

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Томский государственный архитектурно-строительный университет»
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет»**

На правах рукописи

МАРТЫНОВ РОМАН СЕРГЕЕВИЧ

**СИНТЕЗ КАРБИДА БОРА В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО
ТОКА В ОТКРЫТОЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н. **Волокитин Олег Геннадьевич** (ТГАСУ)

Научный консультант:

д.т.н. **Пак Александр Яковлевич** (ТПУ)

Томск – 2023

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Анализ современного состояния науки и техники в области получения порошковых материалов, содержащих карбид бора.....	11
1.1 Свойства и применение материалов на основе карбида бора	11
1.2 Устройства и методики для исследований физико-химических характеристик порошковых материалов на основе карбида бора при высокотемпературном синтезе	15
1.2.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	15
1.2.2 Парофазный синтез.....	18
1.2.3 Карботермическое восстановление.....	24
1.2.4 Спекание	26
1.2.5 Механохимический синтез	29
1.2.6 Электроразрядные технологии синтеза	31
Выводы по главе 1.....	34
Глава 2. Экспериментальный безвакуумный реактор и методика синтеза карбида бора в атмосферной среде	35
2.1 Устройство и принцип действия безвакуумного плазменного реактора совмещенного типа	35
2.2 Обоснование применения схемы горизонтального расположения электродов разрядного контура	48
2.3 Методы измерений физических величин и аналитических исследований синтезированных порошковых продуктов, содержащих карбид бора.....	53
2.4 Исходные материалы для получения карбида бора	54
Выводы по главе 2.....	56
Глава 3. Влияние режимов синтеза на порошковый продукт, содержащий карбид бора.....	58
3.1 Оптимизация конструкции безвакуумного плазменного реактора совмещенного типа	58
3.2 Исследование влияния режимов синтеза порошка, содержащего карбид бора, при горизонтальной схеме расположения электродов.....	61
3.3 Исследование режимов синтеза порошка, содержащего карбид бора, при использовании схемы с горизонтальным расположением электродов и с применением войлочной прокладки и графитовой гильзы	72

3.4 Использование альтернативного источника углерода при синтезе порошка, содержащего карбид бора	78
Выводы по главе 3.....	86
Глава 4. Масштабирование процесса синтеза в безвакуумном плазменном реакторе и применение порошка, содержащего карбид бора, в механической обработке	87
4.1 Исследование влияния массы исходных реагентов на синтезируемый порошковый продукт для получения карбида бора	87
4.2 Спекание синтезированного порошкового продукта карбида бора методом искрового плазменного спекания, получение компактов	95
4.3 Применение синтезированного в безвакуумном плазменном реакторе порошкового карбида бора в качестве абразивных частиц для притирки в механической обработке	98
Выводы по главе 4.....	100
Заключение.....	101
Список литературы	103
Приложения.....	119

Введение

Актуальность темы исследования

Соединения бора сегодня являются предметом исследований множества научных групп во всем мире, они используются во многих отраслях как сырьевая основа для производства сверхтвердых и тугоплавких материалов. В этом смысле ценными материалами являются карбид бора, а также бориды металлов. Одним из перспективных направлений получения сверхтвердых материалов является их синтез с применением природных источников углерода [1, 2]. Соединения на основе карбида бора, в отличие от алмаза и нитрида бора, не требуют для реализации синтеза высоких давлений. Карбид бора является одним из наиболее изученных сверхтвердых материалов на основе бора. Широко известны свойства карбида бора, обеспечивающие его ценность: низкая плотность (до $2,52 \text{ г/см}^3$), высокая твердость (до 3200 кг/мм^2), модуль Юнга (460 ГПа), высокая температура плавления ($2620\text{--}2740 \text{ К}$) [3], а также специфические ядерные и электрические характеристики, такие, например, как высокая поглощающая способность нейтронного излучения [4–15]. Благодаря широкому спектру уникальных свойств, соединение может применяться в различных областях, например, пленки на основе карбида бора используются в термоэлектронных преобразователях [16].

Одним из классических методов получения карбида бора является карботермическое восстановление [17, 18]. Получение карбида бора также возможно и другими методами, такими как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), парофазный синтез, спекание, механохимический синтез (МХС) и др.

Одним из обязательных условий синтеза вышеперечисленными методами является наличие инертной или вакуумной среды.

В настоящее время перспективен синтез углеродных наноструктур [19] и карбида бора [20] методом воздействия плазмы дугового разряда постоянного тока на открытом воздухе. Данный метод не предполагает наличия специальной защитной среды или вакуума для проведения синтеза,

что значительно его упрощает, а также позволяет снизить расход электроэнергии на вакуумное и газораспределительное оборудование.

Целью работы является модернизация плазменного метода и оборудования для синтеза порошка карбида бора, реализуемого воздействием дугового разряда постоянного тока на сырье, содержащее бор и углерод в воздушной среде.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка и создание безвакуумного плазменного реактора с варьируемыми энергетическими параметрами для экспериментальных исследований процессов синтеза и получения порошкового карбида бора.

2. Исследование состава формирующейся газовой среды в рабочей зоне безвакуумного плазменного реактора, а также исследование энергетических параметров процесса для реализации синтеза порошкового карбида бора.

3. Разработка системы управления и мониторинга параметров рабочего режима дугового атмосферного реактора для получения карбида бора.

4. Исследование влияния основных регулируемых параметров работы безвакуумного реактора на фазовый состав и морфологию продуктов синтеза.

5. Реализация технических решений для обеспечения доминирования искомых фаз карбида бора в порошковых продуктах синтеза.

6. Сравнительный анализ синтезированных безвакуумным электродуговым методом порошков на основе карбида бора и промышленного порошка карбида бора.

Научная новизна работы

Предложено и реализовано техническое решение, заключающееся в разделении зоны горения дугового разряда и области расположения исходного сырья, которое позволяет проводить экспериментальные исследования в

области плазменной обработки материалов с низкой электрической проводимостью, в частности, на основе бора и оксида бора.

Экспериментально определен состав газовой среды, формирующейся при горении дугового разряда в атмосфере воздуха в присутствии бора и углерода в объеме графитового тигля, что было использовано для создания принципиально нового плазменного реактора для исследования процессов синтеза карбида бора.

Определены рабочие параметры процесса плазменной обработки и конфигурация плазменного реактора, которые обеспечивают условия для формирования кристаллических фаз карбида бора при горении дугового разряда в воздушной атмосфере.

Показана возможность реализации синтеза материалов на основе карбида бора в углеродной матрице различной морфологии (чешуйчатый графит, углеродные волокна, пиролизированные отходы растительного происхождения: сосновые опилки, шелуха кедрового ореха) с использованием разработанного плазменного безвакуумного реактора.

Предложено техническое решение задачи минимизации доли эрозионного графита в продуктах синтеза, заключающееся в использовании двойной стенки и двойного дна графитового тигля, в полости которого происходит горение дуги, что позволило обеспечить доминирование фазы карбида бора.

Установлено, что полученные безвакуумным плазменным методом порошки карбида бора характеризуются повышенной окислительной стойкостью при нагревании в воздушной среде, что обеспечивается наличием графитовой оболочки частиц.

Положения, выносимые на защиту

1. Модернизированный экспериментальный безвакуумный метод и созданный для его реализации плазменный реактор позволяют синтезировать порошки, содержащие кристаллические фазы сверхтвердого карбида бора, в результате воздействия теплового поля дугового разряда и достижения

условий формирования автономной газовой среды в процессе горения дугового разряда постоянного тока в атмосфере воздуха.

2. При воздействии дугового разряда постоянного тока на смесь оксида бора и ультрадисперсного углерода при силе тока не менее $160 \text{ A} \pm 10 \text{ A}$ и продолжительности воздействия $20 \text{ с} \pm 1 \text{ с}$, расстоянии от зоны инициирования дуги до исходной смеси $10 \text{ мм} \pm 1 \text{ мм}$ можно добиться отсутствия оксида бора в продукте синтеза, при этом полученные порошки состоят из фаз карбида бора и графита.

3. Применение в качестве источника углерода различного сырья (чешуйчатый графит, углеродные волокна, пиролизированные отходы растительного происхождения: сосновые опилки, шелуха кедрового ореха) позволяет получать композитные материалы на основе карбида бора и графита с различной морфологией.

4. При использовании смеси аморфного бора и углерода в атомном соотношении 4:1 и разработанной конструкции электродной системы с составным графитовым тиглем со съёмными внутренними стенкой и дном удается повысить содержание карбида бора в продуктах синтеза до 73 масс. % при следующих рабочих параметрах: масса исходной смеси – 1,5 г, сила тока – 200 А, продолжительность поддержания дуги – 50 с.

5. Синтезированные порошки на основе карбида бора отличаются повышенной окислительной стойкостью (температура интенсивного горения при нагревании в воздушной среде $752 \text{ }^\circ\text{C}$), что обусловлено наличием графитовых оболочек частиц карбида бора.

Практическая значимость работы

1. Предложена конструкция разрядного контура, обеспечивающая возможность плазменной обработки сырья с низкой электрической проводимостью за счет разделения зоны инициирования дугового разряда и реакционного объема.

2. Определены рекомендуемые режимы работы плазменного реактора и реализуемые граничные условия для синтеза карбида бора.

3. Создана автоматизированная система регистрации параметров физического эксперимента по исследованию процессов получения порошков карбида бора.

4. Определены параметры электродуговой обработки смесей оксида бора и углерода, обеспечивающие нулевое содержание в продуктах синтеза оксидных фаз, в частности оксида бора.

5. Показана возможность вовлечения в процесс синтеза карбида бора возобновляемого углерода, а также возможность получения композитных материалов на основе графита с различной морфологией и карбида бора.

6. Реализовано техническое решение, обеспечивающее возможность удаления из графитового тигля эрозионного углерода, что позволило минимизировать содержание примесей в продуктах синтеза.

7. Получены образцы порошков карбида бора с повышенной окислительной стойкостью.

8. Спечены объемные керамические материалы из порошков, полученных безвакуумным электродуговым методом.

9. Установлено, что синтезированные порошки карбида бора при применении их в качестве абразивного материала демонстрируют повышенные показатели качества притирки ответственных деталей в сравнении с промышленным образцом порошка карбида бора с микронным диапазоном размеров частиц.

Результаты работы использованы при выполнении ряда проектов: Государственного задания № 075-03-2022-108/5 (FSWW-2022-0018), Государственного задания № 075-03-2021-138/3 (FZES-2021-0008), Государственного задания № 075-03-2023-105 (FSWW-2023-0011), Программы Приоритет- 2030, Проект № Приоритет-2030-НИП/ЭБ-040-1308-2022.

Реализация работы. Порошковый карбид бора с дисперсностью частиц 200–300 нм, методика получения которого представлена в данной диссертационной работе, был апробирован в качестве абразивного материала

для притирки на предприятии ООО «Нанокерамика». Результаты промышленного внедрения экспериментальных данных подтверждены актом внедрения.

Достоверность полученных данных подтверждается использованием современных общеизвестных аналитических методик, элементов теории планирования экспериментов и математической статистики, повторяемостью результатов, отсутствием противоречий результатов ранее опубликованным данным в заявленной области знаний.

Личный вклад автора состоит в модернизации методики, разработке устройства для синтеза порошкового карбида бора, а также в планировании, постановке и проведении экспериментальных исследований, в проведении аналитических исследований, анализе и обработке данных; в оценке систематических и случайных погрешностей; в совместной с научным руководителем и научным консультантом формулировке выводов и основных выносимых на защиту положений диссертационной работы.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационного исследования были представлены на следующих конференциях и форумах: IV Всероссийская конференция молодых ученых «Фундаментальные и прикладные исследования», г. Новосибирск (2018 г.); X Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии в машиностроении», г. Юрга (23–25 мая 2019 г.); 14th International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications (GDP 2019), г. Томск (15–21 сентября 2019 г.); XII Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы машиностроения», г. Томск (28 октября – 1 ноября 2019 г.); Международная молодежная научная конференция «XXIV Туполевские чтения (школа молодых ученых)», г. Казань (7–8 ноября 2019 г.); Молодежная научная конференция «АНТОК» и Международный молодежный форум «The Power of Today 2020», online формат (1–5 июля 2020 г.); XX Юбилейная Международная конференция по науке и технологиям «РОССИЯ-КОРЕЯ-СНГ», online формат (19–22 октября

2020 г.); Международная научно-техническая конференция «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении 2020», г. Севастополь (7–11 сентября, 2020 г.).

Публикации. Материалы, полученные в ходе подготовки данной диссертационной работы, были изложены и опубликованы в 14 научных статьях и докладах конференций, в том числе в двух изданиях, рекомендованных ВАК, в двух работах, индексируемых в базах данных «Сеть науки» (Web of Science) и «Скопус» (Scopus). Также получены результаты интеллектуальной деятельности, зарегистрированные в установленном порядке: патент на изобретение (№ 2700596) и патент на полезную модель (№ 210733).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав с выводами, основных результатов и выводов по диссертации, списка литературных источников, включающего 154 наименования (в том числе труды автора), содержит 57 рисунков, 6 таблиц, 120 страниц (включая приложение на 1 листе).

Глава 1. Анализ современного состояния науки и техники в области получения порошковых материалов, содержащих карбид бора

1.1 Свойства и применение материалов на основе карбида бора

Диаграмма состояния системы углерод – бор

Существует множество вариаций диаграмм состояния углерод – бор [12]. Наиболее распространенные диаграммы состояния представлены на рисунке 1.1 [3].

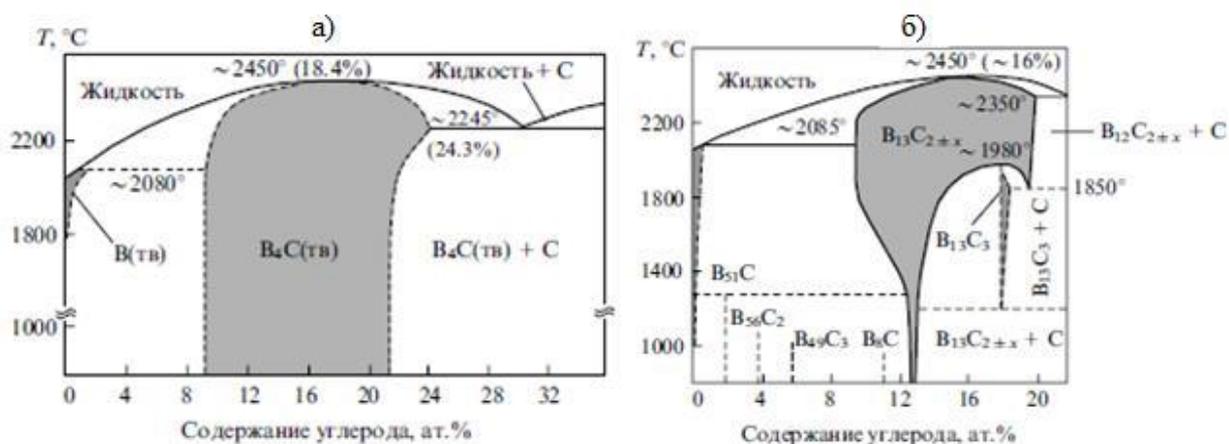


Рисунок 1.1 – Наиболее распространенные варианты диаграммы состояния системы В–С: а – с широкой областью гомогенности твердофазной модификации В₄С; б – с узкой областью гомогенности В₁₃С_{2±х} с расширением при высоких температурах [3]

Ввиду широкой области гомогенности, согласно диаграмме состояния, карбид бора по разным данным может содержать от 9,88 до 23,40 % углерода [21].

На сегодняшний день промышленные порошки карбида бора чаще имеют формулы В₄С, В₁₃С₂, реже встречаются В₁₂С₃ или В₇С, которые отражают составы соответственно сверх- и достехиометрических (по отношению к В₄С) фаз, образующихся за счет структурных вакансий [3].

Кристаллическая структура карбида бора была независимо друг от друга определена и опубликована в 1941 г. Ждановым и Севостьяновым и в 1943 г. – Кларком и Хоардом, именно они предложили структуру, состоящую

из икосаэдров бора B_{12} и линейных цепей углерода C_3 , связанных вместе и формирующих ромбоэдрическую молекулу [22].

Карбид бора имеет ромбоэдрическую решетку, пространственная группа $R\bar{3}m$ ($a = 0,519$ нм, $\alpha = 66^\circ 18'$ или в гексагональных координатах $a = 0,560$ нм, $c = 1,212$ нм). Элементарная ячейка карбида бора содержит 15 атомов, 6 из которых находятся на ребрах ромбоэдра ($6h_2$), 6 – в пустотах у нетригональных вершин ($6h_1$), 3 атома (атомы углерода $2c$ и $1b$) занимают места на тригональной оси ромбоэдра (рис. 1.2) [21].

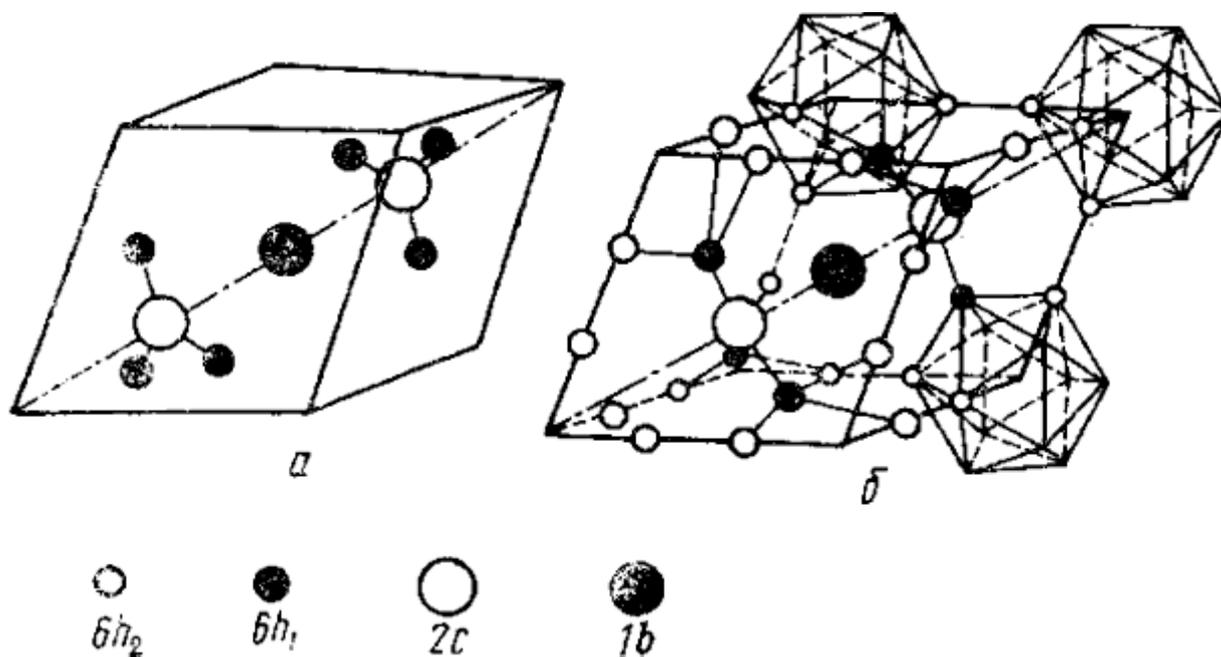


Рисунок 1.2 – Структура карбида бора: *a* – размещение атомов в комплексах пространственной группы $6h_1$, $2c$ и $1b$; *b* – икосаэдры бора на ромбоэдре карбида бора [21]

Следовательно, атомы бора $6h_1$ окружены пятью атомами бора $6h_2$ и одним атомом углерода $2c$, а атомы бора $6h_2$ – только шестью атомами бора, следовательно, во всех положениях атом бора имеет координацию 6, атомы углерода $2c$ – координацию 4, а $1b$ – координацию 2. Центральный атом углерода связан с двумя другими атомами углерода, а концевые атомы углерода цепочки $C-C-C$ связаны с центральным атомом углерода и с тремя атомами бора, находящимися на ребрах ромбоэдра [21].

Свойства и применение карбида бора

Карбид бора занимает особое место в группе важных неметаллических элементов благодаря своим уникальным свойствам [4,14]. Является третьим по твердости материалом после алмаза и кубического нитрида бора [23], обладает твердостью до 48,5 ГПа и низкой плотностью (до 2,52 г/см³). Такой комплекс свойств открывает возможности в применении его в качестве средства защиты от баллистических снарядов [9, 24].

Согласно табличным данным авторов работы [25], для достаточного обеспечения противобаллистических свойств соединению, из которого состоит бронематериал, нужно иметь комплекс определенных качеств. Например, для бронекерамики желательна твердость выше, чем у снаряда для возможности разрушения снаряда, также желательна высокая вязкость разрушения, чтобы свести к минимуму разрушение керамики, которая может противостоять множественным ударам. К сожалению, в большинстве случаев эти свойства имеют обратную зависимость. Кроме того, важна фазовая стабильность, количество второстепенной фазы, характер разрушения, размер зерна и т. д. Свойства карбида бора позволяют использовать соединение в составе таких защитных композиционных материалов. К сожалению, трещиностойкость данного соединения весьма низкая ($\sim 2,5$ МПа·м^{1/2}), однако вопрос по низкой трещиностойкости остается открытым, поскольку возможно применение карбида бора в качестве материала наполнителя в композиционной броне либо применение его в реакционно-связанном соединении SiC/B₄C, у которого этот параметр достигает $\sim 5,0$ МПа·м^{1/2} при незначительном повышении плотности до 2,56 г/см³ [25].

Композитные материалы, состоящие из нескольких слоев разной плотности и применяемые в качестве средств защиты от баллистических снарядов, обеспечивают наибольшее рассеяние кумулятивной струи. Из-за разной плотности слоев композитной брони струя постоянно изменяет свое направление подобно закону преломления луча света, который проходит через

несколько сред с разной плотностью и теряет свое основное преимущество – сфокусированность [25].

На сегодняшний день известны работы по исследованию композитных бронепанелей с содержанием карбида бора и применением углеродных волокон [26], углеродных нанотрубок и полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы (CNT-UHMWPE) [27], с добавлением углеродных волокон и пропитанных расплавленным кремнием [28].

В настоящее время ведутся исследования по вовлечению в процессы синтеза возобновляемого сырья в виде углерода, полученного в результате переработки биомассы растительного происхождения [29, 30]. Чаще применяются отходы деревообрабатывающих производств, различные породы древесины как средство источника углерода для синтеза так называемых биоморфных карбидов [1, 2]. Большая часть работ по исследованию процессов синтеза и свойств биоморфных карбидов посвящена карбиду кремния – 90 % общего объема исследований; 5 % работ посвящены карбиду титана, 3 % – карбиду циркония, на долю остальных карбидов приходится лишь 2 % [31]. Применение прекурсоров растительной природы или углерода, полученного из отходов, с одной стороны, позволяет обеспечить процессы синтеза возобновляемым сырьем (что особенно актуально в концепции снижения углеродного следа) [32], с другой – позволяет в некоторых случаях добиться особой морфологии и специфичных свойств получаемого карбида или композита на его основе [33]. Очевидно, что широкое многообразие природных форм и всевозможных отходов, которые могут быть использованы как источники углерода, открывает широкие перспективы для синтеза материалов с особой морфологией.

Одна из важнейших характеристик карбида бора – небольшое снижение твердости при повышении температуры. Так, при нагреве керамики B_4C от 300 до 1300 К ее твердость уменьшается в 1,4 раза, в то время как в аналогичных условиях твердость керамики на основе кубического нитрида бора и монокристалла алмаза уменьшается в 4 и 2,5 раза соответственно [34].

Таким образом, карбид бора (B_4C) является самым твердым соединением при температуре свыше $1300\text{ }^\circ\text{C}$ [5]. Благодаря этому композиционные материалы с содержанием карбида бора могут применяться в качестве абразивных материалов или материала покрытия на режущих инструментах [35].

Карбид бора обладает упругими свойствами, высокой температурой плавления ($2620\text{--}2740\text{ K}$), специфическими ядерными и электрическими характеристиками, что позволяет применять его в качестве экранирующего материала от некоторых типов нейтронных излучений [4, 5, 14, 36, 37], в частности, в составе композиционных материалов [38] или детекторов нейтронов [39, 40]. В работах [41, 42] применение карбида бора рассматривается в качестве материалов, используемых в нейтрон-захватной терапии при лечении раковых опухолей.

На сегодняшний день известны работы по стабилизации катализаторов путем модуляции 2D-графена в качестве усовершенствованной подложки наночастиц платины Pt, где прослойка графена интеркалируется нанокерамикой карбида бора, тем самым улучшая электрохимическую стабильность платиновых катализаторов [43]. Такой подход может решить проблему низкого уровня использования и стабильности катализаторов на основе благородных металлов, которые применяются в топливных элементах с протонообменной мембраной.

1.2 Устройства и методики для исследований физико-химических характеристик порошковых материалов на основе карбида бора при высокотемпературном синтезе

1.2.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Одним из способов получения карбида бора и композитов на его основе [44] является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Принципы лежащие в основе метода СВС основаны на явлении безгазового горения, разработанном в 1967 г. [45].

Преимуществом метода СВС является простота его проведения, а высокие скорости протекания процесса позволяют экономить энергию и материалы.

СВС представляет собой режим протекания сильной экзотермической реакции (реакции горения шихты), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи, другими словами, СВС – это процесс перемещения волны химической реакции по всему объему смеси реагентов, в ходе протекания которого образуются твердые конечные продукты. Типичная схема СВС представлена на рисунке 1.3.

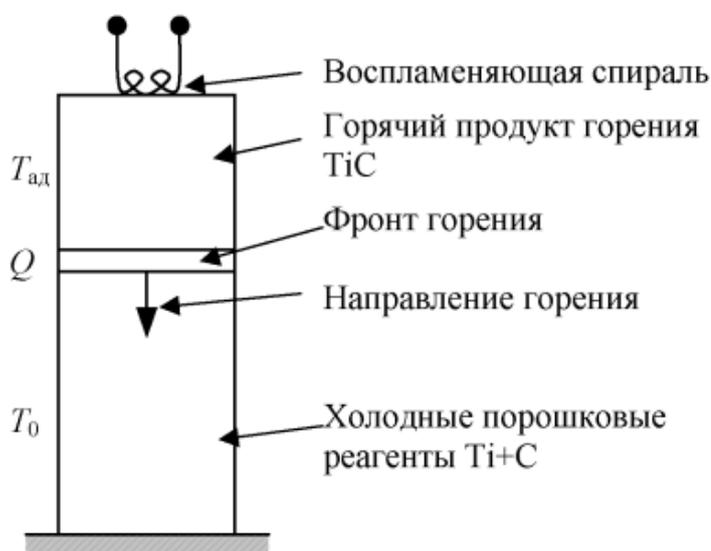


Рисунок 1.3 – Типичная схема протекания СВС на примере синтеза карбида титана [46]

Для инициации начального фронта горения волны могут выступать различные источники тепла, например раскаленная вольфрамовая спираль.

Несмотря на простоту проведения синтеза методом СВС, возникают проблемы, связанные с управлением процессом формирования структуры композита и свойств матрицы.

На формирование структуры и свойств конечных продуктов, получаемых методом СВС, влияет множество параметров проведения СВС, а именно: степень уплотнения шихты, начальная температура шихты, объем

реакционной смеси, состав реакционной смеси и добавление различных прекурсоров, среда протекания СВС (в общем случае, при протекании реакций на открытом воздухе формируются оксидные фазы синтезируемых продуктов).

На рисунке 1.4 представлены фотографии типичного процесса СВС, в общем случае, четко выделяются три основные стадии процесса – инициация горения, распространение фронта и охлаждение продукта [47].

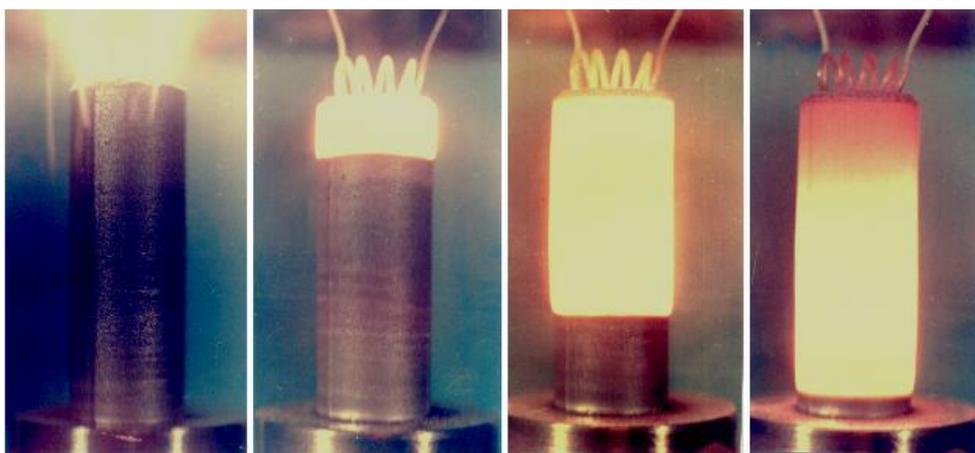
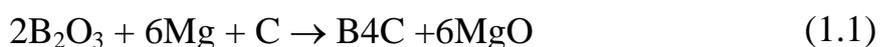


Рисунок 1.4 – Типичные кадры процесса СВС [47]

В качестве рабочей среды СВС может выступать аргон [48–50], вакуум [44, 51] или открытый воздух.

В классическом представлении реакция для СВС карбида бора выглядит следующим образом [48]:



Для изменения температуры реакционного горения используют прекурсоры, например, при добавлении оксида магния MgO температура горения уменьшается за счет разбавления, и наоборот, повышение температуры горения можно добиться за счет тепловыделения дополнительной реакции путем добавления перхлората магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ [52].

При синтезе материалов по данной схеме в конечном продукте идентифицируются следы непрореагировавшего Mg и MgO. Авторы работ [48, 49] предлагают к их устранению применять раствор соляной кислоты с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой.

Известны и другие подходы к получению карбида бора, отличные от классической схемы, в частности, авторами работы [50] был получен карбид бора, где в качестве исходной смеси была использована смесь порошков тетрабората натрия, магния и углерода $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Mg} + \text{C}$, что позволило получить соединение карбида бора по так называемой двухступенчатой схеме – разложению тетрабората натрия на промежуточную фазу оксида бора B_2O_3 , которая впоследствии реагирует с магнием Mg и углеродом C, образуя частицы карбида бора B_4C . Полученные порошки обычно спекают. Так, в работе [53] удалось получить плотную керамику с твердостью образцов до 34 ГПа, приложив давление 120 МПа во время синтеза материалов.

1.2.2 Парофазный синтез

Еще одним методом синтеза для получения соединения карбида бора является парофазный синтез, который позволяет получать тонкие пленки карбида бора. Процессы осаждения из паровой фазы можно назвать **химическими**, когда формирование фазы происходит в результате химических реакций прекурсоров на осаждаемой подложке, и **физическими**, когда осаждение протекает без каких-либо химических реакций.

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)

Обычные методы CVD как при атмосферном, так и при низком давлении применяются для осаждения карбидов бора с различной стехиометрией. Процесс основан на термическом разложении прекурсоров реакции и осаждении целевого твердого продукта на материал подложки, которую, как правило, нагревают. Предполагается, что процесс осаждения протекает следующим образом: а) введение и транспортировка реакционноспособных газов к материалу подложки; б) гомогенные и гетерогенные реакции на границе раздела газ – твердое тело; в) транспорт продуктов от поверхности подложки [54].

Фактически процесс осаждения контролируется массопереносом и кинетикой поверхности, что влияет на стехиометрию и свойства выращенных фаз карбида бора [55].

Существует несколько разновидностей метода химического осаждения из паровой фазы, которые можно использовать для осаждения карбидов бора, например классический (CVD) [6, 54, 56–63]; усиленный плазмой, или плазменно-химическое осаждение из газовой фазы (Plasma-enhanced chemical vapor deposition - PECVD) [39, 64–66]; с применением горячей нити накаливания (Hot-filament chemical vapor deposition – HFCVD) [67–69]; индуцированный синхротронным излучением (SRCVD) [70–72]; с применением лазера (LCVD) [73]. Условия осаждения, такие как температура, давление, тип и состав реакционноспособной газовой смеси, могут различаться в этих процессах, что приводит к осаждениям с различной стехиометрией и физическими свойствами.

Для осаждения карбида бора можно использовать многие типы реактивных газовых смесей. Некоторые наиболее часто используемые смеси: $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ [6, 54, 57–61, 64, 67, 73, 74], $\text{B}_2\text{H}_6\text{-CH}_4\text{-H}_2$ [65], $\text{B}_5\text{H}_9\text{-CH}_4$ [66], $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ [66, 68], $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ или $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [75, 76].

В результате испарения веществ в инертных газах атомы теряют свою кинетическую энергию быстрее, нежели в вакууме, следовательно, открывается возможность в получении наноструктурных соединений.

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.

Как было сказано выше, химическое осаждение из паровой фазы карбида бора является более предпочтительным методом для получения тонких пленок, волокон и нитевидных кристаллов.

Выбор конструкции системы для CVD-метода будет определяться рядом факторов: реагентами, используемыми в процессе осаждения; химическим составом; скоростью и давлением потока газов; размерами и формой образцов, на которые будет осаждаться покрытие, и др.

Принципиальная схема системы CVD представлена на рисунке 1.5 и в основном состоит из трех модулей [77]:

- системы дозирования реакционного газа,
- реактора, включая компоненты для определения потоков газа,
- выхлопной системы, содержащей регулятор общего давления, вакуумный насос, скруббер/или систему рециркуляции реагентов.

Система дозирования газов

Реагенты, представляющие собой газы при комнатной температуре, хранятся в газовых баллонах. Потоки газов, как правило, регулируются

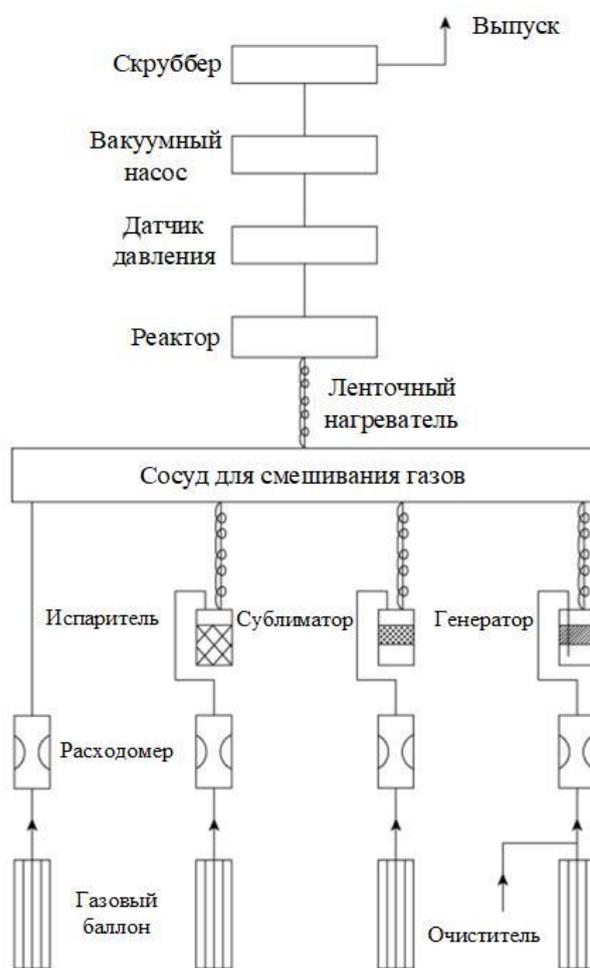


Рисунок 1.5 – Принципиальная схема системы CVD [77]

массовыми расходомерами, которые позволяют осуществлять точное управление расходом газов. При необходимости добавления в систему жидких или твердых исходных реагентов их предварительно испаряют или сублимируют, после чего вводят в систему или применяют так называемые мгновенные испарители [78]. Также система дозирования реакционного газа часто включает в себя элементы очистки реагентов.

Реактор

Исходя из условий CVD процесса, а также размера, формы и количества подложек, определяют тип реактора и его геометрию (рисунок 1.6).

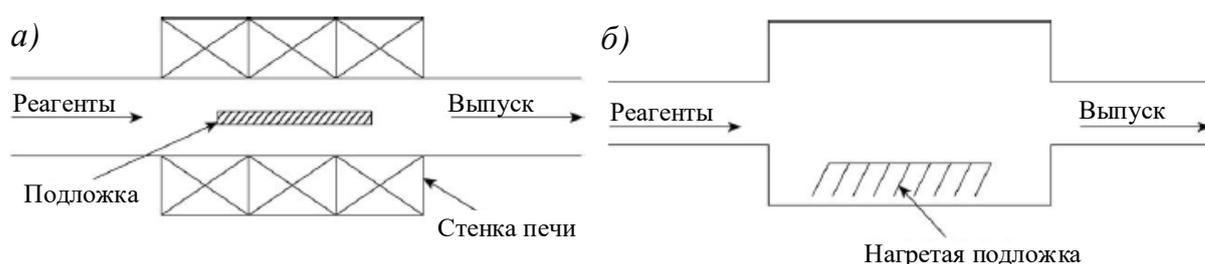


Рисунок 1.6 – Типы реактора: *а* – CVD-реактор с горячей стенкой; *б* – CVD-реактор с холодной стенкой [77]

Можно выделить два основных типа реактора:

- Реактор с так называемой горячей стенкой, где материал, на который наносится покрытие, и стенки реактора имеют одинаковую температуру. Основным недостатком такой конструкции является вероятное осаждение наносимого покрытия на стенки реактора [77], что может сказаться на чистоте покрытия за счет химических реакций между материалом, осевшим на стенках реактора в предыдущем цикле нанесения покрытия, и газами, а также в ходе отслоения отложений со стенок реактора.
- Реактор с холодными стенками, в котором не происходит осаждения наносимого покрытия на стенках, исключая риск отрыва частиц от стенок реактора. Кроме того, низкая температура снижает риск возникновения реакции с поверхностью стенки реактора. Такой тип реактора является более предпочтительным, поскольку обладает более высокой чистотой нанесения покрытий при высокой скорости осаждения покрытий в совокупности с

высокой скоростью охлаждения (и, как следствие, производительности). Такая конструкция реактора более гибкая и позволяет наносить изотропные покрытия с высокой чистотой по отношению к вышеупомянутой конструкции [77].

Выхлопная система

Выхлопная система содержит вакуумный насос, регулятор общего давления, скрубберы и, при необходимости, систему рециркуляции газов.

Процессы, работающие при атмосферном давлении, не требуют вакуумных насосов и общего контроля давления. Однако при пониженном давлении необходимо использовать систему контроля давления и насос, выбор которого зависит от рабочего давления в системе.

Нередко в процессах CVD используются и образуются токсичные, взрывоопасные и коррозионно-активные газы, в этом случае возникает необходимость в скрубберах – они позволяют катализировать такие газы.

Система рециркуляции газов часто применяется для снижения производственных издержек и актуальна при массовом использовании CVD-метода. Вторичная переработка нередко применяется для снижения производственных затрат и становится необходимой в крупных масштабах.

Для анализа паров в CVD-реакторе, а также в системе выхлопных газов можно использовать различные спектроскопические методы, чаще всего в таких системах используется ИК-спектроскопия [79].

Физическое осаждение из паровой фазы (PVD)

Работ, посвященных методам физического осаждения карбида бора из паровой фазы, значительно меньше. Это связано с трудностями работы с мишенями из карбида бора и дороговизной метода, а также более плохой управляемостью процессом в сравнении с CVD-методами [55]. В роли энергетической составляющей для распыления мишени может выступать ионный пучок, магнетрон [80] или лазер [81], который позволяет распылять мишени, в том числе из карбида бора [82, 83]. Рабочей средой, в зависимости

от используемого энергетического источника, может являться вакуум [81–83], а также аргон [80, 84].

Метод PVD, как и CVD, открывает возможность получения наноструктур карбида бора типа нанопроволок, нанолистов, нанолент [84].

Авторами работы [85] представлена принципиальная схема нанесения покрытий методом PVD (рисунок 1.7), а также приведен сравнительный анализ энергозатрат нанесения покрытия методами PVD и CVD (рисунок 1.8)

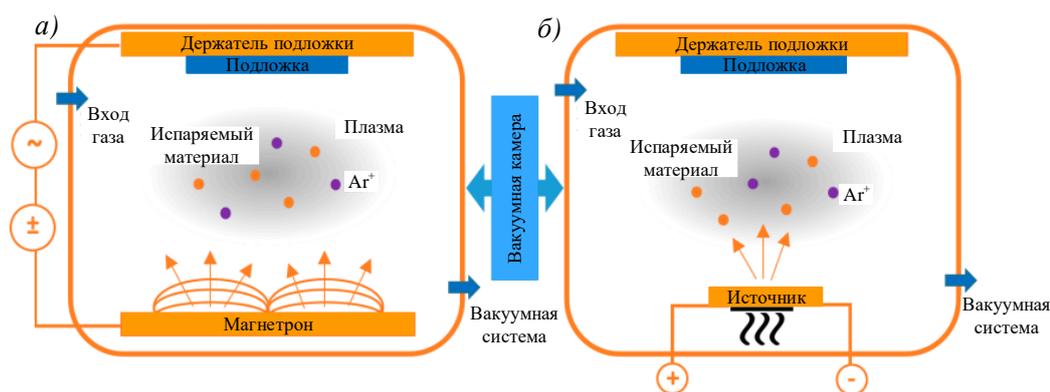


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение двух традиционных процессов PVD: *а* – напыление; *б* – испарение с использованием ионизированного газообразного аргона (Ar^+) [85]

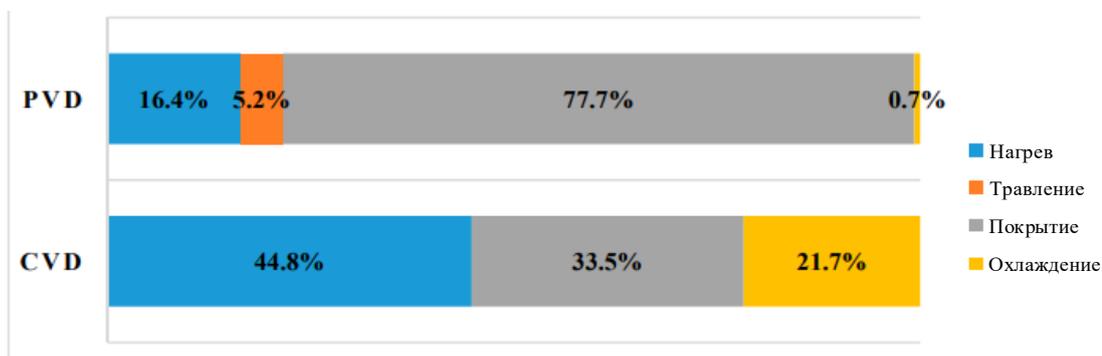


Рисунок 1.8 – Потребление энергии на различных этапах процессов PVD и CVD: нагрев, травление, нанесение покрытия, охлаждение

Из диаграммы видно, что при нанесении пленок методом CVD значительная часть энергии расходуется на нагрев и охлаждение по отношению к PVD-методу, однако, процесс нанесения покрытия становится наименее энергозатратным.

1.2.3 Карботермическое восстановление

Карботермическое восстановление бора является одним из классических промышленных методов синтеза карбида бора.

Как правило, карботермическое восстановление реализуют в печах различной конструкции и принципа действия при температурах не менее 1573–1773 К в инертной газовой среде [3, 18, 86, 87].

В случае восстановления оксида бора углеродом реакция протекает по формуле

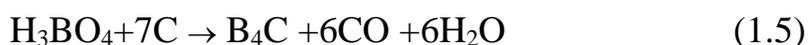


и проходит в два этапа:



Восстановление оксида бора является эндотермической реакцией, энтальпия образования которой $\Delta H = 1812$ кДж/моль. Брикетты из смеси оксида бора и углерода помещают в электродуговую печь. Температура 2473-2773 К и дает стехиометрический состав $\text{B}_{4,3}\text{C}$, который содержит несколько процентов свободного графита. Затем полученный карбид бора дробят и измельчают при помощи мельниц различной конструкции до размера зерна, подходящего для конечного использования. Данный процесс протекает в вакуумной среде, следовательно, исключается наличие примесей в продукте синтеза [3, 4].

В случае карботермического восстановления с применением другого источника бора – борной кислоты, реакция восстановления будет протекать по формуле



Реакция проходит в три этапа [88, 89]:





Для такого процесса требуется высокая температура синтеза (около 2000 °С).

В различных вариациях реакции карботермического восстановления используются различные источники бора – борная кислота [18, 88, 90–92], оксид бора [3, 4, 93, 94] и др. В качестве источника углерода применяют аморфный углерод (сажа) [93, 94], глицерин [92], поливиниловый спирт [18], маннитол [88], лимонную кислоту [90, 91], сахарозу [18] и др. [95].

В рамках данного метода важным аспектом является направление исследований, посвященное понижению энергоемкости процесса синтеза, в частности, за счет снижения температуры синтеза (вплоть до 1500–1600 °С, а в некоторых случаях и до 1300 °С) процесса путем подбора химического состава исходного сырья, его среднего размера частиц и удельной поверхности, а также состава катализаторов [88, 91].

Применение вакуумной или инертной среды в реакциях карботермического восстановления минимизирует попадание различных примесей в продукт синтеза. В общем случае, при синтезе карбида бора методом карботермического восстановления, как правило, остается небольшой процент свободного углерода. Факторы, влияющие на содержание свободного углерода в порошке карбида бора, получаемого методом быстрого карботермического восстановления, обсуждались в работе [86].

На морфологию частиц в ходе проведения карботермического синтеза влияют такие параметры, как температура карботермического восстановления, время выдержки, исходное соотношение реагентов [18]. Морфология получаемых продуктов определяется кинетикой реакции, например, при низких температурах (около 1150–1350 °С) из-за низкой скорости зародышеобразования реакция протекает в основном через рост на благоприятных участках и, как следствие, приводит к получению частиц микронного диапазона, а также нанолент с неоднородной морфологией [18].

При очень высокой температуре карботермического восстановления (более 1750 °С) реакция протекает в основном через зародышеобразование, приводя к однородным частицам. При промежуточных температурах смешанный механизм зарождения и роста приводит к разнообразию морфологий. Очень высокие температуры (более 1750 °С) с очень коротким временем выдержки (в течение нескольких минут) являются наиболее эффективным условием для получения однородного размера нано/субмикронных частиц В₄С. Другие факторы, такие как атмосфера и соотношение исходных реагентов, участвующих в реакции карботермического восстановления, также влияют на морфологию продукта: более высокое содержание аргона снижает выделение угарного газа и приводит к более высокой скорости нуклеации и более высокой однородности продукта.

1.2.4 Спекание

Спекание – один из способов получения плотных объемных компактов или композиционных материалов на основе карбида бора [4, 96]. Для получения компактов и их последующего спекания прекурсоры смешивают в стехиометрическом соотношении, затем производят отсеивание через систему сит для получения однородного состава по размерам. После подготовки смеси для спекания ее, как правило, засыпают в оправку для прессования, после чего получают компакт для последующего спекания.

Спекание может проводиться как из уже синтезированных порошковых продуктов, так и из прекурсоров, предварительно смешанных в стехиометрическом соотношении. Как правило, данный метод предполагает наличие вакуумной [97] или инертной среды [37, 98]. Для получения образцов методом спекания необходим парк довольно сложного оборудования – гидравлический пресс для прессования, печь с герметичной камерой, вакуумный насос, газораспределительное оборудование и пр.

Спеканием возможно получать готовые изделия, предварительно сформовав деталь путем литья под давлением микропорошка карбида бора со

связующими компонентами. Авторами работы [99] литьем под давлением, при двухступенчатом нагреве до температуры 1150 °С (для удаления связующих компонентов) и последующим спеканием при температуре 2100 °С в атмосфере аргона в течение 2 ч при скорости нагрева 15 °С/мин были получены изделия типа форсунки с массивом микроотверстий диаметром не более 450 мкм и отношением длины отверстия к диаметру около 8.

Спекание керамики из карбида бора затруднено из-за наличия прочных ковалентных связей и низкой самодиффузии в чистом карбиде бора, высокого сопротивления скольжению по границам зерен и низкой поверхностной энергии. В настоящее время исследуется влияние различных добавок для спекания, например железа, добавление которого позволяет снизить температуру спекания, улучшить механические свойства композита на основе карбида бора за счет образования жидкой фазы, а также способствует снижению роста частиц B_4C [100].

С целью понижения температуры синтеза и увеличения теоретической плотности компактов применяют спекающие добавки, в частности, авторы работы [37] демонстрируют снижение температуры спекания до 2275 °С и увеличение теоретической плотности компактов до 93 % за счет введения в порошок карбид бора (синтезированных методом карботермического восстановления порошков карбида бора дисперсностью 0,5–2,0 мкм) диоксида циркония ZrO_2 (5 масс. %), в то время как без спекающей добавки при температуре 2375 °С удалось достичь плотности около 90 %.

Горячее прессование

Более плотные и изотропные по структуре образцы получают методом горячего прессования [101, 102]. Данный процесс включает в себя формирование из порошков плотных компактов одновременным уплотнением и спеканием порошков при температуре, близкой к температуре плавления основных компонентов прекурсоров.

Типичная схема камеры газостата для осуществления горячего изостатического прессования представлена на рисунке 1.9. Она представляет собой сосуд высокого давления с системами подачи и нагрева газа. В рабочую камеру газостата загружаются прекурсоры, после чего камера закрывается, из нее откачивается воздух, включается нагрев, закачивается аргон, высокое давление которого поддерживается компрессором. Далее, в течение расчетных значений происходит выдержка по времени, а затем сброс давления и охлаждение.

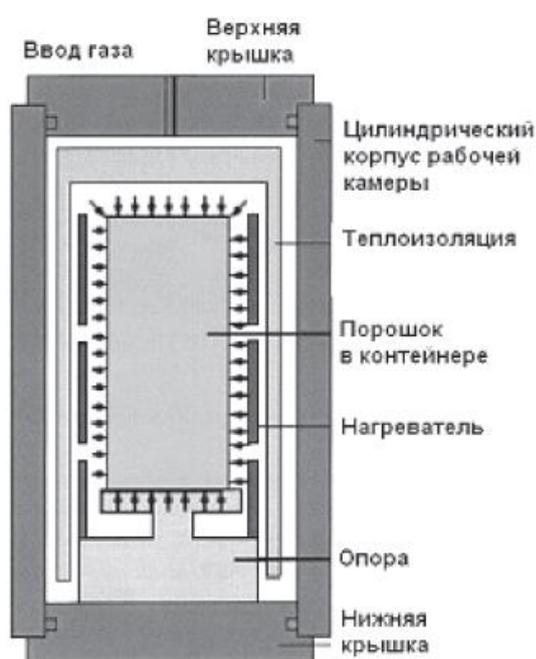


Рисунок 1.9 – Типичная схема рабочей камеры газостата [103]

Методом горячего прессования можно получать практически беспористые изделия из порошковых материалов, которые будут иметь изотропные свойства по всему объему.

Авторы работы [101] синтезировали компакты ($\varnothing 30$ мм \times 7,5 мм) из карбида бора методом горячего прессования из порошков аморфного бора и графита при температуре 2050 °С и давлении 50 МПа (скорость нагрева 10 К/мин; скорость охлаждения 10 К/мин) при времени выдержки 60 мин. Плотность компактов составила 2,42 г/см³.

Авторы работы [102] продемонстрировали получение компактов карбида бора из аморфного бора и нановолокнистого углерода с

переплетенными волокнами диаметром 30–100 нм, которые были смешаны в массовом соотношении 79 масс. % и 21 масс. % соответственно. Процесс проводили при температуре 1950 °С в атмосфере аргона при давлении 35 МПа. Также в ряде случаев была добавлена спекающая добавка – карбид хрома. Относительная плотность полученных образцов достигла 95,0–96,5 % с микротвердостью около 42 ГПа, в случае использования спекающей добавки карбида хрома микротвердость составила 45–46 ГПа.

1.2.5 Механохимический синтез

Измельчение порошковых материалов в мельницах различной конструкции является неотъемлемой частью технологического процесса подготовки исходных реагентов в производствах, связанных с получением керамических изделий. Кроме того, данная операция значима и в исследовательских целях, где возникает необходимость в получении порошковых материалов определенного гранулометрического состава, и, как правило, она сопровождается значительными изменениями в обрабатываемых данным методом порошковых материалов [104]. Основой механохимического синтеза являются химические процессы, протекающие при механической обработке [105].

Получение порошковых материалов данным методом привлекает внимание ученых всего мира, как средство получения метастабильных и неравновесных фаз сплава и имеет большой потенциал для производства аморфных сплавов, нанокристаллических материалов и суперсплавов, а также для нитридов и гидридов металлов [106]. В процессе механического легирования частицы порошка периодически захватываются между сталкивающимися шариками и пластически деформируются, образуя большое количество дислокаций, а также другие дефекты решетки. Кроме того, столкновения шаров вызывают дробление и холодное сваривание элементарных частиц, образуя чистые границы раздела на атомарном уровне [106].

Механохимический синтез применяется, в частности, и для синтеза порошкового карбида бора. В качестве исходных реагентов для синтеза карбида бора данным методом применяют сажу марки ПМ-15 и аморфный бор марки А в стехиометрическом соотношении [107]. Однако известны работы, где в качестве исходных реагентов смешивают порошки Mg (3,27 масс. %), B_2O_3 (39,77 масс. %) и графитовые порошки чистотой до 99,9 %, в результате чего получают конечный продукт MgO- B_4C с долей карбида бора около 20 масс. % [108]. В данном случае избавиться от оксида магния можно промывкой кислотой. Синтез в таком случае проходит в соответствии с уравнением реакции



Магнезиотермическое восстановление оксида бора в присутствии углерода является экзотермической реакцией, энтальпия образования которой $\Delta H = -1141$ кДж / моль.

Осуществление механохимического синтеза проводят в мельницах различных моделей, в частности, авторы работ [107,109] используют шаровую планетарную мельницу «Активатор 2S» при скорости вращения планетарного диска 600–900 об/мин, скорости вращения барабанов 1000–1800 об/мин, при отношении массы шаров к массе шихты 30–45:1 в атмосфере аргона при давлении $P = 3–5$ атм в течение 5–120 мин получают карбид бора, частицы которого имеют сферическую форму размерами 50–60 нм (а также большое количество частиц размерами до 200 нм) и сильно агломерированы.

Порошки, синтезированные данным способом, показывают более высокие показатели относительной плотности при спекании их в плотные компакты методом ИПС и при горячем прессовании (до 99,0 % в обоих случаях) по отношению к синтезированному другими методами порошку карбида бора [110].

1.2.6 Электроразрядные технологии синтеза

Электроразрядный метод синтеза – один из недорогих и перспективных методов синтеза различных углеродных структур [111], карбидов металлов [112, 113], неметаллов (в том числе карбид бора) [20, 114, 115], высокоэнтропийных карбидов [116].

Суть метода заключается в нагреве исходных прекурсоров плазмой дугового разряда постоянного или переменного тока. В классической типовой схеме, представленной на рисунке 1.10, полость электрода, выполняющего роль анода, заполнена исходными прекурсорами, а катод представляет собой цельный графитовый стержень. В реакционную герметичную камеру закачивается, как правило, инертный газ, предотвращающий окисление продуктов синтеза, после чего любым из способов инициируется дуговой разряд между графитовыми электродами [111].

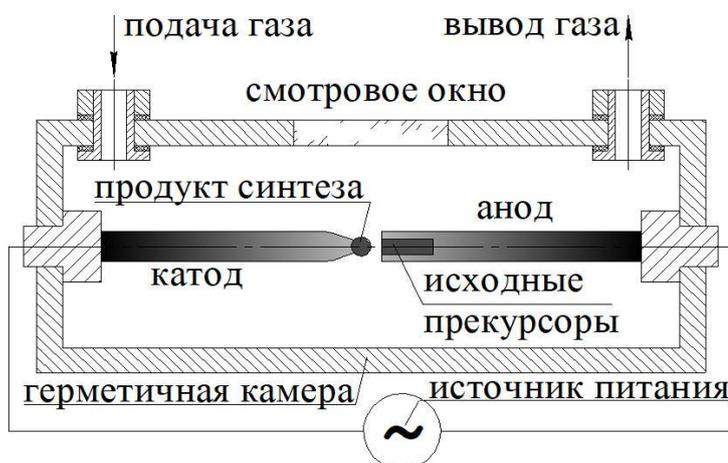


Рисунок 1.10 – Типичная принципиальная схема электродугового синтеза [111]

Плотность потока энергии дугового разряда регулируется путем изменения силы тока и напряжения источником питания, при этом температура плазмы дугового разряда, при силе тока 200 А, вблизи анода может достигать 10000 К [117].

К преимуществам такого метода можно отнести высокую скорость проведения синтеза, простоту конструкции электродугового реактора.

Недостатками данного метода синтеза является существенное загрязнение продукта синтеза ввиду эрозии анода и формирования катодного депозита, оседающего на продукте синтеза и стенках реактора; дороговизна и сложность технологического газораспределительного оборудования.

Электродуговой синтез на открытом воздухе

В последние годы получил распространение метод электродугового синтеза в воздухе низкого и нормального давления, например, авторы работ [19, 118, 119] реализовали недорогой синтез однослойных углеродных нанотрубок с помощью дугового разряда низкого давления, показали возможность синтеза углеродных нанотрубок на воздухе с использованием плазмы дугового разряда.

Особенностью такого подхода является реализация синтеза заданного материала в открытой воздушной атмосфере, что позволяет значительно упростить конструкцию оборудования и повысить энергоэффективность процесса синтеза за счет отказа от вакуумного и газораспределительного оборудования [112].

На сегодняшний день известны работы по синтезу карбида бора в низковольтной электрической дуге постоянного тока, инициируемой на открытом воздухе [120].

Основопологающим принципом данного метода является теория о формировании в процессе горения графитовых электродов в атмосферном воздухе газов монооксида и двуокиси углерода ($\text{CO} + \text{CO}_2$), которые экранируют синтезируемый продукт от кислорода воздуха. По предварительным оценкам, энергоемкость процесса синтеза, проведенного на лабораторной установке, составляет около 176 кДж/г при производительности не менее 1 г/мин, что делает его перспективным к получению данного соединения ввиду своей простоты, скорости проведения синтеза, а также дешевизны [120].

Искровое плазменное спекание (ИПС)

Суть метода ИПС заключается в воздействии постоянного или переменного тока в сочетании с приложением небольшого давления на исходные реагенты бора и углерода, при этом в системе, как правило, ступенчато поднимают температуру в интервале от 1573 до 2173 К [3]. В качестве исходных реагентов берут чистые порошки углерода и бора [5] или уже синтезированный продукт [121] с целью получения плотных компактов. ИПС проводят в атмосфере аргона Ar [122], азота N₂ [123] или в вакуумной среде [5, 121]. Принципиальная схема синтеза методом ИПС представлена на рисунке 1.11.

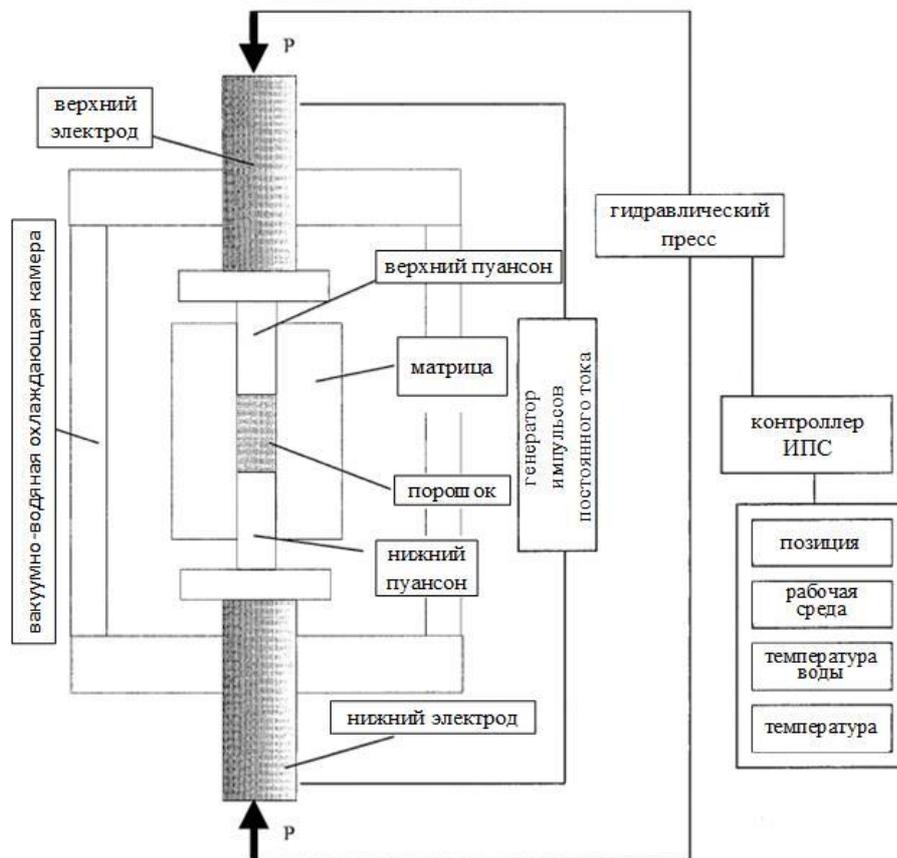


Рисунок 1.11 – Принципиальная схема синтеза методом искрового плазменного спекания [124]

Метод ИПС широко исследуется в части синтеза карбида бора и материалов на его основе [125, 126]. Авторами работы [121] была исследована зависимость влияния температуры синтеза на плотность компактов из карбида

бора без добавления каких-либо добавок, в частности, полностью плотные компакты ($2,52 \text{ г/см}^3$) можно получить при $2050 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $50 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлением 32 МПа при времени выдержки 10 мин . При данных режимах получается однородное распределение мелких равноосных зерен со средним размером $(4,05 \pm 1,62) \text{ мкм}$. ИПС – это многофакторный процесс, основные параметры, влияющие на плотность компактов, – температура спекания, скорость повышения температуры, время выдержки, исходный гранулометрический состав и др. [127]. Основным преимуществом метода ИПС является получение плотных компактов карбида бора (до 100% теоретической плотности) с мелкозернистой структурой и изотропией свойств, однако большие нагрузки, прилагаемые в процессе синтеза, часто приводят к дефектам микроструктуры карбида бора [128], что подтверждается наличием двойников на полностью плотной поверхности излома [129]. В работе [129] реализуется инфильтрация компактов карбида бора расплавом алюминия при $1180 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин . Предполагается, что данный подход позволяет уменьшить количество дефектов кристаллической решетки, вероятно, за счет отжига или образования небольших количеств соединения Al_3BC .

Выводы по главе 1

Как было отмечено ранее, карбид бора – перспективное соединение с уникальным набором свойств, которое на сегодняшний день можно синтезировать множеством методов, однако в большинстве своем все эти методы предполагают наличие экранирующей среды (инертного газа, вакуумной среды) для защиты реакционной зоны и получения порошка карбида бора, не содержащего примесей, следовательно, вопрос о получении карбида бора без применения защитных инертных сред или вакуума является открытым.

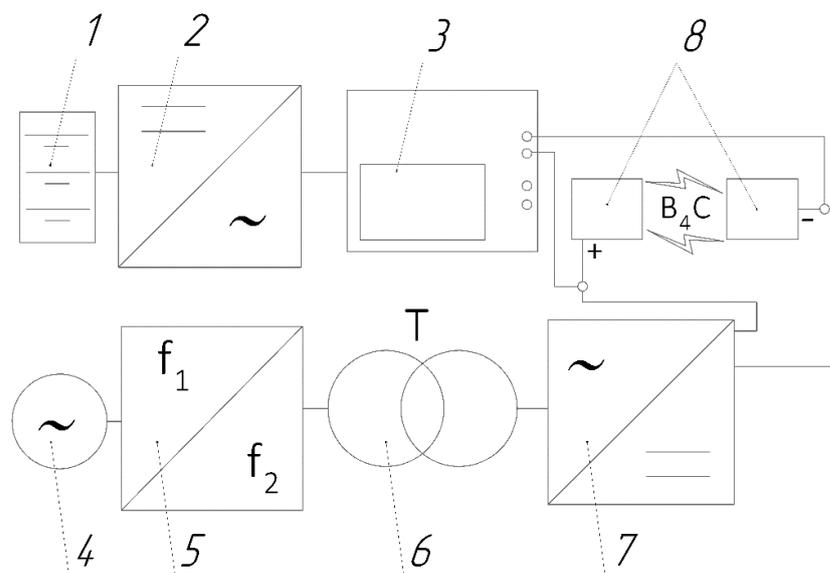
Глава 2. Экспериментальный безвакуумный реактор и методика синтеза карбида бора в атмосферной среде

2.1 Устройство и принцип действия безвакуумного плазменного реактора совмещенного типа

Устройство лабораторного дугового реактора совмещенного типа

Синтез порошкового карбида бора производился на лабораторном дуговом реакторе совмещенного типа [130], упрощенная принципиальная схема силового контура которого представлена на рисунке 2.1.

Лабораторный дуговой реактор совмещенного типа состоит из двух основных компонентов: силового контура и узла позиционирования электродов. Сама лабораторная установка в сборе заключена в покупной электромонтажный корпус. Фотография лабораторного дугового реактора совмещенного типа представлена на рисунке 2.2.



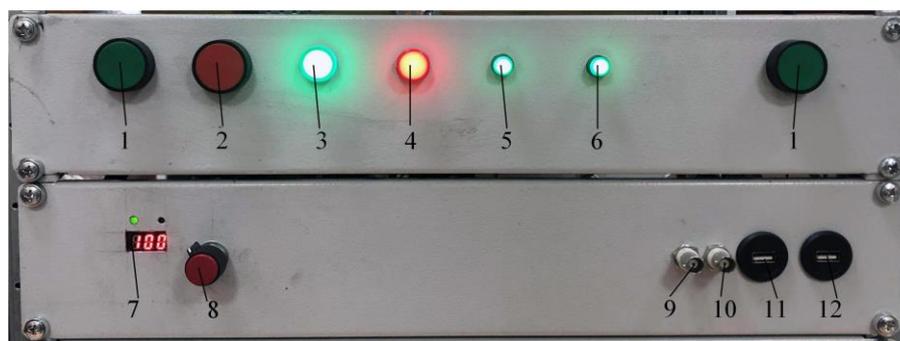
1 – аккумуляторный блок; 2 – инверторный преобразователь; 3 – осциллограф; 4 – однофазная сеть 0,4 кВ; 5 – преобразователь частоты; 6 – понижающий трансформатор; 7 – однофазный выпрямитель; 8 – графитовые электроды

Рисунок 2.1 – Упрощенная принципиальная схема силового контура лабораторного дугового реактора совмещенного типа



Рисунок 2.2 – Фотография лабораторного дугового реактора совмещенного типа

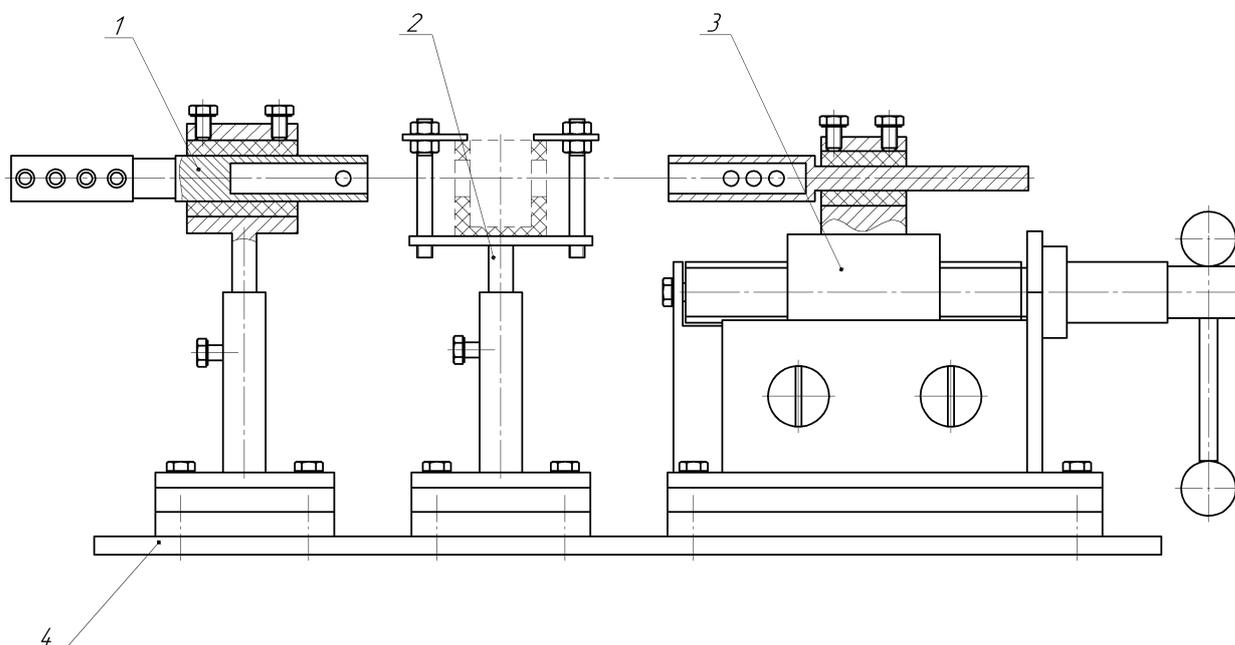
На лицевой панели электромонтажного корпуса располагаются элементы управления, индикации и передачи данных лабораторного дугового реактора совмещенного типа, представленные на рисунке 2.3.



1 – кнопки подачи питания на электроды; 2 – кнопка прекращения подачи питания на электроды; 3 – индикатор, сигнализирующий о наличии питания в установке; 4 – индикатор, сигнализирующий о наличии питания на инверторе; 5 – индикатор работы датчика тока; 6 – индикатор работы датчика напряжения; 7 – табло с информацией о силе тока; 8 – барашек регулировки силы тока; 9 – коаксиальный выход с датчика напряжения; 10 – коаксиальный выход с датчика тока; 11, 12 – USB-порты для перепрограммирования контроллера.

Рисунок 2.3 – Лицевая панель лабораторного дугового реактора совмещенного типа

Узел позиционирования электродов дугового реактора представлен на рисунке 2.4.



1 – держатель катода; 2 – держатель тигля; 3 – узел перемещения анода; 4 – стеклотекстолитовое основание

Рисунок 2.4 – Узел позиционирования электродов дугового реактора совмещенного типа

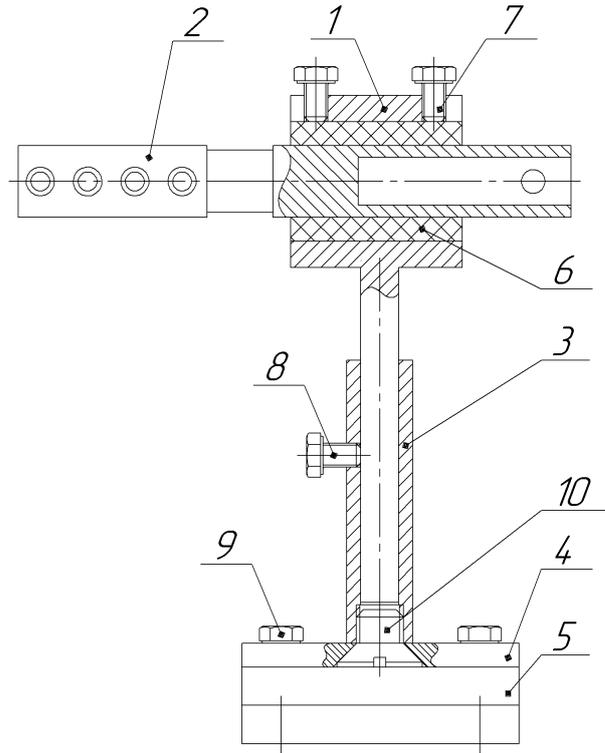
Дуговой разряд в лабораторной установке инициируется в полости тигля касанием анода о катод, при этом расстояние электроразрядного промежутка регулируется узлом перемещения анода вручную или с помощью сервоприводов по программе.

Сам узел позиционирования дугового реактора включает в себя три основных компонента: держатели катода и тигля, узел перемещения анода.

Держатель катода

Держатель катода представлен на рисунке 2.5 и предназначен для статического закрепления графитового катода в полости державки 2. Графитовый катод устанавливается в державку катода 2, выполненную из меди, на которую подается электрический потенциал, после чего державка 2

устанавливается в обойму 1 для избегания переноса электрического потенциала и поджимается винтами 7. Регулировка высоты расположения державки с графитовым электродом осуществляется при помощи винта 8, которым регулируется необходимый вылет обоймы 1 из трубки 3, которая в свою очередь зафиксирована установочным винтом 10 к стальному основанию 4. Стальное основание установлено на стеклотекстолитовом основании и зафиксировано винтами 9 во избежание переноса электрического потенциала.



1 – обойма; 2 – державка катода; 3 – трубка; 4 – основание; 5 – стеклотекстолитовое основание; 6 – стеклотекстолитовые сухари державки катода; 7, 9 – винты фиксирующие; 8 – винт регулировочный; 10 – винт установочный

Держатель тигля

Держатель тигля представлен на рисунке 2.6 и предназначен для статического закрепления тигля.

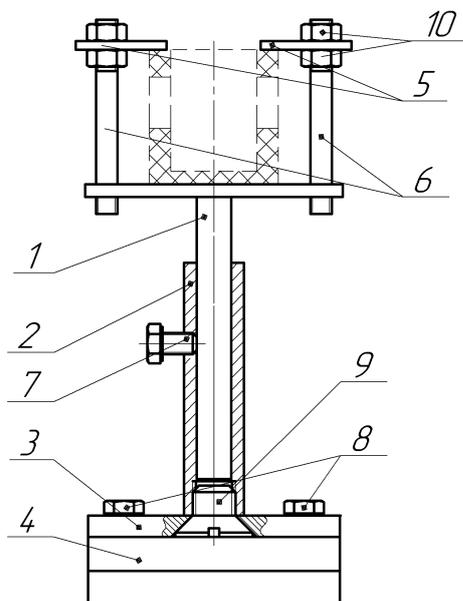
Графитовый тигель

устанавливается на стойку 1, выполненную из стали, и фиксируется в неподвижном положении прижимами 5 и

гайками 10, установленными на стойках 6. Регулировка высоты расположения тигля осуществляется регулировочным винтом 7. Трубка 2, которая является направляющей для стойки, неподвижно закреплена на стальном основании 3 установочным винтом 9, которое, в свою очередь, установлено на стеклотекстолитовом основании 4 во избежание переноса электрического

Рисунок 2.5 – Держатель катода лабораторного дугового реактора совмещенного типа

потенциала на электромонтажный корпус лабораторного дугового реактора совмещенного типа.



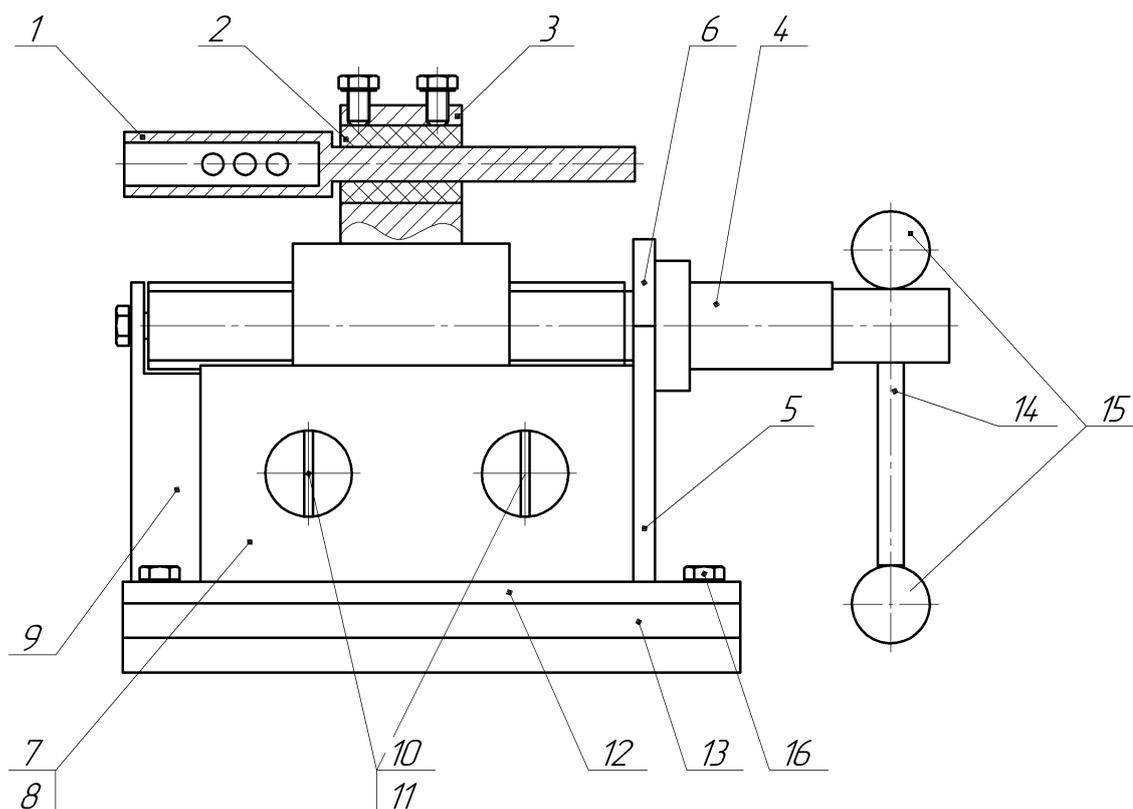
1 – стойка; 2 – трубка; 3 – стальное основание; 4 – основание из стеклотекстолита; 5 – прижимы; 6 – стойки прижимные; 7 – винт регулировочный; 8 – винты фиксирующие; 9 – винт установочный; 10 – гайки прижимные

Рисунок 2.6 – Держатель тигля лабораторного дугового реактора совмещенного типа

Узел перемещения анода

Схема узла перемещения анода представлена на рисунке 2.7. Узел перемещения анода в узле позиционирования дугового реактора играет основную роль, поскольку анодом инициируется дуговой разряд. Перемещение анода в узле перемещения осуществляется передачей типа винт-гайка. Ходовой винт 4 шейками установлен на двух опорах 5 и 9 и поджат с одной стороны прижимной планкой 6, а с другой стороны ось ходового винта закреплена в опоре при помощи гайки. Ходовая гайка 3, в которую через стеклотекстолитовые сухари 2 (которые предотвращают перенос электрического потенциала с державки анода) установлена державка анода 1, может совершать поступательно-возвратные движения по направляющим 7 и

8, которыми ограничено перемещение гайки. Расстояние между направляющими фиксируется при помощи специальных ограничивающих втулок 11 и винтов 10. Вращение ходового винта может задаваться как вручную ручкой 14, так и при помощи сервопривода, который может быть присоединен посредством муфты.



1 – державка анода; 2 – стеклотекстолитовые сухари державки анода; 3 – ходовая гайка; 4 – винт ходовой; 5 – планка задняя (опора); 6 – планка прижимная; 7, 8 – направляющие; 9 – планка передняя (опора); 10 – винты; 11 – втулка ограничивающая; 12 – стальное основание; 13 – стеклотекстолитовое основание; 14 – ручка; 15 – сферы; 16 – винты фиксирующие.

Рисунок 2.7 – Узел перемещения анода лабораторного дугового реактора совмещенного типа

Принцип работы лабораторного дугового реактора совмещенного типа и методика проведения эксперимента

Синтез порошка, содержащего карбид бора, представляет собой сложный физико-химический процесс, в основе которого лежит метод

прямого синтеза из элементов при помощи плазмы дугового разряда постоянного тока. Исходя из аналитического обзора литературы, можно сделать вывод о том, что одним из наиболее перспективных методов синтеза карбида бора является электродуговой, поскольку он позволяет существенно упростить задачу по удешевлению синтеза материалов за счет отсутствия необходимости в оборудовании обеспечивающего наличие специальной инертной или вакуумной среды, другими словами – он позволяет реализовать синтез в условиях нормального атмосферного давления или же на открытом воздухе. Возможность синтеза ультрадисперсного карбида бора в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде, обсуждалась ранее. Метод основан на достижении эффекта самоэкранирования реакционного объема от кислорода воздуха продуктами горения дугового разряда на графитовых электродах, а именно газами монооксида углерода и диоксида углерода.

С помощью графитовых электродов, проходящих через отверстия в тигле, инициируется электроразрядный промежуток, при этом температура электрической дуги вблизи анода может достигать 10000 °С [117].

Главным преимуществом такого метода является высокая производительность получения порошка карбида бора, а также исключается необходимость в использовании оборудования для создания инертной или вакуумной среды, поскольку в полости графитового тигля при горении дугового разряда генерируется газообразный монооксид углерода и диоксид углерода, которые предотвращают окисление получаемого порошка на основе карбида бора кислородом атмосферного воздуха.

Получаемый материал является продуктом воздействия атмосферной плазмы дугового разряда постоянного тока на порошковую смесь углерода и бора.

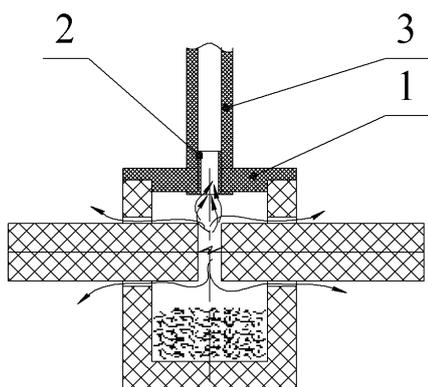
Анализ газов

Факт того, что в ходе синтеза карбида бора в атмосферной электроразрядной плазме при работе на графитовых электродах генерируется

газообразный монооксид и диоксид углерода, подтверждается анализом газов, выполненным при помощи газоанализатора ТЕСТ-1 (Новосибирск, Россия) (рисунок 2.8). Схема установки воздуховода газоанализатора ТЕСТ-1, а также направление потоков выделяемых газов представлены на рисунке 2.9.



Рисунок 2.8 – Фотография газоанализатора ТЕСТ-1



1 – крышка тигля; 2 – штуцер; 3 – воздуховод газоанализатора ТЕСТ-1

Рисунок 2.9 – Схема установки воздуховода газоанализатора и направление потоков выделяемых газов

По результатам анализа газов, выделяющихся в процессе горения плазмы дугового разряда между графитовыми электродами, наблюдается следующее: с момента инициации дугового разряда и до окончания его горения содержание кислорода начинает резко убывать, содержание газов монооксида и диоксида углерода резко возрастать. Этот эффект можно объяснить тем, что монооксид углерода в процессе горения дугового разряда вытесняет имеющийся там кислород и другие газы, содержащиеся изначально, что подтверждается характерными кольцами в момент инициации дугового разряда (рисунок 2.10), которые образуются при резком выходе газа через кольцевые зазоры между электродами и отверстиями в графитовом тигле.

Для анализа распределения газов в ходе процесса горения дугового разряда был выполнен эксперимент при силе тока 160 А на графитовых электродах диаметром 8 мм с длительностью горения дугового разряда 20 с.

График изменения концентрации газов CO, CO₂, NO и NO₂ представлен на рисунке 2.11.

Из графика можно сделать вывод о том, что содержание газа монооксида углерода (CO) начинает резко возрастать со средней скоростью 3062 ppm/c до момента остановки горения дугового разряда, при этом в момент времени 20 с (момент отключения

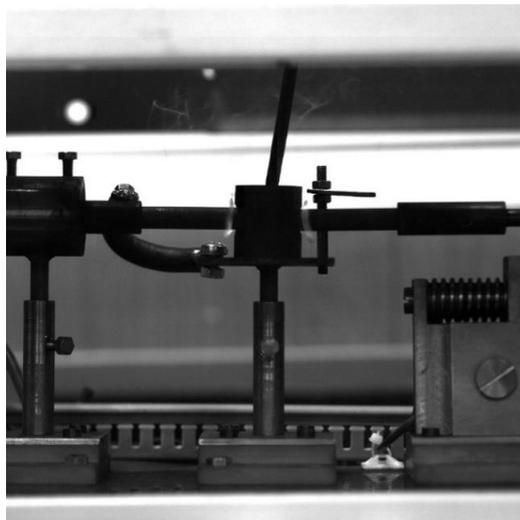


Рисунок 2.10 – Кадр из высокоскоростной съемки процесса горения дугового разряда в момент инициации дугового разряда ($t = 1$ с)

дугового разряда) в пике концентрация достигает 61242 ppm, и, следовательно, создаются условия экранирования зоны синтеза порошкового продукта, содержащего карбид бора. Содержание газа монооксида азота и диоксида азота в пике достигает значений 4982 и 19 ppm соответственно. График изменения концентрации кислорода представлен на рисунке 2.12.

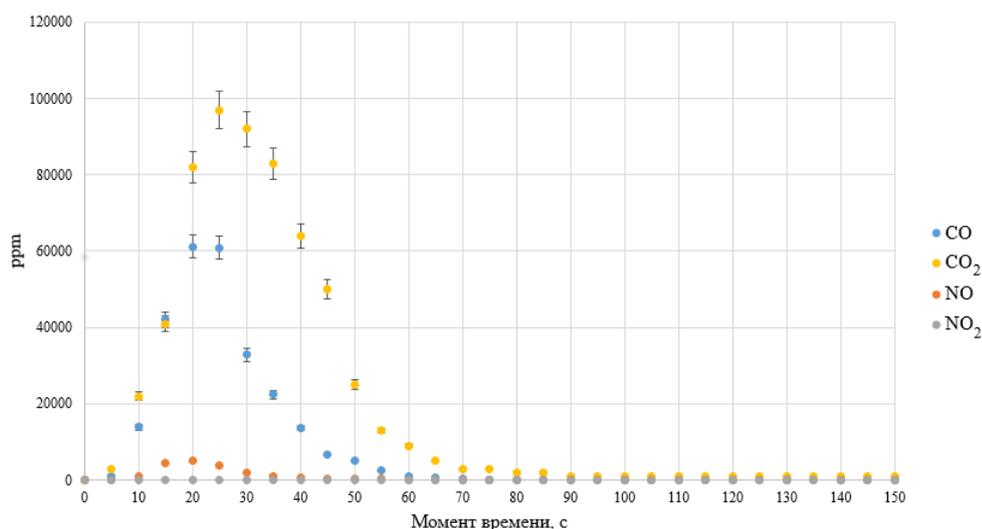


Рисунок 2.11 – Изменение содержания газов CO, CO₂, NO и NO₂ в процессе горения дугового разряда

Из графика видно, что с момента инициации дугового разряда концентрация содержания кислорода начинает падать с его нормального значения концентрации в атмосфере (20,8 %) и далее исчезает полностью, вероятно, это вызвано его частичным вытеснением из зоны синтеза и преобразованием в угарный газ при горении дугового разряда между графитовыми электродами. Средняя скорость падения содержания кислорода – 2 об. %/с. Достижение пика (отсутствия кислорода полностью) достигается спустя 10 с после инициации дугового разряда. Исходя из этого, можно сделать вывод, что процесс синтеза полноценно может начинаться спустя 10 с после инициации дугового разряда. Данный график (рисунок 2.12) демонстрирует достижение условий полного отсутствия кислорода, что благоприятно для синтеза карбида бора, который на сегодняшний день синтезируют в вакуумных средах или инертном газе.

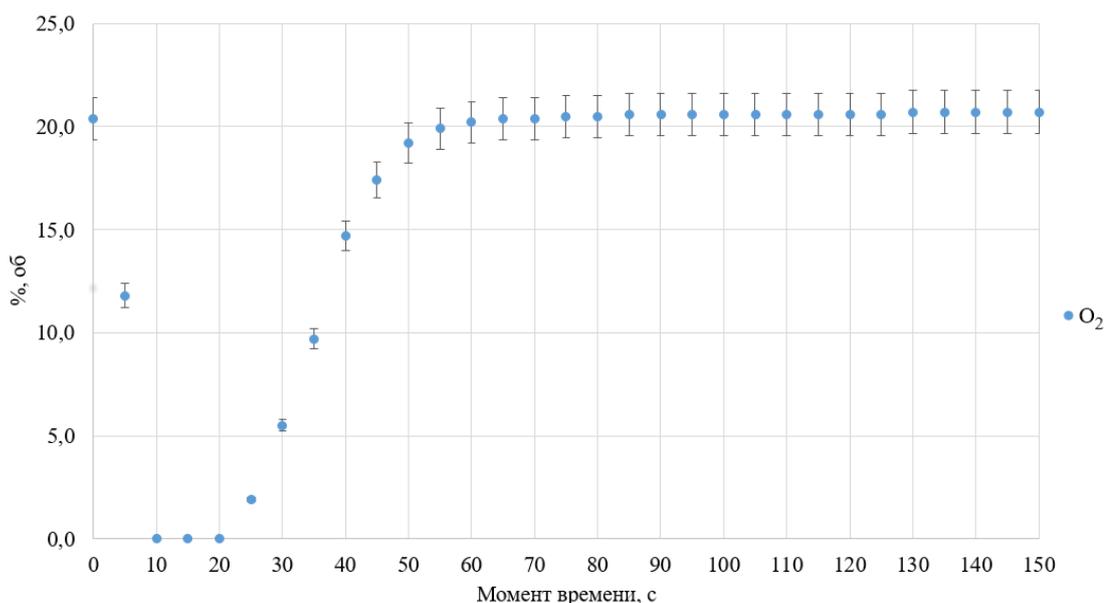


Рисунок 2.12 – Изменение содержания кислорода в процессе горения дугового разряда

Проведение эксперимента по синтезу порошкового карбида бора состоит из подготовки, проведения и заключительного этапа действий.

Подготовка к синтезу

Подготовка включает в себя взвешивание и смешивание исходных реагентов в расчетных пропорциях. Взвешивание компонентов проводится на

аналитических весах марки (ВЛ-124И-С, ГОСМЕТР, Россия, $\pm 0,0001$ г), а замес порошка осуществляется, как правило, в течение 30 мин на высокоэнергетической шаровой мельнице (SPEX SamplePrep 8000M-230 Mixer/Mill, США). Важным параметром при смешивании исходных реагентов является объем емкости, в которой производится перемешивание, в нашем случае объем равен 7285 мм^3 , форма помольного стакана с крышкой в сечении представлена на рисунке 2.13.

После смешивания исходные реагенты засыпаются в полость тигля и повторно взвешиваются. Также взвешиваются анод и катод, после чего все устанавливается в систему позиционирования лабораторного дугового реактора.



Помимо этого, также необходимо проверить применяемый для смешивания безопасность оборудования и исходных порошков (сечение надеть средства индивидуальной защиты (сварочная маска, краги, защитный костюм)).

Проведение эксперимента

После установки электродов и тигля в систему позиционирования лабораторного реактора необходимо развести электроды на максимальное расстояние, т. е. в крайние положения, после чего включить вводной автомат и разблокировать кнопку аварийной остановки. О подаче питания на сварочный инвертор будет сигнализировать индикатор 3 (см. рисунок 2.3) на лицевой панели лабораторной установки, после чего нажатием кнопками 1 (см. рисунок 2.3) на лицевой панели включается сварочный инвертор, подключенный к графитовым электродам через медные державки. О включении сварочного инвертора также сигнализирует индикатор 4 (см.

рисунок 2.3) на лицевой панели лабораторного дугового реактора. После успешного включения сварочного инвертора необходимо произвести касание анода о катод для инициации дугового разряда и развести электроды на расстояние около 1–2 мм, после чего поддерживать горение дугового разряда необходимый промежуток времени. Останавливается процесс горения дугового разряда путем разрыва цепи кнопкой 2 (см. рисунок 2.3) на лицевой панели лабораторного реактора, после чего согласно технике безопасности дополнительно заблокировать питание кнопкой аварийного стопа и выключить вводной автомат. После проведения синтеза необходимо дождаться остывания электродов и тигля, а также всей системы в целом, извлечь электроды и тигель из системы позиционирования лабораторного реактора и выполнить необходимые измерения.

Заключительный этап

После проведения эксперимента необходимо извлечь синтезируемый продукт из полости тигля, для этого нужно собрать продукт синтеза со стенок графитового тигля и выполнить размол при помощи агатовой ступки.

Высокоскоростная съемка

Высокоскоростная съемка процесса горения дугового разряда была выполнена при помощи высокоскоростной видеокамеры Photron FASTCAM SA1 с объективом 50 мм EX Sigma. При кадровой частоте 250 кадров в секунду и разрешении 1024×1024 пикселей были отсняты процессы горения дугового разряда на графитовых электродах диаметром 8 мм при силе тока 160 А. Раскадровка высокоскоростной съемки горения дугового разряда в лабораторной установке совмещенного типа представлена на рисунке 2.14. Горение дугового разряда можно разделить на следующие этапы:

1. Иницирование дугового разряда. При иницировании дугового разряда путем замыкания электродов ток начинает протекать через электроды, которые разогреваются, запускаются процессы ионизации и активизируются процессы нагрева газа и окисления углерода (рисунок 2.14, 1), а также возникает избыточное давление в полости тигля, о чем можно судить по

рисунку 2.14, 2. Выброс газов в форме кольца объясняется кольцевым зазором между графитовыми электродами и тиглем.

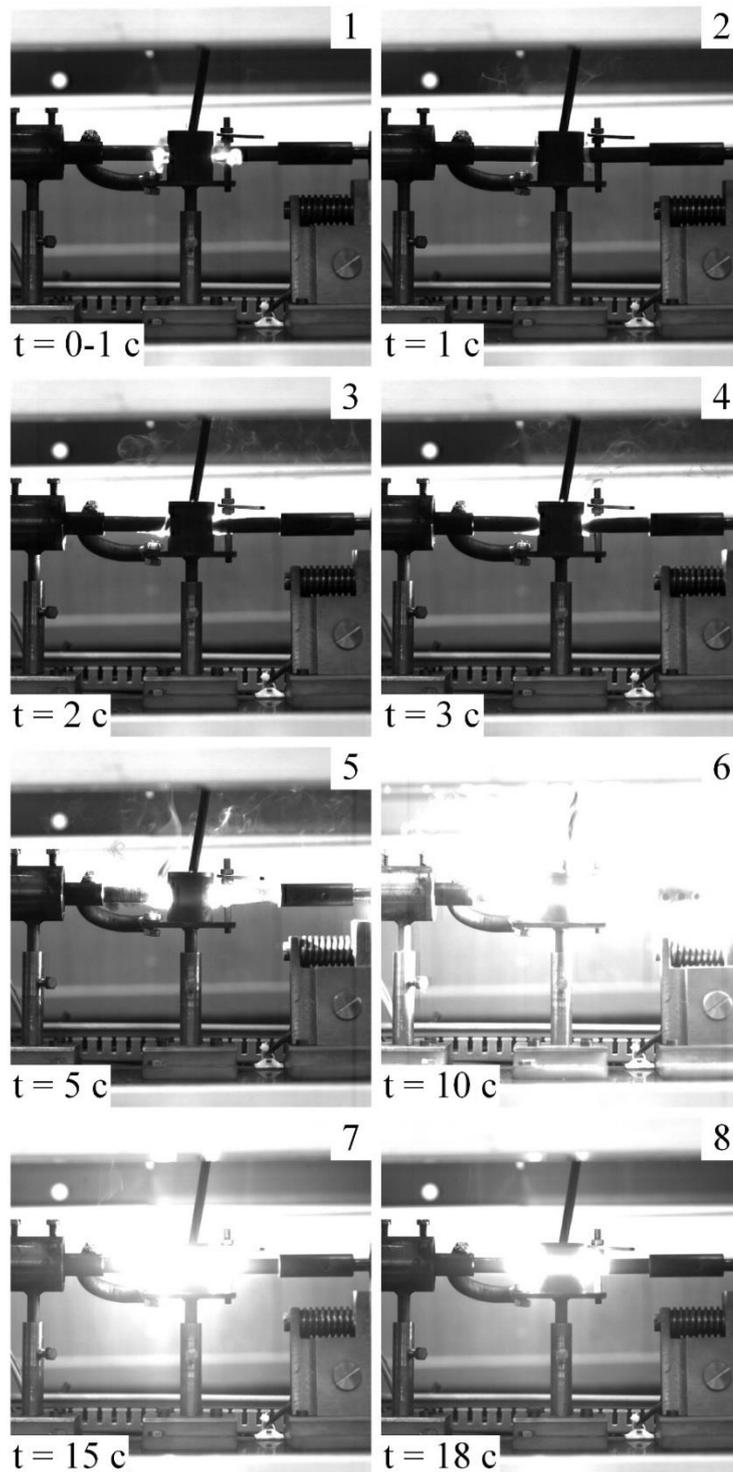


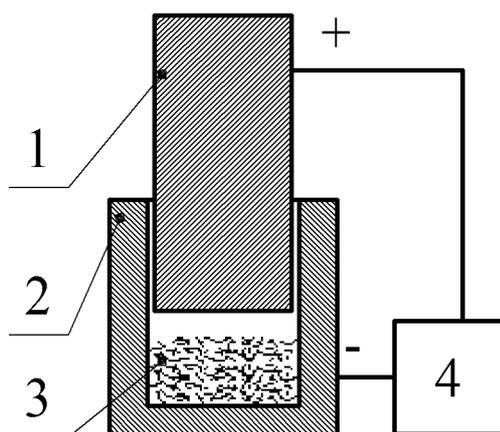
Рисунок 2.14 – Раскадровка высокоскоростной съемки процесса горения дугового разряда: 1, 2 – инициация дугового разряда; 3-6 – стабильное горение дугового разряда; 7 – момент отключения дугового разряда; 8 – остывание дугового реактора.

2. Стабильное горение дугового разряда. После возникновения дуги начинается стабильное горение дугового разряда. В данном случае этот момент отражен на рисунке 2.14, 3, когда наблюдается стабильное выделение плазмы дугового разряда в кольцевые зазоры между тиглем и электродами. Стабильное горение дугового разряда (рисунок 2.14, 3–6) наблюдается в течение последующих 15 с после инициации до размыкания цепи (рисунок 2.14, 7). Стоит заметить, что фронт плазмы более интенсивно выделяется в сторону катода, что является характерным признаком типичного процесса горения электрической дуги.

3. Остывание. Далее, некоторое время остывают тигель и электроды (рисунок 2.14, 8). В процессе остывания электродов и тигля все еще сохраняется автономная газовая среда, сформированная ранее, поэтому продукты синтеза не окисляются.

2.2 Обоснование применения схемы горизонтального расположения электродов разрядного контура

В ходе проведения серии экспериментов по синтезу порошкового карбида бора на лабораторной установке с вертикальной схемой расположения электродов, представленной на рисунке 2.15, возникла проблема, связанная с нестабильностью инициирования и горения разряда. Поскольку бор является материалом с низкой электрической проводимостью, а синтезируемый материал карбид бора – полупроводниковым материалом [14], не удавалось достичь оптимального количества вложенной энергии в продукт синтеза в связи с потерей дугового разряда. Помимо этого, при осуществлении синтеза на лабораторной установке с вертикальной схемой расположения электродов в синтезируемый продукт неизбежно попадает материал (графит, сажа) эродирующего анода.

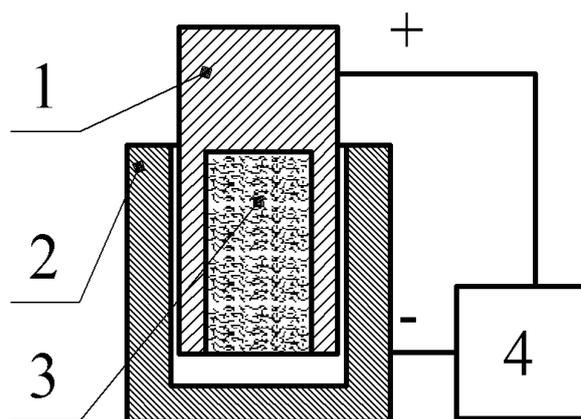


1 – анод; 2 – катод (тигель); 3 – синтезируемый порошковый продукт (карбид бора); 4 – источник питания.

Рисунок 2.15 – Вертикальная схема расположения электродов, применяемая в лабораторном реакторе совмещенного типа

Исходя из вышесказанного, было принято решение пересмотреть конструкцию (схему) расположения графитовых электродов таким образом, чтобы избежать технических недоработок, связанных с непостоянством электроразрядного промежутка, при минимальных тепловых потерях, а также дополнительно защитить реакционный объем от излишнего попадания катодного депозита.

Частично задачу удалось решить с использованием варианта схемы разрядного контура с полым анодом (рисунок 2.16). Такой вариант обеспечил стабильное горение дугового разряда, однако показал низкую производительность по фазе карбида бора, кроме того, поскольку исходные компоненты заложены в

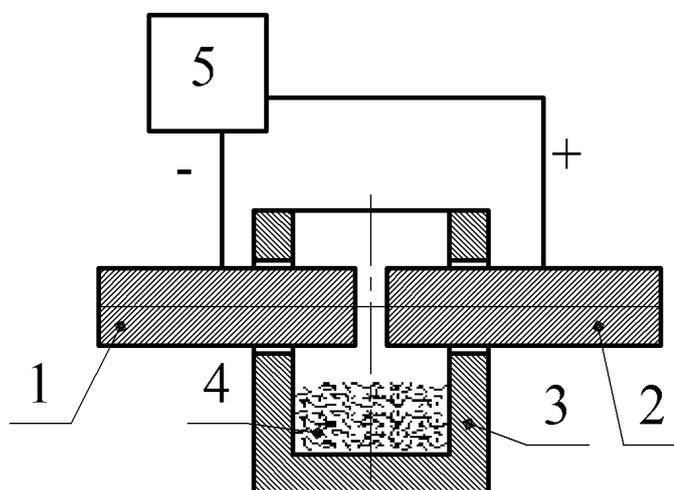


1 – полый анод; 2 – катод; 3 – синтезируемый порошковый продукт (карбид бора); 4 – источник питания

Рисунок 2.16 – Реализация схемы синтеза с полым анодом

полость анода, требуется израсходовать рабочую часть, чтобы получить необходимое количество порошка карбида бора, что требует затрат энергии и определяет попадание катодного депозита в синтезируемый порошок.

Горизонтальная схема расположения электродов представлена на рисунке 2.17, она позволяет использовать непроводящие материалы, как в нашем случае, поскольку дуговой разряд не проходит через массу исходных реагентов, другими словами, в ней осуществляется косвенный подвод тепловой энергии [130]. Кроме того, катодный депозит существенно меньше попадает в реакционную зону ввиду его оседания на катоде, который располагается на некотором расстоянии от исходного сырья.



1 – анод; 2 – катод; 3 – тигель; 4 – синтезируемый порошковый продукт (карбид бора); 5 – источник питания

Рисунок 2.17 – Горизонтальная схема расположения электродов, применяемая в лабораторном реакторе совмещенного типа

Основное преимущество горизонтальной схемы – уменьшение массы катодного депозита, попадающего в реакционный объем, постоянство электроразрядного промежутка и, как следствие, лучшая повторяемость эксперимента.

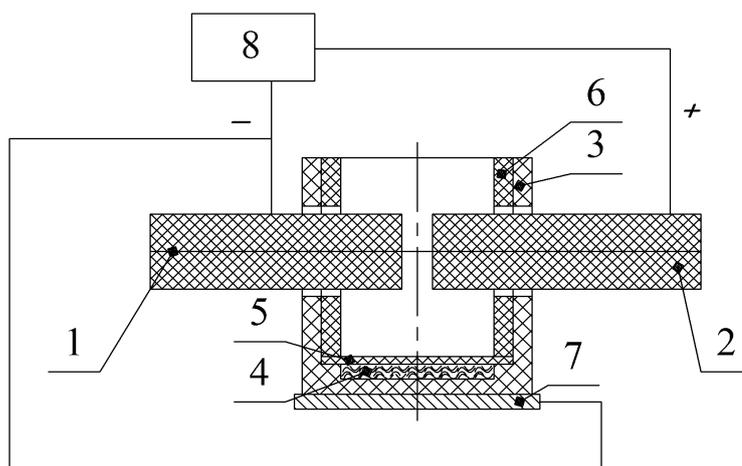
Также, по сравнению с вертикальной схемой расположения электродов, данный вариант позволяет регулировать интенсивность теплового воздействия и обрабатывать большие объемы исходного сырья за один цикл (в сравнении с используемыми ранее схемами).

Основным недостатком горизонтальной схемы расположения графитовых электродов считается более низкая температура, подводимая к исходному сырью, повышенные потери энергии, потоки которой расходятся по всем направлениям пространства.

Горизонтальная схема расположения электродов, представленная на рисунке 2.17, впоследствии была доработана [131].

По сравнению с предшествующей схемой (рисунок 2.16), графитовый катодный депозит оседает на поверхности катода, а также на стенках графитовой гильзы и войлочной прокладке, что позволяет осуществить сбор синтезированного порошка карбида бора отдельно от графитового катодного депозита, образующегося в процессе горения дугового разряда постоянного тока.

Такая схема позволяет получить порошок карбида бора в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в воздушной атмосфере при нормальных условиях, при этом снижается доля попадания катодного депозита в синтезируемый продукт.



1 – катод; 2 – анод; 3 – тигель; 4 – синтезируемый порошковый продукт (карбид бора); 5 – войлочная прокладка; 6 – графитовая гильза; 7 – электропроводящая подложка; 8 – источник питания

Рисунок 2.17 – Усовершенствованная горизонтальная схема расположения электродов с применением войлочной прокладки и графитовой гильзы

Автоматизация процесса синтеза и мониторинг системы

С целью увеличения показателей повторяемости экспериментов и автоматизации процесса инициации электрической дуги между графитовыми электродами была разработана система управления и мониторинга параметров рабочего режима дугового реактора постоянного тока [132].

Система управления построена на базе контроллера Arduino Mega 2560 и включает в себя биполярный двухфазный шаговый двигатель марки Nema 17 17HS8401 SY-DP с угловым шагом $1,8^\circ \pm 0,09^\circ$ и крутящим моментом 5,3 кгс·см, управление которого происходит посредством драйвера шагового двигателя марки A4988.

Шаговый двигатель был присоединен к ходовому винту 4 узла перемещения анода (см. рисунок 2.7) посредством алюминиевой муфты, которая передавала крутящий момент на ходовой винт посредством прямой передачи.

Также система управления включает в себя микроконцевые выключатели, которые были установлены с целью определения достижения крайних положений при перемещении анода.

Система мониторинга позволяет контролировать основные влияющие на синтез характеристики процесса в режиме реального времени и включает в себя датчик тока, метеодатчик и газоанализирующие датчики. Метеодатчик AM2302 измеряет относительную влажность ($0-100\% \pm 2\%$) и температуру среды (от -40 до $80\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\%$). Датчик тока CSLA1DJ, работающий на основе эффекта Холла, позволяет бесконтактно измерять переменный и постоянный ток до 225 А. Газоанализирующие датчики: метана MQ-2 с диапазоном измерения 300–10000 ppm; датчики монооксида углерода Q-7 (10–10000 ppm) и MQ-9 (1–1000 ppm); датчик водорода MQ-8 (100–1000 ppm) позволяют осуществлять мониторинг состава газовой среды при работе системы.

2.3 Методы измерений физических величин и аналитических исследований синтезированных порошковых продуктов, содержащих карбид бора

Рентгеноструктурный анализ порошка

Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD7000 (CuK α -излучение, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), оснащенный графитовым изогнутым монохроматором излучения Shimadzu CM-3121. Калибровка дифрактометра осуществлялась при помощи стандартного кремниевого эталона «Shimadzu standard silicon powder (99 % purity)», при этом погрешность составила около $2\theta \approx 0,02\text{--}0,03$ град. Идентификация кристаллических фаз (качественный анализ) проводилась с использованием стандартного программного обеспечения дифрактометра «PCXRD standard software (ver. 7.00 Rel. 001)», а также базы данных PDF4+. Размер областей когерентного рассеяния оценивался по формуле Дебая – Шеррера. Параметр решетки исследуемых фаз определялся по известной методике [133].

Пирометр

Для контроля рабочих температур графитовых поверхностей электродов и тигля применялся инфракрасный бесконтактный высокотемпературный пирометр Venetech GM 1850 (200–1850 °C \pm 1,5 °C) с возможностью записи массива данных температуры по временному интервалу посредством кабеля RS232 и ПО.

Осциллограф

Для регистрации вольт-амперных характеристик электрических параметров рабочего цикла электродуговой системы применялся двухканальный цифровой осциллограф Rigol DS1052E, а также омический делитель напряжения.

Просвечивающий электронный микроскоп

Просвечивающая электронная микроскопия проводилась на микроскопе Jeol JEM 2100F (ускоряющее напряжение 200 кВ).

Сканирующий электронный микроскоп

Сканирующий электронный микроскоп (TESCAN VEGA 3 SBU, Чехия) был применен для получения данных о морфологии частиц продукта синтеза и о локальном элементом составе, для картирования химического состава.

Программное обеспечение

Расшифровка дифрактограмм производилась при помощи программ PowderCell 2.4, Renex и стандартного программного обеспечения дифрактометра Shimadzu XRD7000-PCXRD Standard software (ver. 7.00 Rel. 001). Помимо программного обеспечения для расшифровки использовалась база данных PDF4+.

Для построения схем, а также для прочих графических работ применялись программные продукты АСКОН Компас v18.1, SolidWorks 2019; для построения графиков – программа Microsoft Excel.

Помимо этого, были задействованы стандартные программные продукты газоанализатора Тест 1 «П.19-004М» и программное обеспечение пирометра Venetech GM 1850 от производителя для записи массива данных температуры.

2.4 Исходные материалы для получения карбида бора

В качестве исходных реагентов применялись порошки оксида бора, углерода (сibunита) и бора (производство Китай, Неерани). Также в качестве эталона использовали промышленный порошок карбида бора (B_4C) с размерами частиц до 200 нм (производство Китай, Неерани). Рентгеновские дифрактограммы вышеперечисленных порошков представлены на рисунках 2.18–2.21. К вспомогательным расходным материалам можно отнести графитовые электроды и тигли, а также войлочные прокладки.

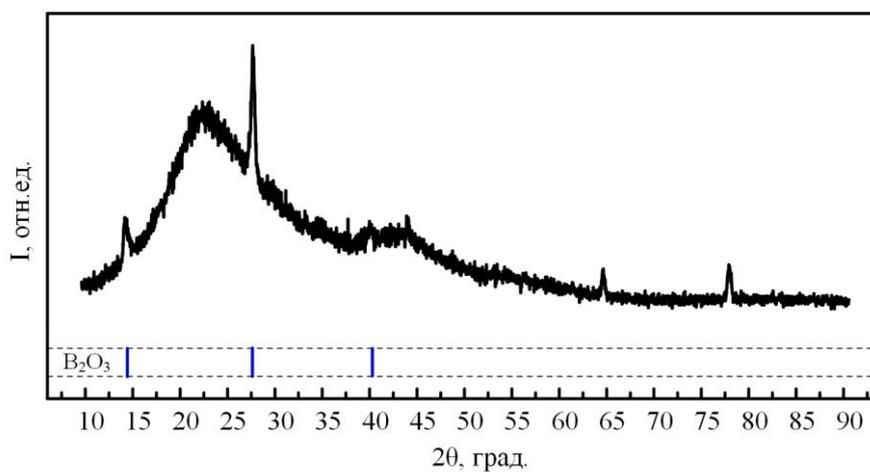


Рисунок 2.18 – Дифрактограмма исходного порошка B₂O₃ (оксида бора)

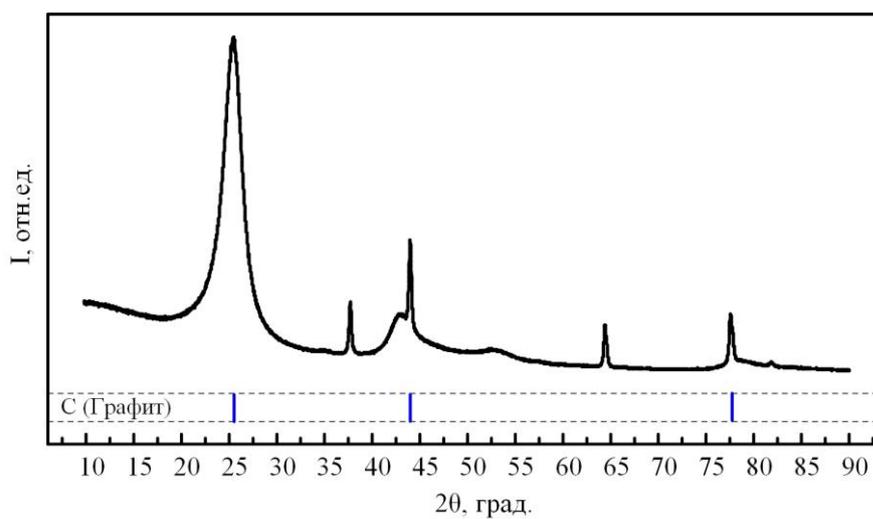


Рисунок 2.19 – Дифрактограмма исходного порошка С (графита)

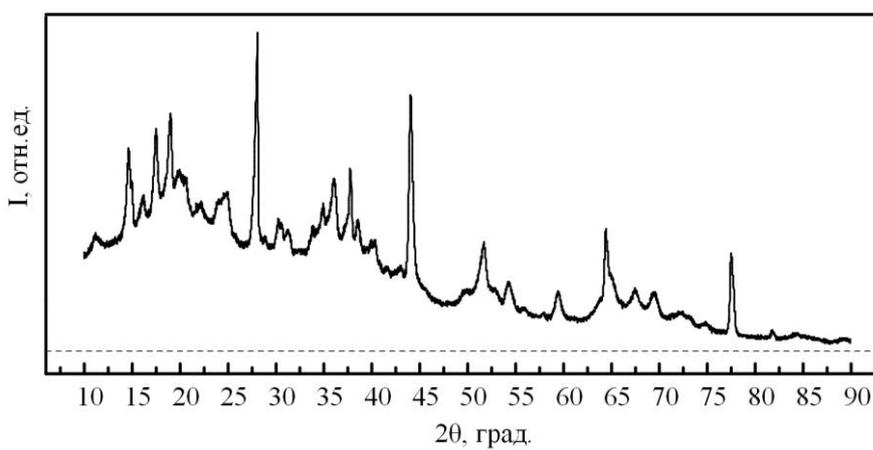


Рисунок 2.20 – Дифрактограмма исходного порошка В (бора)

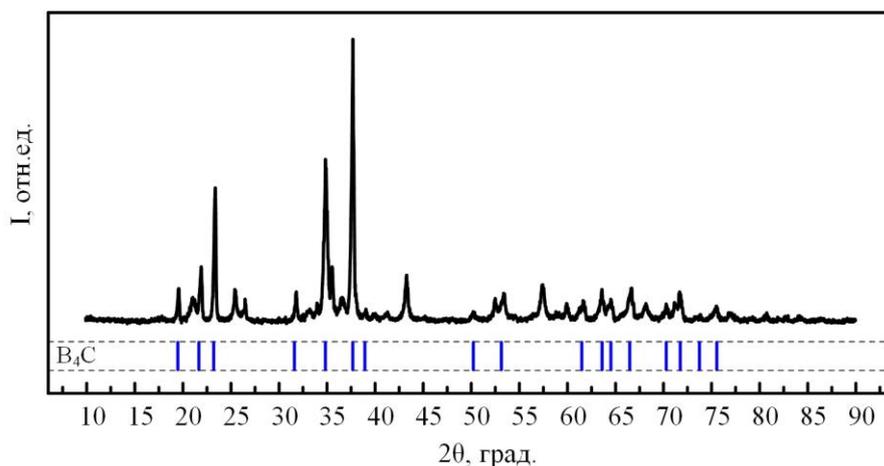


Рисунок 2.21 – Дифрактограмма образца промышленного порошка карбида бора

Выводы по главе 2

Устройство с горизонтальным расположением электродов позволило реализовать синтез порошка на основе карбида бора в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде в полости графитового тигля в разрядном промежутке между графитовыми цилиндрическими анодом и катодом. При возникновении дугового разряда постоянного тока температура поднимается до нескольких тысяч градусов, в результате чего возникают условия для синтеза карбида бора. В полости графитового тигля при горении дугового разряда генерируются газы монооксида и диоксида углерода, которые предотвращают окисление получаемого порошка на основе карбида бора кислородом атмосферного воздуха.

По сравнению со схемой с вертикальным расположением электродов, графитовый катодный депозит оседает на поверхности катода, что позволяет осуществить сбор синтезированного порошка на основе карбида бора отдельно от графитового катодного депозита, образующегося в процессе горения дугового разряда постоянного тока. По сравнению с прототипом, исходная порошковая смесь аморфного углерода и аморфного бора не

оказывает влияния на величину омического сопротивления разрядного промежутка.

Впоследствии схема с горизонтальным расположением электродов была доработана, что позволило графитовому катодному депозиту оседать на поверхности катода, а также на стенках графитовой гильзы и прокладке из войлока и осуществлять сбор синтезированного порошка на основе карбида бора отдельно от графитового катодного депозита, образующегося в процессе горения дугового разряда постоянного тока.

Кроме того, при подаче отрицательного потенциала на пластину из стали, одновременно с подачей напряжения на анод и катод, поток эродирующих из анода положительных ионов углерода частично изменяет направление движения – вниз на прокладку из войлока, предотвращая её прогорание в процессе воздействия дугового разряда, а прокладка из войлока препятствует попаданию катодного депозита в углубление на дне графитового тигля в процессе воздействия дугового разряда.

Глава 3. Влияние режимов синтеза на порошковый продукт, содержащий карбид бора

3.1 Оптимизация конструкции безвакуумного плазменного реактора совмещенного типа

Впервые реализация синтеза карбида бора в низковольтной электрической дуге постоянного тока в открытом воздушном пространстве при вертикальном расположении электродов (см. рисунок 2.14) обсуждалась в работе [120]. Как было сказано в главе 2.2, при данной компоновке электродов в продукт синтеза неизбежно попадает большое количество эродированного углерода, из которого выполнен анод, а также возникают трудности с инициацией дугового разряда из-за низкой электропроводности бора.

Помимо реализации синтеза соединения карбида бора, при данной компоновке электродной системы были предприняты попытки синтеза композитных материалов системы Si–B–C [134]. Исходная смесь реагентов состояла из 40 масс. % кремния и 60 масс. % аморфного бора (с примесью оксида бора) общей массой $0,5 \pm 0,03$ г. Затем смесь была засыпана в цилиндрический тигель высотой 30 мм и диаметром 40 мм с отверстием, который был использован в качестве катода, а в качестве анода – графитовый стержень квадратного сечения со стороной 5 мм. Графитовый стержень и тигель (анод и катод соответственно) были подключены к сварочному инвертору марки Condor Colt 200. Разряд между анодом и катодом был инициирован касанием графитового анода об исходные реагенты, после чего продолжал гореть в течение 10 с. Сила тока в процессе синтеза поддерживалась в диапазоне 165 ± 5 А при напряжении 30 ± 5 В. В результате был собран порошковый продукт массой $0,44 \pm 0,03$ г со стенок и дна графитового тигля. В процессе горения дугового разряда произошла эрозия анода, в ходе которой он потерял $0,11 \pm 0,02$ г. По результатам качественного

анализа методом рентгеновской дифрактометрии, полученный порошковый продукт содержит фазы карбида бора, карбида кремния, кремния и графита.

Анализ данных снимков СЭМ показал, что частицы представляют собой агломераты, средний размер которых составляет (180 ± 50) мкм (рисунок 3.1).

В общем случае, в продукте содержатся агломераты с двумя типами включений: с пластинчатой формой включений и размерами от 1 до 30 мкм (рисунок 3.1, б); с включениями сферической формы и размерами от 10 до 70 мкм (рисунок 3.1, в). Размеры включений пластинчатой формы были идентифицированы как фаза кубического карбида кремния.

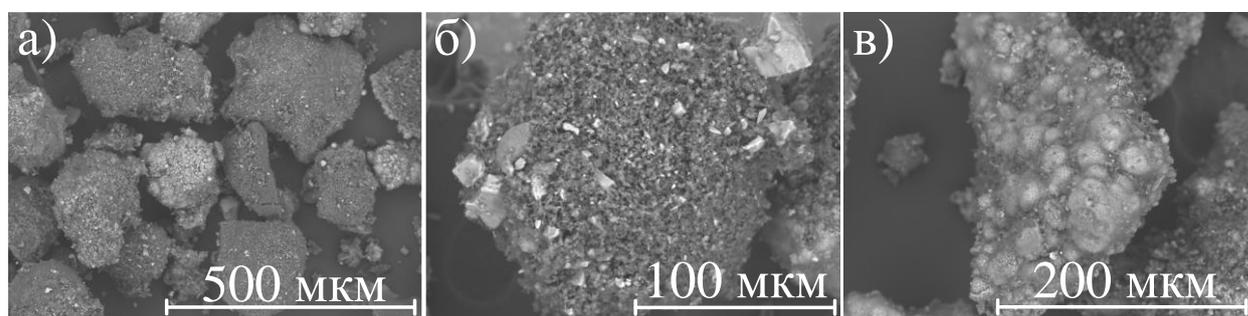


Рисунок 3.1 – Снимок СЭМ полученного продукта в системе Si – B – C (а); агломераты с пластинчатой формой включений (б); агломераты со сферическими включениями (в)

По совокупности полученных данных можно сделать вывод о возможности электродугового безвакуумного синтеза порошка, содержащего карбиды кремния и бора при данной компоновке электродов системы, однако продукт синтеза загрязнен остатками непрореагировавших исходных материалов. В этой связи в дальнейшем потребуется оптимизация процессов для повышения выхода полезных фаз и исключения из продукта синтеза примесей.

По аналогичной схеме была предпринята экспериментальная попытка синтеза материала на основе карбида бора и углеродных волокон (УВ) в атмосферной плазме дугового разряда [135]. В тигель закладывались порошки аморфного бора и углеродные волокна в количестве 78 масс. % и 22 масс. % соответственно. УВ имели диаметр около 50 мкм и длину порядка 100 мкм.

Синтез проводился при силе тока (165 ± 5) А при напряжении (30 ± 5) В и длительности горения дугового разряда (12 ± 1) с. В результате был получен материал, который по данным рентгеновской дифрактометрии содержал графит, карбид бора $B_{13}C_2$, а также остатки непрореагировавшего оксида бора. По данным растровой электронной микроскопии (рисунок 3.2) с энергодисперсионным анализом химического состава в продукте присутствуют углеродные волокна (рисунок 3.2, *а*), на поверхности которых образуются агломераты частиц, вероятно, карбида бора (рисунок 3.2, *б*). Таким образом, безвакуумным электродуговым методом впервые был получен материал на основе углеродных волокон и карбида бора.

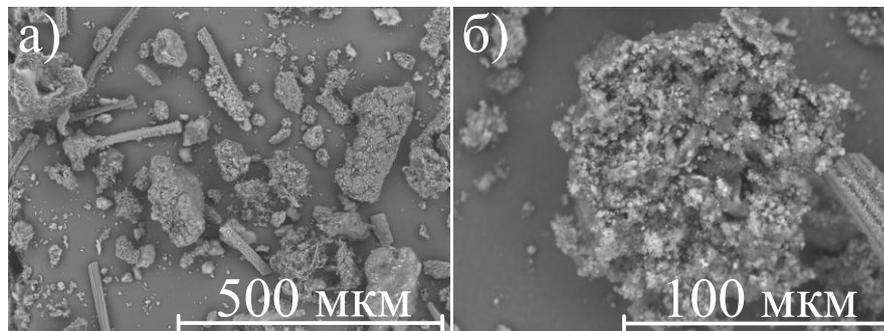


Рисунок 3.2 – Снимок СЭМ синтезированного материала на основе карбида бора и УВ (*а*); агломераты частиц карбида бора (*б*)

Как было сказано в главе 2.2, переходным вариантом компоновки электродов была так называемая схема с полым электродом (см. рисунок 2.15). Использование такого варианта частично решает проблему инициации дугового разряда, однако в продукт синтеза также попадает эродированный графит с анода, в связи с чем были проведены работы на переход компоновки системы с горизонтальным расположением электродов, в которой предполагается косвенный подвод тепловой энергии со стабильным горением дугового разряда постоянного тока [136].

3.2 Исследование влияния режимов синтеза порошка, содержащего карбид бора, при горизонтальной схеме расположения электродов

Схема с горизонтальным расположением электродов показала возможность минимизации примесей в синтезируемых в данном реакторе материалов, а также открыла возможность синтеза материалов с низкой электрической проводимостью, за счет косвенного подвода тепловой энергии [137].

В работе [138] был выполнен сравнительный анализ работы двух электродных систем: с горизонтальной и вертикальной компоновкой. В серии экспериментов применялись графитовые электроды цилиндрической формы диаметром 8 мм и длиной 100 мм. В качестве источника тока использовался выпрямительно-инверторный преобразователь, настроенный предварительно на силу постоянного тока 160 ± 5 А. Длительность воздействия дугового разряда в серии экспериментов поддерживалась до 20 с.

В качестве исходных реагентов применялась смесь, содержащая бор (с примесью оксида бора) и углерод в соотношении 78 масс. % и 22 масс. % соответственно. Смесь массой $0,3 \pm 0,03$ г была помещена и равномерно распределена по дну графитового тигля с двумя соосными отверстиями в цилиндрической части, через которые были заведены электроды, на расстоянии 10 мм от его дна (рисунок 2.16).

Регулировка выделяемой энергии осуществлялась при помощи изменения времени воздействия дугового разряда. Для сравнительного анализа была проведена серия экспериментов по синтезу карбида бора с аналогичными характеристиками по силе тока, времени и исходному составу, но с применением схемы с вертикальным расположением электродов (см. рисунок 2.14).

На рисунке 3.3 представлены типичные рентгеновские дифрактограммы полученных синтезированных материалов, в каждой из которых были идентифицированы фазы карбида бора, графит и оксид бора.

При использовании вертикальной схемы электродной системы с увеличением энергии дуги от 35 до 95 кДж происходит снижение интенсивностей дифракционных максимумов карбида и оксида бора при существенном возрастании дифракционного максимума графита, кроме того, наблюдается увеличение степени кристалличности продукта в целом (рисунок 3.3, 1, 2).

Анализ дифрактограмм порошковых продуктов, содержащих карбид бора, синтез которых осуществлялся с применением вертикальной компоновки электродной системы, показал, что для полной переработки исходных реагентов (бора и его оксида) при силе тока 160 ± 5 А может потребоваться до 20 с. Эродированная масса графитового анода за такой временной промежуток может составлять до 0,9 г. Учитывая тот факт, что масса исходных реагентов составляет $0,3 \pm 0,03$ г, доля графита в синтезируемом продукте составляет не менее 75 масс. %, чем объясняется рост дифракционного максимума графита по отношению к максимумам карбида бора, содержание которого в продукте синтеза не может превышать 25 масс. %.

Горизонтальная компоновка электродной системы позволяет минимизировать загрязнение продукта синтеза эродированным графитом, поскольку в данном случае реализуется косвенный подвод тепловой энергии, а катодный депозит, преимущественно оседает на графитовом аноде. При увеличении энергии дугового разряда от 35 до 90 кДж (рисунок 3.3, 3, 4), наблюдается уменьшение главных дифракционных максимумов исходного кристаллического оксида бора, а также рост степени кристалличности синтезированного продукта в целом с 45 до 56 %. О минимизации загрязнения продукта, может свидетельствовать отсутствие роста главного дифракционного максимума графита, по отношению дифракционным максимумам карбида бора, поскольку при переходе к горизонтальной компоновке электродной системы, до 55 % массы эродированного графита анода осаждается на поверхности катода.

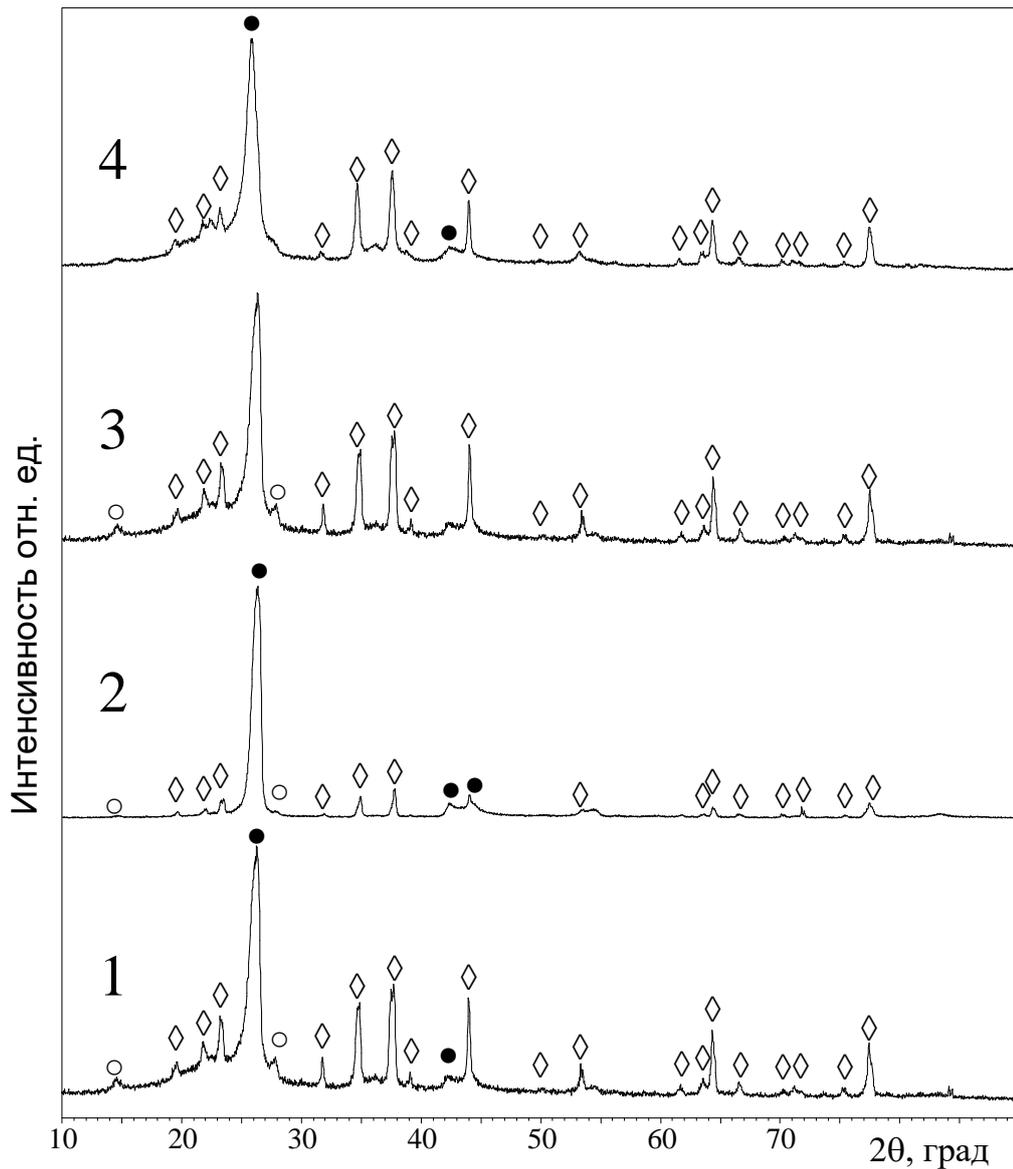


Рисунок 3.3 – Типичные рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза в системе углерод – бор: 1 – полученного при вертикальном расположении электродов с прямым воздействием дугового разряда на исходную смесь, энергия дуги до 35 кДж; 2 – полученного при вертикальном расположении электродов с прямым воздействием дугового разряда на исходную смесь, энергия дуги до 90 кДж; 3 – полученного при горизонтальном расположении электродов с косвенным нагревом исходной смеси дуговым разрядом, энергия дуги до 35 кДж; 4 – полученного при горизонтальном расположении электродов с косвенным нагревом исходной смеси дуговым разрядом, энергия дуги до 90 кДж

Таким образом, горизонтальное расположение электродной системы позволяет достичь роста доли карбида бора до 54 масс. % [139, 140].

К сожалению, в данной серии экспериментов не удалось достичь полной переработки исходных реагентов, вероятно, из-за снижения плотности потока энергии при переходе от вертикальной схемы электродной системы к горизонтальной.

Кроме того, известен факт, что в зоне горения дугового разряда постоянного тока возникает градиентное тепловое поле, максимальная температура которого приходится на зону инициации (центр дугового разряда) и может составлять до ~ 10000 °С. По мере удаления от центра дугового разряда на 1-2 мм температура может снижаться на ~ 1000 °С. Таким образом, при переходе к горизонтальной компоновке электродной системы происходит интегральное снижение температуры синтеза.

Очевидно, что для полной переработки исходных реагентов, данного количества подведенной энергии недостаточно. В дальнейшем, будут рассмотрены способы повышения количества подведенной энергии за счет увеличения силы тока дугового разряда постоянного тока, временем его воздействия, а также, за счет минимизации расстояния между дуговым разрядом и исходными реагентами.

Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии продукта, полученного безвакуумным электродуговым методом с горизонтальным расположением электродов, в типичном продукте синтеза можно идентифицировать четыре основных типа объектов. Согласно данным энергодисперсионного анализа, скопление основных типов различных объектов (рисунок 3.4) состоит из 22,2 атом. % бора, 72,5 атом. % углерода, 4,8 атом. % кислорода и 0,5 атом. % прочих элементов. По данным рентгеновской дифрактометрии наличие бора и углерода представляется естественным в силу доминирования в продукте синтеза фаз карбида бора и графита.

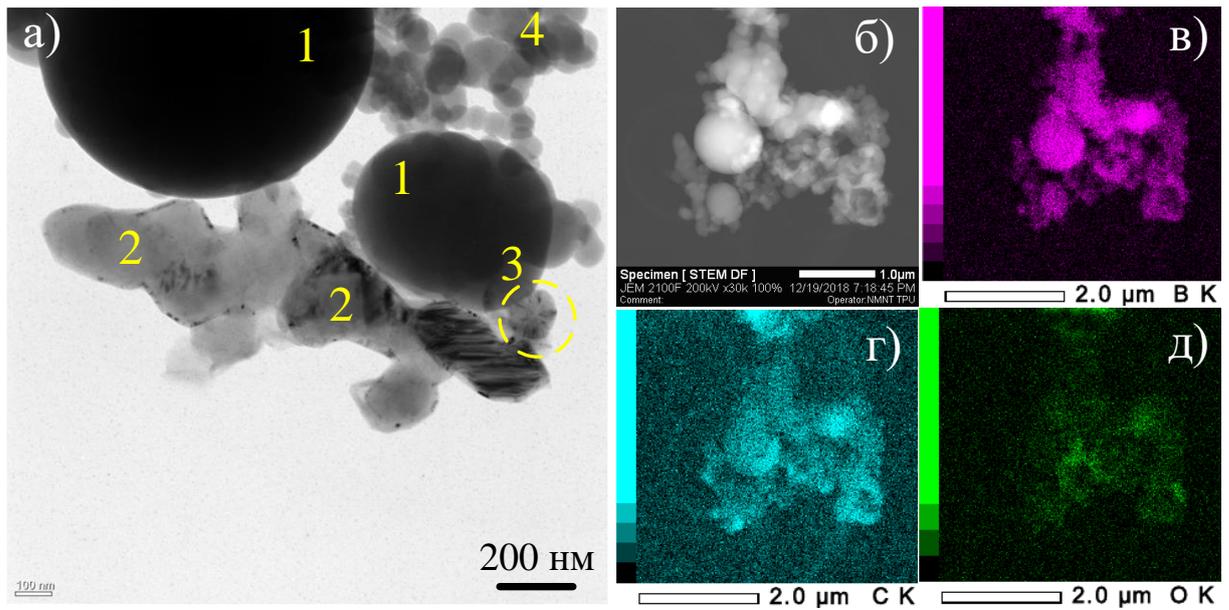


Рисунок 3.4 – Снимки скопления частиц в составе продукта синтеза: *а* – светлопольный снимок; *б* – темнопольный снимок, снятый в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии; *в* – карта распределения бора; *г* – карта распределения углерода; *д* – карта распределения кислорода

Содержание 4,8 атом. % кислорода может свидетельствовать о наличии некоторого количества в продукте оксида бора, имеющегося в составе исходного сырья, а также адсорбированного кислорода. Судя по картам распределения химических элементов (рисунок 3.4, *б* – *д*) видно, что форма скопления частиц коррелирует с картами распределения бора и углерода и не коррелирует с картой распределения кислорода. Следовательно, отдельные частички в составе продукта, форма которых соответствует карте распределения кислорода, не были выделены.

Объекты первого типа представляют собой относительно крупные, не просвечивающиеся электронным пучком (вероятно, сферические) частицы размерами от 0,5 мкм до 1 мкм. Судя по картам распределения химических элементов, объекты первого типа состоят из бора и углерода.

Объекты второго типа представляют собой также частицы, содержащие бор и углерод (рисунок 3.5). Данные частицы характеризуются размерами около 100 нм, в них просматривается неоднородная структура (в

частности, видна оболочка, которая более четко различима на снимках в режиме высокого разрешения).

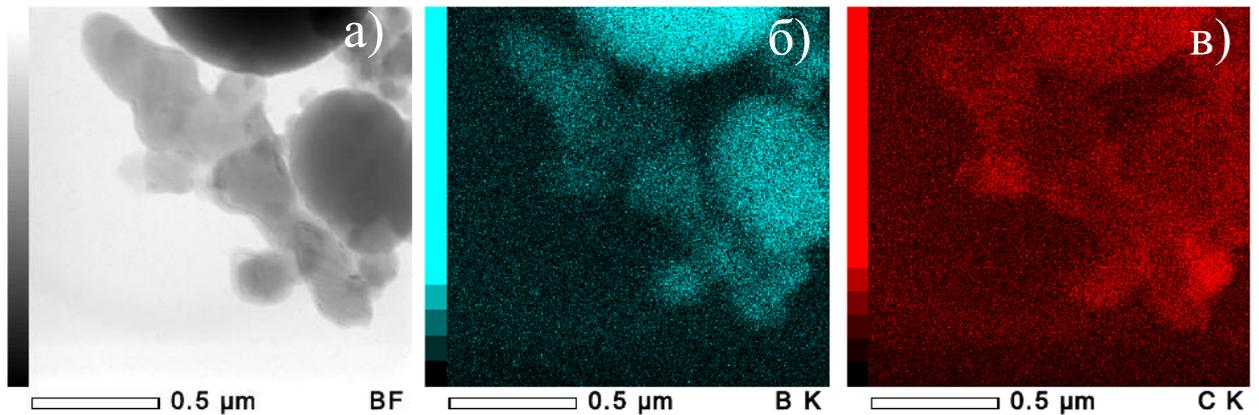


Рисунок 3.5 – Снимки скопления объектов первого и второго типов в составе продукта синтеза: *a* – светлопольный, снятый в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии; *б* – карта распределения бора; *в* – карта распределения углерода

Отдельную область частиц второго типа, полученную при помощи просвечивающего электронного микроскопа, можно увидеть на рисунке 3.6. По картине дифракции электронов (рисунок 3.6, *б*) можно идентифицировать множество межплоскостных расстояний, соответствующих структуре данных частиц. Для удобства данные анализа двух типичных картин электронной дифракции представлены в таблице 3.1 в сравнении с эталонными. Следует отметить, что в международной базе данных PDF4+ имеется множество эталонных карточек фаз карбида бора различной стехиометрии, преимущественно B_4C и $B_{13}C_2$.

Подобные структуры различаются незначительно по размерам элементарной ячейки. В таблице 3.1 представлены данные из карточки № 00-026-0233, которая соответствует одной из типичных структур карбида бора. Видно, что экспериментально определенные межплоскостные расстояния 4,45; 4,00; 3,72; 2,50; 2,31; 1,86; 1,64; 1,45; 1,37 и 1,25 Å достаточно точно в пределах возможных погрешностей соответствуют эталонным межплоскостным расстояниям карбида бора.

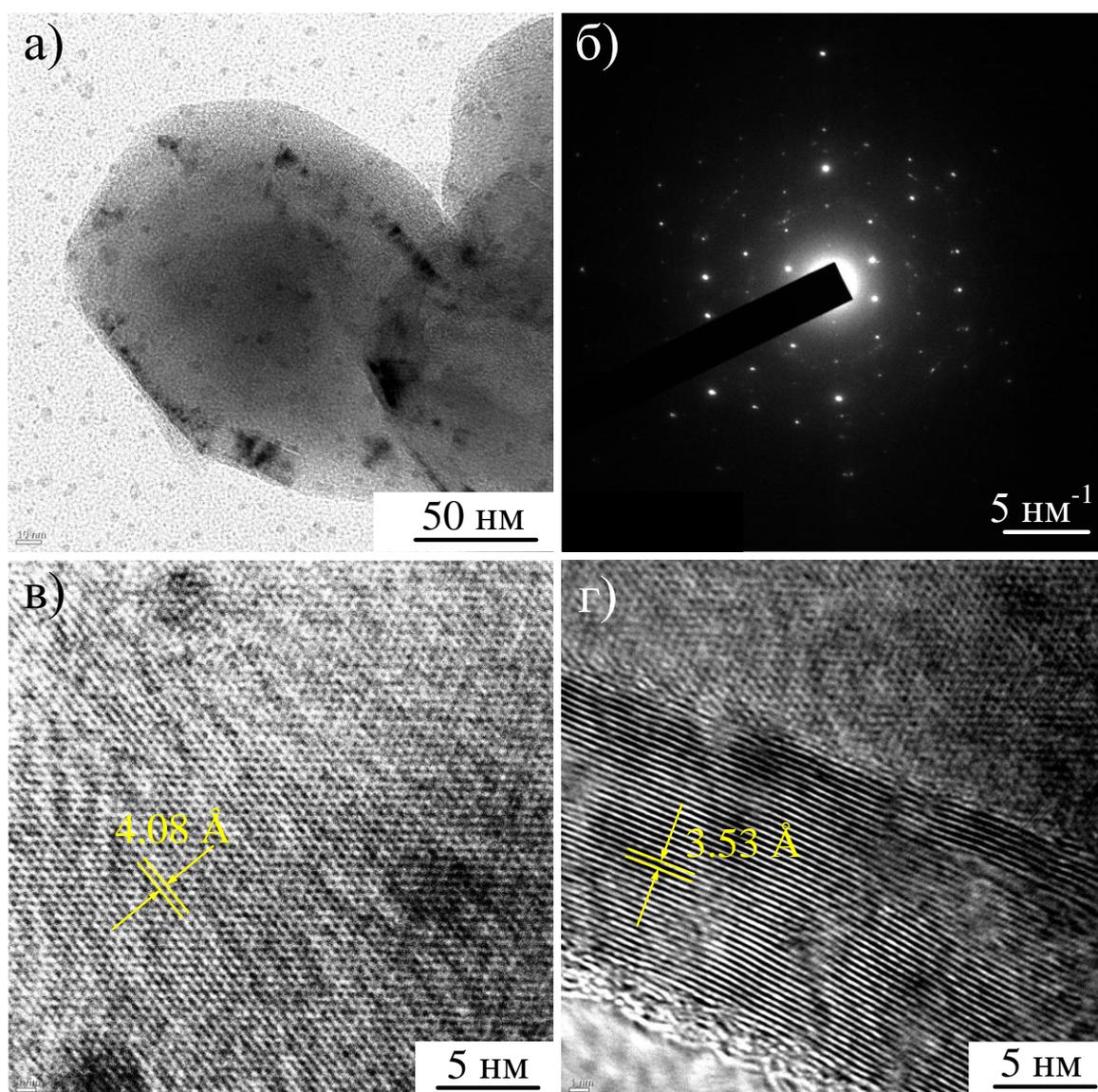


Рисунок 3.6 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения частиц второго типа: *a* – светлопольный снимок отдельной частицы; *б* – соответствующая картина дифракции электронов; *в* – снимок ядра частицы в режиме прямого разрешения; *г* – снимок оболочки частицы в режиме прямого разрешения

Несоответствующие фазе карбида бора межплоскостные расстояния, определенные экспериментально: 3,52; 2,14; 2,00; 1,54 и 1,18 Å соответствуют структуре графита. Для фазы графита вычисленное межплоскостное расстояние 3,52 Å несколько больше эталонного $d_{00} = 3,41$ Å, это может быть связано с результатом допирования кристаллической структуры примесными атомами, а также такое явление характерно для 2D-графитоподобных материалов [141].

Таблица 3.1 – Экспериментально определенные межплоскостные расстояния по картинам дифракции электронов в сравнении с эталонными

Межплоскостные расстояния согласно картине дифракции электронов 1 (рис. 3.7, б)	Межплоскостные расстояния согласно картине дифракции электронов 2 (не представлен на рисунке)	Эталонные межплоскостные расстояния фазы В ₁₃ С ₂ (PDF4+)
4,45	4,44	4,50
–	4,00	4,03
3,72	–	3,77
3,56	3,52	–
2,50	2,50	2,57
2,31	–	2,31
2,14	2,17	–
2,00	–	–
1,86	1,86	1,82
1,64	1,68	1,63
1,52	1,54	–
1,45	–	1,46
1,37	1,36	1,34
1,25	1,27	1,26
1,19	1,18	–

Снимки в режиме прямого разрешения позволяют идентифицировать структуру частиц второго типа как «оболочка – ядро» (рисунок 3.6). Толщина оболочки – до 20 нм, в теле оболочки отчетливо идентифицируются межплоскостные расстояния с $d = (3,53 \pm 0,03) \text{ \AA}$, что, как отмечалось ранее, соответствует структуре графита. В ядре частицы просматриваются хорошо

упорядоченная структура и межплоскостные расстояния с $d = (4,08 \pm 0,02) \text{ \AA}$. Таким образом, объекты второго типа можно идентифицировать как кристаллы карбида бора в графитовой оболочке [142].

Объекты третьего типа представляют собой фазу так называемого полиэдрического графита, отличающегося характерной морфологией (рисунок 3.7). Средний размер частиц третьего типа составляет 100–200 нм. По соответствующей типичной картине дифракции электронов (рисунок 3.7, б) можно идентифицировать межплоскостные расстояния 3,60; 2,16; 1,79 и 1,29 \AA . Формирование данного морфологического типа графита в условиях горения дугового разряда считается возможным при конденсации испаренного углерода [143,144].

Объекты четвертого типа представляют собой аморфные сферические частицы размерами 100–200 нм (рисунок 3.7, в). Данные частицы, вероятно, могут являться фазой аморфного бора, не переработанного в процессе синтеза, что коррелирует с картиной дифракции электронов (рисунок 3.7, г).

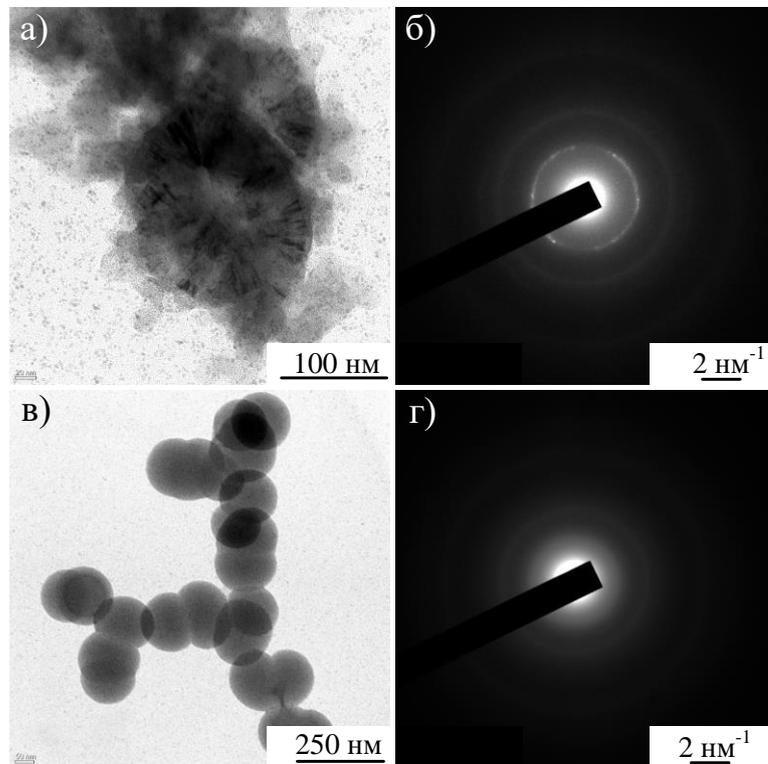


Рисунок 3.7 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии объектов третьего (а, б) и четвертого (в, г) типа

По совокупности представленных данных можно сделать вывод о возможности синтеза субмикронных частиц карбида бора разрабатываемым безвакуумным электродуговым методом. Частицы карбида бора характеризуются размерами около 100–200 нм и структурой типа «оболочка – ядро». Характерной особенностью, применяемой в серии экспериментов схемы разрядного контура, является горизонтальное расположение электродов, обеспечивающее косвенный нагрев исходной смеси, содержащей бор и углерод, плазмой дугового разряда. По этой схеме исходная смесь с низкой электрической проводимостью не включается в силовую цепь, чем обеспечивается стабильное горение дугового разряда по сравнению с ранее используемой вертикальной схемой расположения электродов. Кроме того, данная схема позволяет минимизировать загрязнение продукта синтеза материалом эрозии графитового анода, т. к. продукт синтеза формируется не на поверхности катода в составе разрядного контура, а в графитовом тигле с нулевым потенциалом под зоной инициирования и горения разряда. При этом в рамках проведенной серии экспериментов не удалось полностью переработать исходные рентгеноаморфные реагенты. Для решения этой проблемы в будущем будут проведены исследования влияния величины силы тока разрядного контура, а также расстояния смеси исходных реагентов от дугового разряда.

Еще одной характерной особенностью использования горизонтальной схемы расположения электродов можно отметить конденсацию частиц карбида бора на аноде [145].

Исходя из анализа рентгеновской дифрактограммы материала, конденсированного на графитовом аноде, можно обнаружить карбид бора $B_{13}C_2$, оксид бора B_2O_3 , а также графит (рисунок 3.8). Присутствие графита в рассматриваемой системе представляется нормальным, т. к. все элементы реакционной зоны, в том числе электроды разрядного контура, состоят из графита. Присутствие оксида бора является результатом неполной переработки исходного сырья. Наличие карбида бора ожидаемо ввиду

присутствия в реакционной зоне бора и углерода, а также достижения достаточно высоких температур для реализации его синтеза (согласно общеизвестной диаграмме состояний). Отличия проб можно объяснить высоким градиентом температурного поля дугового разряда, что приводит к значительной разнице условий синтеза в реакционной зоне. Для дальнейшего анализа выбрана проба с наименьшим содержанием оксида бора.

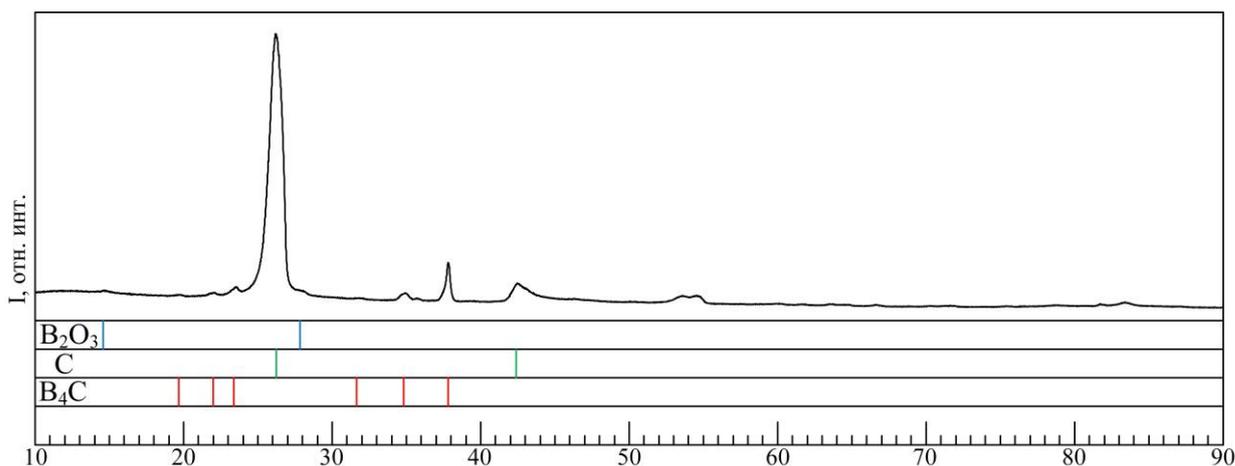


Рисунок 3.8 – Типичная картина рентгеновской дифракции синтезированного материала ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор излучения, шаг сканирования 0,02 град)

Согласно результатам растровой электронной микроскопии, в конденсированном продукте содержатся кристаллические образования с осколочной, слоистой морфологией, с размерами порядка нескольких сот микрометров (рисунок 3.9). По данным энергодисперсионного анализа, полученный материал преимущественно состоит из бора и углерода с незначительными примесями других химических элементов (не более 3–4 % атом.). Соотношение бора и углерода близко к 13:2, что соответствует стехиометрии карбида бора B₁₃C₂, однако известны существенные возможные погрешности количественного энергодисперсионного анализа, особенно в случае, если объектом исследования являются материалы, содержащие легкие элементы (бор, углерод, кислород и др.). К тому же известно, что карбид бора характеризуется широкой областью гомогенности.

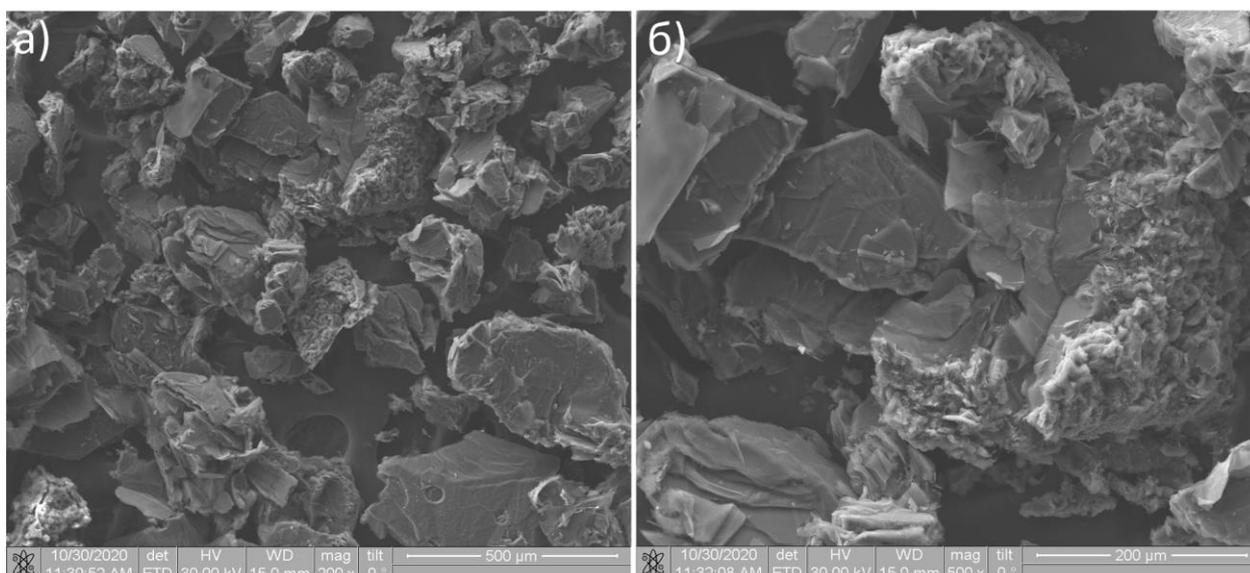


Рисунок 3.9 – Результаты растровой электронной микроскопии конденсированного на графитовом стержне карбида бора

Согласно представленным данным, можно сделать вывод о возможности синтеза кристаллических объектов, содержащих карбид бора, методом конденсации испаренного дуговым разрядом сырья, содержащего бор, углерод и кислород. В дальнейшем для развития данного метода требуется решить задачу повышения однородности теплового поля в реакционной зоне или обеспечить отдельный сбор продуктов синтеза с различных участков реакционной зоны для обеспечения постоянства фазового и химического состава продуктов синтеза.

3.3 Исследование режимов синтеза порошка, содержащего карбид бора, при использовании схемы с горизонтальным расположением электродов и с применением войлочной прокладки и графитовой гильзы

Как было отмечено выше, горизонтальная компоновка электродной системы позволила добиться стабильного горения дугового разряда, однако проблема попадания катодного депозита остается решенной частично. Ввиду этого была предложена новая компоновка элементов реактора, представленная на рисунке 2.17. Предполагается, что такая система позволит

осуществить сбор продукта синтеза отдельно от катодного депозита, который ранее попадал в зону реакции [131].

Для подбора необходимого количества подведенной энергии при массе исходного сырья $0,5 \pm 0,05$ г и силе тока разрядного контура 200 ± 5 А изменялось время воздействия дугового разряда от 10 до 60 с, с целью определения оптимального временного промежутка для формирования фазы карбида бора и полной переработки исходных реагентов.

В качестве исходных реагентов было принято решение использовать аморфный бор с чистотой не менее 99 % (вместо применяемого ранее бора с примесью оксида бора) и рентгеноаморфный углерод (марки «Сибунит», чистота 99 %), смешанные в атомном соотношении В:С=4:1. Исходная смесь была равномерно распределена на дне графитового тигля с насыпной плотностью.

В роли электродов использовались графитовые стержни диаметром 8 мм и длиной 100 мм, которые располагались на расстоянии 12 мм от дна тигля.

На рисунке 3.10 представлены типичные рентгеновские дифрактограммы, снятые с образцов, полученных при изменении времени воздействия дугового разряда. Однозначно можно идентифицировать две основные фазы: карбид бора и графит, положения максимумов которых обозначены на дифрактограммах. Установлено, что при поддержании дугового разряда в интервале от 10 до 30 с исходные реагенты перерабатываются не полностью. По ходу увеличения времени поддержания дугового разряда до 40–50 с и выше основной фазой порошкового продукта становится фаза карбид бора, кроме того, во всех полученных образцах присутствует фаза графита, о чем свидетельствует дифракционный максимум в области 26,4 град. Таким образом, установлено, что продукт синтеза содержит карбид бора в качестве главной фазы и графит в качестве примесной, при этом для реализации синтеза достаточно времени обработки 40–50 с (при силе тока 200 А).

С целью расчета кривой мощности, а также ее интегрирования по времени для оценки количества подведенной энергии были проанализированы энергетические параметры процесса синтеза, полученные путем регистрации напряжения и силы тока на дуговом разряде.

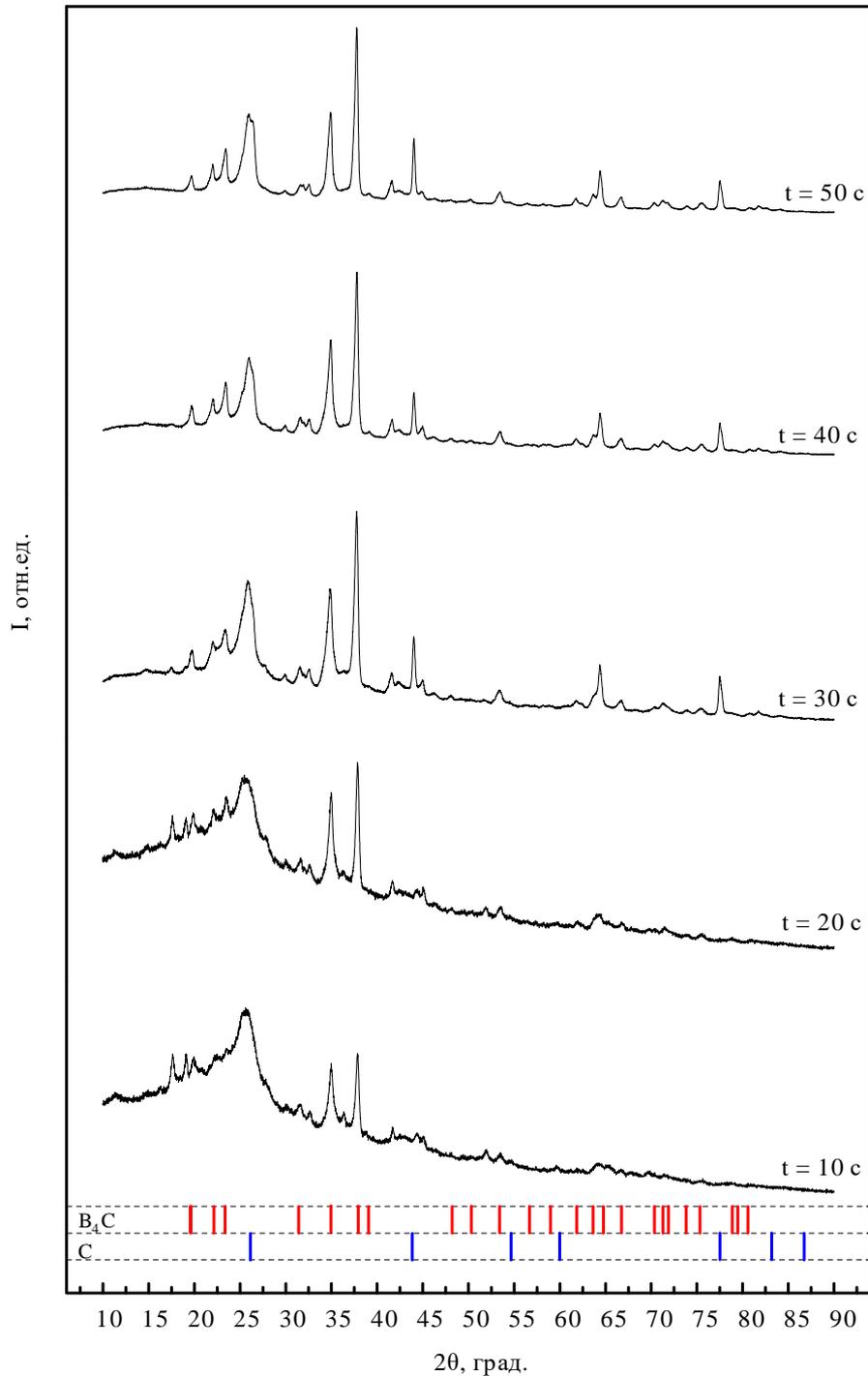


Рисунок 3.10 – Типичные рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза при различном времени плазменной обработки

На рисунке 3.11 представлены типичные осциллограммы рабочего цикла безвакуумного плазменного реактора, а также зависимость количества подведенной энергии от времени (при постоянной силе тока 200 А), зависимость температуры на внешней стенке тигля от времени, а также фотография рабочей зоны. Из графика (рисунок 3.11, б) видно, что за один рабочий цикл длительностью 60 с при средней мощности не более 6,0 кВт выделяется до ~275 кДж энергии. Температура на внешней стенке графитового тигля достигает ~1600 °С, что является достаточным для синтеза карбида бора.

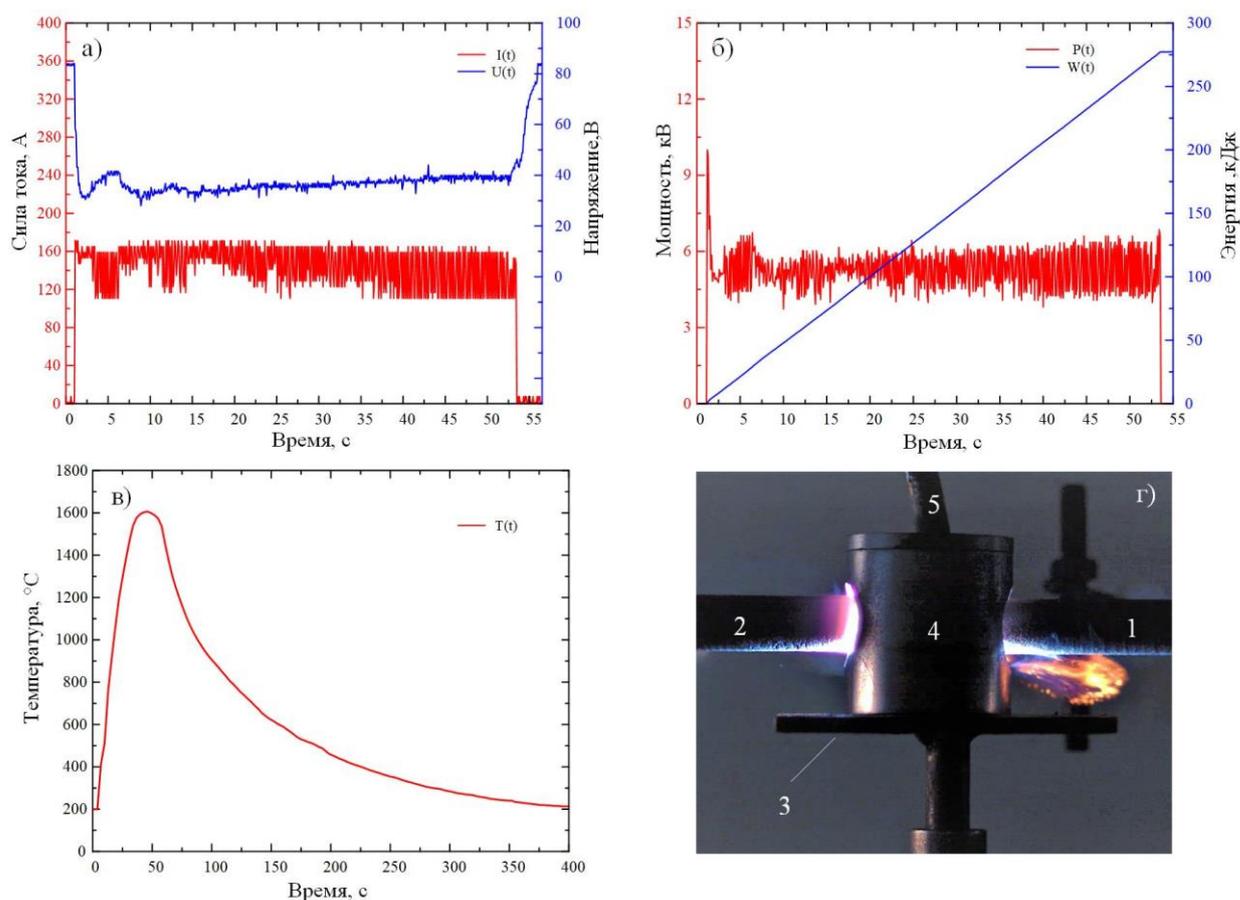


Рисунок 3.11 – Типичные осциллограммы тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$ (а); расчетные зависимости мощности $P(t)$ и количества подведенной энергии $W(t)$ (б); зависимость температуры внешней стенки катода от времени $T(t)$ (в); фотография электродного узла дугового реактора (г): 1 – анод; 2 – катод; 3 – держатель тигля; 4 – тигель; 5 – газоотводная трубка

При горении дугового разряда графитовый анод теряет массу с удельным расходом 7,3 мг/кДж. Потеря массы анода связана с процессами испарения, окисления и эрозии и не требует дополнительного обсуждения [111]. Эродированная масса графита анода преимущественно оседает на катоде и частично на внутренней поверхности гильзы графитового тигля. Графитовый тигель теряет в процессе его нагрева в воздушной среде до 0,002 % массы (30 мг) при максимальных энергетических параметрах, что соответствует удельному износу (расходу) 0,11 мг/кДж. При синтезе порошкового карбида бора происходит потеря массы порошка от 7 до 31 % в интервале времени воздействия дугового разряда от 10 до 60 с при силе тока 200 А. Вероятно, это связано с процессами испарения бора.

Исходя из вышесказанного, для получения карбида бора необходимо обрабатывать электродуговой плазмой стехиометричную смесь аморфного бора и углерода в графитовом тигле в течение 40–50 с при силе тока 200 А и высоте расположения электродов над дном тигля не более 14 мм. Продукт синтеза содержит примесную фазу графита, относительное содержание которой можно понизить, увеличивая массу исходного сырья. Энергоемкость процесса синтеза порошка на основе карбида бора и графита составила 130–160 кДж/г (по массе исходного сырья).

Расстояние расположения электродов также оказывает существенное влияние на процесс синтеза, это связано с тем, что по мере отдаления от дугового разряда температура теплового потока может существенно снижаться [117].

С учетом вышеизложенного было исследовано влияние высоты расположения электродов относительно исходных реагентов на фазовый состав порошковых продуктов, содержащих карбид бора.

Серию экспериментов проводили при силе тока 200 А и продолжительности воздействия дугового разряда на смесь исходных реагентов в течение 50 с. В качестве исходных реагентов использовались аморфный бор с чистотой не менее 99 % и рентгеноаморфный углерод (марки

«Сибунит», чистота 99 %), смешанные в атомном соотношении В:С=4:1. В качестве электродов применялись графитовые стержни диаметром 8 мм и длиной 100 мм.

Типичные картины рентгеновской дифракции представлены на рисунке 3.12. Исходя из анализа картин рентгеновской дифракции видно, что по мере уменьшения высоты расположения графитовых электродов уменьшается доля рентгеноаморфной компоненты, что говорит о лучшей перерабатываемости исходных реагентов. По мере уменьшения расстояния на высоте 14 мм и менее доминирующей фазой продукта становится фаза карбида бора.

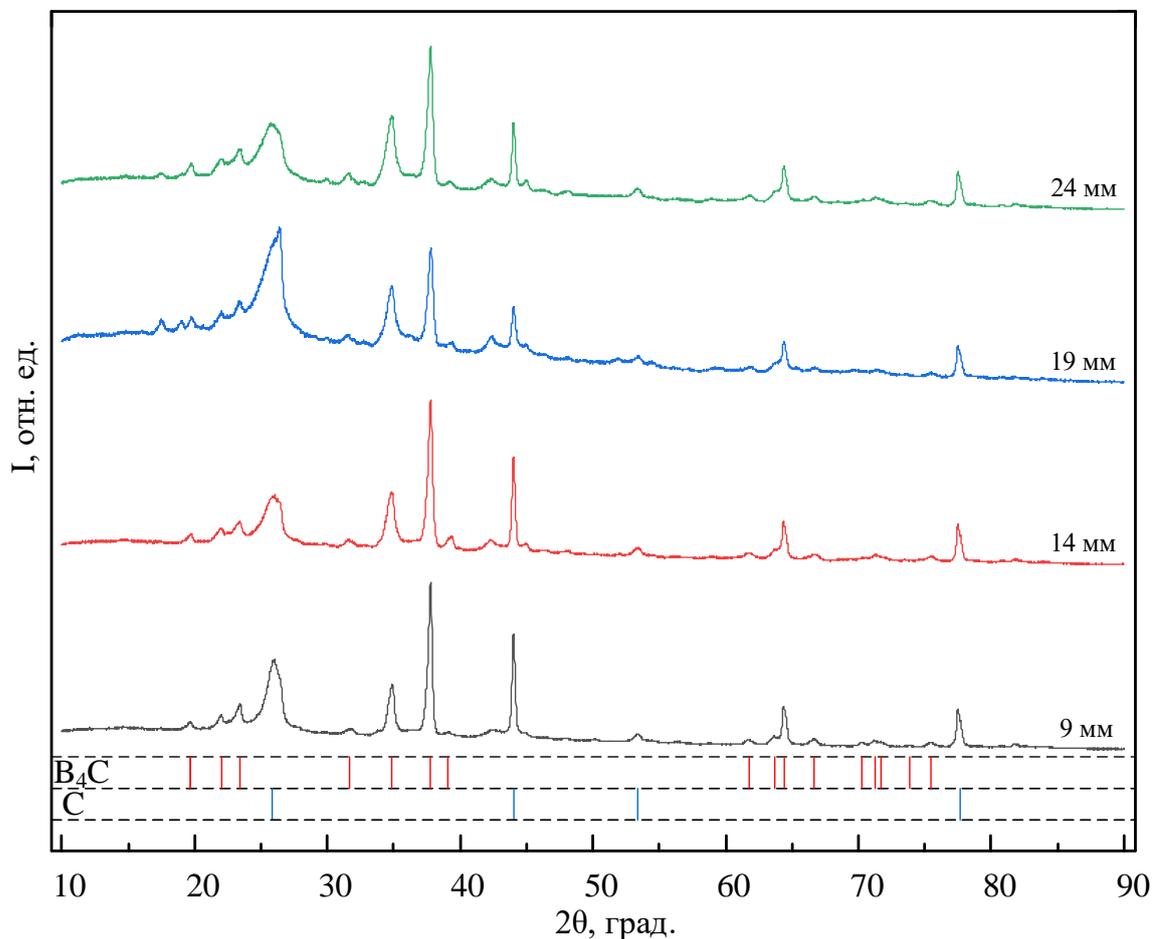


Рисунок 3.12 – Типичные картины рентгеновской дифракции полученных порошковых продуктов, содержащих карбид бора, при различном расположении графитовых электродов над исходными реагентами

3.4 Использование альтернативного источника углерода при синтезе порошка, содержащего карбид бора

Применение альтернативного источника углерода при синтезе порошка содержащего карбид бора является перспективным направлением, поскольку с одной стороны позволяет получать частицы карбида бора (или композиты на его основе) с особой морфологией и свойствами [33], а с другой – играет важную роль в концепции снижения углеродного следа [32].

В качестве альтернативных источников углерода растительного происхождения, в данном исследовании был выбран ряд прекурсоров: чешуйчатый ориентированный графит (Heerani Tools Store, Китай), углеродные микрогабаритные волокна (Heerani Tools Store, Китай), а также две разновидности широко распространенного в Томской области углерода растительного происхождения, полученного из шелухи кедровых орехов и опилок сосны, которые предварительно прошли обработку методом пиролиза в печи марки ПМ-1400 (температура 600 °С, скорость нагрева 20 °С/мин, время выдержки 60 мин, охлаждение вместе с печью до комнатной температуры). Все углеродные прекурсоры предварительно были измельчены до размеров 200-500 мкм, после чего производилось смешивание с порошком аморфного бора (Heerani Tools Store, Китай) с двукратным избытком углерода в целях обеспечения возможностей сохранения признаков морфологии исходного сырья после синтеза [146]. Каждый вид углерода был смешан с порошком аморфного бора в течение 30 минут в шаровой мельнице Horiba Sample SpexPrep.

Синтез проводился в безвакуумном плазменном реакторе с горизонтальным расположением электродов при силе тока 200 А и временем воздействия дугового разряда до 45 с.

На рисунке 3.13 представлены осциллограммы рабочего режима дугового реактора, полученные в процессе плазменной обработки исходных смесей бора и углерода с различной морфологией, а также фотография

реакторной зоны устройства. В целях визуализации процесса представлен один кадр – фотография рабочего режима реактора: на снимке виден графитовый тигель 1, анод 2, катод 3, держатель тигля 4. В рабочем режиме фактически измеренный ток составил до ~ 160 А на дуговой стадии при напряжении на электродах ~ 40 В. Средняя мощность на рабочем интервале составила не более ~ 6 кВт, что обеспечило выделение энергии до ~ 230 кДж. Температура внешней стенки графитового тигля в рабочем цикле достигает ~ 1800 °С.

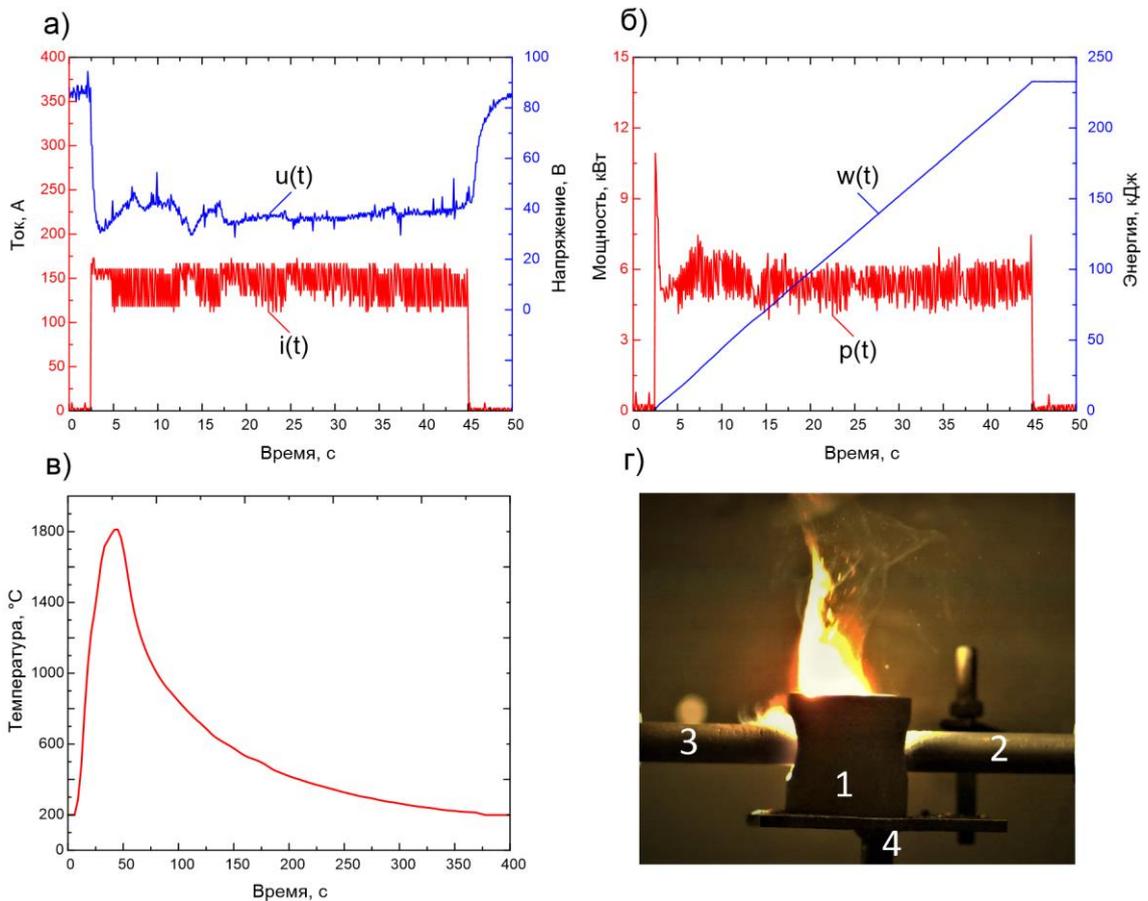


Рисунок 3.13 – Осциллограммы тока и напряжения (а); кривые мощности и выделения энергии (б); зависимость температуры внешней стенки катода от времени поддержания дугового разряда (в); фотография процесса синтеза (г): 1 – тигель; 2 – анод; 3 – катод; 4 – подставка держателя

На рисунке 3.14 представлены рентгеновские дифрактограммы полученных четырех типов порошков с использованием различных источников углерода: чешуйчатого графита, углеродных волокон, углерода,

полученного методом пиролиза из шелухи кедровых орехов и из сосновых опилок.

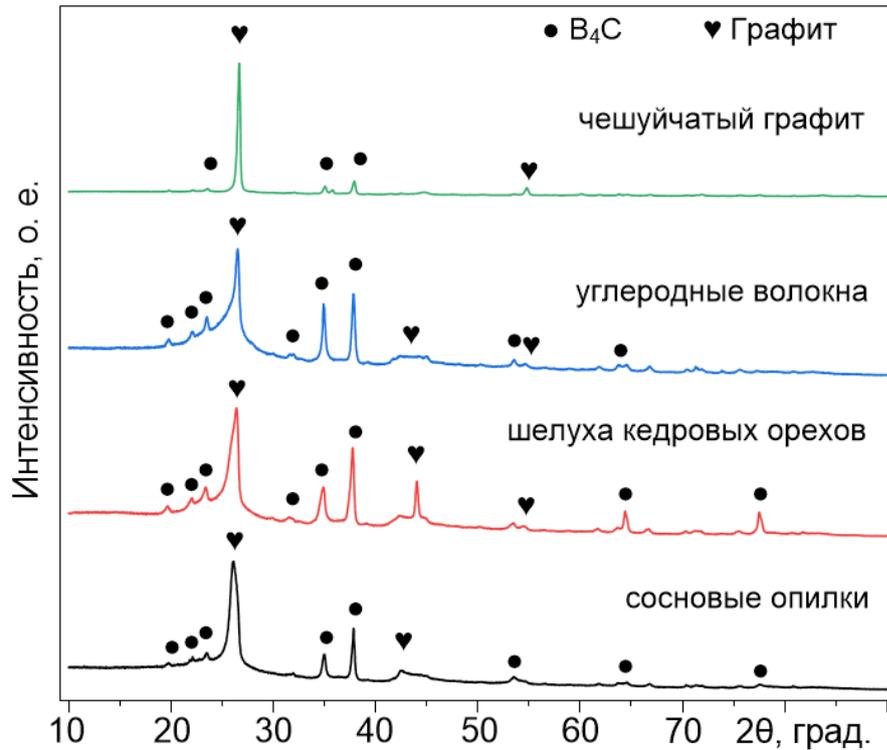


Рисунок 3.14 – Рентгеновские диффрактограммы продуктов, полученных из бора и углерода специальной морфологии

Для всех картин рентгеновской дифракции характерно присутствие двух основных кристаллических фаз: графита и карбида бора. На каждой картине рентгеновской дифракции идентифицируется множество дифракционных максимумов, в частности, в областях $\sim 19,65$ град, $\sim 22,02$ град, $\sim 23,45$ град, $\sim 31,83$ град, $\sim 34,90$ град, $\sim 37,69$ град, соответствующих кристаллической структуре карбида бора B₄C. Фаза графита отчетливо идентифицируется по наличию дифракционного максимума на $\sim 26,6$ град. Форма данного максимума и соотношение интенсивностей главных максимумов графита и карбида бора отличаются на всех пяти типичных картинах рентгеновской дифракции. Это в первую очередь можно объяснить различной природой используемого в качестве исходного сырья углерода, характеризующегося различным соотношением кристаллической и аморфной составляющих, морфологическими особенностями, наличием преимущественной ориентации. Также следует отметить, что обозначенная

фаза карбида бора идентифицирована как B_4C весьма условно ввиду известной широкой области гомогенности карбидов бора и практически не идентифицируемыми отличиями между эталонными и экспериментальными картинками рентгеновской дифракции карбидов бора со стехиометрией от B_4C до $B_{13}C_2$.

На рисунке 3.15 представлены результаты растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа химического состава полученных материалов.

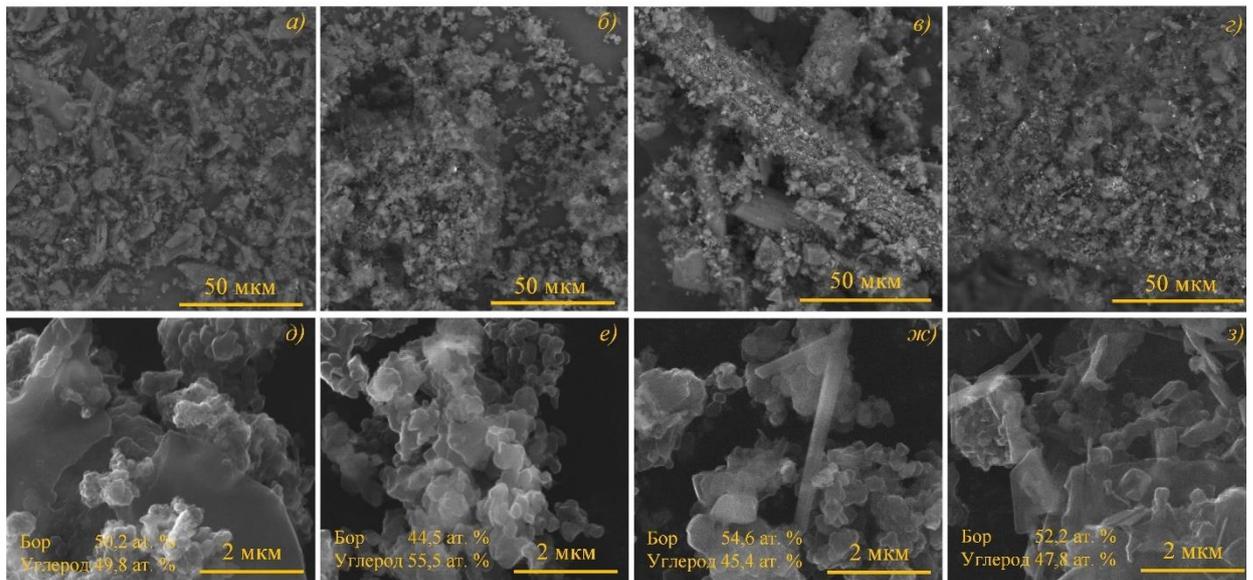


Рисунок 3.15 – Результаты растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа образцов, полученных с использованием: *а, д* – углерода, полученного из сосновых опилок; *б, е* – углерода, полученного из шелухи кедровых орехов; *в, ж* – углеродных волокон; *г, з* – ориентированного чешуйчатого графита

В продуктах синтеза можно идентифицировать скопления частиц размерами порядка несколько сот микрометров. Идентифицируются плоские частицы в образцах, полученных из ориентированного графита, удлиненные цилиндрические объекты в образцах, полученных из углеродных волокон. Во всех случаях просматривается углеродная матрица, на поверхности которой формируются микроразмерные частицы карбида бора. При этом признаки

биоморфной структуры в образцах, полученных с использованием углерода биологического происхождения, не обнаружены.

Во всех образцах идентифицируется бор и углерод примерно в равных атомных долях, а также можно идентифицировать наличие примесей (кислород, кремний, алюминий, магний) с незначительным содержанием. Избыток углерода можно объяснить избытком этого элемента в составе исходного сырья (по сравнению со стехиометрическим составом B_4C), а также возможными погрешностями метода энергодисперсионного анализа, вызванными неравномерностью распределения частиц в продуктах синтеза, наличием углерода в подложке при проведении микроскопии. Кислород может присутствовать ввиду возможного поверхностного окисления частиц. Следы магния могут присутствовать из-за его наличия в исходном сырье, т. к. этот металл используется при производстве бора. Присутствие кремния и алюминия в малых долях может быть объяснено наличием оксидов кремния и алюминия практически повсеместно, в частности, в составе материалов, полученных из биомассы. На рисунке 3.16 представлены типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии полученных образцов. В составе продукта синтеза обнаружены субмикронные частицы с признаками огранки (рисунок 3.16, *a*, 1), которые характеризуются структурой, соответствующей карбиду бора (таблица 3.2). В режиме прямого разрешения можно увидеть семейства плоскостей с межплоскостными расстояниями $\sim 4,52$ и $\sim 4,10$ Å, что также близко к структуре карбида бора. Частицы покрыты графитовой оболочкой с межплоскостным расстоянием $\sim 3,50$ Å. Также в продуктах синтеза идентифицируются объекты размерами несколько сот нанометров со структурой графита (рисунок 3.16, *a*, 2). При смещении апертурной диафрагмы в область рефлекса, соответствующего размерам межплоскостных расстояний $\sim 3,40$ – $3,60$ Å, получены темнопольные ПЭМ-снимки, в которых подсвечиваются оболочки частиц (1) и объекты (2). Данные энергодисперсионного анализа подтверждают наличие углерода и бора в скоплениях частиц (1). По данным энергодисперсионного анализа, в подобных

скоплениях частиц содержится до 75 % масс. бора, до 9 % масс. углерода, до 6 % масс. кислорода, до 4 % масс. магния, до 5 % масс. меди, до 1 % прочих химических элементов.

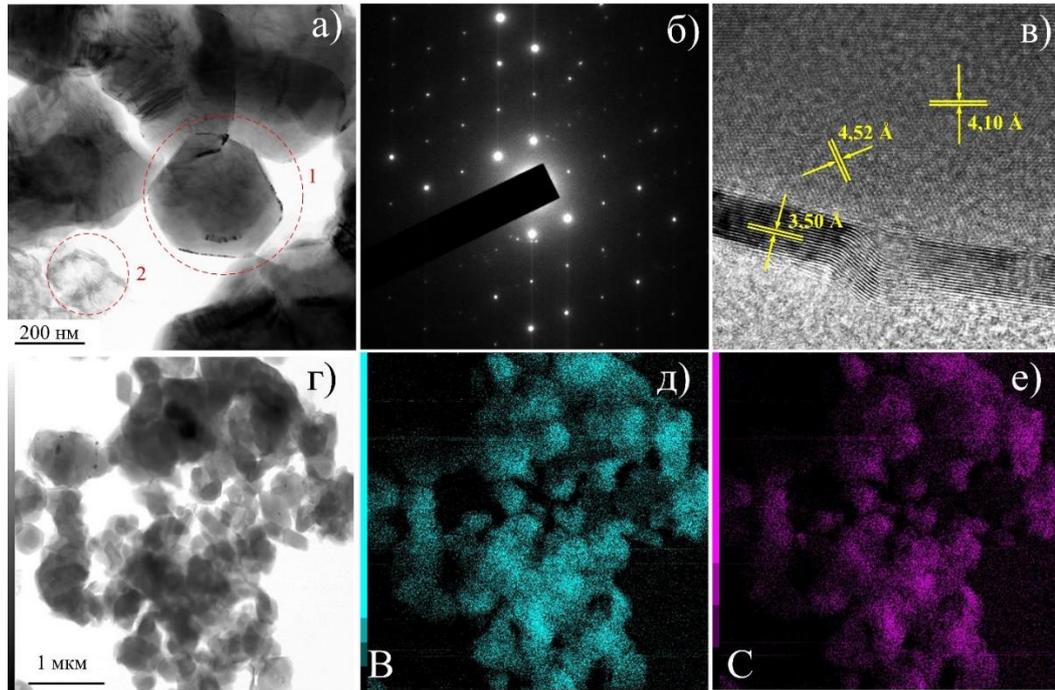


Рисунок 3.16 – Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии: *a* – светлопольный ТЕМ-снимок; *б* – SAED с отдельного кристалла; *в* – снимок в режиме прямого разрешения; *г* – светлопольный STEM-снимок скопления для энергодисперсионного анализа; *д* – карта распределения бора; *е* – карта распределения углерода в скоплении частиц

Наличие бора и углерода следует считать ожидаемым. Присутствие магния объясняется наличием его в составе исходного бора в количестве нескольких процентов ввиду использования этого металла в

Таблица 3.2 – Сравнение эталонных межплоскостных расстояний и экспериментально определенных по данным SAED

№	Рисунок 3.16, б	Эталон В ₄ С	Эталон С
	d, Å	d, Å	d, Å
1	4,47	4,52	–
2	3,98	4,05	–
3	3,46	–	3,39
4	2,58	2,58	–
5	2,40	2,39	–
6	1,88	1,90	–
7	1,74	1,76	–
8	1,61	1,62	1,69
9	1,46	1,47	–
10	1,32	1,32	1,32

производстве бора из его оксида. Присутствие кислорода регистрируется практически во всех образцах любых порошков, хранящихся в воздушной среде; кроме того, кислород, согласно данным картирования химического состава, преимущественно содержится в области скопления магния; карта распределения кислорода не контрастирует с картой распределения бора и углерода. Наличие меди в образцах идентифицируется ввиду того, что из меди изготовлены используемые держатели образцов для просвечивающего электронного микроскопа.

Частицы карбида бора, покрытые оболочкой из графита, могут формироваться вследствие известных физических процессов кристаллизации материалов с разной температурой плавления. Вероятно, расплав или пар при остывании формирует сначала оболочку из графита, внутри которой присутствует жидкий материал с бором и углеродом, при кристаллизации образует ядро частицы из карбида бора. Наличие частиц со структурой «оболочка – ядро» характерно для электродуговых методов получения карбидов металлов и неметаллов, в том числе карбида бора с использованием плазмы дугового разряда постоянного тока.

На рисунке 3.17 представлены результаты дифференциального термического анализа, проведенного в окислительной среде: кривые ТГ, ДСК и ДТГ карбида бора, синтезированного на основе разных видов углерода, и для сравнения представлены данные анализа промышленного карбида бора. Окисление карбида бора проходит согласно известной реакции:



Температура начала окисления промышленного образца карбида бора составляет 600 °С, что коррелирует с данными, приведёнными в настоящей работе. Температура начала окисления синтезированных образцов лежит в интервале 709–726 °С (таблица 3.3), что значительно выше, чем аналогичная характеристика промышленного карбида бора. Данные ДТГ (рисунок 3.17, таблица 3.3) показывают, что процесс окисления образцов синтезированных

на основе разных видов углерода характеризовался мономодальным пиком в интервале температур 705–729 °С.

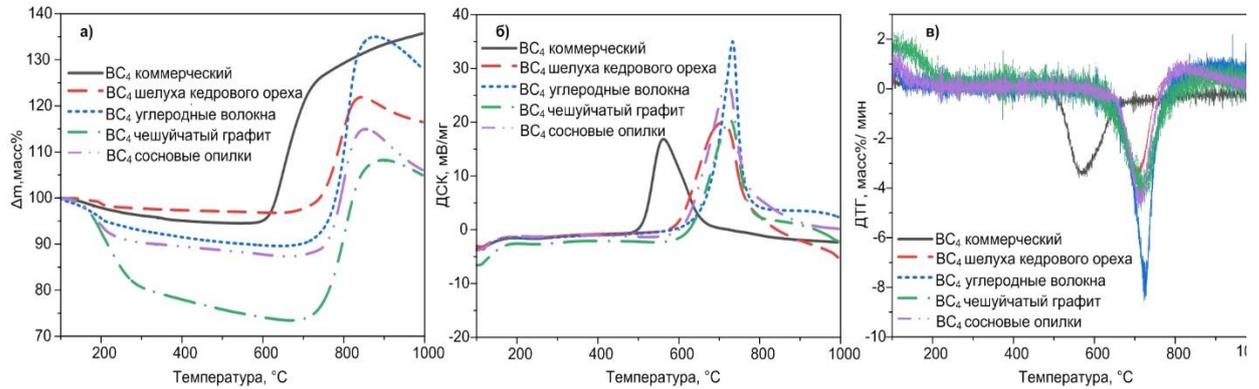


Рисунок 3.17 – Данные ТГ, ДТГ (а, в) и ДСК (б) процесса окисления полученных образцов карбида бора (среда – воздух (100 мл/мин), скорость нагрева – 10 °С/мин, температурный интервал – от 100 °С до 1000 °С).

Согласно полученным экспериментальным данным, синтезированные образцы характеризуются более высокой окислительной стойкостью по сравнению с промышленным карбидом бора. Это явление может быть связано с наличием углеродной матрицы и углеродных оболочек, предотвращающих процессы окисления карбида бора.

Таблица 3.3 – Результаты дифференциального термического анализа синтезированных образцов.

Параметры	Промыш- ленный карбид бора	Шелуха кедровых орехов	Углеродные волокна	Чешуй- чатый графит	Сосно- вые опилки
Начальная температура интенсивного окисления T_i , °С	600	715	721	709	726
Изменение веса после окисления, %	29	23	44	33	26
Конечная температура интенсивного окисления T_f , °С	725	835	855	871	845
Максимальная скорость реакции w_{max} , wt.%/ мин	–3,38	–3,28	–7,35	–3,40	–4,47
Температура максимальной скорости реакции T_{max} , °С	566	705	729	701	711
Общее время активного окисления τ_f , мин	12,5	12	13,4	16,2	11,9

Выводы по главе 3

Представленные результаты экспериментальных исследований, показывают возможность получения карбида бора с использованием в качестве исходного сырья углерода различного происхождения, в частности углерода со специальной морфологией, а именно: чешуйчатого ориентированного графита и микроразмерных углеродных волокон, а также углерода растительного происхождения, полученного методом пиролиза из шелухи кедровых орехов и сосновых опилок. При этом синтез был реализован на оригинальном дуговом атмосферном реакторе, позволяющем вести синтез неоксидных керамических материалов в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде.

В результате были получены материалы на основе карбида бора и графита, которые в ряде случаев наследуют морфологические особенности прекурсоров. При этом не был получен материал, который можно классифицировать как биоморфный карбид бора. Тем не менее полученные результаты позволяют считать возможным реализацию синтеза карбида бора с вовлечением в производственный цикл отходов, а именно углерода, полученного методом пиролиза из биомассы. Реализуемый подход одновременно позволяет снизить энергоемкость получаемого материала электродуговым методом (в сравнении с прямыми аналогами) за счет отказа от вакуумного и газового оборудования, вовлечь отходы в цикл процессов синтеза карбида бора, снизить энергетический след технологии получения карбида бора за счет утилизации углерода в составе керамических материалов.

Глава 4. Масштабирование процесса синтеза в безвакуумном плазменном реакторе и применение порошка, содержащего карбид бора, в механической обработке

4.1 Исследование влияния массы исходных реагентов на синтезируемый порошковый продукт для получения карбида бора

Для формирования фазы карбида бора в синтезируемом порошке требуется подвод определенного количества энергии, которое необходимо для ее успешного формирования, соответственно, чем больше масса исходных реагентов (бора и углерода), тем больше энергии необходимо вложить в процесс синтеза.

После определения минимального количества удельной энергии для синтеза порошкового продукта на основе карбида бора (глава 3.3) была проведена серия экспериментов с увеличением массы исходного сырья. При проведении качественного рентгенофазового анализа были идентифицированы фазы, близкие к эталонным из международной базы данных PDF4+: 35-798 – карбид бора (пространственная группа R-3m, ромбоэдрическая сингония); 50-1381 – кислород (пространственная группа A, моноклинная сингония); 1-640 – графит (гексагональная сингония). Типичные картины рентгеновской дифракции представлены на рисунке 4.1. Видно, что соотношение интенсивностей главного дифракционного максимума карбида бора I(021) к максимуму графита I(002) с ростом массы исходного сырья увеличивается. Это явление можно объяснить тем, что при загрузке исходного сырья, его плазменной обработке и извлечении в продукт синтеза попадает примерно одинаковое количество избыточного графита. При этом чем больше масса исходного сырья и продукта синтеза, тем меньшую долю в нем занимает примесная фаза графита, масса которой практически неизменна. Соотношение фаз порошкового продукта (по данным РФА) для наглядности приведено на рисунке 4.2. В результате проведения серии экспериментов было установлено, что наибольшее количество исходного сырья, которое можно обработать

плазмой за один рабочий цикл (при используемых параметрах разрядного контура, в частности габаритных размерах графитовых тиглей), составляет 1,5 г; следовательно, с учетом потерь массы на выходе получается 1,2 г порошкового продукта, содержащего карбид бора. Полученный порошковый продукт на основе карбида бора можно назвать сопоставимым по чистоте с образцом промышленного порошка карбида бора.

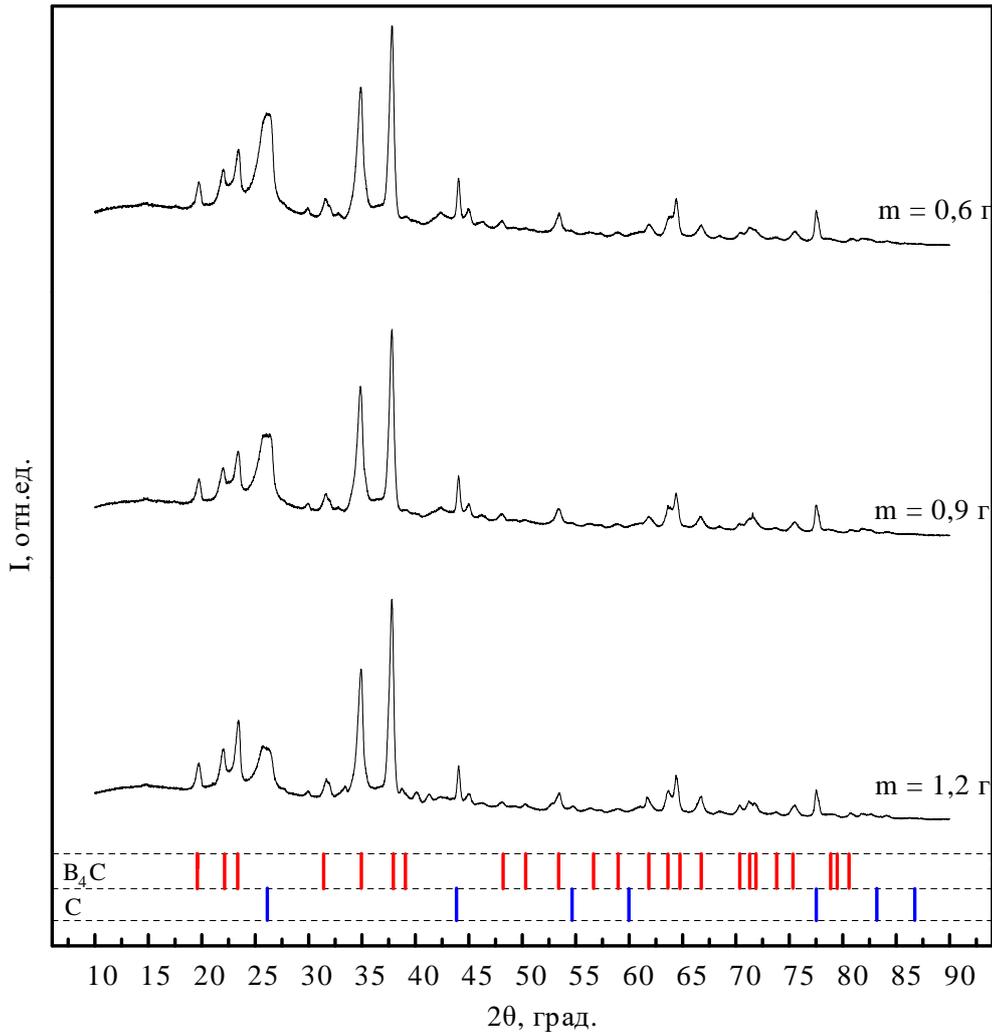


Рисунок 4.1 – Дифрактограммы полученных порошковых продуктов

Из рисунка 4.2 видно, что чем больше масса исходных реагентов, тем более высокий процент содержания фазы карбида бора. Полученный образец порошка массой 1,2 г характеризуется максимальным содержанием фазы карбида бора (~73%), по данным РФА.

Полученный порошок был подвергнут дифференциальному термическому анализу (ДТА) с целью определения максимальной скорости

протекания реакции окисления, которая составила ~ 752 °С, что значительно выше аналогичной характеристики для образца сравнения – промышленного порошка карбида бора.

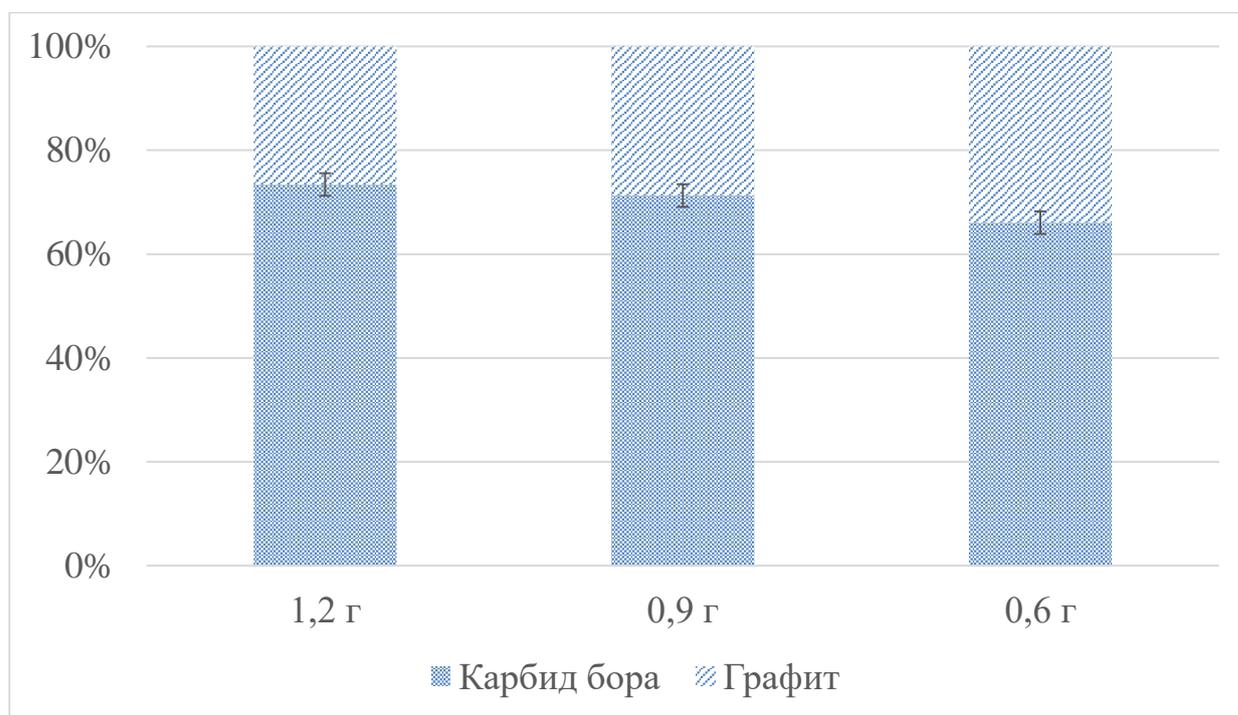


Рисунок 4.2 – Зависимость содержания фаз конечного продукта от массы полученных порошковых продуктов, содержащих карбид бора

На рисунке 4.3 представлены снимки с растрового электронного микроскопа синтезированного порошка карбида бора и промышленного порошка карбида бора. По этим данным можно утверждать, что синтезированный порошок состоит преимущественно из агломератов частиц с размерами до 50–100 мкм (рисунок 4.3, а, б), в то время как промышленный порошок обладает размерами частиц ~ 10 –20 мкм. Следует отметить, что присутствуют и отдельные частицы с размерами до 70–100 мкм. При проведении энергодисперсионного анализа было выявлено присутствие в полученном порошковом продукте кремния, алюминия и магния. Присутствие кремния и алюминия в совокупности с кислородом может свидетельствовать о наличии незначительных примесей широко распространённых в природе соединений: оксидов кремния и алюминия, присутствующих повсеместно.

Наличие магния может быть следствием использования его в процессах производства бора. Химический состав элементов представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Химический состав образцов по данным энергодисперсионного анализа

Порошок карбида бора (B_4C)	B, ат. %	C, ат. %	O, ат. %	Al, ат. %	Si, ат. %	Примеси, ат. %
синтезированный	$69,1 \pm 9,5$	$26,5 \pm 6,9$	$2,4 \pm 1,9$	–	–	$< 2,0$
промышленный	$49,5 \pm 23,9$	$34,5 \pm 19,9$	$10,7 \pm 14,3$	$1,9 \pm 8,1$	$1,1 \pm 3,7$	$< 2,3$

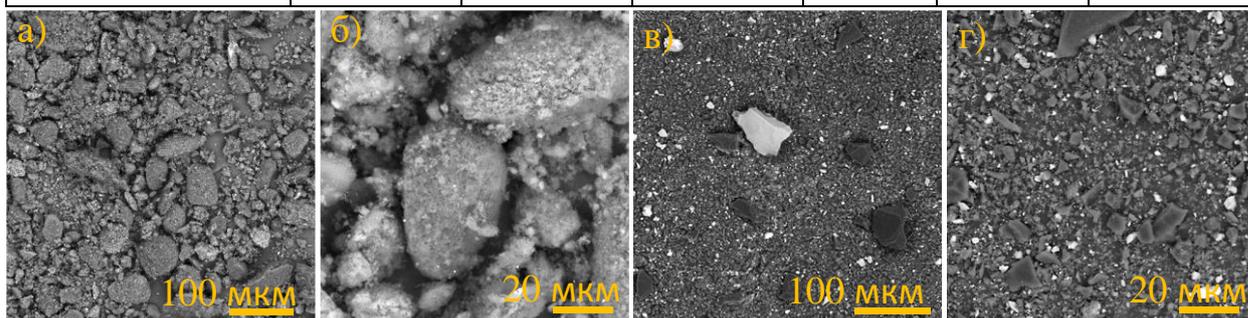


Рисунок 4.3 – Типичные снимки с растрового электронного микроскопа синтезированного порошка карбида бора (*a, б*) и промышленного (*в, г*)

В обоих типах образцов порошка атомное соотношение бора к углероду ниже, чем стехиометричное для фазы B_4C . Это объясняется значительными погрешностями полуколичественных анализов по легким элементам при проведении энергодисперсионного анализа, наличием углерода в скотче, на котором фиксируется проба, наличием фазы графита в продуктах синтеза (для синтезированных в данной работе образцов), а также испарением некоторой доли бора в процессе электродуговой обработки.

На рисунке 4.4 представлены типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии полученного образца карбида бора. Основная доля частиц субмикронной фракции находится в диапазоне размеров от 200 до 500 нм (рисунок 4.4, *a, г*). Частицы характеризуются неправильной формой с признаками огранки. На соответствующей картине дифракции электронов (SAED) (рисунок 4.4, *б*) можно идентифицировать несколько десятков дифракционных максимумов, соответствующих фазам карбида бора и

графита. Расшифровка SAED показывает хорошее соответствие структуры эталону фазы карбида бора B_4C (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Сравнение эталонных межплоскостных расстояний и экспериментально определенных по данным SAED

№	Эталон B_4C	Эталон C	Рисунок 4.4, б
	d, Å	d, Å	d, Å
1	4,518	–	4,50
2	4,047	–	4,09
3	3,797	–	3,85
4	–	3,430	3,51
5	2,810	–	2,90
6	2,575	–	2,59
7	2,386	–	2,42
8	1,898	–	1,87
9	1,819	–	1,79
10	1,761	–	1,76
11	1,719	–	1,69
12	1,622	–	1,61
13	1,573	–	1,56
14	1,506	–	1,51

Частицы синтезированного порошкового продукта можно характеризовать структурой типа «оболочка – ядро» (рисунок 4.4, в). Оболочка состоит из нескольких десятков атомных слоев с межплоскостным расстоянием $\sim 3,46$ Å, что соответствует структуре графита. В ядре можно идентифицировать межплоскостные расстояния $\sim 4,51$ и $\sim 4,10$ Å, которые соответствуют структуре карбида бора. Картирование химического состава подтверждает, что рассматриваемые частицы содержат бор и углерод. Можно утверждать однозначно, что эти частицы представляют фазу карбида бора. Структуры «ядро – оболочка», вероятно, могут быть образованы из-за разницы в температурах плавления материала ядра и оболочки [147]. Наличие структуры типа «оболочка – ядро» типично для электродуговых методов синтеза карбидов металлов и неметаллов, в частности, и карбидов бора [114,148].

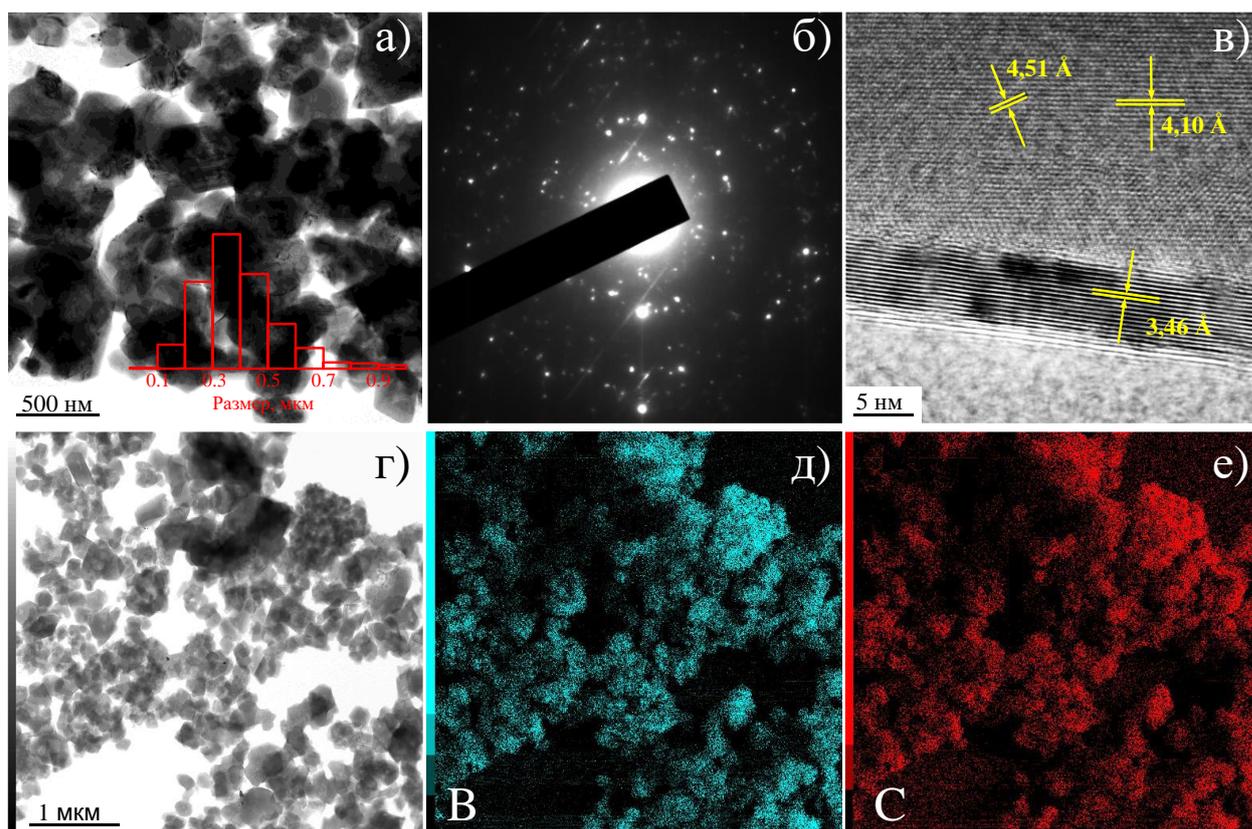


Рисунок 4.4 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии полученного порошка карбида бора: *a* – светлопольный снимок просвечивающей электронной микроскопии; *б* – соответствующая картина дифракции электронов; *в* – снимок кристаллической решетки, полученный в режиме прямого разрешения; *г* – светлопольный снимок, полученный в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии; *д* – карта распределения бора; *е* – карта распределения углерода

Окислительная стойкость в воздушной среде является одной из важных характеристик сверхтвердых материалов. На рисунке 4.5 представлены результаты термического анализа синтезированного порошка карбида бора. При его нагревании в явном виде идентифицируется один экзотермический рефлекс. Выделение тепла связано с набором массы (термическим преобразованием образца) в диапазоне температур 685–820 °С. Максимальная скорость реакции ($w_{\max} = 10$ мг/мин) соответствует температуре ~752 °С.

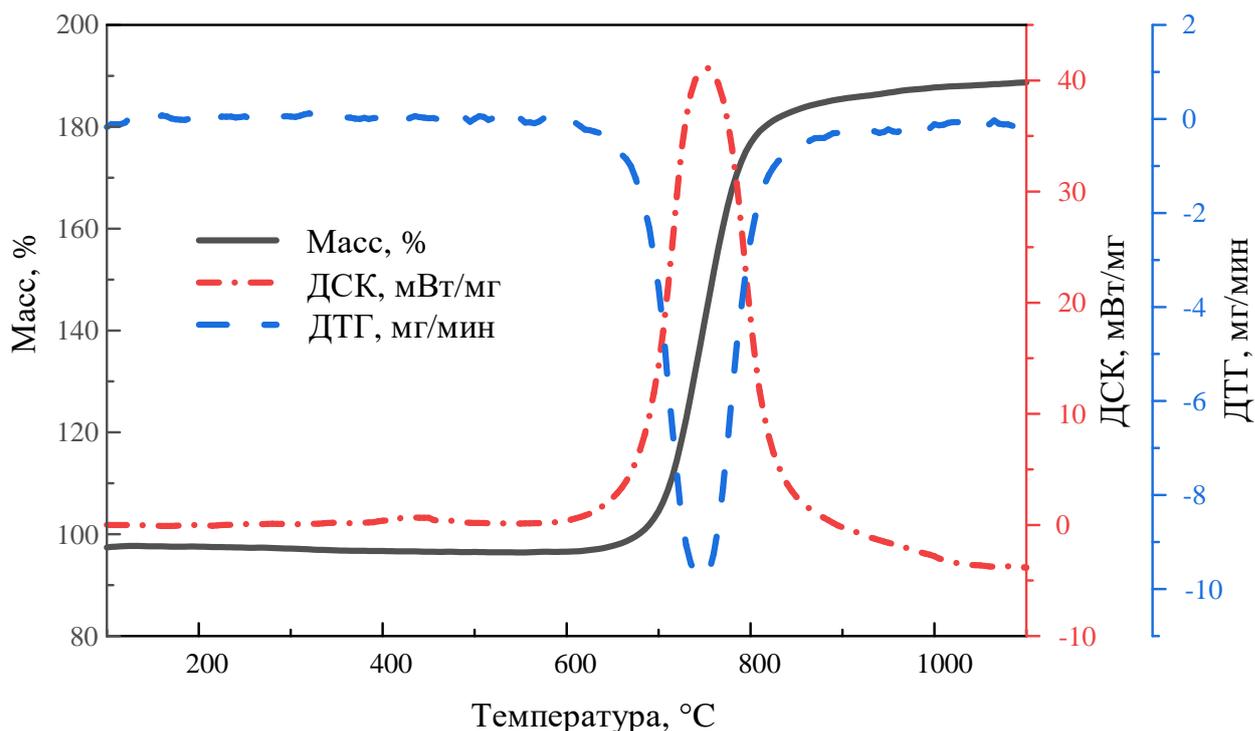


Рисунок 4.5 – Данные термического анализа синтезированного порошка карбида бора. Скорость нагрева – 10 °C/мин, среда – воздух (150 мл/мин)

В ходе процесса термического преобразования прирост массы образца составил 91,5 % ввиду окисления карбида бора с образованием оксида бора. Также процесс окисления характеризуется выделением CO_2 (согласно анализу данных ионных токов ($m/z = 44$)). Образование диоксида углерода связано с окислением карбида бора и графита. При этом доля свободного углерода мала относительно доли карбида бора, поэтому не наблюдается значительная потеря массы образца:



Для сравнения также проведен термический анализ образца промышленного порошка карбида бора (рисунок 4.6). Процесс сопровождается набором массы с выделением тепла. Начальная температура окисления T_i промышленного порошка составляет ~510 °C. Максимальная скорость протекания реакции окисления ($w_{\text{max}} = 3,4$ мг/мин) соответствует температуре ~572 °C.

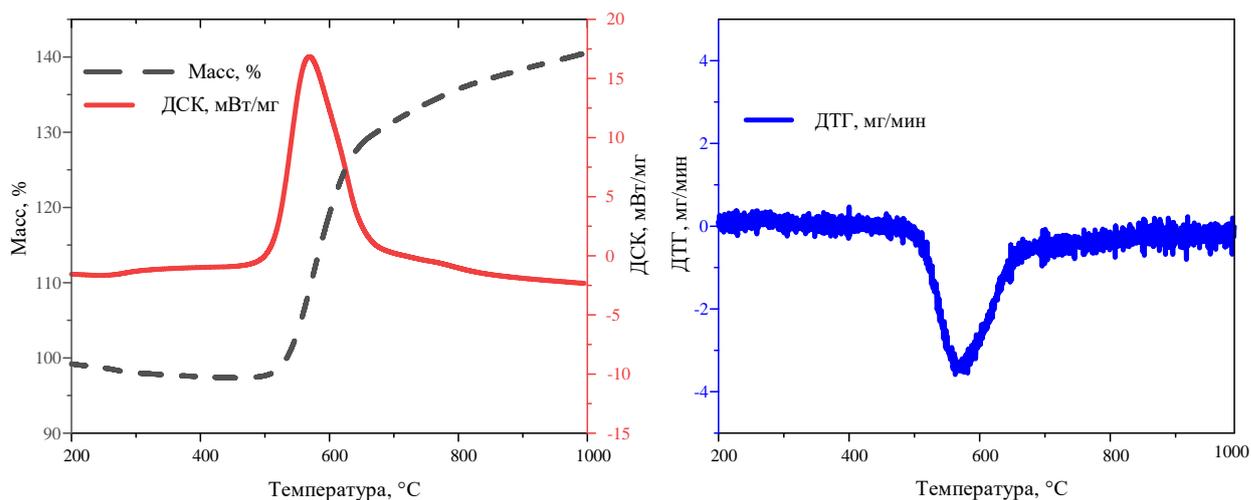


Рисунок 4.6 – Данные дифференциального термического анализа образца промышленного карбида бора

Полученные результаты термического анализа согласуются с известными литературными данными: в работах [149, 150] окисление карбида бора происходит в интервале температур 600–800 °С.

Также по данным термического анализа установлено, что синтезированный порошок окисляется при более высокой температуре, чем промышленный. Это может быть объяснено наличием графитовой оболочки частиц [114,148], а также наличием поверхностного оксидного слоя, сдвигающих окислительные процессы при термическом анализе в зону более высоких температур.

Таким образом, за один рабочий цикл дугового реактора длительностью менее 1 мин можно синтезировать до 1,2 г порошка. Продукт синтеза содержит микронную и субмикронную фракции. Субмикронные частицы карбида бора покрыты графитовой оболочкой, что типично для электродуговых методов синтеза карбидов металлов и неметаллов. Согласно исследованию окислительных процессов, максимальная скорость окисления синтезированного порошка соответствует температуре 752 °С, что выше в сравнении с характеристиками промышленного порошка и характеристиками ряда порошков карбида бора, полученных другими методами.

4.2 Спекание синтезированного порошкового продукта карбида бора методом искрового плазменного спекания, получение компактов

Немаловажной задачей современной промышленности является получение плотных образцов керамики с их последующей механической обработкой для получения готовых керамических изделий. В настоящее время основными методами получения плотных образцов из порошка карбида бора является метод горячего прессования [151], спекание [37] (в том числе искровое плазменное спекание [152]).

Полученный порошок (глава 4.1) был спечен методом искрового плазменного спекания.

Образец с наибольшим содержанием фазы карбида бора (глава 4.1) перемалывался в шаровой мельнице (Spex Mixer Mill 8000M SamplePrep) с использованием стакана из нитрида кремния и одного шара из нитрида кремния. Помолотый материал спекался методом искрового плазменного спекания (SPS 10-4 GT Advanced Technologies, при давлении 60 МПа, температуре 1800 °С, выдержке 10 мин и скорости нагрева 100 °С в пресс-форме диаметром 12,7 мм). Проводилась полная металлографическая подготовка полученных керамических объемных образцов. Образцы шлифовали (алмазные шлифовальные диски 54; 18; 6; 3 мкм) и полировали полировальными тканями 3; 1; 0,25 мкм с соответствующими алмазными суспензиями и смазкой на шлифовально-полировальной машине марки Forcipol 1V. Измерения твердости керамики производились методом Виккерса с помощью твердомера Galileo Durometer Isoscan HV2 OD microhardness tester при нагрузке 1 кг.

С целью сравнения характеристик спеченного образца при аналогичных параметрах спекания (температура 1800 °С, давление 60 МПа в течение 10 мин со скоростью нагрева 100 °С) был получен компакт из образца промышленного порошка карбида бора. Параметры спекания были подобраны на основании работ [123,127].

На рисунке 4.7 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированного порошка карбида бора и спеченного из него объемного образца, а также промышленного порошка и спеченного из него образца. Рентгенофазовый анализ обоих образцов показал однозначное наличие фазы карбида бора B_4C , была идентифицирована и фаза графита, однако ее содержание в образце, спеченном собственными силами, оказалось несколько больше, чем в образце промышленного порошка карбида бора.

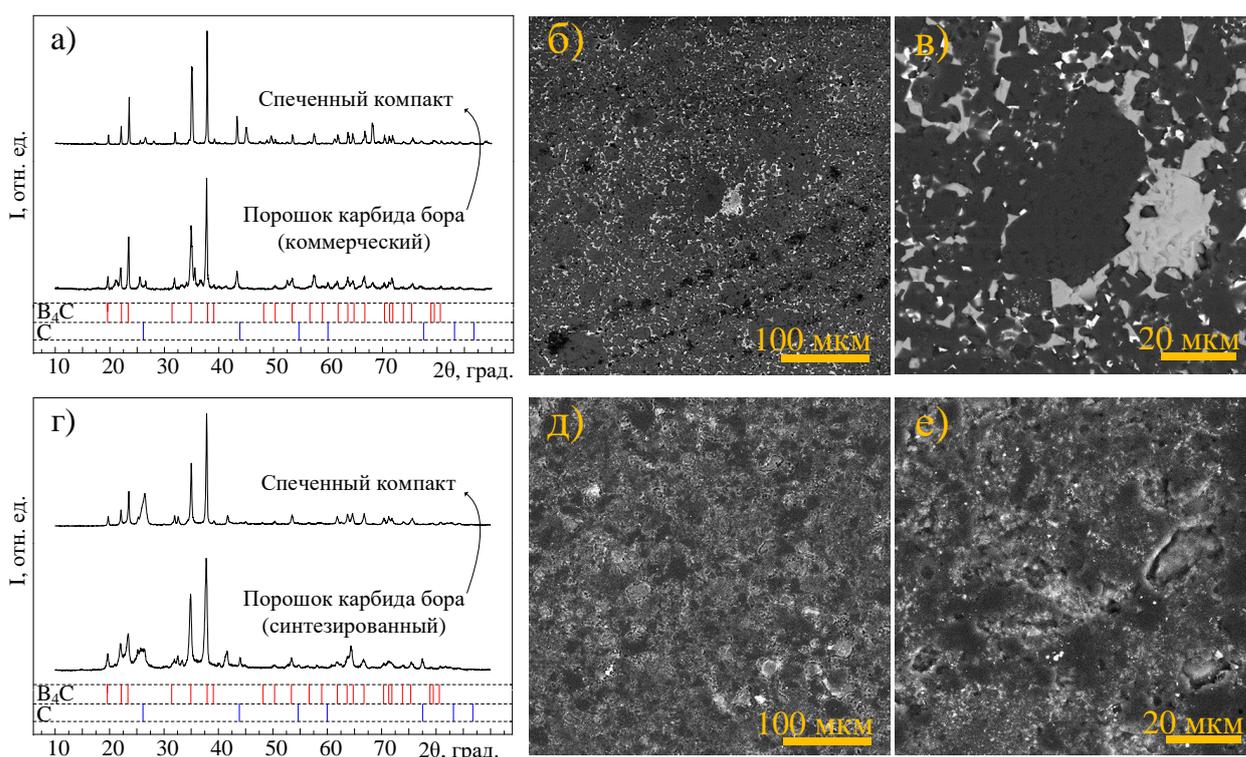


Рисунок 4.7 – Типичные картины рентгеновской дифракции порошков карбида бора и спеченных из них объемных керамических образцов (а, г); соответствующие снимки шлифов поверхностей объемных керамических образцов (б, в – спеченных с использованием промышленного порошка карбида бора, д, е – спеченных с использованием синтезированного порошка карбида бора)

В результате спекания плотность образца, спеченного из синтезированного порошка, составила 93,6 %, спеченного из промышленного порошка – 98,8 % (без поправки плотности на наличие примесей). Твердость образца, спеченного из синтезированного порошка, составила 19,5 ГПа, спеченного из промышленного порошка – 31,0 ГПа.

Сравнение параметров спеченных образцов карбида бора в сравнении с литературными данными представлено в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Сравнение параметров полученных объемных керамических образцов карбида бора с литературными данными

Сырье для спекания	Параметры спекания			ρ , г/см ³	ρ , %	H, ГПа	Ссылка
	T, °C	P, МПа	Δt , мин				
B ₄ C (Goodfellow Cambridge Limited)	1900	20	23	2,407	95,5	–	[5]
B ₄ C Mudanjiang Boron Carbide Co. Ltd, China	2000	45	20	2,510	99,6		[122]
B ₄ C (with traces H ₃ BO ₃ + B ₂ O ₃)	1850	60	25	2,394	95,0	–	[123]
	1850	60	40	2,399	95,2	–	
	1850	60	60	2,466	97,9	–	
	1850	80	25	2,424	96,2	–	
	1850	80	40	2,467	97,9	–	
	1850	80	60	2,482	98,5	–	
	1850	60	25	2,477	98,3	–	
	1850	80	25	2,485	98,6	–	
B ₄ C (grade HS supplied by H.C. Starck Company, Germany)	1900-2200	32	–	2,500	99,2	32	[125]
B ₄ C	1800	50	5	2,293	91,0	25,7	[127]
B ₄ C	1800	50	10	2,419	96,0	33,3	
B ₄ C	1800	50	15	2,520	100,0	33,3	
B ₄ C, Tekna Plasma System Inc., Canada	1600	75	3	2,384	94,6	22,8	[153]
	1700	75	3	2,384	97,1	–	
	1800	75	3	2,470	98,0	–	
	1200+1550	75	10+3	2,420	96,0	31,0	
	1200+1600	75	10+1	2,435	96,6	–	
	1200+1600	75	10+3	2,445	97,0	–	
	1200+1700	75	10+3	2,488	98,7	–	
B ₄ C (HD 20, H. C. Starck)	1600	300	20	2,409	95,6	27,6	[154]
	2100	50	10	2,465	97,8	35,3	
B ₄ C (эта диссертация)	1800	50	10	2,359	93,6	19,5	–
B ₄ C комерческий (эта диссертация)	1800	50	10	2,490	98,8	31	–

Твердость образца, полученного из синтезированного порошка, ниже, чем измеренная твердость образца, полученного из промышленного порошка. Также для спеченной из синтезированного порошка керамики больше и среднеквадратичное отклонение в серии измерения твердости (не менее 20 точек), что можно объяснить неоднородностью в структуре образца: наличием пор, примесной фазы графита (рисунок 4.7, $d-e$). В целом, при сравнении параметров спеченного из синтезированного порошка образца с литературными данными можно отметить, что твердость и плотность полученного керамического образца находится в диапазоне средних значений этих величин, полученных авторами других работ при исследовании свойств керамики на основе карбида бора, полученного различными методами (таблица 4.3).

Спеченные объемные керамические образцы характеризуются твердостью ниже, чем полученные с использованием промышленного порошка карбида бора, но при этом твердость синтезированных и спеченных образцов находится на среднем уровне диапазона значений твердости образцов, полученных в других работах.

4.3 Применение синтезированного в безвакуумном плазменном реакторе порошкового карбида бора в качестве абразивных частиц для притирки в механической обработке

Исходя из литературного анализа данной диссертационной работы, порошок карбида бора благодаря своим свойствам может применяться в качестве абразивного материала.

Необходимость проведения такой операции заключается в снижении показателя шероховатости поверхности и улучшении ее прилегания к ответной детали. Суть метода притирочной операции состоит в многократном относительном перемещении поверхности детали (притира) или наоборот, между которыми заключен абразивный материал. Таким образом, снимается слой материала с поверхности обрабатываемой детали при помощи

абразивных частиц, которые могут быть свободно распределены в пасте или суспензии.

В данной диссертационной работе порошковый продукт (глава 4.1) был апробирован в качестве абразивного материала для притирки детали насоса ЦНС.

Притирочная операция поверхности детали проводилась на чугунной притирочной плите, где в составе суспензии присутствовал порошок карбида бора с размерами частиц 200–300 нм. В качестве жидкой среды суспензии было использовано индустриальное масло И-20А. Операция проводилась в течение 60 с.

На фотографии образца, подвергаемого притирке (рисунок 4.8, *а*), видны риски от шлифовального круга, которым была предварительно обработана поверхность детали.

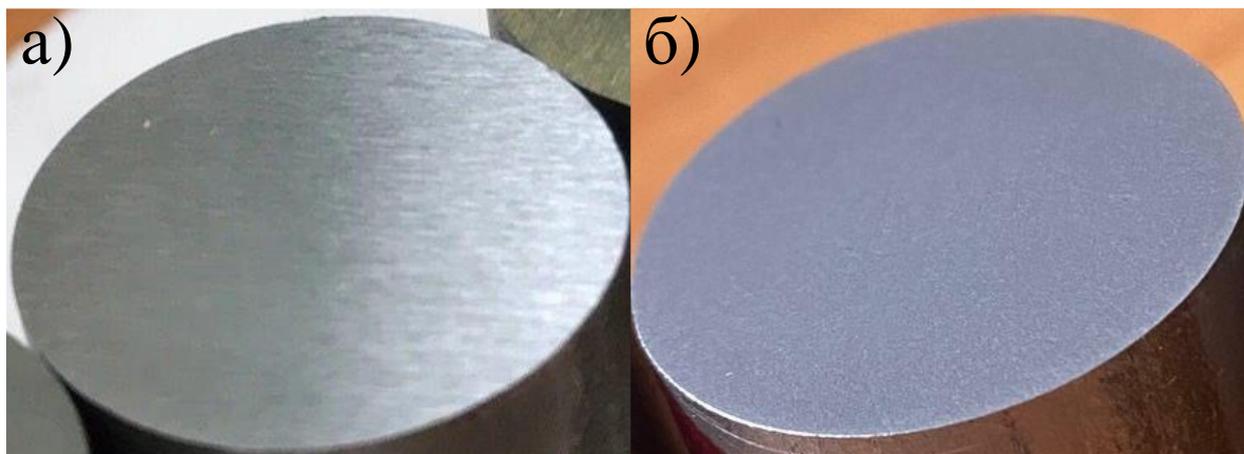


Рисунок 4.8 – Образец-свидетель с предварительно обработанной поверхностью методом плоского шлифования (шероховатость поверхности $R_a = 1,25$) (*а*); аналогичный образец после притирки (шероховатость поверхности $R_a = 0,1-0,2$ мкм) (*б*)

Исследования микроструктуры обработанной поверхности детали показали, что шероховатость предварительно обработанной поверхности в результате последующей ее притирки уменьшилась до 0,1–0,2 мкм ($R_a 0,1-0,2$) (рисунок 4.8, *б*), а следы от шлифовального круга на образце полностью исчезли.

Выводы по главе 4

Для получения порошка на основе карбида бора с максимальным содержанием фазы карбида бора (~73 % по данным РФА) необходимо в течение 40–50 с при силе тока 200 А и высоте расположения графитовых тиглей обработать исходные реагенты в стехиометрическом соотношении, при этом порошковый продукт (как и образец промышленного порошкового карбида бора) будет иметь в своем составе фазу графита, содержание которой можно понизить, увеличивая массу исходного сырья. Морфология полученных частиц, как было сказано в главе 4.1, характеризуется морфологией типа «оболочка – ядро», что характерно для данной методики получения порошковых материалов. Размер частиц полученного порошкового продукта лежит в интервале 50–100 мкм. Максимально возможное количество получаемого порошка на основе карбида бора за один рабочий цикл при вышеуказанных параметрах и геометрических параметрах системы (размеры тигля, электродов, высота их расположения) составляет 1,2 г (насыпной плотности). При синтезе порошкового карбида бора происходит потеря массы порошка от 7 до 31 % в интервале времени воздействия дугового разряда от 10 до 60 с при силе тока 200 А, вероятно, это связано с процессами испарения бора. Энергоемкость одного цикла процесса синтеза порошка на основе карбида бора и графита составила 130-160 кДж/г (по массе исходного сырья). Согласно исследованию окислительных процессов, максимальная скорость окисления синтезированного порошка соответствует температуре 752 °С, что выше в сравнении с характеристиками промышленного порошка карбида бора и характеристиками ряда порошков карбида бора, полученных другими методами.

Заключение

Подводя итоги диссертационного исследования, были сформулированы основные результаты и выводы:

1. В ходе проведенной работы разработан и создан безвакуумный плазменный реактор для проведения экспериментальных исследований процессов синтеза порошков карбида бора под действием плазмы дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде; при этом работоспособность реактора обеспечивается за счет экранирования реакционного объема при формировании в зоне горения дуги газов CO и CO₂.

2. Определены рабочие параметры дугового реактора, обеспечивающие синтез карбида бора в условиях подавления процессов оксидообразования: сила тока – не менее 160 А, продолжительность поддержания дуги – не менее 20 с, расстояние от зоны инициирования разряда до места расположения исходных смесей, содержащих бор и углерод, – не более 14 мм.

3. Разработанная система автоматизации физического эксперимента по получению карбида бора позволила проводить анализ энергетических параметров, в том числе в режиме реального времени, что дало возможность установить зависимость фазового состава продуктов синтеза от количества подведенной энергии, регулируемой силы тока разрядного контура и продолжительности поддержания дуги.

4. В результате проведенных экспериментальных исследований было установлено, что созданный плазменный реактор позволяет синтезировать карбид бора с низкой энергоемкостью (в сравнении с прямыми аналогами): не более 230 кДж на 1 г продукта.

5. Предложенное техническое решение, заключающееся в установке съемной графитовой гильзы и войлочной прокладки, которые удаляются из продукта синтеза вместе с оседающим на их поверхностях катодным депозитом, в совокупности с предложенной конструкцией разрядного контура

и режимными параметрами (сила тока – 200 А, продолжительность поддержания дуги – 40–50 с, соотношение бора и углерода в исходной смеси 4:1, масса исходного сырья – 1,2 г) обеспечивают выход фазы карбида бора до 73 масс. %.

6. Синтезированные субмикронные частицы карбида бора покрыты графитовой оболочкой, что обеспечивает повышенную окислительную стойкость материала: максимальная скорость окисления – 10 мг/мин синтезированного порошка соответствует температуре 752 °С, что выше в сравнении с характеристиками промышленного порошка (скорость окисления – 3,4 мг/мин при температуре 572 °С).

7. При использовании в качестве источника углерода материалов со специальной морфологией частиц (углеродные волокна, ориентированный графит) можно добиться получения композитного материала на основе графитовой матрицы соответствующей морфологии и карбида бора; при этом использование углерода растительного происхождения позволяет вовлечь в процесс синтеза органические отходы, предварительно прошедшие переработку методом пиролиза.

8. В результате экспериментального сравнения, проведенного на промышленном предприятии, доказано, что полученные материалы на основе карбида бора демонстрируют повышенные показатели качества как абразивы в процессах притирки ответственных деталей в сравнении с промышленным порошком карбида бора с микронным диапазоном размеров частиц.

Список литературы

1. Li J. et al. Fabrication and characterization of biomorphic cellular C/SiC–ZrC composite ceramics from wood // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – №. 6. – P. 7853–7859.
2. Gómez-Martín A. et al. Thermal conductivity of porous biomorphic SiC derived from wood precursors // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – №. 14. – P. 16220–16229.
3. Андриевский Р. А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства // *Успехи химии*. – 2012 – Т. 81 (6). – С. 549–559.
4. Thevenot F. Boron Carbide – A Comprehensive Review // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1990. – Vol. 6. – P. 205–225.
5. Zhang S. Synthesis and characterization of B₁₃C₂ boron carbide ceramic by pulsed electric current sintering / S. Zhang, W. Lu, Ch. Wang, Q. Shen, L. Zhang // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38. – P. 895–900.
6. Olsson M. Mechanical and tribological properties of chemically vapour-deposited boron carbide coatings // *Materials Science and Engineering: A*. – 1988. – Vol. 105. – P. 453–463.
7. Armstrong D. R. The electronic structure of the first-row transition-metal diborides // *Theoretica chimica acta*. – 1983. – Vol. 64. – P. 137–152.
8. Paris V. The spall strength of silicon carbide and boron carbide ceramics processed by spark plasma sintering // *International journal of impact engineering*. – 2010. – Vol. 37 (11). – P. 1092–1099.
9. Holmquist T. J. Response of boron carbide subjected to high-velocity impact / T. J. Holmquist, G. R. Johnson // *International Journal of Impact Engineering*. – 2008. – Vol. 35 (8). – P. 742–752.
10. Werheit H. Some properties of single-crystal boron carbide // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – Vol. 177. – №. 2. – P. 575–579.
11. Голубева Н. А. Исследование свойств реакционно-связанного карбида бора // *Новые огнеупоры*. – 2016. – Т. 10. – С. 42–46.

12. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф. Бор, его соединения и сплавы. АН Украинской ССР, 1960.
13. Ivanov Y.F. et al. Structure and Properties of the Surface Layer of B₄C Ceramic Treated with an Intense Electron Beam // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2018. – Vol. 9 (3). – P. 437–441.
14. Domnich V. et al. Boron carbide: Structure, properties, and stability under stress // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2011. – Vol. 94 (11). – P. 3605–3628.
15. Perevislov S. N. Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2019. – Vol. 60 (2). – P. 168–173.
16. Sasaki S. et al. Thermoelectric properties of boron-carbide thin film and thin film based thermoelectric device fabricated by intense-pulsed ion beam evaporation // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2005. – Vol. 6. – P. 181–184.
17. Mishra A. et al. Synthesis of low carbon boron carbide powder using a minimal time processing route: Thermal plasma // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2015. – Vol. 3. – №. 4. – С. 373–376.
18. Foroughi P., Cheng Z. Understanding the morphological variation in the formation of B₄C via carbothermal reduction reaction // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – P. 15189–15198.
19. Su Y. et al. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – Vol. 50. – P. 23–25.
20. Pak A.Y., Mamontov G.Y. Boron Carbide Synthesis in Low-Voltage DC Electric Arc Initiated in Open Air // *Technical Physics Letters*. – 2018. – Vol. 44 (7). – P. 615–617.
21. КИСЛЫЙ П. С., Кузенкова М. А., Бондарчук Н. И. Карбид бора. – Киев: Наукова думка, 1988. – 215 с.
22. Will G., Kossobutzki K. H. An X-ray structure analysis of boron carbide, B₁₃C₂ // *Journal of the Less Common Metals*. – 1976. – Vol. 44. –

P. 87-97.

23. Mirkarimi P.B., McCarty K.F., Medlin D.L. Review of advances in cubic boron nitride film synthesis // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 1997. – Vol. 21 (2). – P. 47–100.

24. LaSalvia J. C. et al. Ballistic impact damage observations in a hot-pressed boron carbide // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – 2009. – Vol. 30. – №. 5. – P. 45.

25. Karandikar P. G. et al. A review of ceramics for armor applications // *Advances in Ceramic Armor IV*. – 2009. – Vol. 29. – P. 163–175.

26. Jimbou R. et al. Thermal conductivity and retention characteristics of composites made of boron carbide and carbon fibers with extremely high thermal conductivity for first wall armour // *Journal of nuclear materials*. – 1997. – Vol. 241. – P. 1175–1179.

27. Dasgupta K. Role of carbon nanotubes in the ballistic properties of boron carbide/carbon nanotube/ultrahigh molecular weight polyethylene composite armor // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – №. 4. – P. 4137–4141.

28. Solodkyi I. et al. Addition of carbon fibers into B₄C infiltrated with molten silicon // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – №. 1. – P. 168–174.

29. Orlova T.S. et al. Electrical properties of biomorphic SiC ceramics and SiC/Si composites fabricated from medium density fiberboard // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 31. – №. 7. – P. 1317–1323.

30. Wang Q. et al. Biomorphic SiC from lotus root // *Particuology*. 2009. – Vol. 7. – № 3. – P. 199–203.

31. Yu M., Zhang G. jun, Saunders T. Wood-derived ultra-high temperature carbides and their composites: A review // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – №. 5. – P. 5536–5547.

32. Ademola E. O., Bamigboye F. O. Woes and ways out of carbon footprint implications: A review // *Proceedings of the iSTEAMS Multidisciplinary Cross-Border Conference University of Professional Studies, Accra Ghana*. – 2016. P. 325–330.

33. Echeverria C. A. et al. Synthesis and characterization of biomorphic 1D-SiC nanoceramics from novel macroalga precursor material // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 312. – P. 127808.
34. Shul'zhenko A. A. et al. Composite superhard materials containing boron carbide // *Journal of Superhard Materials*. – 2007. – Vol. 29. – №. 6. – P. 340–343.
35. Datye A. et al. Synthesis and characterization of aluminum oxide-boron carbide coatings by air plasma spraying // *Ceramics International*. – 2010. – Vol. 36 (5). – P. 1517–1522.
36. Rao M. P. L. N. et al. Temperature measurements in the boron carbide manufacturing process - A hot model study // *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. – 2009. – Vol. 27. – P. 621–628.
37. Roy T. K., Subramanian C., Suri A. K. Pressureless sintering of boron carbide // *Ceramic International*. – 2006. – Vol. 32. – P. 227–233.
38. Huang Y. et al. A “Sandwich” type of neutron shielding composite filled with boron carbide reinforced by carbon fiber // *Chemical engineering journal*. – 2013. – Vol. 220. – P. 143–150.
39. Bute A. et al. Effect of self-bias on the elemental composition and neutron absorption of boron carbide films deposited by RF plasma enhanced CVD // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – Vol. 182. – P. 62–71.
40. Pasquale F. L., Kelber J. A. Site-specific electron-induced cross-linking of ortho-carborane to form semiconducting boron carbide // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.*, 2012. – Vol. 258, – № 7. – P. 2639–2642.
41. Mortensen M. W. et al. Preparation and characterization of Boron carbide nanoparticles for use as a novel agent in T cell-guided boron neutron capture therapy // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258. – P. 2639–2642.
42. Ishikawa Y. et al. Boron carbide spherical particles encapsulated in graphite prepared by pulsed laser irradiation of boron in liquid medium // *Applied Physics Letters*. 2007. – Vol. 91, – № 16. – P. 18–21.
43. Mu S. et al. Nano-size boron carbide intercalated graphene as high

performance catalyst supports and electrodes for PEM fuel cells // Carbon. – 2016. – Vol. 103. – P. 449–456.

44. Kommel L., Kimmari E. Boron Carbide Based Composites Manufacturing and Recycling Features // Materials Science. – 2006. – Vol. 12. – № 1. – P. 48–52.

45. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Vol. 204. № 2. P. 366–369.

46. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Амосов А. П. Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанопорошков. [Изд-во СГАУ], 2006.

47. Merzhanov A. G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis // Journal of Materials Chemistry. – 2004. – Vol. 14. – № 12. – P. 1779–1786.

48. Kovalev I. D. et al. SHS-produced boron carbide: Some special features of crystal structure // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2012. – Vol. 21(2). – P. 134–138.

49. Alkan M. et al. Effect of initial composition on boron carbide production by SHS process followed by acid leaching // Solid state sciences. – 2012. – Vol. 14 (11-12). – P. 1688–1691.

50. Jiang G. et al. Fabrication of B₄C from Na₂B₄O₇ + Mg + C by SHS method // Ceramics International. – 2011. – Vol. 37. – №. 5. – P. 1689–1691.

51. Shabalin I. L., Luchka M. V., Shabalin L. I. Vacuum SHS in systems with group IV transition metals for production of ceramic compositions // Phys Chem Solid State. – 2007. – Vol. 8. – №. 1. – P. 159–175.

52. Ковалев Д. Ю. и др. Влияние условий синтеза карбида бора на параметры его структуры // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. – №. 3. – С. 18–24.

53. Zhang F. et al. Ultra-fast densification of boron carbide ceramics under high heating rate and high pressure // Ceramic International. – 2010. – Vol. 36. –

P. 1491–1494.

54. Vandenbulcke L. G. Theoretical and Experimental Studies on the Chemical Vapor Deposition of Boron Carbide // *Industrial & engineering chemistry product research and development*. – 1985. – Vol. 24. – №. 4. – P. 568–575.

55. Sezer A. O., Brand J. I. Chemical vapor deposition of boron carbide // *Materials Science and Engineering: B*. – 2001. – Vol. 79 (3). – P. 191–202.

56. Ploog K. Composition and structure of boron carbides prepared by CVD // *Journal of Crystal Growth*. – 1974. – Vol. 24. – P. 197–204.

57. Jansson U., Carlsson J. O. Chemical vapour deposition of boron carbides i: phase and chemical composition // *Thin Solid Films*. – 1989. – Vol. 172. – P. 81–93.

58. Vandenbulcke L., Vuillard G. Composition and structural changes of boron carbides deposited by chemical vapour deposition under various conditions of temperature and supersaturation // *Journal of the Less Common Metals*. – 1981. – Vol. 82. – P. 49–56.

59. Vandenbulcke L. et al. Étude expérimentale du dépôt chimique du carbure de bore à partir de mélanges trichlorure de bore, méthane et hydrogène // *Journal of the Less Common Metals*. – 1981. – Vol. 80. – №. 1. – P. 7–22.

60. Olsson M. et al. Chemical vapour deposition of boron carbides II: Morphology and microstructure // *Thin Solid Films*. – 1989. – Vol. 172. – № 1. – P. 95–109.

61. Rey J. et al. Boron carbide coatings: correlation between mechanical properties and LPCVD parameters values // *Le Journal de Physique Colloques*. – 1989. – Vol. 50. – № 5. – P. 311–321.

62. Ducarroir M., Bernard C. Thermodynamic domains of the various solid deposits in the B-C-H-Cl vapor system // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1976. – Vol. 123. – № 1. – P. 136.

63. Vandenbulcke L., Vuillard G. Polymorphism in boron deposited by the H₂ reduction of BC₁₃ // *Journal of the Less Common Metals*. – 1979. – Vol. 67. – № 1. – P. 65–78.

64. Lee K. W., Harris S. J. Boron carbide films grown from microwave plasma chemical vapor deposition // *Diamond and related materials*. – 1998. – Vol. 7. – № 10. – P. 1539–1543.
65. Vepřek S. et al. Development of plasma CVD and feasibility study of boron carbide in-situ coatings for tokamaks // *Journal of Nuclear Materials*. – 1989. – Vol. 162. – P. 724–731.
66. Byun D. et al. Comparison of different chemical vapor deposition methodologies for the fabrication of heterojunction boron-carbide diodes // *Nanostructured materials*. – 1995. – Vol. 5. – № 4. – P. 465–471.
67. Deshpande S. V. et al. Filament activated chemical vapor deposition of boron carbide coatings // *Applied physics letters*. – 1994. – Vol. 65. – № 14. – P. 1757–1759.
68. Ivanov S. V., Solntsev K. A., Kuznetsov N. T. The chemical vapour-phase deposition of boron carbide from the carborane $C_2B_{10}H_{12}$ // *Russian journal of inorganic chemistry*. – 1992. – Vol. 37. – № 11. – P. 1244–1246.
69. Jafari A. et al. Growth of boron carbide nanostructures on silicon using hot filament chemical vapour deposition // *Journal of Chemical Research*. – 2018. – Vol. 42. – № 2. – P. 73–76.
70. Byun D. et al. Heterojunction fabrication by selective area chemical vapor deposition induced by synchrotron radiation // *Applied physics letters*. – 1994. – Vol. 64. – № 15. – P. 1968–1970.
71. Perkins F. K. et al. Synchrotron-radiation-induced deposition of boron and boron carbide films from boranes and carboranes II: Nido-2, 3-diethyl-2, 3-dicarbahexaborane // *Applied Physics A*. – 1992. – Vol. 54. – № 5. – P. 442–450.
72. Perkins F. K. et al. Synchrotron-radiation-induced deposition of boron and boron carbide films from boranes and carboranes: Decaborane // *Journal of applied physics*. – 1991. – Vol. 69. – № 7. – P. 4103–4109.
73. Oliveira J. C., Conde O. Deposition of boron carbide by laser CVD: A comparison with thermodynamic predictions // *Thin Solid Films*. – 1997. – Vol. 307 (1-2). – P. 29–37.

74. Karaman M. Chemical vapor deposition of boron carbide. – 2007.
75. Winter J. et al. Borontrimethyl $B(CH_3)_3$ —A less hazardous substance for boronization // *Journal of nuclear materials*. – 1990. – Vol. 176. – P. 486–489.
76. Künzli H. et al. Influence of B_2H_6/CH_4 and $B(CH_3)_3$ as process gas on boron carbide coatings: an in situ photoelectron spectroscopy study // *Journal of nuclear materials*. – 1992. – Vol. 196. – P. 622–626.
77. Carlsson J. O., Martin P. M. Chemical Vapor Deposition // *Handbook of Deposition Technologies for films and coatings*. – William Andrew Publishing, 2010. – P. 314–363.
78. Carlsson J. O. Thermochemical modeling of interfacial reactions and selective deposition at growth from the vapor // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1988. – Vol. 6. – № 3. – P. 1656–1662.
79. Ban V. S., Gilbert S. L. The chemistry and transport phenomena of chemical vapor deposition of silicon from $SiCl_4$ // *Journal of Crystal Growth*. – 1975. – Vol. 31. – P. 284–289.
80. Ulrich S. et al. Subplantation effect in magnetron sputtered superhard boron carbide thin films // *Diamond and related materials*. – 1998. – Vol. 7. – № 6. – P. 835–838.
81. Lopez-Quintas I. et al. Micrometric rods grown by nanosecond pulsed laser deposition of boron carbide // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 328. – P. 170–176.
82. Chen H. Y. et al. Synthesis of boron carbide films by ion beam sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 128. – P. 329–333.
83. Daniels B. K., Brown D. W., Kimock F. M. Friction and wear performance of diamond-like carbon, boron carbide, and titanium carbide coatings against glass // *Journal of materials research*. – 1997. – Vol. 12. – № 9. – P. 2485–2492.
84. Jazirehpour M. et al. Facile synthesis of boron carbide elongated nanostructures via a simple in situ thermal evaporation process // *Ceramics*

International. – 2011. – Vol. 37. – P. 1055–1061.

85. Baptista A. et al. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands // *Coatings*. – 2018. – Vol. 8. – № 11. – P. 402.

86. Gao Y. et al. Processing factors influencing the free carbon contents in boron carbide powder by rapid carbothermal reduction // *Diamond and Related Materials*. – 2016. – Vol. 61. – P. 14–20.

87. Singh P. et al. One step reduction of Boric Acid to boron carbide nanoparticles // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40 (9). – P. 15331–15334.

88. Kakiage M. et al. 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.

89. Suri A. K. et al. Synthesis and consolidation of boron carbide: A review // *International Materials Reviews*. – 2010. – Vol. 55 (1). – P. 4–40.

90. Corradetti S. et al. Boron carbide as a target for the SPES project // *Journal of nuclear materials*. – 2013. – Vol. 432 (1-3). – P. 212–221.

91. Rafi-ud-din et al. Ethylene glycol assisted low-temperature synthesis of boron carbide powder from borate citrate precursors // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2014. – Vol. 2 (3). – P. 268–274.

92. Kakiage M. et al. Low-temperature synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid-glycerin product // *Materials letters*. – 2011. – Vol. 65 (12). – P. 1839–1841.

93. Renzhi M., Bando Y. High purity single crystalline boron carbide nanowires // *Chemical Physics Letters*. – 2002. – Vol. 364. – P. 314–317.

94. Herth S. et al. New approach to the synthesis of nanocrystalline boron carbide // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2006. – Vol. 6 (4). – P. 954–959.

95. Asgarian P. et al. The effect of different sources of porous carbon on the synthesis of nanostructured boron carbide by magnesiothermic reduction // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40 (10). – P. 16399–16408.

96. Hayun S. et al. Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 30 (4) – P. 1007–1014.
97. Chang B. et al. Characterization of boron carbide nanoparticles prepared by a solid state thermal reaction // *Applied physics A*. – 2007. – Vol. 86 (1). – P. 83–87.
98. Miyazaki H. et al. Microstructure of boron carbide pressureless sintered in an Ar atmosphere containing gaseous metal species // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 30 (4). – P. 999–1005.
99. Wang C. et al. Densification and mechanical properties of boron carbide with micro-hole array by micro-powder injection molding // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40 (6). – P. 7915–7921.
100. Ebrahimi S. et al. Effect of iron on the wetting, sintering ability, and the physical and mechanical properties of boron carbide composites: A review // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol. 57. – P. 78–92.
101. Roszeitis S. et al. Reactive sintering process and thermoelectric properties of boron rich boron carbides // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 34. – P. 327–336.
102. Krutskii Y.L. et al. Synthesis of Polydisperse Boron Carbide and Synthesis of a Ceramic on Its Basis // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2019. – Vol. 92 (6). – P. 750–758.
103. Агеев С. В., Гиршов В. Л. Горячее изостатическое прессование в порошковой металлургии // *Металлообработка*. – 2015. – №. 4 (88). – С. 56–60.
104. Annenkov M. et al. Boron carbide nanoparticles for high-hardness ceramics: Crystal lattice defects after treatment in a planetary ball mill // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37 (4). – P. 1349–1353.
105. Болдырев В. В. и др. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск : СО РАН, 2009. – 343 с.

106. Deng F., Xie H. Y., Wang L. Synthesis of submicron B₄C by mechanochemical method // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60. – P.1771–1773.

107. Еремеева Ж. В. и др. Механохимический синтез порошка карбида бора, полученного из смеси сажи и бора аморфного, его структура и свойства // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. – 2017. – Т. 7. – № 2. – С. 23–34.

108. Mohammad Sharifi E., Karimzadeh F., Enayati M. H. Mechanochemical assisted synthesis of B₄C nanoparticles // *Advanced Powder Technology*. – 2011. – Vol. 22. – № 3. – P. 354–358.

109. Еремеева Ж. В. и др. Особенности SPS-спекания заготовок порошка из карбида бора, полученного различными методами // *Известия Юго-Западного государственного университета*. – 2017. – Т. 21. – № 3. – С. 41–58.

110. Еремеева Ж. В. и др. Искровое плазменное спекание и горячее прессование заготовок из карбида бора, полученного различными методами // *Евразийский Союз Ученых*. – 2018. – № 8-1 (53). – С. 15–30.

111. Arora N., Sharma N. N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review // *Diamond and related materials*. – 2014. – Т. 50. – P. 135–150.

112. Васильева Ю. З. Получение ультрадисперсных кристаллических материалов системы Mo-CN в плазме атмосферного дугового разряда постоянного тока: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 1.3.8 : дис. – 2022.

113. Pak A. Y. et al. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2020. – Vol. 93. – P. 105343.

114. Zhou D., Seraphin S., Withers J. C. Encapsulation of crystalline boron carbide into graphitic nanoclusters from the arc-discharge soot // *Chemical physics letters*. – 1995. – Vol. 234 (1-3) . – P. 233–239.

115. Demchuk D. V. et al. Formation of boron carbide under the action of

low-voltage nonstationary electrical discharges on trialkyl orthoborates // *Mendeleev Communications*. – 2013. – Vol. 23 (6). – P. 329–330.

116. Pak A. Y. et al. Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide TiZrNbHfTaC_5 in self-shielding DC arc discharge plasma // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48. – № 3. – P. 3818–3825.

117. Schur D. V. et al. Production of carbon nanostructures by arc synthesis in the liquid phase // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45. – № 6. – P. 1322–1329.

118. Joshi R. et al. High yield formation of carbon nanotubes using a rotating cathode in open air // *Diamond and related materials*. – 2008. – Vol. 17 (6). – P. 913–919.

119. Zhao J. et al. Continuous and low-cost synthesis of high-quality multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in air // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2012. – Vol. 44 (7-8). – P. 1639–1643.

120. Pak A. Ya. Boron Carbide Synthesis in Low-Voltage DC Electric Arc Initiated in Open Air // *Technical Physics Letters*. – 2018. – Vol. 44 (7). – P. 615–617.

121. Hayun S. et al. Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics // *Ceramics International*. – 2010. – Vol. 36. – P. 451–457.

122. Liu J. A. et al. Continuum modeling of B_4C densification during Spark Plasma Sintering // *Journal of Materials Research*. – 2017. – Vol. 32. – № 17. – P. 3425–3433.

123. Vasylykiv O. et al. Room and high temperature flexural failure of spark plasma sintered boron carbide // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42 (6). – P. 7001–7013.

124. Mamedov V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method // *Powder Metallurgy*. – 2002. – Vol. 45. – № 4. – P. 322–328.

125. Hayun S. et al. Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29. – P. 3395–3400.

126. Рахматуллин И. А. Получение ультрадисперсного карбида бора в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.14.12 : дис. – 2015.

127. Sairam K. et al. Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. – Vol. 42. – P. 185–192.

128. Zhang S. Investigation of planar defects in pulsed electric current sintered $B_{13}C_2$ boron carbide ceramic / S. Zhang, W. Lu, Ch. Wang, Q. Shen, L. Zhang // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38. – P. 817–819.

129. Hulbert D. M. et al. Continuous functionally graded boron carbide-aluminum nanocomposites by spark plasma sintering // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Vol. 493 (1–2). – P. 251–255.

130. Пат. 2700596 Российская Федерация. Устройство для получения порошка на основе карбида бора / Мартынов Р. С., Пак А. Я., Мамонтов Г. Я. № 2019111857 ; заявл. 19.04.19 ; опубл. 18.09.19, Бюл. № 26.

131. Пат. 210733 Российская Федерация. Устройство для получения порошка на основе карбида бора / Мартынов Р. С., Пак А. Я., Волокитин О.Г., Мамонтов Г. Я. № 2022102107; заявл. 28.01.22 ; опубл. 28.04.22, Бюл. № 13.

132. Поваляев П. В., Мартынов Р. С. Автоматизация системы позиционирования электродов дугового плазменного реактора для синтеза порошкового карбида бора // XXV Туполевские чтения (школа молодых ученых). – 2021 – С.104–108.

133. Семен С. Г., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Металлургия, 1970.

134. Мартынов Р. С., Пак А. Я. Синтез порошковых материалов в системе Si – В – С в плазме дугового разряда постоянного тока // XX Юбилейная международная конференция по науке и технологиям Россия-Корея-СНГ. – 2020. – С. 106–108.

135. Мартынов Р. С., Пак А. Я. Электродуговой синтез материала на основе карбида бора и углеродных волокон // Молодежная научная

конференция АНТОК 2020. 2020. Р. 65–66.

136. Мартынов Р. С. Оформление узлов позиционирования электродов плазменного реактора для экспериментального метода синтеза карбида бора в атмосферной плазме // Современные проблемы машиностроения: сборник научных трудов XII Международной научно-технической конференции. – 2019. – С. 295–297.

137. Мартынов Р. С., Пак А. Я. Электродуговой синтез материалов для перспективных технологий возобновляемой энергетики // Молодежная научная конференция АНТОК. – 2020. – С. 67–68.

138. Martynov R. S., Pak A. Y., Mamontov G. Y. Synthesis of Submicron Boron Carbide by the Non-Vacuum Method with Indirect Supply of the Thermal Energy of a DC Arc Discharge // Nanobiotechnology Reports. – 2022. – Vol. 17. – № 3. – P. 306–312.

139. Мартынов Р. С. Влияние длительности синтеза на фазовый состав порошкового продукта, содержащего карбид бора, полученного в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока // XXIV Туполевские чтения (школа молодых ученых). – 2019. – С. 309–312.

140. Мартынов Р. С., Пак А. Я. Влияние длительности горения разряда на фазовый состав порошкового карбида бора, полученного в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока // Инновационные технологии в машиностроении: сборник трудов X Международной научно-практической конференции. – 2019. – С. 158–160.

141. Hou B. H. Adjustable and pseudocapacitance-prompted Li storage via the controlled preparation of nanocomposites with 0D-2D carbon networks // Electrochimica Acta. – 2018. – Vol. 268. – P. 323–331.

142. Martynov R. S., Vassilyeva Y. Z., Mamontov G. Y. Analysis of boron carbide powder by high resolution transmission electron microscopy // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – Vol. 971. – № 3. – P. 032047.

143. Thinius S., Islam M. M., Bredow T. Reconstruction of low-index

graphite surfaces // *Surface Science*. – 2016. – Vol. 649. – P. 60–65.

144. Song X., Liu Y., Zhu J. Synthesis of polyhedral graphite in a forced flow arc discharge // *Mater. Lett.* – 2007. – Vol. 61. – № 26. – P. 4781–4783.

145. Мартынов Р. С., Мамонтов Г. Я., Куриленко Н. И. Синтез карбида бора при конденсации испаренного дуговым разрядом исходного сырья на основе оксида бора и углерода // *Фундаментальные Проблемы Современного Материаловедения*. – 2021. – Т. 3. – № 3. – С. 259–264.

146. Мартынов Р. С., Пак А. Я., Мамонтов Г. Я., Волокитин О. Г., Янковский С. А., Гумовская А. А., Поваляев П. В., Болатова Ж. Синтез карбида бора электродуговым методом в открытой воздушной среде из углерода различного происхождения // *Журнал технической физики* – 2023. – Т. 93. – № 1. – С. 74–80

147. Luo X. et al. Synthesis and Photoluminescence Property of Silicon Carbide Nanowires Via Carbothermic Reduction of Silica // *Nanoscale research letters*. – 2010. – Vol. 5. – № 1. – P. 252–256.

148. Saito Y., Matsumoto T., Nishikubo K. Encapsulation of carbides of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge // *Journal of crystal growth*. – 1997. – Т. 172. – № 1-2. – P. 163–170.

149. Liang D. et al. Improving effect of boron carbide on the combustion and thermal oxidation characteristics of amorphous boron // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – Vol. 128. – № 3. – P. 1771–1782.

150. Krutskii Y. L. et al. Synthesis of highly dispersed boron carbide from nanofibrous carbon // *Nanotechnologies in Russia*. – 2013. – Vol. 8. – №. 3. – P. 191–198.

151. Крутский Ю. Л. и др. Синтез полидисперсного карбида бора и получение керамики на его основе // *Журнал прикладной химии*. – 2019. – Т. 92. – № 6. – С. 719–727.

152. Хасанов О. Л. и др. Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в плазме искрового разряда // *Известия Томского политехнического*

университета. Инжиниринг георесурсов. – 2012. – Т. 320. – № 2. – С. 58–62.

153. Moshtaghoun B. M. Densification of B_4C nanopowder with nanograin retention by spark-plasma sintering // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Vol. 35. – № 6. – P.1991–1998.

154. Badica P. Tough and dense boron carbide obtained by high-pressure (300 MPa) and low-temperature (1600 °C) spark plasma sintering // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2014. – Vol. 122. – № 1424. – P. 271–275.

Приложения



ООО «Нанокерамика»
 634021, Томская область г. Томск,
 ул. Маяковского, 25. Тел. 8(3822) 500-131
 +7 (913)-103-03-15
 ИНН 7017098950 КПП 701701001
 ОГРН 1047000164970
 р/с 40702810800000039243
 Банк ГПБ (АО)
 к/с 30101810200000000823,
 БИК 044525823
<http://tceram.com/>

Акт

О внедрении результатов диссертационной работы Р.С. Мартынова: «Синтез карбида бора в дуговом разряде постоянного тока в открытой воздушной среде»

Научно-техническая комиссия в составе М.В. Григорьева, А.В. Платова, Л.А. Жилиной составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Р.С. Мартынова «Синтез карбида бора в дуговом разряде постоянного тока в открытой воздушной среде» применяются в технологическом процессе обработки деталей насосов ЦНС.

Порошковый продукт В₄С (карбид бора), является сверхтвердым материалом, обладающим уникальным комплексом свойств и может применяться в различных областях машиностроительного производства.

Порошок с размерами частиц 200-300 нм синтезированный в безвакуумном электродуговом реакторе был апробирован в качестве абразивного материала для притирки торцевых уплотнений для насосов ЦНС.

Исследование микроструктуры обработанной поверхности детали показали, что шероховатость предварительно обработанной поверхности уменьшилась до 0,1-0,2 мкм (Ra 0,1-0,2), что соответствует требованиям к механической обработке деталей согласно технологическому процессу.

Результаты внедрения и испытаний порошка В₄С (карбида бора) полученного методом описанным в диссертационной работе Мартынова Р.С. подтверждают адекватность использованных моделей и положений, сформированных в диссертационной работе, а также правильность принятых автором решений.

Члены комиссии:

Директор ООО «Нанокерамика»

Главный инженер

Начальник производства

/ Л.А.Жилина
 / М.В.Григорьев
 / А.В.Платов