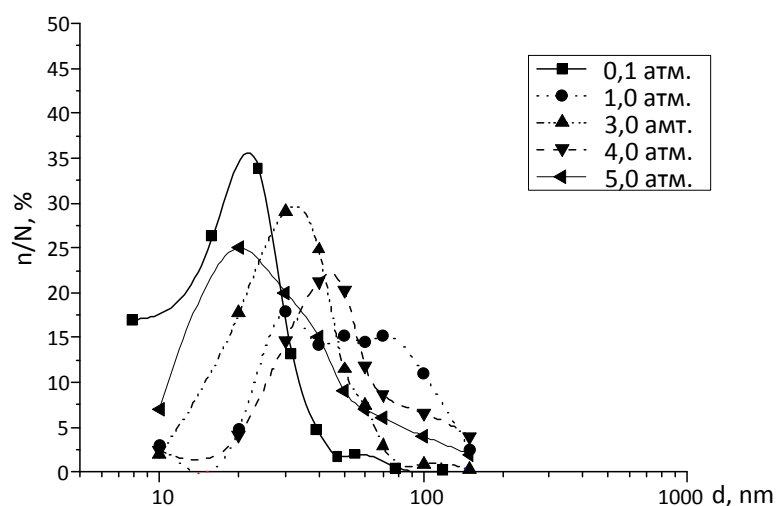


Рисунок 4.42. Кривые распределение частиц по размерам для продукта синтеза, полученного при различных давлениях.

Наиболее крупные частицы в небольшом количестве в основном присутствуют в продукте, полученном в разреженной атмосфере при $P_0=0,1$ атм., а также при повышенных давлениях 4,0 и 5,0 атм. В нанодисперсных фракциях средний размер частиц не зависит от P_0 и составляет в среднем 30,0 нм, а ширина распределения составляет диапазон от $\sim 10,0$ нм до ~ 200 нм. Сферические объекты этой фракции, не имеющие контраста плотности и не дающие дифракционных контуров на ПЭМ-изображениях, состоят из аморфного углерода. Более мелкие контрастные

частицы являются нанокристаллитами карбида бора. Об этом свидетельствует картина микродифракции электронов на выделенной области (SAED, рис. 4.41б), на которой присутствуют сильно размытое гало диффузного рассеяния на аморфном углероде и точечные отражения на плоскостях нанокристаллитов карбида бора. В отличие от продуктов, полученных при более высоких P_0 , в данном порошке практически отсутствуют кристаллиты с характерной морфологией, описанной выше. Основная масса порошка состоит из очень крупных кристаллитов, от 500 нм в плане и до нескольких микрон, разных геометрических форм с абсолютно плоскими гранями и прямыми ребрами, как это видно на рис. 4.43а, б, в. Данные ПЭМ для аналогичного скопления частиц размерами не более ~500 нм представлены на рис. 4.44. На картине SAED (рис. 4.44б) практически все точечные рефлексы соответствуют фазе карбида бора. В свете дифрагированного пучка на плоскостях (104) на темнопольном ПЭМ-снимке (рис. 4.44в) наблюдается свечение лишь в теле кристаллита (~100 нм) характерной для карбида бора формы. В теле этого же кристаллита светятся уже другие плоскости при смещении апертурной диафрагмы в область рефлекса (214) на рис. 4.44г. Однако на этом же темнопольном изображении наблюдается свечение и кристаллографически эквивалентных плоскостей в телах крупных кристаллитов с прямоугольными плоскими гранями и прямыми ребрами. Такой же эффект имеет место на ПЭМ-снимках в свете рефлекса (208) на рис. 4.44д.

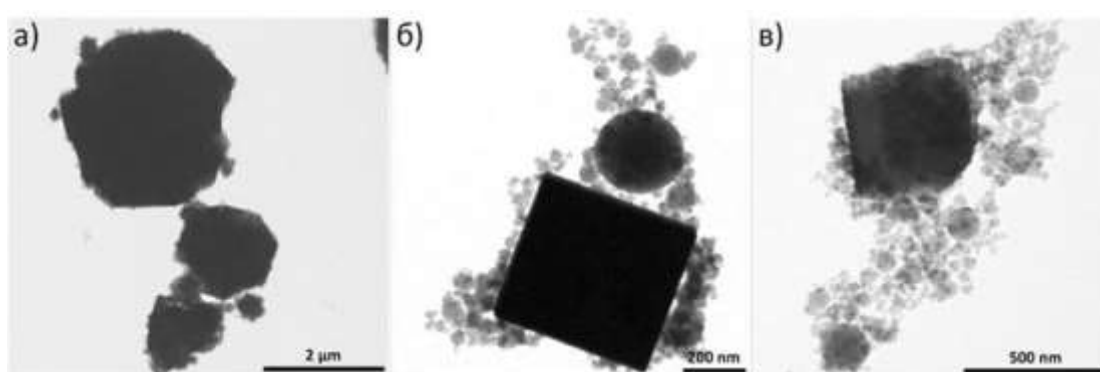


Рисунок 4.43. ПЭМ-снимок скопления (а) и микродифракция с него (б) для продукта синтеза при $P_0=0,1$ атм.

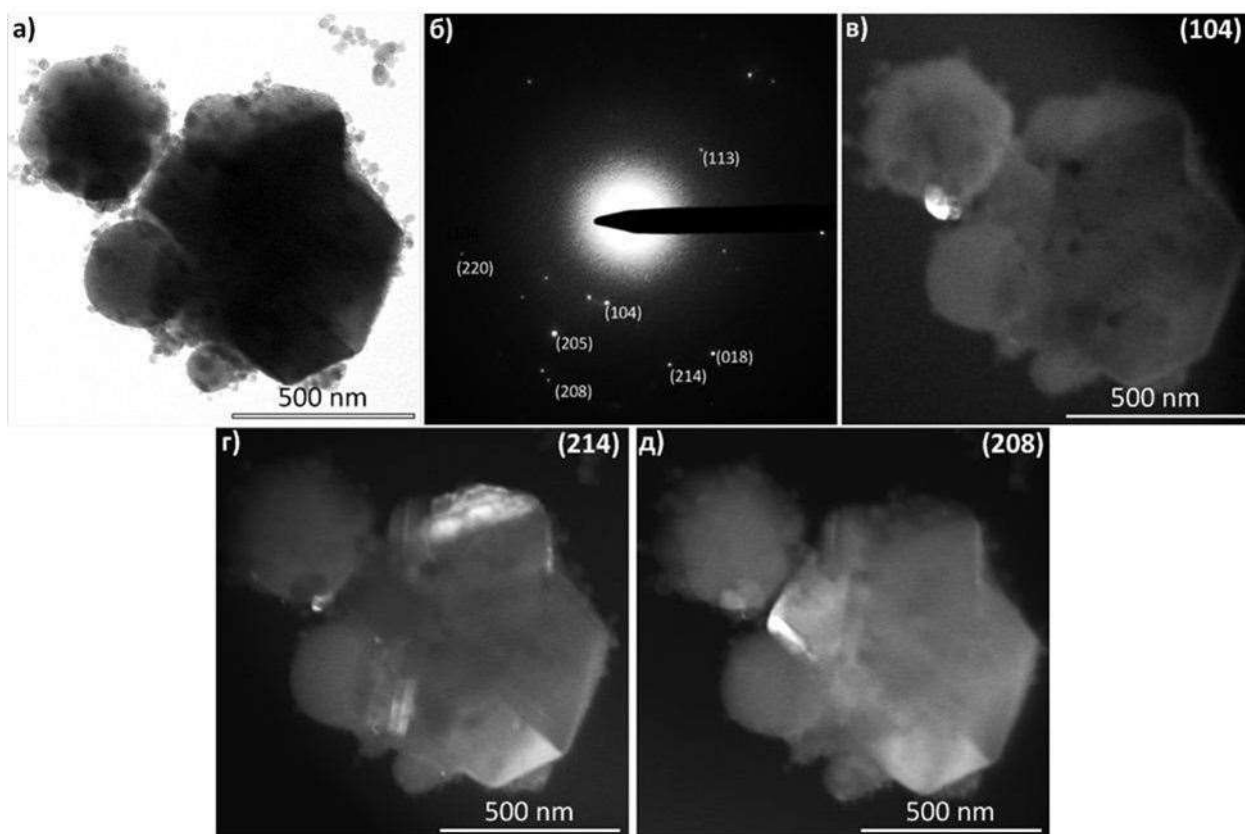


Рисунок 4.44. ПЭМ-снимки скопления в светлом (а) и темном полях (в, г, д) и микродифракция с него (б) для продукта синтеза при $P_0=0,1$ атм.

На рис. 4.45 приведена серия темнопольных ПЭМ-снимков фрагментов образца материала ($P_0=0,1$ атм.), на которых наблюдается свечение разных кристаллографических плоскостей в телах отличающихся по морфологии и размерам кристаллитов карбида бора.

На рис. 4.46 приведены данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) для одиночного плоского кристаллита с геометрически выраженной формой толщиной около 100 нм и характерным размером в плане около 2,0 мкм. Подобрано несколько ПЭМВР-снимков в светлом поле, полученных при повороте держателя образца на разные углы относительно осей X и Y, плоскость которых перпендикулярна оси Z колонны прибора. На картинах нанодифракции электронов, снятых в каждом положении кристаллита наблюдаются классические карты симметричных точечных отражений на системах плоскостей, оказавшихся под близким углом к оси основного пучка. Эти

данные показывают полное соответствие структурной модели фазы V_4C_5 , судя по совпадению величины межплоскостных расстояний в указанных направлениях (основных и более высокого порядка), в том числе в преимущественном $[021]$ и следующим по интенсивности $[104]$.

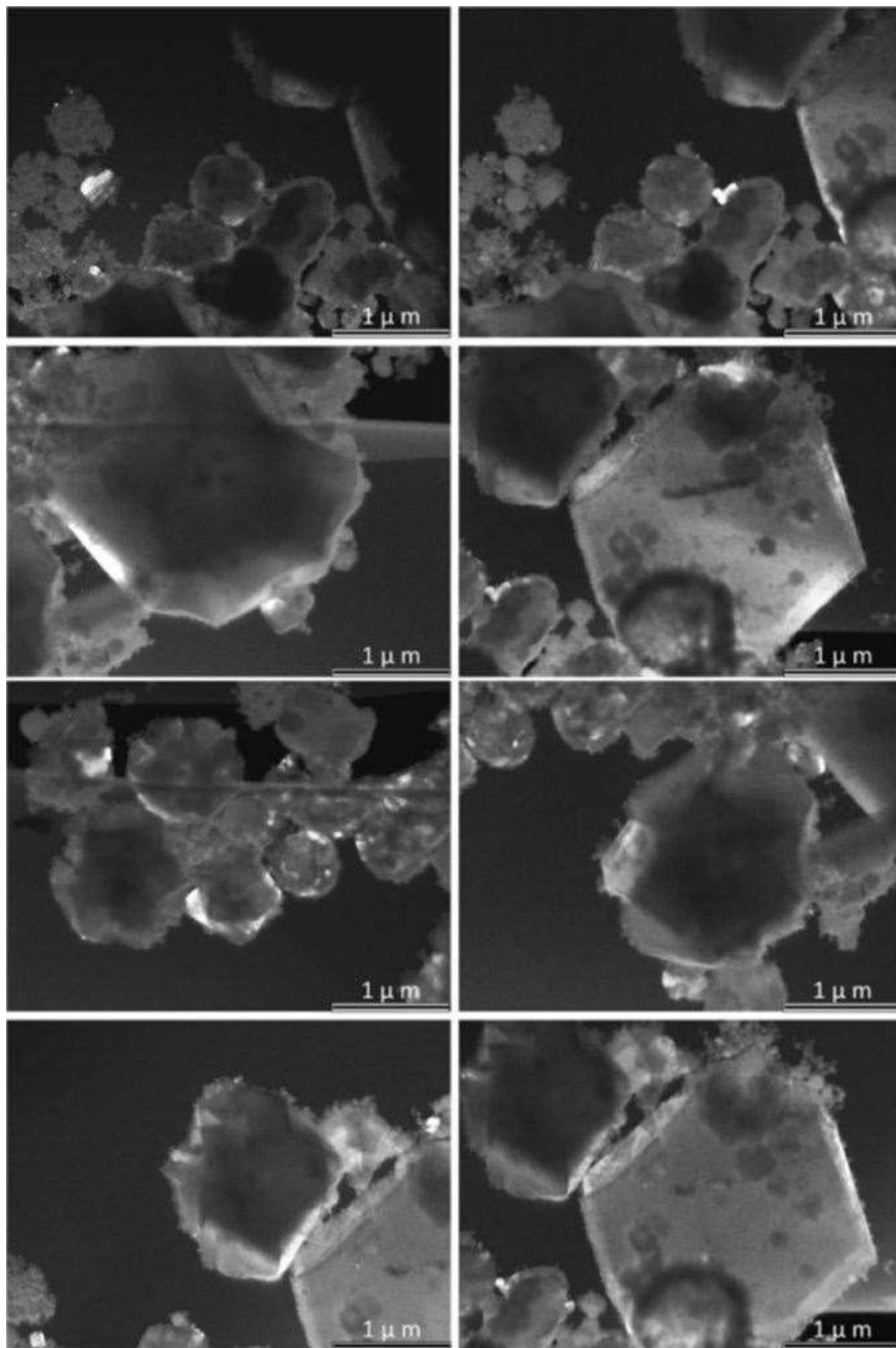


Рисунок 4.45. Серия темнопольных ПЭМ-снимков скопления для продукта синтеза при $P_0=0,1$ атм.

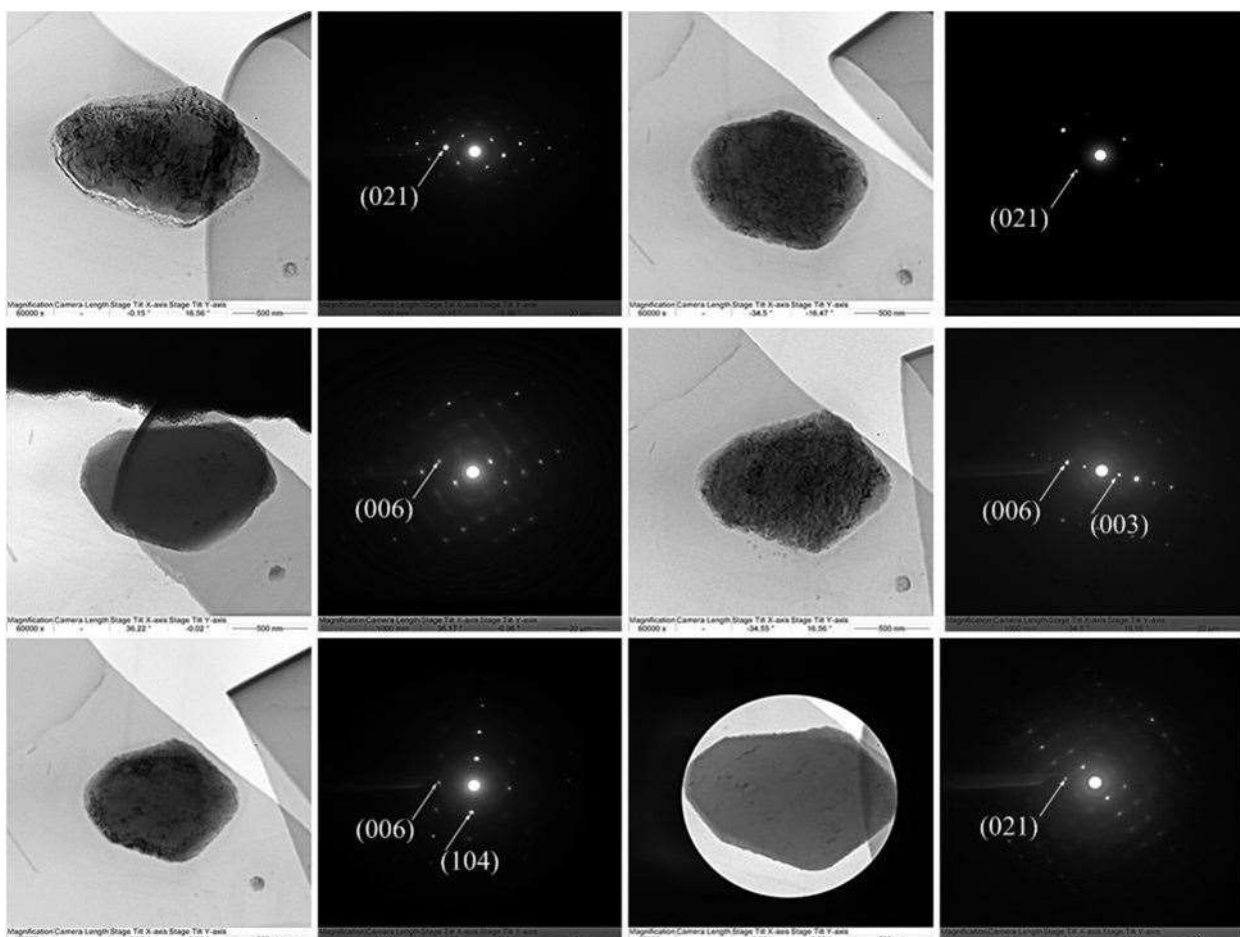


Рисунок 4.46. Серия ПЭМВР-снимков частицы продукта синтеза при $P_0=0,1$ атм., полученных при повороте держателя образца на разные углы относительно осей X и Y .

Согласно данным СЭМ, приведенным на рис. 4.47, продукт эксперимента при $P_0=0,1$ атм. практически полностью агломерирован. Средний размер агломератов составляет порядка 10 мкм. В агломераты собираются как частицы ультрадисперсной фракции (рис. 4.47б), так и рассмотренные выше кристаллиты микронных размеров с геометрически выраженными формами (рис. 4.47в).

В совокупности представленные данные доказывают, что при проведении плазмодинамического синтеза в разряженной до 0,1 атм. среде аргона образуется дисперсный продукт с кристаллической структурой близкой к V_4C с очень широким распределением по размерам, вплоть до нескольких микрометров. Кристаллиты ультрадисперсной фракции имеют показанную выше «традиционную» для данного метода форму.

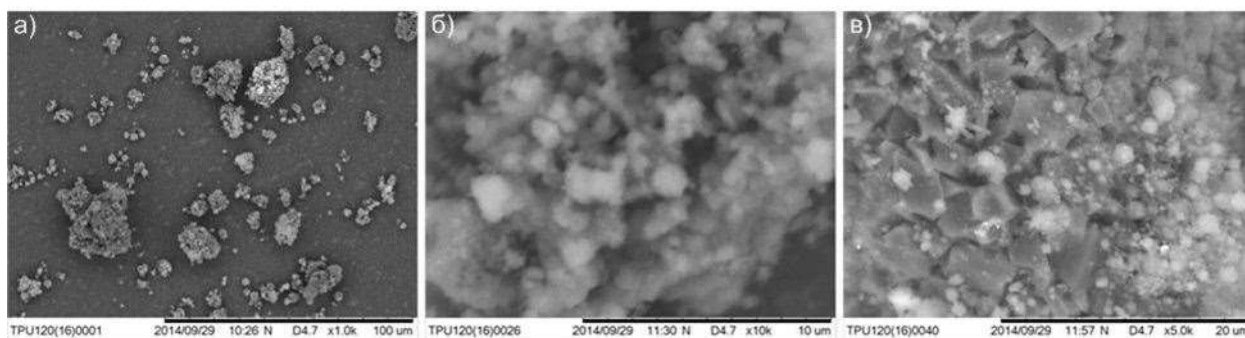


Рисунок 4.47. Данные СЭМ для продукта эксперимента при $P_0=1,0$ атм.

Кристаллы крупной, микронной фракции имеют уплощенную геометрически выраженную форму с плоскими гранями и прямыми ребрами. Увеличение размеров и «вырождение» формы кристаллов обусловлено увеличением длительности периода кристаллизации и роста при замедлении теплоотвода и охлаждения в процессе разлета жидкой фазы синтезированного карбида бора в низкоплотной газообразной среде.

Соответствие фазового состава порошков данным XRD и сохранение морфологических особенностей дисперсных компонентов при разных P_0 подтверждается данными ПЭМ раздела 4.1, 4.2 ($P_0=1,0$ атм.) и нижеприведенными данными. Типичные ПЭМ-снимок и картина микродифракции на рис. 4.48 показывают, что продукт синтеза при $P_0=3,0$ атм. так же имеет явно выраженное бимодальное распределение по размерам от десятков до нескольких сотен нм. Доминирующей является фаза карбида бора, близкая к B_4C с характерным кристаллическим строением частиц. Кроме множества рефлексов этой фазы, на электронограмме присутствуют точечные рефлексы кристаллического оксида бора и заметны дебаевские кольца диффузного рассеяния на аморфном углероде. В этом случае в образце присутствуют в небольшом количестве достаточно крупные кристаллиты карбида бора, но не более ~ 500 нм.

Характер картины электронной микродифракции на образцах порошков, полученных при $P_0=4,0-5,0$ атм., остается прежним, так как имеющиеся в них микрокристаллы размерами порядка $1,0$ мкм не

просвечиваются электронным пучком (Philips CM12) и не дают дифракционных отражений, что хорошо видно на рис. 4.49.

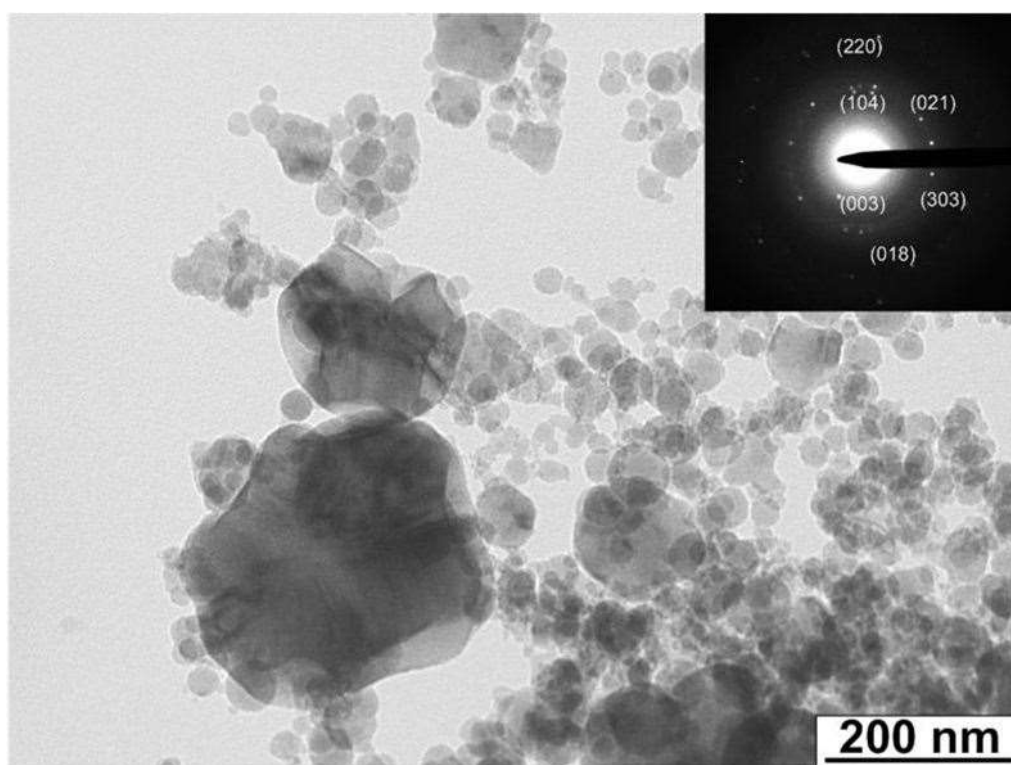


Рисунок 4.48. ПЭМ-снимок и картина микродифракции для продукта синтеза при $P_0=3,0$ атм.

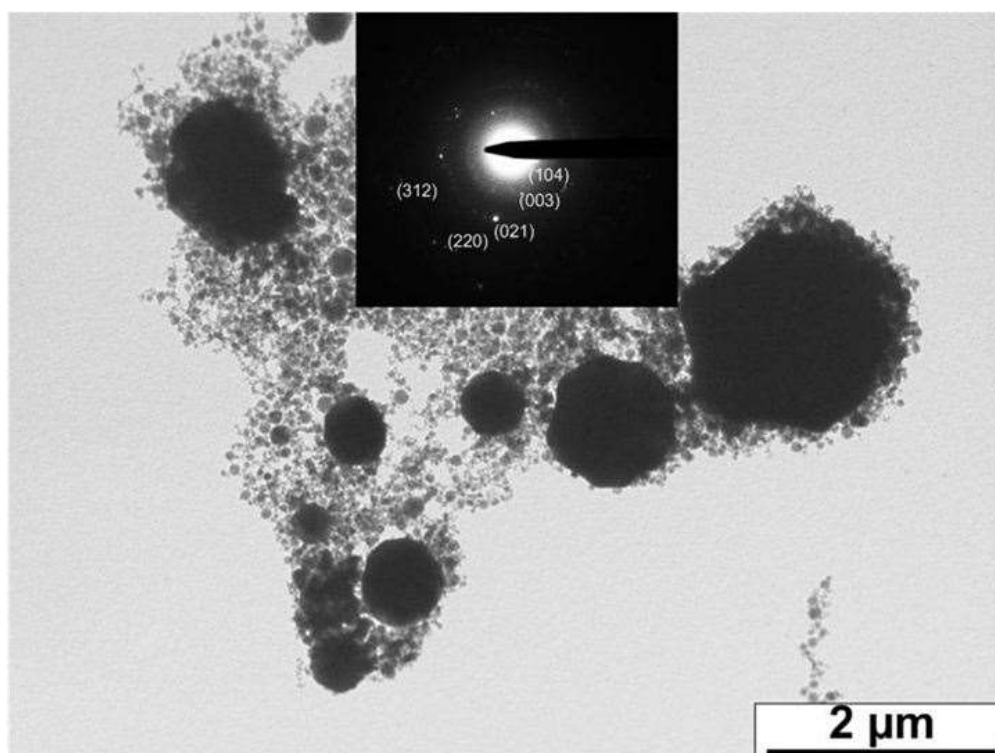


Рисунок 4.49. ПЭМ-снимок и картина микродифракции для продукта синтеза при $P_0=5,0$ атм.

Однако возможности микроскопа Jeol JEM2000 позволили выполнить микроанализ на отдельных кристаллитах характерной для карбида бора морфологии размерами от ~500 нм до ~1000 нм. На рис. 4.50 представлена подборка ПЭМ-снимков с соответствующими картинами микродифракции, сделанных при разных углах поворота образца относительно осей X и Y. Как видно разные сочетания точечных отражений при разных положениях объекта относительно оси основного пучка располагаются в закономерном для нанокристаллов порядке и отвечают только фазе карбида бора B_4C .

Полученные результаты в совокупности с представленными в предыдущих разделах доказывают, что крупные и средние по размерам частицы, морфология которых хорошо различима на микроэлектронных снимках, являются монокристаллами карбида бора.

Ниже представлены данные ПЭМВР для наноразмерных объектов, в частности для продукта, полученного при повышенном давлении $P_0=5,0$ атм. На рис. 4.51 показано ПЭМ-изображение небольшого скопления наночастиц вокруг кристаллита карбида бора размером около 300 нм (а), а также ПЭМВР-снимки фрагментов нанокристаллитов размером до 50 нм в режиме прямого разрешения с хорошо различимым дальним порядком кристаллической структуры. Измеренные величины межплоскостных расстояний в среднем составили 0,37 нм и 0,41 нм, что дает основание отнести их к фазе карбида бора B_4C , для которой $d_{012}=0,378386$ нм и $d_{003}=0,402803$ нм.

Картина микродифракции на другом скоплении наночастиц этого же образца (рис. 4.52) имеет точечно-кольцевой характер, а наиболее интенсивные рефлексы соответствуют фазе B_4C . Это демонстрируется темнопольными ПЭМ-снимками, на которых видно свечение отражающих плоскостей с разными кристаллографическими индексами структуры карбида бора в телах разных кристаллитов рассматриваемого скопления. При смещении апертурной диафрагмы в область рефлекса (125) фазы B_4C , через

апертуру проникает и дифрагированный пучок рядом расположенного отражения на системе с межплоскостным расстоянием $\sim 0,145$ нм.

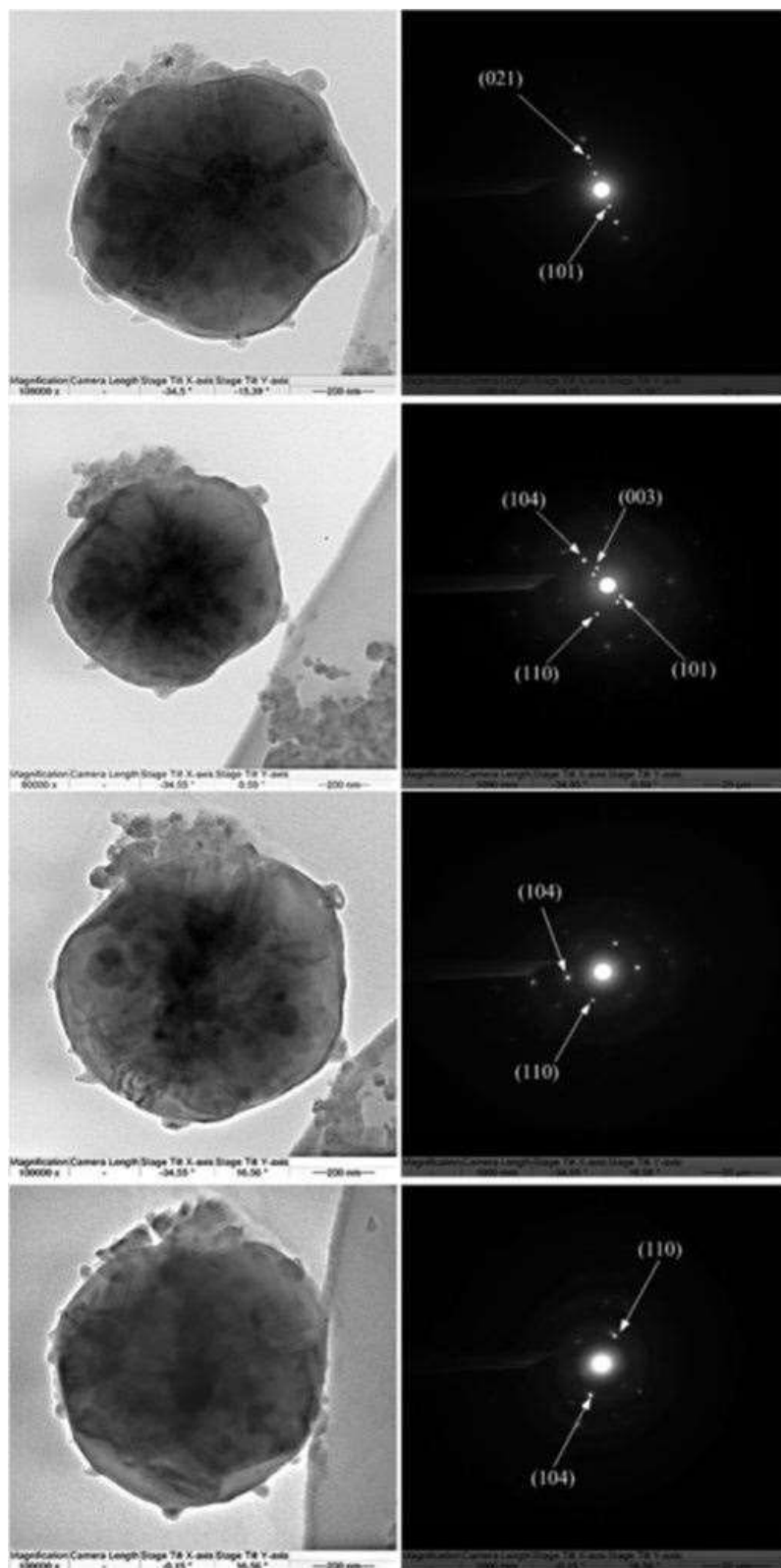


Рисунок 4.50. ПЭМ-снимки с соответствующими картинками нанодифракции, сделанные при разных углах поворота образца относительно осей X и Y для продукта синтеза при $P_0=5,0$ атм.

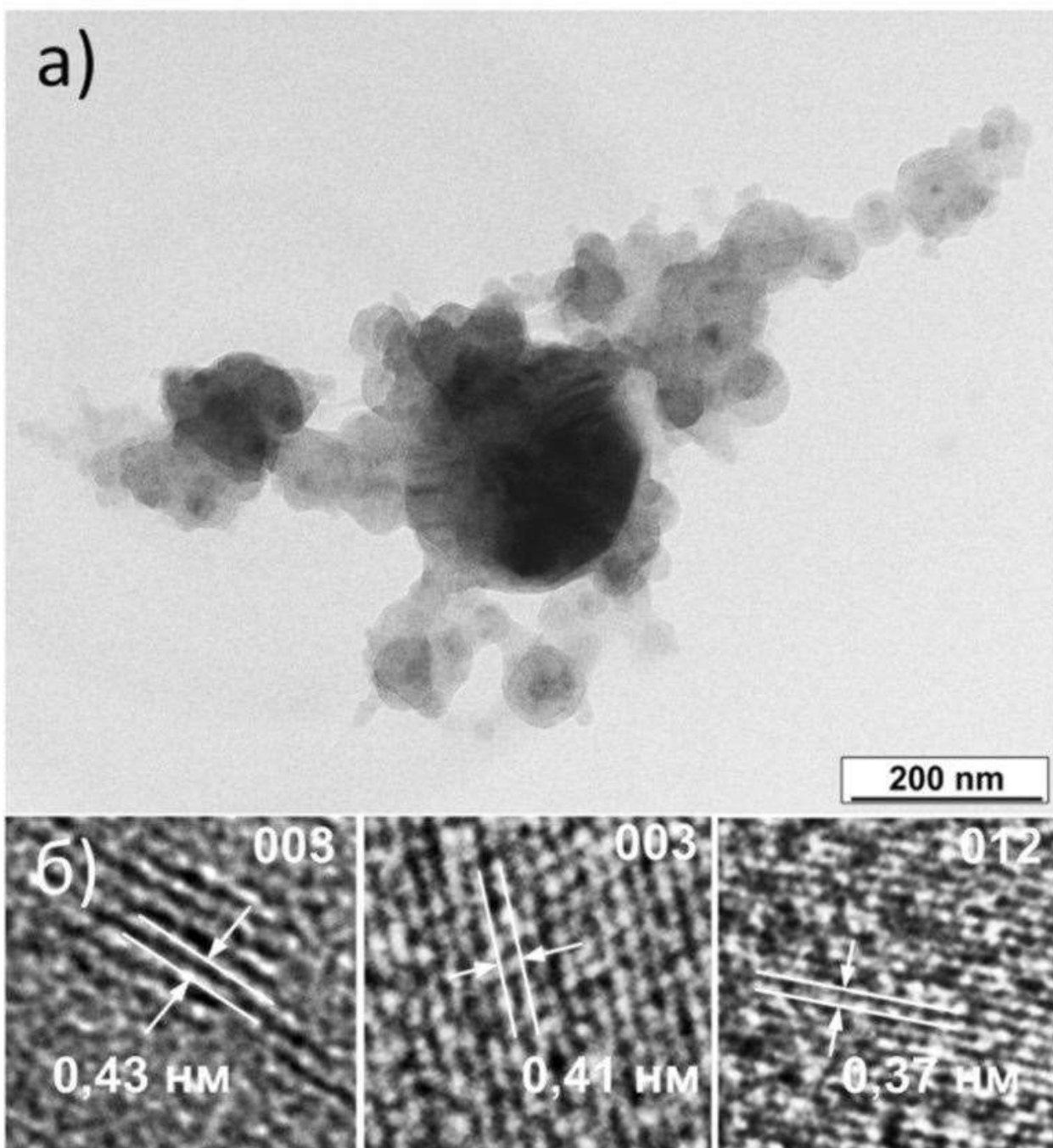


Рисунок 4.51. ПЭМ-снимок для продукта синтеза при $P_0=5,0$ атм.

При этом на темнопольном изображении (рис. 4.52д) наблюдается яркое свечение отражающих плоскостей (125) в теле кристаллита B_4C , а также свечение узких периферийных зон всех кристаллитов скопления, вероятно кристаллических оболочек. Эти оболочки хорошо видны на ПЭМВР-снимках, в частности на рис. 4.51б. Оболочки имеют высокодефектную кристаллическую структуру, состоящую примерно из 8-10 атомных слоев с межслоевым расстоянием $\sim 0,43$ нм. Структурно-фазовый анализ показал, что

наиболее вероятной кристаллической фазой оболочки является субоксид бора $B_{13}O_2$, который имеет $d_{101}=0,4343$ нм и $d_{303}=0,1448$ нм.

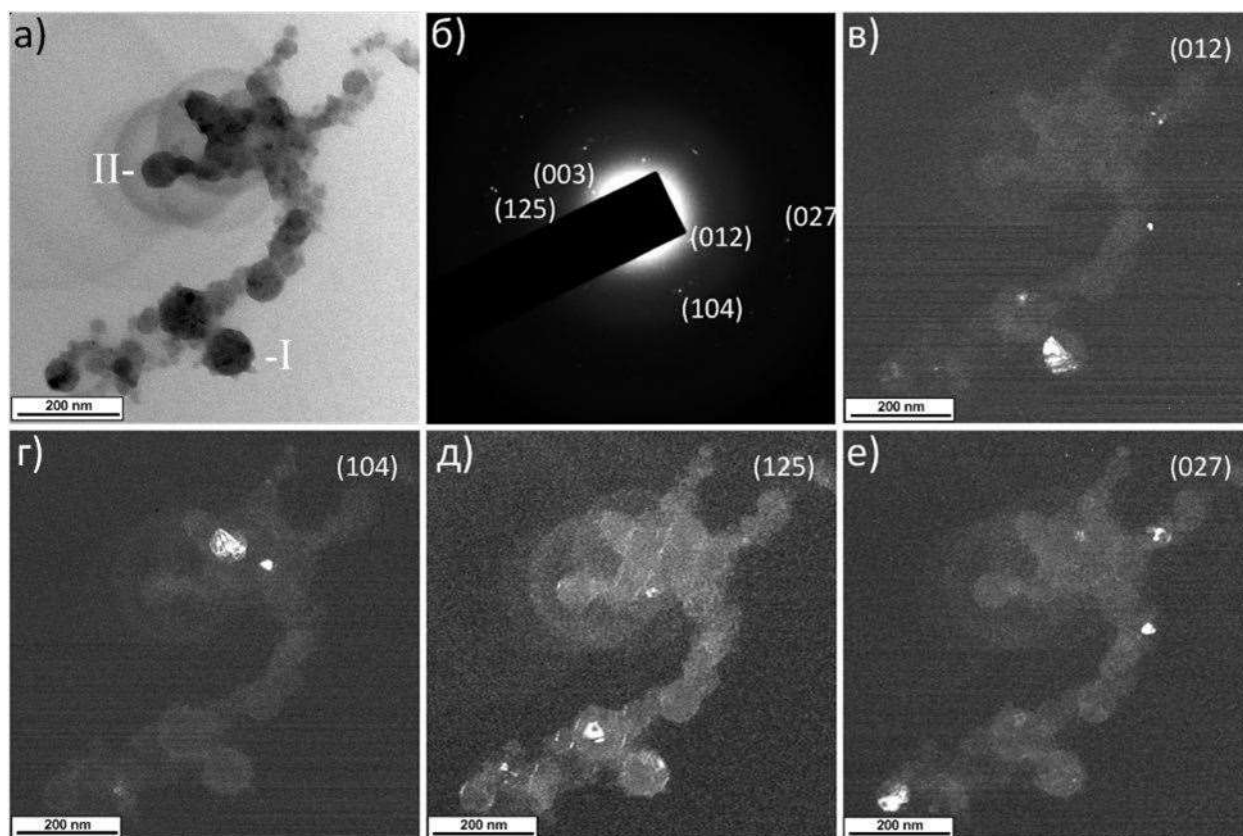


Рисунок 4.52. ПЭМ-снимок скопления (а), SAED (б) и темнопольные снимки к нему (в, г, д, е) для продукта синтеза при $P_0=5,0$ атм.

На рис. 4.53 приведено ПЭМВР-изображение фрагмента отдельной частицы, обозначенной символом I на ПЭМ-снимке скопления (рис. 4.52а) с характерным размером около 80,0 нм. В режиме прямого разрешения в теле кристаллита хорошо виден дальний порядок в двух направлениях кристаллической структуры. Прямое измерение дает два значения межплоскостных расстояний 0,28 нм и 0,26 нм, соответствующие направлениям [110] и [104] со «стандартными» $d_{110}=0,283$ нм и $d_{104}=0,258$ нм для стехиометричного карбида бора B_4C . Картина нанодифракции электронов на этой частице, снятая в этом же положении относительно основного пучка электронов, так же показывает соответствие межплоскостных расстояний фазе B_4C .

Аналогичные результаты показывают данные для кристаллита II (рис. 4.52), представленные на рис. 4.54, и для отдельной частицы средних размеров около 150 нм, представленные на рис. 4.55.

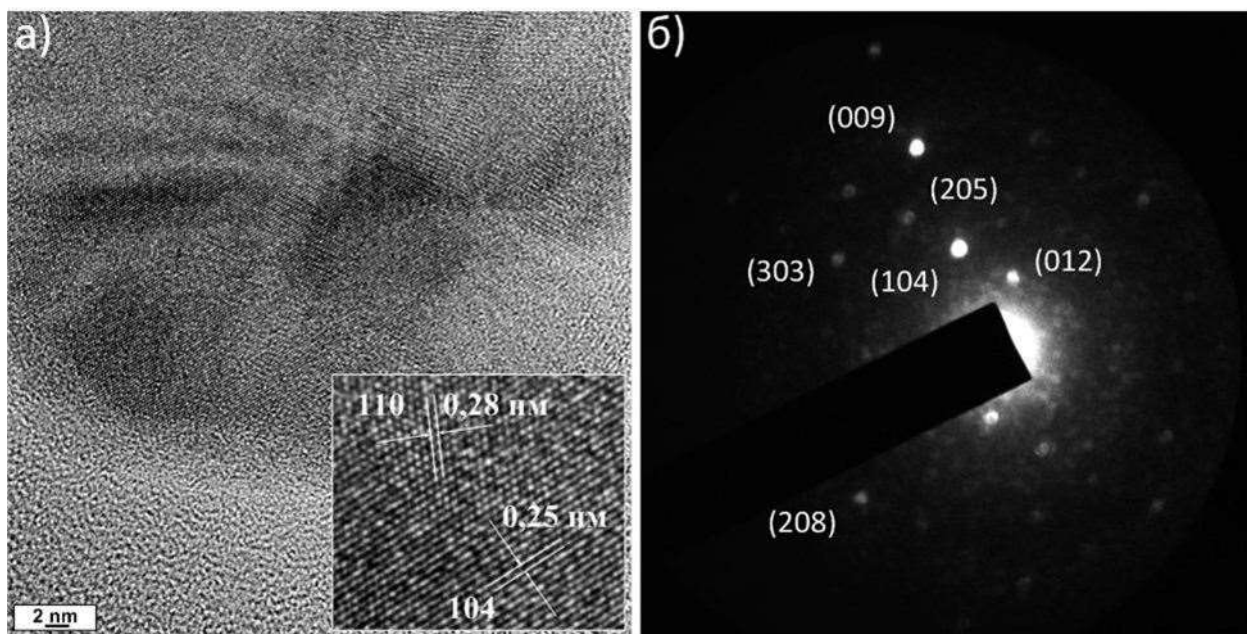


Рисунок 4.53. ПЭМВР-снимок (а) и дифракция к нему (б) для продукта синтеза при $P_0=5,0$ атм.

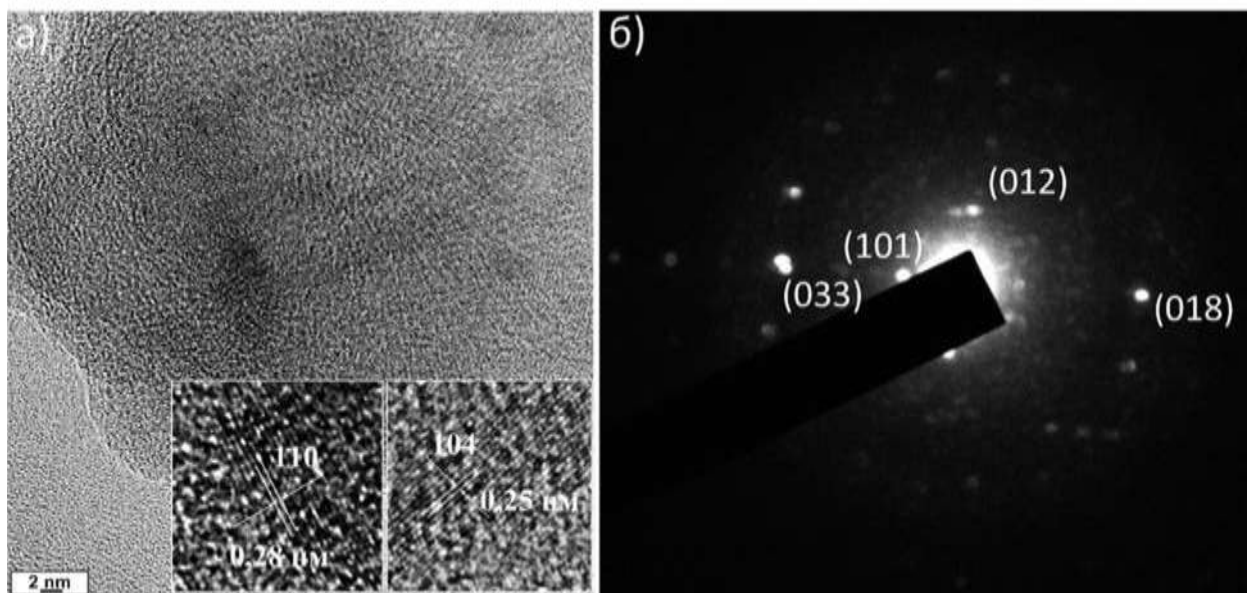


Рисунок 4.54. ПЭМВР-снимок (а) и дифракция к нему (б) для продукта синтеза при $P_0=5,0$ атм.

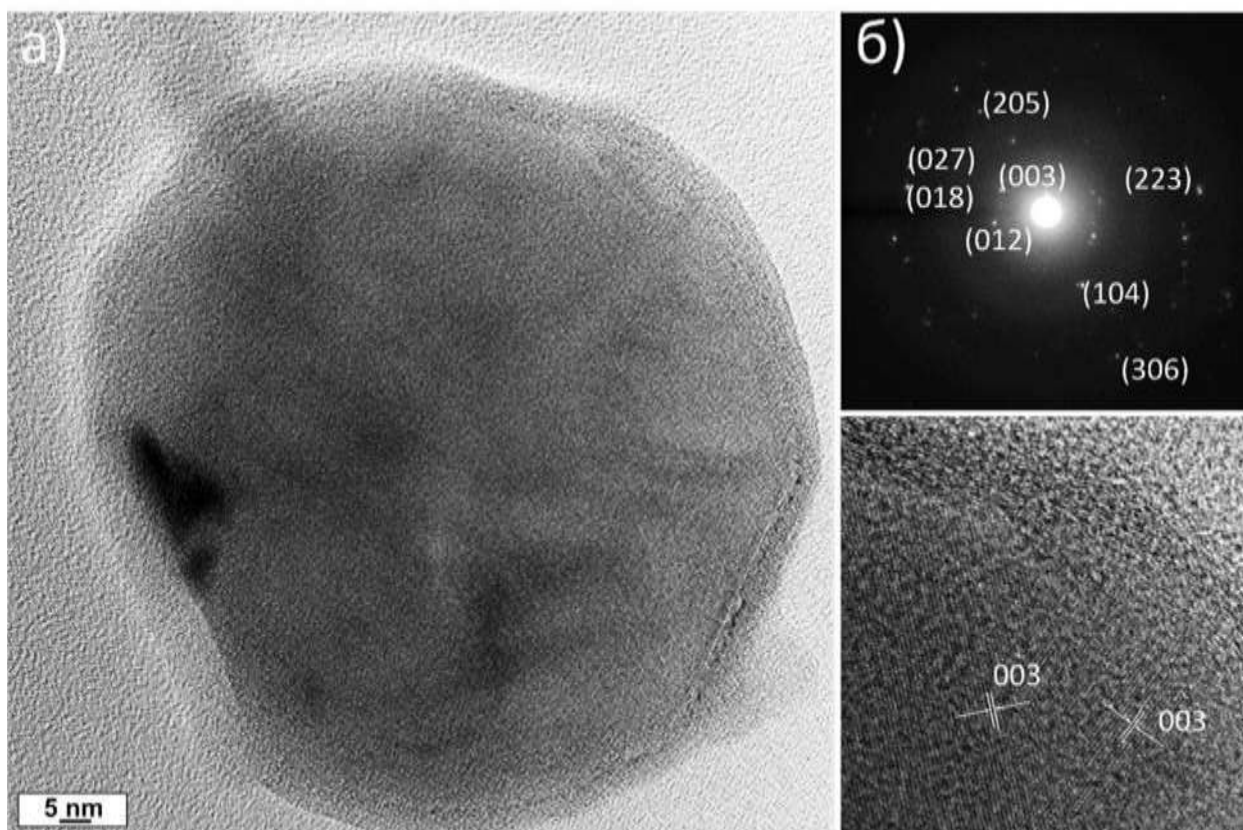


Рисунок 4.55. ПЭМВР-снимок (а) и дифракция к нему (б) для продукта синтеза при $P_0=5,0$ атм.

Представленные данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения доказывают, что кристаллиты размерами менее 100-150 нм в составе дисперсного продукта плазмодинамического синтеза в системе В-С являются частицами карбида бора и имеют мультислойную кристаллическую оболочку из субоксида бора. Ее образование возможно обусловлено присутствием B_2O_3 в составе прекурсора.

Результаты проведенных исследований демонстрируют, что:

1. Уровень зарядного напряжения $U_{ЗАР}$ оказывает влияние на степень кристалличности синтезированного УДП карбида бора и наибольшая степень кристалличности около 60 % имеет место в случаях проведения синтеза при $U_{ЗАР}=3,0\div 3,3$ кВ.
2. Фаза карбида бора является доминирующей во всех экспериментах серии, а наилучшим в отношении исключения оксида бора из продукта синтеза можно считать результат при $U_{ЗАР}=3,5$ кВ. В виду возможного

частичного разрушения графитовых электродов и повышения содержания углерода в продукте наиболее приемлемым следует считать проведение экспериментов при $U_{3AP}=3,0-3,3$ кВ.

3. В экспериментах с варьированием уровней зарядного напряжения и емкости ЕНЭ при постоянной накапливаемой энергии наиболее выгодным с точки зрения повышения выхода карбидной фазы и минимизации в продукте остаточного бора в виде оксида бора B_2O_3 , является режим синтеза с максимальным U_{3AP} при минимальном $t_{ИМП}$. Такой режим реализуется в рассматриваемых условиях при U_{3AP} от 3,0 кВ до 3,8 кВ, когда в силу особенностей процесса ток разряда составляет около 100 кА и длительность импульса около 250 мкс. Снижение U_{3AP} и увеличение C сопровождается естественным уменьшением I_m и ростом $t_{ИМП}$. При этом происходит снижение температуры плазмы разряда, что приводит к неполной возгонке прекурсора, который остается в продукте в виде B_2O_3 . С практической точки зрения наиболее целесообразным является режим работы КМПУ при $U_{3AP}=3,0$ кВ и емкости ЕНЭ $C=6,0$ мФ, что обеспечивает повышенную безопасность эксплуатации и наибольший ресурс работы графитовых элементов конструкции КМПУ.
4. Установлена закономерность влияния соотношений прекурсоров В:С в исходной смеси на стехиометрию получаемого карбида бора и параметры кристаллической решетки ромбоэдрической сингонии, которая может быть использована в качестве регулирующего фактора при синтезе карбидов бора с различными параметрами кристаллической решетки, определяющими свойства материала.
5. Для экспериментальной практики и наработки материала режим загрузки смеси прекурсоров до 1,5 г. можно считать наиболее выгодным в плане производительности. На основании полученных данных для получения материала с минимальным загрязнением оксидом бора можно заключить, что в рассматриваемых условиях,

приемлемых для экспериментальной практики в плане ресурса КМПУ с графитовыми электродами, достаточной производительности и чистоты получаемого порошка карбида бора целесообразно использовать смесь прекурсоров с соотношением В:С=4:1 массой не более 1,0 г при удельной подведенной энергии более 20,0 кДж/г и токе разряда около $I_m=100$ кА.

6. Представленные данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения доказывают, что кристаллиты размерами менее 100-150 нм в составе дисперсного продукта плазодинамического синтеза в системе В-С являются частицами карбида бора и имеют мультислойную кристаллическую оболочку из субоксида бора.

5. Компактирование порошков карбида бора плазмодинамического синтеза методом искрового плазменного спекания.

В данном разделе представлены результаты демонстрационных исследований возможности компактирования и получения керамики с субмикронной структурой из УДП карбида бора плазмодинамического синтеза методом искрового плазменного спекания (spark plasma sintering – SPS). Этот метод является самым современным и развивающимся. В силу своих принципиальных особенностей он обладает огромными преимуществами перед существующими методами получения керамических материалов. Основными преимуществами следует считать сокращение на порядки времени спекания до единиц или десятков минут и возможность получения субмикронной и нанокерамики.

Для сравнения использовались два типа установок SPS: SPS Syntex Lab 50 kN (Япония) и SPS 10-4 Thermal Technology (США). Основным их отличием является возможность использования при спекании в установке второго типа не только вакуума, но и газообразной инертной среды при нормальном давлении (гелий, аргон, азот).

В рамках данной работы выполнены три серии демонстрационных экспериментов. Основные параметры режима искрового плазменного спекания приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Основные параметры режимов ИПС.

№	Тип установки	T, °C	P, МПа	$\Delta T / \Delta t$, °C/мин	t _{выдержки} , мин	Атмосфера
1	SPS Syntex Lab 50 kN	1950	30	100	5	Вакуум
2	SPS 10-4 Thermal Technology	1950	60	100	5	Гелий
3	SPS Syntex Lab 50 kN	2000	60	100	0	Вакуум

Во всех случаях использовались пресс-формы и пуансоны, выполненные из графита, с диаметром прессовки 15 мм. Масса навески УДП карбида бора плазмодинамического синтеза составляла $m_{\text{П}}=1,2$ г. УДП карбида бора нарабатывался в оптимальных условиях ПДС, описанных выше

(раздел 4), серий в несколько десятков одинаковых плазменных выстрелов. При проведении первой серии ИПС (табл. 5.1) использовался УДП карбида бора без какой-либо предварительной подготовки. По СЭМ-снимкам на рис. 5.1а видно, что порошок сильно агломерирован с наибольшим размером агломератов до ~10,0 мкм. Агломераты состоят из субмикронных и наноразмерных частиц с описанной выше (раздел 4) характерной формой кристаллитов.

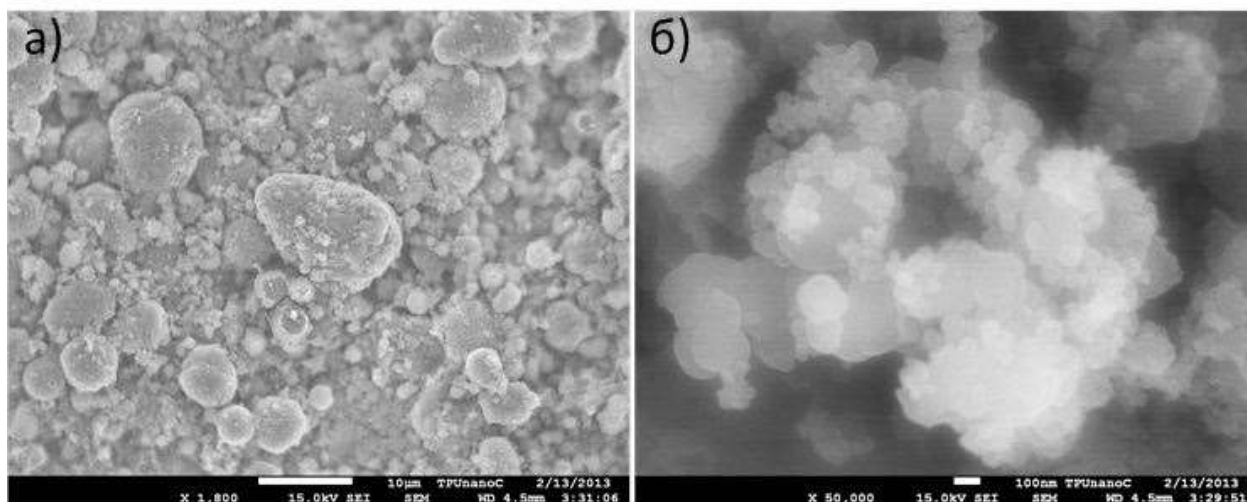


Рисунок 5.1. СЭМ-снимки продукта ПДС.

В работе [73] убедительно показано, что для получения высокоплотной керамики целесообразно использовать исходные порошки с бимодальным распределением по размерам. При этом мелкая фракция заполняет пространство между крупными, микронными частицами, обеспечивая снижение давления прессования и энергетику процесса ИПС. Таким образом, высокоплотная керамика, в частности B_4C , получается при относительно меньшем давлении и в течение короткого времени, в сравнении с керамикой, получаемой только из микронного порошка. В нашем случае такого рода гранулометрический состав УДП карбида бора получается непосредственно в процессе ПДС, как это показано выше в данной работе и на рис. 5.1.

На рис. 5.2а представлена типичная XRD-картина УДП карбида бора, использованного для компактирования методом ИПС в первой серии.

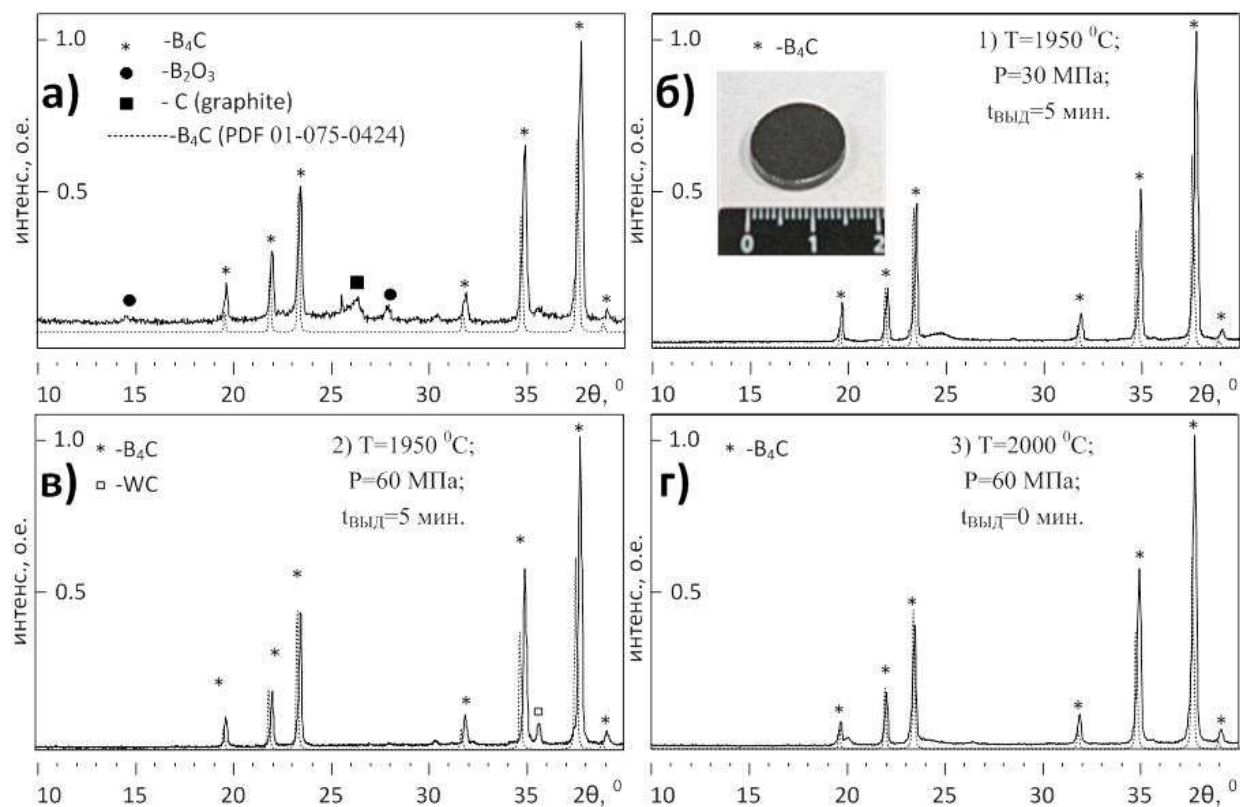


Рисунок 5.2. Типичная XRD-картина УДП карбида бора, использованного для компактирования методом ИПС (а) и XRD-картины керамических образцов (б, в, г).

На ней максимумы основных отражений несколько смещены относительно максимумов структурной модели B_4C в сторону меньших 2θ , как это отмечалось и выше. Кроме того, достаточно явно выделяются сильнейшие отражения примесных нанодисперсных углеродной фазы и фазы оксида бора B_2O_3 .

УДП карбида бора закладывался в графитовую пресс-форму, предварительно уплотнялся от руки между графитовыми пуансонами. Пресс-форма устанавливалась в вакуумную камеру между толкателями гидравлического пресса, выполняющими так же функцию токоподводов.

На рис. 5.3 показаны типичные кривые изменения основных характеристик ИПС-процесса первой серии опытов: F , кН – сила гидравлической системы, прикладываемая к пуансонам; I , А – импульсный постоянный ток, протекающий по пресс-сборке и греющий образец; U , В – напряжение на пресс-сборке; T , $^{\circ}C$ – температура пресс-сборки (образца); S ,

мм – перемещение подвижного пуансона. Параметры режима ИПС предварительно вводились в программу ИПС и обрабатывались автоматически: скорость роста температуры $\Delta T/\Delta t=100$ °С/мин, максимальное усилие прессования 30 кН, длительность выдержки $t_{\text{выдержки}}$ при постоянной температуре $T=1950$ °С. Кроме того система автоматически регулировала вакуум в рабочей камере. В соответствии с заданным режимом в начальный момент времени t_0 к пуансонам прикладывалось максимальное заданное усилие $F=5$ кН (рис. 5.3). Затем включался автоматически увеличивающийся ток, обеспечивающий нагрев образца до температуры около ~ 600 °С. В момент t_1 достижения этой температуры, контролируемой термопарой, включалась система контроля температуры бесконтактным инфракрасным пирометром, обеспечивающая дальнейшее повышение температуры за счет увеличения тока по линейному закону с заданной скоростью 100 °С/мин. Рост температуры до ~ 1750 °С сопровождается термическим расширением образца, как показывает ход кривой перемещения пуансона $S(t)$. При достижении 1750 °С в момент времени t_2 начинается уплотнение прессовки, выраженное перемещением пуансона в обратном направлении на величину $\sim 0,75$ мм. Уплотнение прессовки прекращается в момент t_3 , точно совпадающий с моментом прекращения роста температуры. В течение 5-ти минутной выдержки при постоянном давлении и температуре ~ 1950 °С уплотнение образца не происходит. Перемещение пуансона в том же направлении и дальнейшее уплотнение образца возобновляются при снятии (отключении) греющего тока в момент t_4 . Происходит это за счет естественной усадки материала при снижении его температуры. Сжимающее усилие F снимается автоматически в момент t_5 при $T \approx 750$ °С.

Во втором и третьем режимах компактирования процессы ИПС протекают так же в качественном отношении, практически независимо от типа внешней среды, при более высоком давлении 60 МПа, с более высокой температурой T и нулевой выдержкой в третьем случае (табл. 5.1).

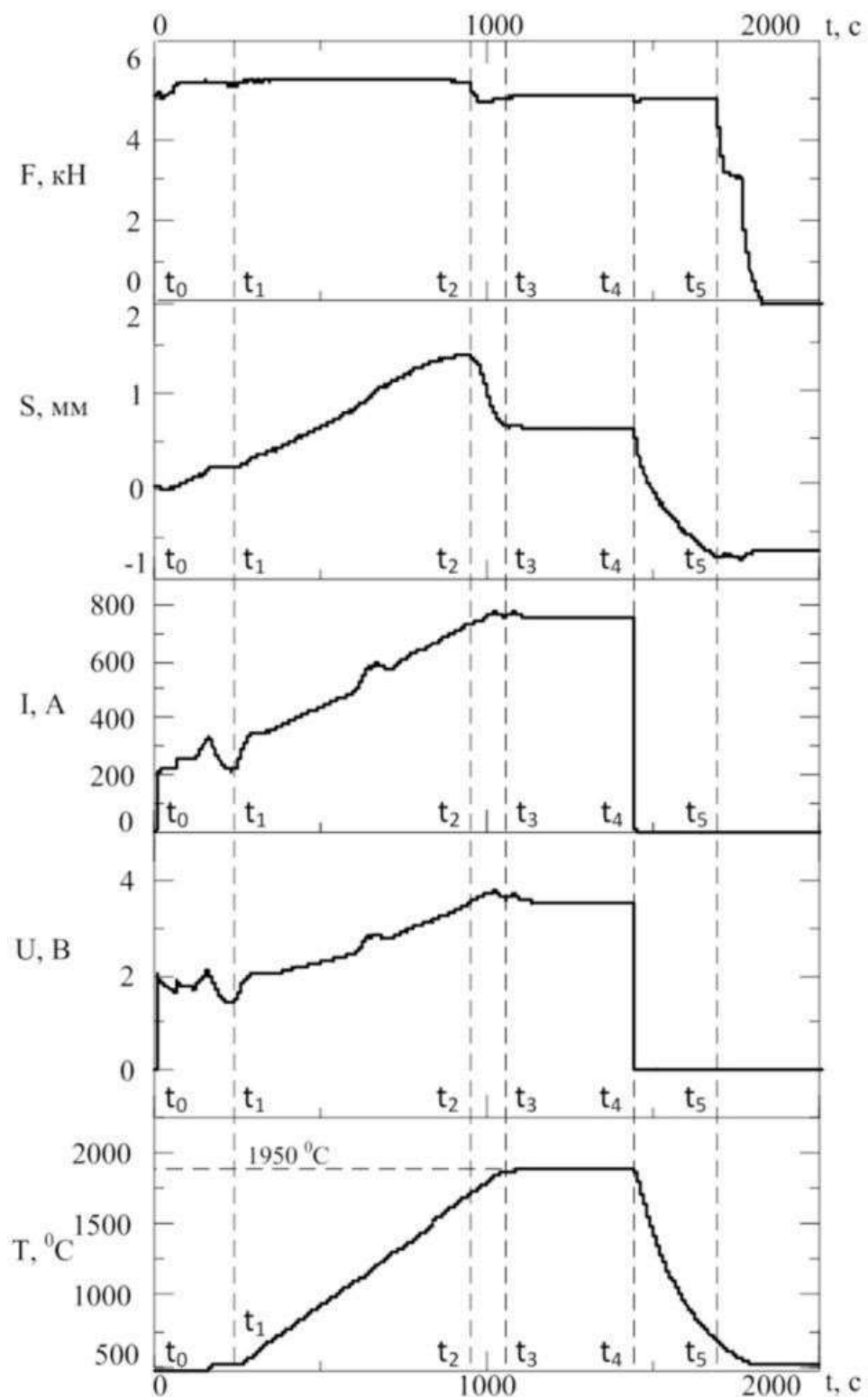


Рисунок 5.3. Типичные кривые изменения основных характеристик режима ИПС порошков карбида бора первой серии.

Фотография одного из полученных образцов SPS-керамики представлена на рис. 5.2. С целью проведения качественных аналитических исследований поверхности образцов-таблеток шлифовались.

На рис. 5.2 кроме XRD-картины УДП карбида бора, рассмотренной выше, приведены дифрактограммы поверхности образцов ИПС-керамики, полученных в трех режимах компактирования. Их сравнение показывает практически полное отсутствие в керамике рентгеноаморфной составляющей. Совершенно очевидно, что в материалах всех прессовок доминирует карбида бора с незначительным присутствием на уровне «следов» кристаллических загрязнений. Так в материале ИПС-керамики первой серии, спеченной без какой-либо подготовки УДП, присутствует не идентифицированная наноструктурированная составляющая, о чем свидетельствует уширенный слабоинтенсивный рефлекс в области $2\theta \approx 24,0 \div 25,0$ град. Присутствие этой же фазы, но в еще меньшем количестве возможно и в образце ИПС-керамики второй серии. В образце 2й серии (табл. 5.1) можно отметить наличие загрязняющей фазы карбида вольфрама WC. Об этом говорит наличие малоинтенсивного рефлекса на $2\theta \approx 35,5$ град. и других очень слабых отражений. Попадание этого загрязнения обусловлено обработкой и дезагломерацией исходного УДП карбида бора в планетарной мельнице с использованием барабана и мелющих шаров из WC. Помимо этого на рентгенограммах спеченных керамических образцов исчезают отражения, соответствующие оксиду бора и углероду, по-видимому, реагирующих друг с другом до образования карбида бора, что показано в работе [74].

На вставке рис. 5.2 показаны наложенные фрагменты XRD-картин с сильнейшими рефлексами фазы карбида бора для УДП порошка и полученных ИПС-керамик в сопоставлении с сильнейшим максимумом выбранной структурной модели B_4C . Видно, что максимумы всех рефлексов находятся в пределах допустимой погрешности дифрактометра $\Delta 2\theta \approx 0,06$ град. Однако точное совпадение по 2θ со структурной моделью имеет место на XRD-картине ИПС-керамики 3й серии. С учетом сказанного можно считать, что керамические материалы являются «классическим» карбидом

бора B_4C , а полное соответствие имеет место в случае 3 при наиболее высокой температуре спекания.

Изменения параметров решетки кристаллической структуры материала ИПС-керамики и их приближение к параметрам структурной модели B_4C видно из таблицы 5.2, в которой помещены результаты рентгеноструктурного анализа с помощью программы PowderCell2.0. Из таблицы 5.2 также следует, что в 3м случае с повышением температуры спекания без выдержки имеет место заметное повышение среднего размера ОКР, то есть увеличение средних размеров зерен структуры материала до величин более $\sim 100,0$ нм. При этом наблюдается существенное снижение микроискажений $\Delta d/d$ и связанных с ними внутренних микронапряжений, или практически полное их отсутствие.

Таблица 5.2. Данные рентгенофазового анализа синтезированного УДП порошка карбида бора и ИПС-керамики на его основе.

№	Параметр решетки B_4C , Å				ОКР B_4C , нм		$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	
	а		с					
	УДП	керамика	УДП	керамика	УДП	керамика	УДП	керамика
1	5,6018	5,6001	12,0906	12,0761	43,0	84,0	1,250	0,407
2	5,6038	5,5995	12,0950	12,0724	43,0	58,0	0,360	0,589
3	5,6046	5,6006	12,0985	12,0735	31,83	113,0	0,479	0,070

В таблице 5.3 приведены основные физико-механические характеристики ИПС-керамики B_4C , полученной в трех сериях спекания (первые три позиции) в данной работе, а также ИПС-керамик B_4C , полученных другими авторами. Сравнительный анализ показывает, что при сопоставимых и даже меньших величинах относительных плотностей $\rho_{отн}$ (%), ИПС-керамика B_4C из порошков плазмодинамического синтеза, полученная в произвольно выбранных режимах SPS, обладает более высокой твердостью H_V . Особого внимания заслуживает факт получения достаточно высоких значений коэффициента трещиностойкости K_{IC} , превышающим во всех случаях $5,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, а в 3й серии достигающим значения $6,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Таблица 5.3. Физико-механические характеристики образцов ИПС-керамики на основе карбида бора.

Авторы, работа	T, °C	P, МПа	t _{выд} , мин	ρ _{отн} , %	H _v , ГПа	K _{IC} , МПа*м ^{1/2}
1	1950	30	5	94,0	25,5	5,3
2	1950	60	5	95,0	33,6	5,4
3	2000	60	0	99,2	37,0	6,7
[74]	1700	70	10	93,0	-	-
[75]	1900	20	3	95,0	-	-
[76]	1600	-	3	98,3	31	2,66
[77]	1700-1800	50	5	97,9-99,4	31-32,6	4,21-4,3
[78]	1600-1800	75	3-10	90-100	22,8-36,4	4,81-1,88
[79]	1800-2000	40	60 (при 1300 °C)	76-99	30-35	4,6-5,0
[80]	1800	50	15	100	37,2	2,8

На рис. 5.4а представлен СЭМ-снимок скола образца ИПС-керамики первой серии (табл. 5.1). Видно, что получена высокоплотная ИПС-керамика с близкой к совершенной зёрненной структурой. Об этом свидетельствует транскристаллитный характер скола. На СЭМ-снимке при большом увеличении (рис. 5.4б) практически неразличимы межзеренные границы тонкой субмикронной структуры материала. Прочные идеально сформированные межзеренные границы заметны лишь на отдельных участках скола. На этих участках отдельные субмикронные зерна не скалываются, а выпадают из микроструктуры, о чем свидетельствует ограниченная форма образовавшихся пустот на сколе (рис. 5.4в), характерные размеры которых менее 1,0 мкм. О субмикронной структуре основного объема керамики также свидетельствует поверхность внутри одиночной поры (рис. 5.4г), на которой различимы границы субмикронных зерен микроструктуры размером порядка 100,0 нм. Кроме того на этом же СЭМ-снимке видны отдельные выступающие субмикронные зерна.

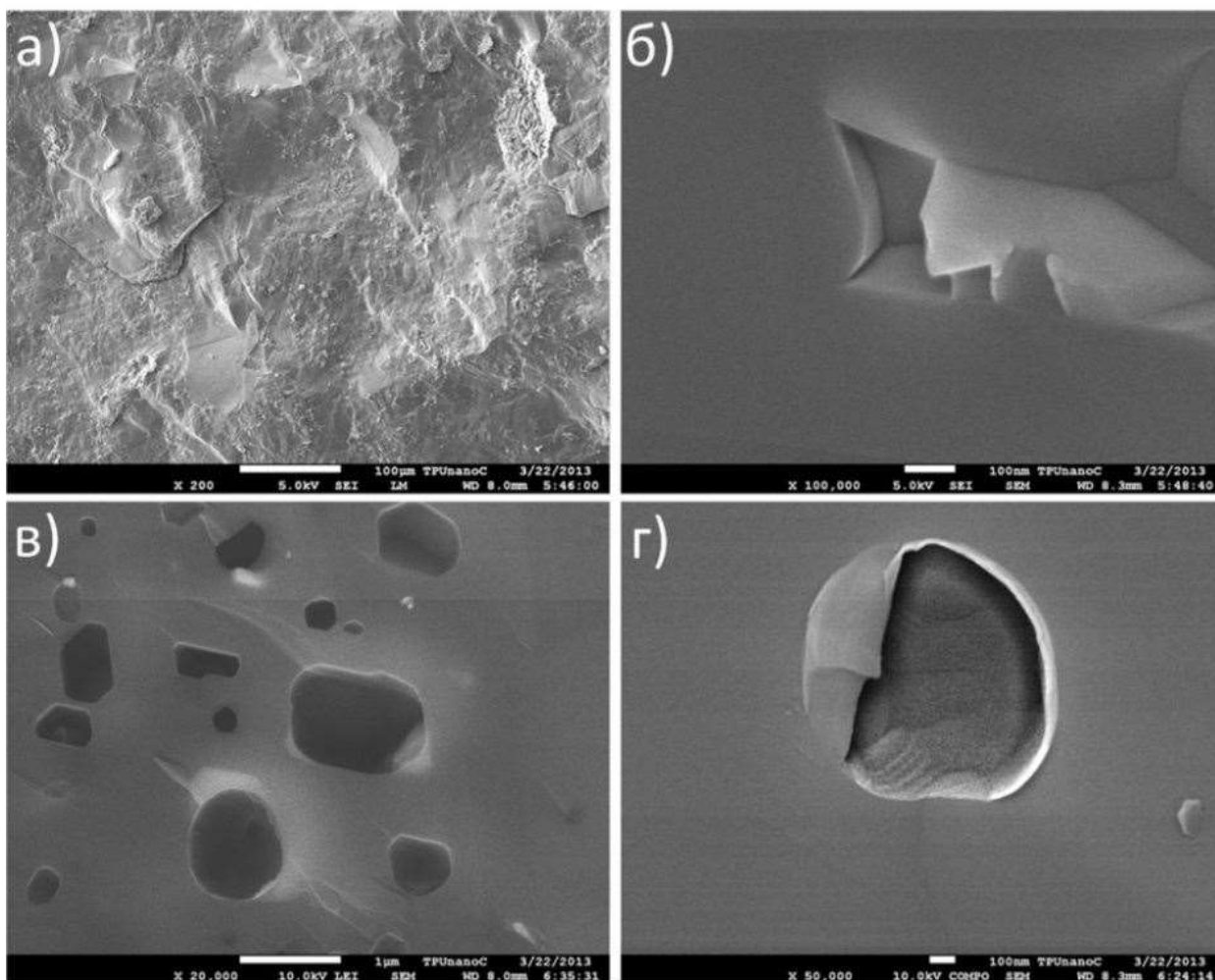


Рисунок 5.4. СЭМ-снимок скола образца SPS-керамики первой серии.

На сколе керамического образца присутствуют и дефекты в виде углеродных включений разных размеров, так как образец спекался из неподготовленного порошка.

Как видно на рис. 5.5 физико-механические свойства полученных образцов зависят как от температуры спекания, так и от давления прессования и практически не зависят от типа внешней среды в используемых режимах ИПС. С ростом этих параметров происходит увеличение плотности, твердости и трещиностойкости керамических образцов на основе синтезированного карбида бора.

Представленные результаты исследований позволяют заключить, что:

1. Показана возможность применения порошков карбида бора ПДС в качестве сырья для получения ИПС-керамики с субмикронной структурой с высокими физико-механическими характеристиками.
2. Плотность, твердость и трещиностойкость ИПС-керамики увеличивается с ростом температуры и давления прессования. Наилучшие физико-механические характеристики получены в режиме ИПС при $T=2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=60\text{ МПа}$, $\Delta T/\Delta t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t_{\text{выдержки}}=0\text{ мин}$.

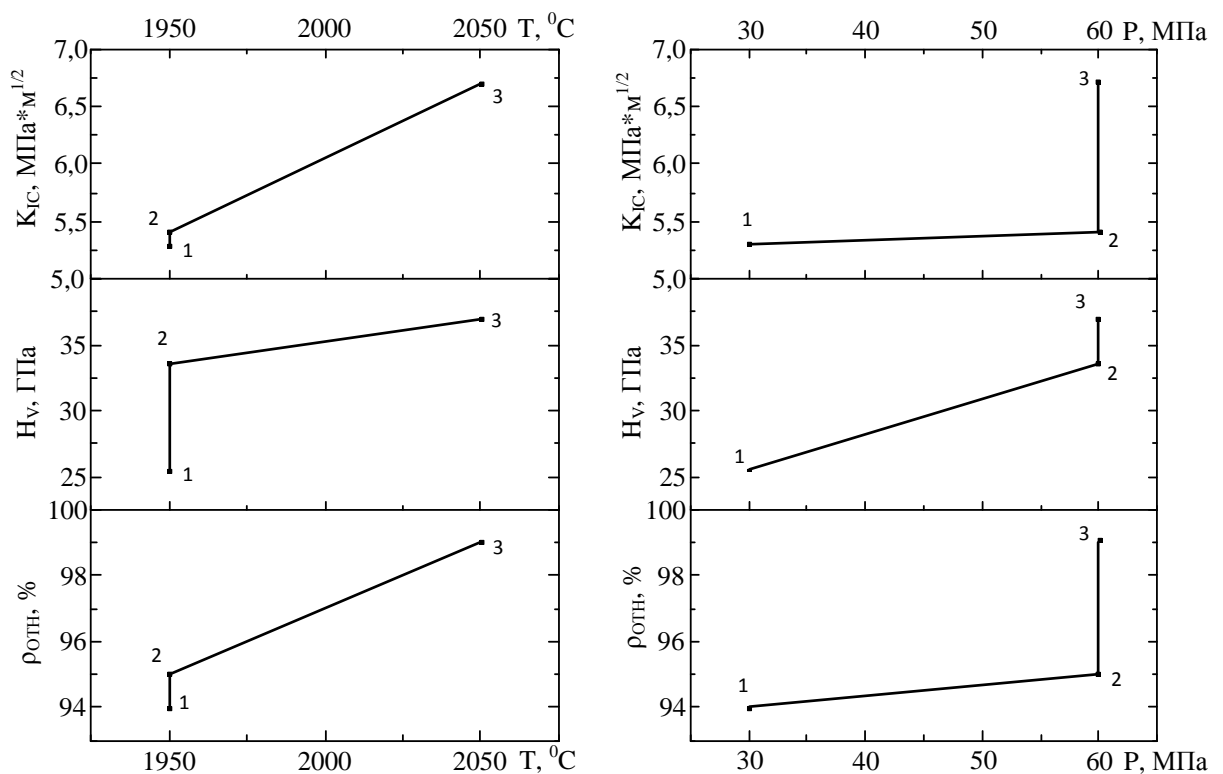


Рисунок 5.5. Зависимость относительной плотности, твердости и коэффициента трещиностойкости от температуры и давления спекания.

Заключение

В соответствии с целью и задачами диссертационной работы проведены экспериментальные исследования и разработаны научно-технические основы метода синтеза и получения ультрадисперсного карбида бора в сверхзвуковой струе бор-углеродной электроразрядной плазмы, генерируемой высоковольтным сильноточным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем. В ходе выполнения работы получены следующие результаты:

1. Разработана система на основе импульсного высоковольтного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами и ускорительным каналом, обеспечивающая при использовании для инициирования дугового разряда электропроводящей порошкообразной смеси твердых прекурсоров бора и углерода реализацию прямого плазмодинамического синтеза и получения ультрадисперсного кристаллического карбида бора при разных способах распыления синтезированного материала.
2. Разработаны и реализованы в лабораторных условиях плазмодинамические системы на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами, позволяющие проводить экспериментальные исследования при токах дугового разряда ~ 100 кА и мощности до ~ 200 МВт в областях физики быстропротекающих процессов при высоких плотностях энергии в условиях воздействия сверхзвуковой струи бор-углеродной электроразрядной плазмы на твердую преграду, встречного взаимодействия двух сверхзвуковых плазменных струй и истечения плазменной струи в свободное пространство.
3. Экспериментально доказаны возможности получения плазмодинамическим методом ультрадисперсного кристаллического карбида бора и регулирования гранулометрического и фазового состава продукта, стехиометрии и параметров кристаллической структуры путем изменения параметров контура электропитания ускорителя, массы и соотношения

прекурсоров В и С в порошкообразной смеси, и давления внешней газообразной атмосферы.

4. Экспериментально показана перспективность использования карбида бора плазмодинамического синтеза в качестве сырья для компактирования методом искрового плазменного спекания в течение короткого времени (~20 мин.) и получения легкой высокоплотной керамики В₄С с субмикронной структурой и средним значением микротвердости Н_V=37,0 ГПа при высоком значении коэффициента трещиностойкости К_{IC}=6,7 МПа*м^{1/2}.

Автор выражает признательность и благодарность своему научному руководителю проф. каф. ЭПП ЭНИН, д.т.н. **Александру Анатольевичу Сивкову**.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Боднарчук, Б. Л. Грабчук. Карбид бора // Киев: Наукова думка, 1988. – 216 с.
2. B. Chang, B. L. Gersten, S. T. Szewczyk, J.W. Adams. Characterization of boron carbide nanoparticles prepared by a solid state thermal reaction // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 2007. - Vol. 86, №. 1. - p. 83.
3. J. Y. Lao, W. Z. Li, J. G. Gen, Z. F. Ren. Boron carbide nanolamps on carbon nanotubes // Appl. Phys. – 2001. Vol. 80, № 3. - p. 500-502.
4. J. Wei, B. Jiang, Y. Li, C. Xu, D. Wu. Straight boron carbide nanorods prepared from carbon nanotubes // J. Mater. Chem. – 2002. № 12. – p. 3121–3124.
5. S. Chen, D. Z. Wang, J. Y. Huang, Z. F. Ren. Synthesis and characterization of boron carbide nanoparticles // Appl. Phys. A. – 2004. № 79A. – p. 1757–1759.
6. Y. L. Krutskii, A. G. Bannov, V. V. Sokolov, K. D. Dyukova, V. V. Shinkarev, A. V. Ukhina, E. A. Maksimovskii, A. Y. Pichugin, E. A. Solov'ev, T. M. Krutskaya, and G. G. Kuvshinov. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon // Nanotechnologies in Russia. – 2013. Vol. 8, № 3-4. - p. 191-198.
7. K. Yamada. Boron carbide articles formed from an amorphous boron/graphite powder mixture using a shock wave technique // J. Am. Ceram. Soc. -1996. Vol. 79. - p. 1113–1116.
8. U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir. Influence of Synthesis Temperature on the Defect Structure of Boron Carbide: Experimental and Modeling Studies // J. Am. Ceram. Soc. -2005. Vol. 88. - p. 1382–1387.
9. E. M. Heian, S. K. Khalsa, T. Yamamoto, M. Ohyanagi. Synthesis of dense, high-defect-concentration B₄C through mechanical activation and field assisted combustion // J. Am. Ceram. Soc. – 2004. Vol. 87. – p. 779–783.
10. A. K. Suri, C. Subramanian J. K. Sonber and T. S. R. Ch. Murthy. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review // International Materials Reviews. - 2009. Vol. 55, № 1. - p. 4-40.

11. A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, N. Ehsani. Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method // *Journal of The European Ceramic Society*. – 2004. Vol. 24, № 10. - p. 3227-3234.
12. M. Kakiage, N. Tahara, I. Yanase, H. Kobayashi. Low-temperature synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid–glycerin product // *Materials Letters*. – 2011. Vol. 65, № 12. - p.1839-1841.
13. I. Yanase, R. Ogawara, H. Kobayashi. Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor // *Materials Letters*. – 2009. Vol. 63, № 1. - p. 91-93.
14. S. Mondal and A. K. Banthia. Low-temperature synthetic route for boron carbide // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. Vol. 25. - p. 287-291.
15. A. Fathi, N. Ehsani, M. Rashidzadeh, H. Baharvandi, A. Rahimnejad. Synthesis of boron carbide nanoparticles using polyvinyl alcohol and boric acid // *Ceramics Silikaty*. – 2012. Vol. 56, № 1. - p. 32-35.
16. A. K. Khanra. Production of boron carbide powder by carbothermal synthesis of gel material // *Bulletin of Materials Science*. – 2007. Vol. 30, № 2. - p. 93-96.
17. L. Shi, Y. Gu, L. Chen, Y. Qian, Z. Yang, J. Ma. A low temperature synthesis of crystalline B₄C ultrafine powders // *Solid state communications*. – 2003. Vol. 128, № 1. - p. 5-7.
18. T. R. Pilladi, K. Ananthasivan, S. Anthonysamy, V. Ganesan. Synthesis of nanocrystalline boron carbide from boric acid–sucrose gel precursor // *Journal of Materials Science*. – 2012. Vol. 47, № 4. - p. 1710-1718.
19. T. R. Pilladi, K. Ananthasivan, S. Anthonysam. Synthesis of boron carbide from boric oxide-sucrose gel precursor // *Journal of Materials Science*. – 2012. Vol. 47, № 4. – p. 1710-1718.
20. G. L. Harris, D. S. Parsons. Method of producing boron carbide from water-alcohol solution of carbon source. US Patent № 3 885 022. - 1975.
21. M. Kakiage, N. Tahara, S. Yanagidani, I. Yanase and H. Kobayashi. Effect of boron oxide/carbon arrangement of precursor derived from condensed polymer-boric acid product on low-temperature synthesis of boron carbide powder // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2011. Vol. 119, № 6. - p. 422-425.

22. M. Kakiage, Y. Tominaga, I. Yanase, H. Kobayashi. Synthesis of boron carbide powder in relation to composition and structural homogeneity of precursor using condensed boric acid–polyol product // Powder Technology. – 2012. Vol. 221. - p. 257-263.
23. A. Chang, B. L. Gersten, S. T. Szewczyk, J. W. Adams. Towards the Preparation of Boron Carbide Nanorods by Carbothermal Reaction Method // NSTI-Nanotech. – 2006. Vol. 1. – p. 369-372.
24. T. Kobayashia, K. Yoshida, T. Yano. Effects of addition of seed grains on morphology and yield of boron carbide powder synthesized by carbothermal reduction // Ceramics International. – 2013. Vol. 39, № 4. - p. 3849-3856.
25. N. Tahara, M. Kakiage, I. Yanase, H. Kobayashi. Effect of addition of tartaric acid on synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid–glycerin product // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. Vol. 573. - p. 58-64.
26. J. Economy, I. Matkowich. Boron carbide fiber production. US patent № 3 825 469. - 1974.
27. G. Goller, C. Toy, A. Tekin and C. K. Gupta. The production of boron carbide by carbothermic reduction // High Temperature Material Practice. – 1996. Vol. 15, № 1-2. - p. 177-122.
28. A. Sinha, T. Mahata, B.P. Sharma. Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor // Journal of Nuclear Materials. – 2002. Vol. 301, № 2-3. -p.165-169.
29. A. K. Suri, C. Subramanian J. K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review // International Materials Review. – 2010. Vol. 55, № 1. - p. 4-40.
30. A. Aghai, C. Falamaki, B. E. Yekta and M.S. Asafari. Effect of seeding on the synthesis of B₄C by the magnesiothermic reduction route // Industrial Ceramic. – 2002. Vol. 22, № 2. - p. 121-125.
31. A. Muta and T. Geja. Method for producing boron carbide. US Patent № 3 338 679. - 1967.

32. L. L. Wang, Z. A. Munir, J. B. Holt. The feasibility of synthesis of B₄C fiber – MgO composites by combustion // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1994. Vol. 31. - p. 93–97.
33. R. M. Mohanty, K. Balasubramanian, S. K. Seshadri. Multiphase formation of boron carbide in B₂O₃–Mg–C based micro-pyretic process // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. Vol. 441, № 1. - p. 85-93.
34. M. Sharifi, F. Karimzadeh, M. H. Enayati. Mechanochemical assisted synthesis of B₄C nanoparticles // *Advanced Powder Technology*. – 2011. Vol. 22. - p. 354-358.
35. J. H. Lee, C. Won, S. M. Joo, D. Y. Maeng. Preparation of B₄C powder from B₂O₃ oxide by SHS process // *Journal of materials science letters*. – 2000. Vol. 19. - p. 951-954.
36. A. Najafia, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie, N. Ehsani. Effect of APC addition on precursors properties during synthesis of B₄C nano powder by a sol–gel process // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. Vol. 509. - p. 9164–9170.
37. A. Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie, N. Ehsani. A novel route to obtain B₄C nano powder via sol–gel method // *Ceramics International*. – 2012. Vol. 38, № 5. - p. 3583–3589.
38. J. A. Bigdeloo, A. M. Hadian. Synthesis of high purity micron size boron carbide powder from B₂O₃/C precursor // *International Journal of Recent Trends in Engineering*. – 2009. Vol. 1, № 5. - p. 176-180.
39. M. Rodríguez, U. Ortiz, J. Aguilar, Z. Valdez. Microwaves for sol-gel synthesis of boron carbide (B₄C) // *World congress on microwave and radio frequency applications*. – 2004. - p. 199-210.
40. А. А. Ремпель. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // *Успехи химии*. - 2007. Т. 76. - с. 474–500.
41. И. Я. Миттова, Е. В. Томина, С. С. Лаврушина. Наноматериалы: синтез нанокристаллических порошков и получение компактных

нанокристаллических материалов: Учебное пособие. - Воронеж: ИПЦ ВГУ/ - 2007. - 35 с.

42. T. Oyama, K. Takeuchi. Gas-phase synthesis of crystalline B_4C encapsulated in graphitic particles by pulsed-laser irradiation // Carbon. – 1999. Vol. 37, № 3. - p. 433-436.

43. R. G. Bourdio. Process of preparing boron carbide from boron halide and a hydrocarbon. US Patent №. 3 334 967. - 1967.

44. R. A. Clifton. Production of boron carbide whiskers. US Patent № 3 525 589. - 1970.

45. K. Ploog. Composition and structure of boron carbides prepared by CVD // Journal of Crystal Growth. – 1974. Vol. 24-25. - p. 197-204.

46. L.G.Vandenbulcke. Theoretical and experimental studies on the chemical vapor deposition of boron carbide // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. -2002. Vol. 24, № 4. – p. 568-575.

47. S. Noyan Dilek, H. O. Ozbelge, N. A. Sezgi, and T. Dogu. Kinetic Studies for Boron Carbide Formation in a Dual Impinging-Jet Reactor // Industrial and Engineering Chemistry Results. – 2001. Vol. 40. - p. 751-755.

48. A. K. Suri, C. Subramanian J. K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review // International Materials Reviews. – 2010. Vol. 55, № 1. - p. 4-40.

49. Y. Gu, L. Chen, Y. Qian, W. Zhang, J. Ma. Synthesis of nanocrystalline boron carbide via a solvothermal reduction of CCl_4 in the presence of amorphous boron powder // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. Vol. 88, № 1. - p. 225–227.

50. H. Zeng, Y. Kan, G. Zhang. Synthesis of boron carbide powder from hexagonal boron nitride // Materials Letters. – 2010. Vol. 64, № 18. – p. 2000-2002.

51. A. Atasoy. The aluminothermic reduction of boric acid // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2010. Vol. 28. - p. 616–622.

52. G. Sun, Y. W. Li, Q. K. Hu, Q. H. Wu, D. L. Yu. Non-stoichiometric boron carbide synthesized in moderate temperature conditions // *Materials Science-Poland*. – 2009. Vol. 27, № 4. – p. 1033-1039.
53. И.В. Блинков, А.В. Елютин. Получение, свойства и возможные области применения нанодисперсных материалов, полученных в импульсной плазме // *Международный форум по нанотехнологиям: Сборник тезисов докладов научно-технических секций*. Москва. – 2008. - с. 517-518.
54. J. Guojian, X. Jiayue, Z. Hanrui, L. Wenlan. Combustion of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Mg} + \text{C}$ to synthesis B_4C powders // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. Vol. 393, № 3. - p.487–491.
55. R. S. Harini¹, E. Manikandan, S. Anthonysamy, V. Chandramouli, D. Eswaramoorthy. Combustion Synthesis of Novel Boron Carbide // *Solid State Physics: proceeding of the 57th Solid State Physics Symposium 2012*. AIP Conference Proceedings. – 2012. Vol. 1512. - p. 1244-1245.
56. J. L. He, Z. Q. Shen, E. Wu, Z. Y. Liu, L. L. He, D. L. Yu, L. C. Guo, Q. H. Wu, X. G. Luo, Q. K. Hu, D. C. Li, O. Yanagisawa, Y.J. Tian. Carbon-rich boron carbide in the eutectic product synthesized by resistance heating of B_2CN in graphite // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. Vol. 437. - p. 238–246.
57. Взрывные генераторы мощных импульсов электрического тока // Под ред. Фортова В. Е.. - М.: Наука. - 2002. - 399 с.
58. А. Данилов *Современные промышленные датчики тока* // *Современная электроника*. – 2004. - с.26–35.
59. Пат. 2431947 РФ. Н05Н 11/00, F41В 6/00. Коаксиальный ускоритель / Сивков А.А., Пак А.Я. Заявлено 30. 04. 2010; Оpubл. 20. 10. 2011.
60. Д.Ю. Герасимов. Электроэрозионный износ канала коаксиального магнетоплазменного ускорителя / Дис. канд. техн. наук: 05.14.12. – 2005.
61. А.А. Сивков. Гибридная электромагнитная система метания твердых тел//*Прикладная механика и техническая физика*. - 2001. Т.42, №1. - с. 3-12.

62. T. Hungria, J. Galy, A. Castro. Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuring of piezo-ferroelectric materials // *Advanced engineering materials*. – doi: 10.1002/adem. 200900052.
63. С.В. Бобашев, Б.Г. Жуков, Р.А. Куракин, С.А. Поняев, Б.И. Резников, С.И. Розов. Параметры эрозионной углеродной плазмы в канале рельсотрона//*Журнал технической физики*. - 2010. Т. 80, № 12. - с. 45-50.
64. O.Postel, J. Heberlein. Deposition of boron carbide thin film by supersonic plasma jet CVD with secondary discharge // *Surface and Coatings Technology*. - 1998. Vol. 108, - p. 247-252.
65. А.А. Сивков, А.Я. Пак, И.А. Рахматуллин //Патент № 2475449 РФ С01В 21/082, С30В 29/38, С30И 30/00, В82В 3/00, В82У 30/00, С01В 31/02.
66. S.W. Du, A.I.Y. Tok, F.Y.C. Boey. RF Plasma synthesis of boron carbide nanoparticles // *Solid State Phenomena*. - 2008. Vol. 136. - p. 23-28.
67. Siwei Li, Bin Zeng, Zude Feng, Yongsheng Liu, Wenbin Yang, laifei Cheng, Litong Zhang. Effects of heat treatment on the microstructure of amorphous boron carbide coating deposited on graphite substrates by chemical vapor deposition // *Thin Solid Films*. – 2010. Vol. 519. – p. 251–258.
68. Gialanella and L. Lutterotti. On the measure of order in alloys // *Progress in Materials Science*. – 1991. Vol. 42. – p. 125-133.
69. С.С. Gorelik, L.N. Rastorguyev, U.A. Skakov X-ray and electron optical analysis 2nd edit. – 1970.
70. B. Morosin B., G.H. Kwei, A.C. Lawson, T.L. Aselage, D. Emin. Neutron powder diffraction refinement of boron carbides nature of intericosahedral chains // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. Vol. 226, № 1–2. – p. 121–125.
71. Сайгаш А.С. Динамический синтез нанокристаллических высокотвердых материалов на основе титана в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.14.12 / А.С. Сайгаш; Томский политехнический университет; науч. рук. А.А. Сивков. – Защищена 24.12.2010 г. – Томск:- 2010. – 208 л.

72. Y. Saito. Nanoparticles and filled nanocapsules // Carbon. - 1995. V. 33, I. 7. - p. 979-988.
73. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Хасанов А.О., Бирюков Ю.А., Качаев А.А., Бикбаева З.Г., Полисадова В.В., Милованова Т.В. Влияние ультрадисперсной фракции порошка карбида бора на прочностные свойства керамики, изготовленной методом SPS // Известия ВУЗов. Физика. – 2012. № 55. – с. 270-275.
74. Song Zhang, Wenzhong Lu, Chuanbin Wang, Qiang Shen, Lianmeng Zhang. Synthesis and characterization of $B_{13}C_2$ boron carbide ceramic by pulsed electric current sintering // Ceramics International. – 2012. Vol. 28. – p. 895-900.
75. U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir, Y. Kodera, T. Imai, M. Ohyanagi. Influence of synthesis temperature on the defect structure of boron carbide: Experimental and modeling studies // Journal of American Ceramic Society. – 2005. Vol. 88, № 6. – p. 1382-1387.
76. X. Li, D. Jiang, Q. Lin, Z. Chen, Z. Huang. Densification behavior and related phenomena of spark plasma sintered boron carbide // Ceramics International. – 2014. Vol. 40. – p. 4359-4366.
77. M. Cengiz, B. Yavas, Y. Celik, G. Goller, O. Yucel, F.C. Sahin. Spark plasma sintering of boron carbide ceramics using different sample geometries and dimensions // Proceedings of the the 3rd International Congress APMAS2013: Acta physica polonica A. – 2013. Vol. 125, № 2. – p. 260-262.
78. B. M. Moshtaghion, F. L. Cumbreira-Hernandez, D. Gomez-Garcia, S. de Bernardi-Martin, A. Dominguez-Rodriguez, A. Monshi, M. H. Abbasi. Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B_4C) // Journal of the European Ceramic Society. – 2013. Vol. 33. – p. 361-369.
79. K. H. Kim, J. H. Chae, J. S. Park, J. P. Ahn, K. B. Shim. Sintering behavior and mechanical properties of B_4C ceramics fabricated by spark plasma sintering // Journal of Ceramic Processing Research. – 2009. Vol. 10, № 6. – p. 716-720.

80. K. Sairam, J.K. Sonber, T.S.R.Ch. Murthy, C. Subramanian, R.K. Fotedar, P. Nanekar, R.C. Hubli. Influence of spark plasma sintering parameter on densification and mechanical properties of boron carbide // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. Vol. 42. – p. 185-192.