

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Мартынов Роман Сергеевич', written in a fluid, cursive style.

Мартынов Роман Сергеевич

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Томск – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет» и в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Волокитин Олег Геннадьевич

Доктор технических наук, ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», профессор кафедры прикладной механики и материаловедения, советник РААСН

Научный консультант:

Пак Александр Яковлевич

Доктор технических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», заведующий лабораторией перспективных материалов энергетической отрасли

Официальные оппоненты:

Прибытков Геннадий Андреевич

Доктор технических наук, ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов

Жуков Илья Александрович

Доктор технических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии

Защита состоится «25» октября 2023 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан « » _____ 2023 года

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук

 Гынгазов С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Соединения бора сегодня являются предметом исследований множества научных групп во всем мире, а также используются во многих отраслях как сырьевая основа для производства сверхтвердых и тугоплавких материалов. В этой связи востребованы порошки на основе карбида бора. Карбид бора – один из наиболее изученных сверхтвердых материалов на основе бора. Широко известны свойства карбида бора, обеспечивающие его ценность: низкая плотность (до 2,52 г/см³), высокая твердость (до 32 ГПа), высокая температура плавления (2620-2740 К), а также специфические ядерные и электрические характеристики (например, высокая поглощающая способность нейтронного излучения). Благодаря широкому спектру уникальных свойств материалы на основе карбида бора могут применяться в различных областях промышленности.

Одним из классических подходов к получению карбида бора является карботермическое восстановление. Синтез этого материала также возможен и другими способами, такими как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), парофазный синтез, спекание, механохимический синтез (МХС) и др.

Аналитический обзор литературы показал, что существующие методы получения карбида бора предполагают наличие специальной экранирующей среды (инертных газов или вакуума), вследствие чего возникает необходимость применения дорогостоящего оборудования, что приводит к удорожанию этих методов.

В настоящее время распространение получил электродуговой синтез ввиду высокой скорости протекания реакций, причем в последние годы наблюдается тенденция к использованию в качестве рабочей среды воздуха пониженного и нормального давления. Особенностью такого подхода является его реализация в открытой воздушной атмосфере, что позволяет значительно упростить конструкцию оборудования и повысить энергоэффективность процесса синтеза.

Степень разработанности темы исследования

Исследованию проблематики синтеза карбида бора посвящены работы как российских, так и зарубежных ученых: Андриевский Р.А., Domnich V., Sasaki S., LaSalvia J.C., Mishra A., Su Y., Zhou D., Zhang F., Zhang S., Kakiage M., Roy T.K., Sezer A.O. и др.

Ежегодно в научных изданиях публикуется несколько тысяч работ в области получения и исследования свойств карбида бора, однако в своем большинстве они посвящены уже существующим методам синтеза, которые

подразумевают наличие газовой инертной или вакуумной среды.

В настоящее время большой интерес исследователей всего мира вызывают электроразрядные методы синтеза карбидов металлов и неметаллов ввиду их высокой энергоэффективности. Известны работы по получению углеродных наноструктур в плазме дугового разряда без применения защитной среды или вакуума. Синтез таких структур становится возможным благодаря так называемому «эффекту самоэкранирования» реакционного объема, который достигается за счет генерации газов монооксида и диоксида углерода при горении дугового разряда между графитовыми электродами, которые способны экранировать реакционный объем от воздействия внешней среды, препятствуя окислению получаемых соединений.

Такой эффект позволяет осуществлять синтез карбида бора, существенно упрощая существующие электроразрядные методы, и как следствие, удешевляя их.

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

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.

Научная значимость работы заключается в создании научно-технических основ безвакуумного электродугового синтеза порошков карбида бора, установлении закономерностей формирования искомых фаз и морфологических особенностей частиц.

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 результатов

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.

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 А ± 10 А и продолжительности воздействия 20 с ± 1 с, расстоянии от зоны инициирования дуги до исходной смеси 10 мм ± 1 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 удастся 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 °С), что обусловлено наличием графитовых оболочек частиц карбида бора.

Соответствие темы диссертации паспорту научной специальности

Тема диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния» (отрасль науки – технические), а именно ее пунктам 1, 4, 6.

Степень достоверности и апробация результатов

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.

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).

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.).

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).

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, проведен анализ степени ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна работы и ее практическая значимость, обоснована достоверность полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту, и сведения об их апробации.

В первой главе выполнен анализ методов получения порошков карбида бора. Выявлены достоинства и недостатки существующих методов и устройств для получения порошков карбида бора. Установлено, что основным методом получения порошков карбида бора является карботермическое и магнийтермическое восстановление оксида бора с использованием печей различных конструкций. Помимо этого, существуют и другие методы синтеза карбида бора, однако все существующие на сегодняшний день методы синтеза подразумевают наличие вакуумной или инертной среды, что влечет за собой значительные энергозатраты, наличие специального дорогостоящего вакуумного и газового оборудования, печей, способных поддерживать высокие температуры длительное время (несколько часов).

Во второй главе приведено описание разработанного устройства для синтеза порошков карбида бора в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока. В результате проведенных серий экспериментов с использованием трех вариантов разрядного контура обоснованы геометрические и режимные параметры работы создаваемого плазменного реактора. Описан принцип действия безвакуумного плазменного реактора (рис. 1), а также особенности его конструкции, в частности, технические решения, обеспечивающие снижение содержания эродированного графита в продуктах синтеза. Описана отличительная особенность методологии синтеза порошков карбида бора в безвакуумном плазменном реакторе: достижение эффекта экранирования реакционного объема от кислорода, содержащегося в воздухе, продуктами горения дугового разряда на графитовых электродах, в частности, газами монооксида и диоксида углерода. Преимуществами такого метода являются: более высокая производительность получения порошка карбида бора, пониженная энергоемкость, пониженные массовые и габаритные показатели реактора заданной мощности (в сравнении с прямыми аналогами). Положительный эффект достигается за счет отсутствия необходимости использовать оборудование для создания инертной или вакуумной среды, герметичную камеру, расходомеры, баллонный газ, запорную арматуру и прочую технику. Это возможно, поскольку в полости графитового тигля (в объеме которого реализуется синтез) при горении дугового разряда свободный кислород воздуха связывается с углеродом,

образуя газы CO и CO_2 , фактически в атмосфере которых происходит процесс синтеза. Также в разделе представлены данные о рабочих характеристиках безвакуумного плазменного реактора (рис. 2) (сила тока, количество подводимой энергии за один рабочий цикл, время поддержания дуги, сведения о расходе электродов), оцененных экспериментально в ходе пусконаладочных работ. Кроме того, представлены результаты работы по автоматизации процесса синтеза порошкового карбида бора, в ходе которой была разработана система автоматической регистрации параметров физического эксперимента, а также автоматического позиционирования узла держателя анода для инициирования и поддержания дугового разряда.



Рисунок 1 – Безвакуумный плазменный реактор

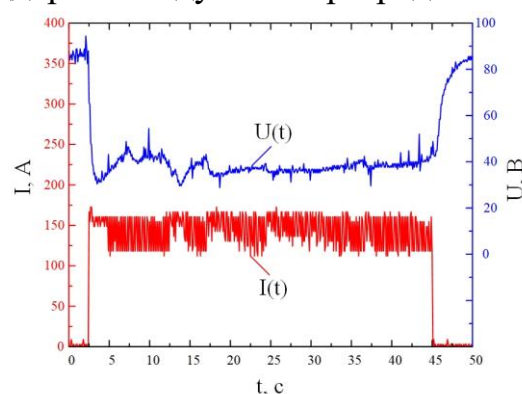


Рисунок 2 – Типичная осциллограмма, снятая в ходе проведения синтеза порошкового карбида бора

Также в разделе описаны методы измерений физических величин и аналитических исследований синтезированных порошковых продуктов на основе карбида бора.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований параметров процесса синтеза порошков на основе карбида бора; описаны зависимости фазового состава продуктов синтеза от управляемых рабочих параметров дугового реактора при использовании различных конструкций безвакуумного плазменного реактора совмещенного типа (с вертикальным расположением электродов, с горизонтальным расположением электродов, с горизонтальным расположением электродов и вставной графитовой гильзой и войлочной прокладкой).

В первой части третьей главы представлены результаты исследований режимов работы схемы с вертикальным расположением электродов безвакуумного плазменного реактора (существующей конструкции), сделаны выводы о непригодности применения данной схемы для синтеза порошка на основе карбида бора ввиду низкой электропроводности бора, что существенно затрудняет стабильное горение дугового разряда. Несмотря на то что удалось получить некоторые

кристаллические материалы на основе карбида бора и углеродных волокон (УВ), сделан вывод о необходимости модернизации конструкции реактора.

Во второй части третьей главы представлены результаты серий экспериментов с применением схемы с горизонтальным расположением электродов, где в качестве исходного сырья использовались порошки оксида бора и ультрадисперсного рентгеноаморфного углерода; при этом изменялось количество подведенной к системе энергии путем изменения силы тока разрядного контура и времени поддержания дугового разряда, изменялось расстояние от зоны инициирования дугового разряда до зоны расположения исходного сырья.

Экспериментально определены геометрические параметры системы электродов, обеспечивающие, с одной стороны, экранирование реакционной зоны от кислорода воздуха генерирующимися газами CO и CO_2 , с другой стороны, обеспечивающие достаточно интенсивный нагрев для получения карбида бора из его оксида.

Согласно данным энергодисперсионного анализа образца, содержащего наибольшее количество карбида бора, скопление основных типов различных объектов (рис. 3) состоит из 22,2 ат. % бора, 72,5 ат. % углерода, 4,8 ат. % кислорода и 0,5 ат. % прочих элементов.

В продуктах синтеза можно выделить несколько типов объектов.

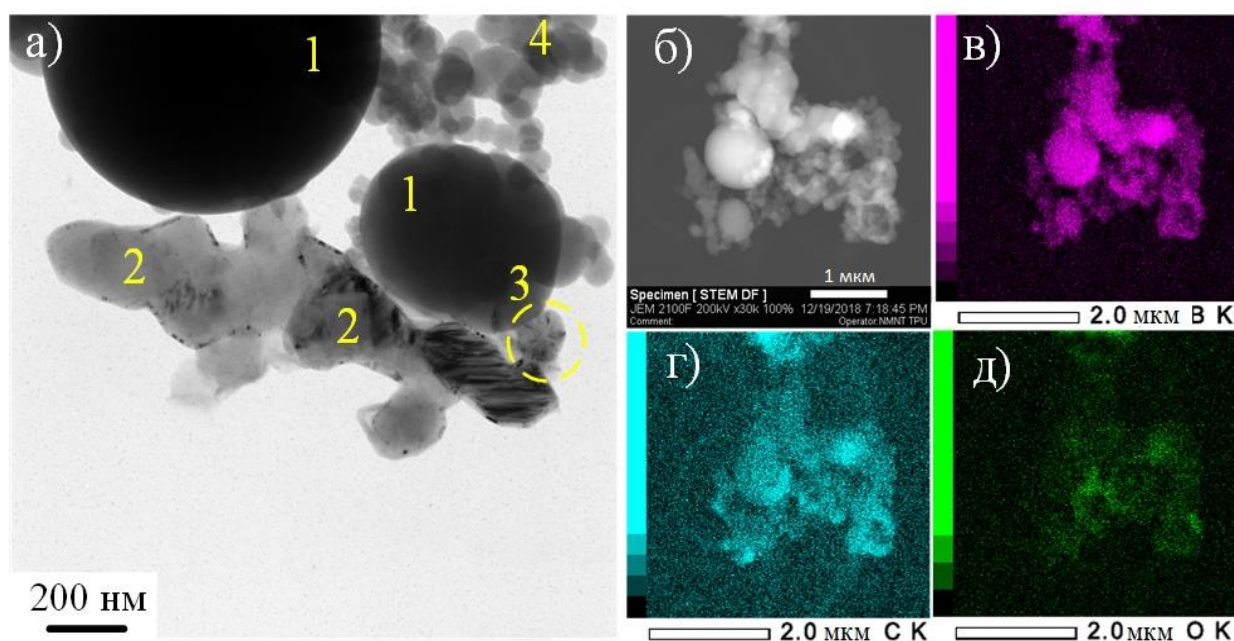


Рисунок 3 – Снимки скопления частиц в составе продукта синтеза: а – светлопольный снимок, б – темнопольный снимок, снятый в режиме сканирующей–просвечивающей электронной микроскопии, в – карта распределения бора, г – углерода, д – кислорода

Объекты первого типа представляют собой относительно крупные, не просвечивающиеся электронным пучком (вероятно, сферические) частицы с

размерами от 0,5 мкм до 1,0 мкм. Судя по картам распределения химических элементов, объекты первого типа состоят из бора и углерода.

Объекты второго типа также представляют собой частицы, содержащие бор и углерод (рис. 4).

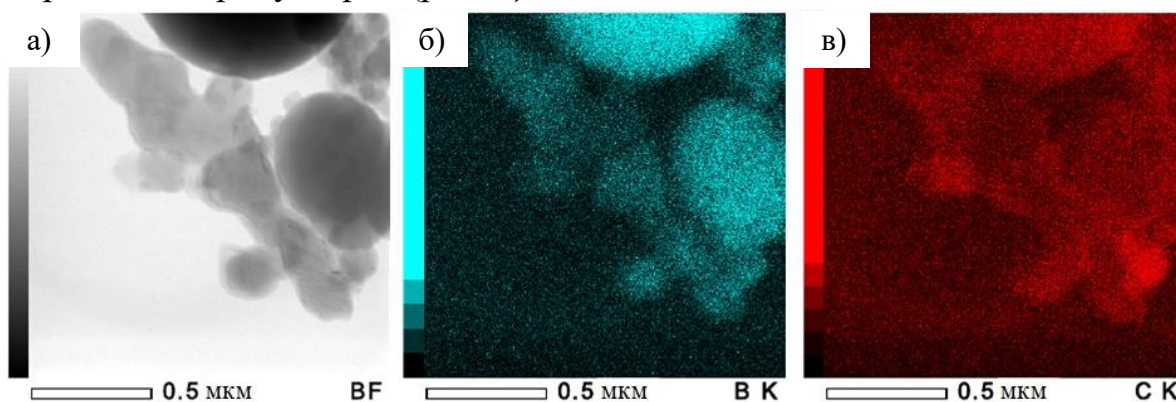


Рисунок 4 – Снимки скопления объектов первого и второго типов в составе продукта синтеза: а – светлопольный, снятый в режиме сканирующей-просвечивающей электронной микроскопии, б – карта распределения бора, в – углерода.

Частицы второго типа (рис. 5а) характеризуются размерами около 100 нм, в них просматривается неоднородная структура (в частности, видна оболочка, которая более четко различима на снимках в режиме высокого разрешения).

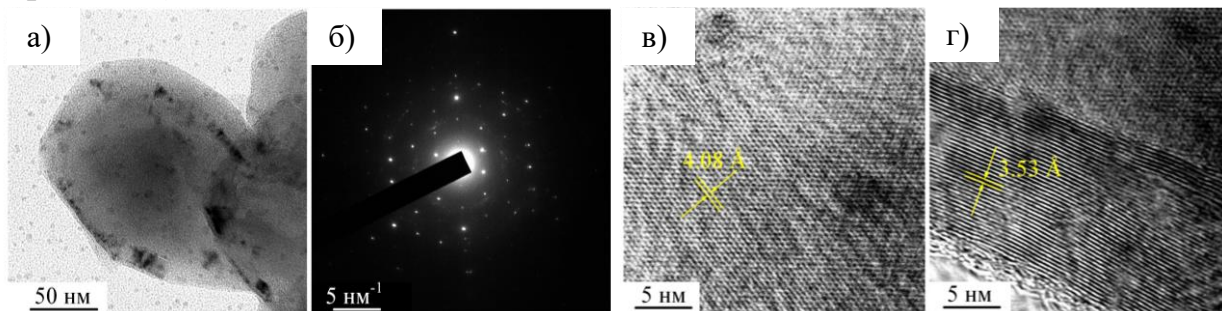


Рисунок 5 – Результаты ПЭМ высокого разрешения частиц второго типа: а – светлопольный снимок отдельной частицы, б – соответствующая картина дифракции электронов, в – снимок ядра частицы в режиме прямого разрешения, г – снимок оболочки

Установлено, что экспериментально определенные межплоскостные расстояния из картины дифракции электронов (рис. 5 б) 4,45 Å, 4,00 Å, 3,72 Å, 2,50 Å, 2,31 Å, 1,86 Å, 1,64 Å, 1,45 Å, 1,37 Å и 1,25 Å достаточно точно в пределах возможных погрешностей соответствуют эталонным межплоскостным расстояниям фазы карбида бора (карточка № 35-798, PDF4+). В международной базе данных PDF4+ имеется несколько эталонных карточек фаз карбида бора различной стехиометрии, преимущественно B_4C и $B_{13}C_2$. Подобные структуры незначительно различаются по размерам элементарной ячейки. Несоответствующие фазе карбида бора межплоскостные расстояния, определенные экспериментально: 3,52 Å, 2,14 Å, 2,00 Å, 1,54 Å и 1,18 Å, соответствуют структуре графита (карточка №1-

640, PDF4+). Для фазы графита вычисленное межплоскостное расстояние $3,52 \text{ \AA}$ несколько больше эталонного $d_{002} = 3,41 \text{ \AA}$, это может быть связано с результатом допирования кристаллической структуры примесными атомами. Такое явление встречается часто, и характерно для 2D-графитоподобных материалов.

Снимки в режиме прямого разрешения позволяют идентифицировать структуру частиц второго типа как «оболочка–ядро» (рис. 5 г). Толщина оболочки составляет до 20 нм, в теле оболочки отчетливо идентифицируются межплоскостные расстояния $3,53 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$, что, как отмечалось ранее, соответствует структуре графита. В ядре частицы просматриваются хорошо упорядоченная структура и межплоскостные расстояния $4,08 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$. Таким образом, объекты второго типа можно идентифицировать как кристаллы карбида бора в графитовой оболочке.

Объекты третьего типа представляют собой фазу так называемого полиэдрического графита, отличающегося характерной морфологией (рис. 6 а). Средний размер частиц третьего типа составляет 100-200 нм. По соответствующей типичной картине дифракции электронов (рис. 6 б) можно идентифицировать межплоскостные расстояния $3,60 \text{ \AA}$, $2,16 \text{ \AA}$, $1,79 \text{ \AA}$ и $1,29 \text{ \AA}$. Формирование данного

морфологического типа графита в условиях горения дугового разряда считается возможным при конденсации испаренного углерода.

Объекты четвертого типа представляют собой аморфные сферические частицы размерами 100-200 нм (рис. 6 в), вероятно, могут являться фазой аморфного бора, не переработанного в процессе синтеза, что коррелирует с картиной дифракции электронов (рис. 6 г).

В третьей части третьей главы представлены результаты исследования режимов синтеза порошка карбида бора при использовании схемы с горизонтальным расположением электродов и с применением войлочной прокладки и графитовой гильзы.

Поскольку вопрос минимизации в продуктах синтеза графита является важной научно-технической задачей модернизируемого метода и

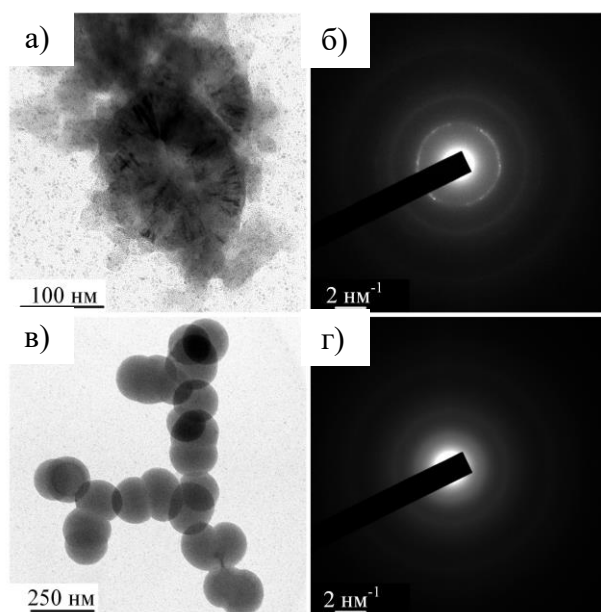


Рисунок 6 – Результаты ПЭМ объектов третьего (а, б) и четвертого (в, г) типа.

оборудования для его реализации, было предложено техническое решение (патент на полезную модель № 210733), заключающееся в использовании графитовой гильзы и войлочной прокладки в составе электродного узла. Разработанная конструкция позволила разделить реакционную зону и область горения дугового разряда, что обеспечило возможность удаления из продукта эрозионного графита вместе со вставной графитовой гильзой и войлочной прокладкой.

В качестве исходных реагентов использовали аморфный бор с чистотой не менее 99 масс. % и углерод марки «сибунит» с чистотой не менее 99 масс. %, которые были смешаны в атомном соотношении В:С=4:1.

В сериях экспериментов изменялись сила тока, время поддержания дугового разряда, расстояние от зоны инициирования дуги до реакционной зоны, масса исходной смеси. На рисунке 7 представлены типичные картины рентгеновской дифракции. В результате были определены энергетические параметры дугового реактора, которые обеспечивают карбидообразование.

В результате проведенных исследований был обеспечен синтез порошка, содержащего до 74,5 масс. % карбида бора. Было 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).

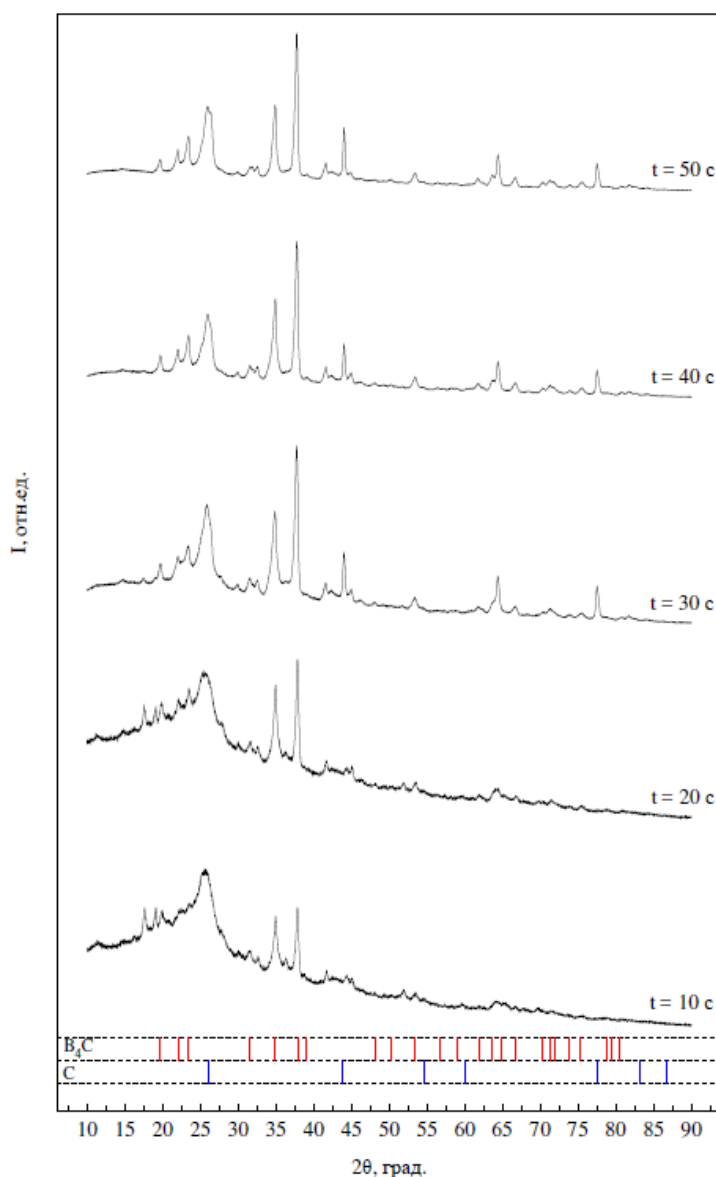


Рисунок 7 – Типичные рентгенограммы карбида бора при длительности синтеза 10–50 с, силе тока 200 А, высотой расположения графитовых электродов от дна графитового тигля 12 мм.

В четвертой части третьей главы были представлены результаты исследований в области синтеза карбида бора из возобновляемого сырья и углерода специальной морфологии (чешуйчатого ориентированного графита, углеродных волокон, опилок сосны и шелухи кедрового ореха после пиролиза). Данные рентгеновской дифрактометрии (рис. 8) в совокупности с данными растровой электронной микроскопии (рис. 9) показали возможность получения карбида бора в графитовой матрице с различной морфологией.

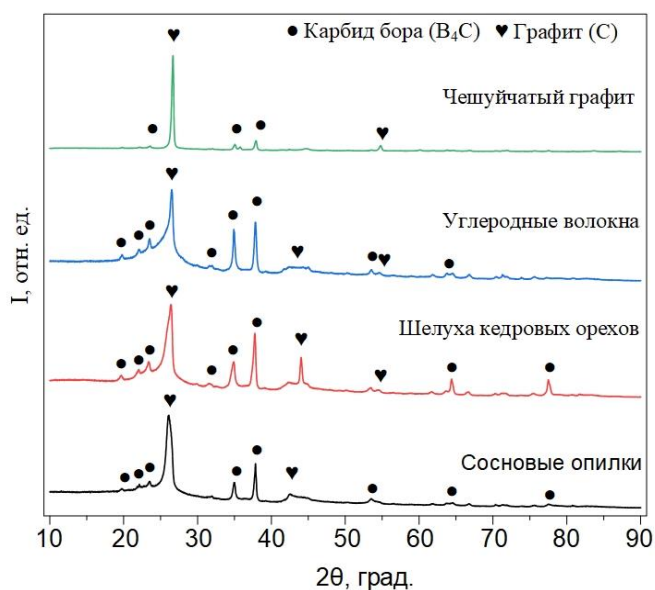


Рисунок 8 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов, полученных из бора и углерода специальной морфологии.

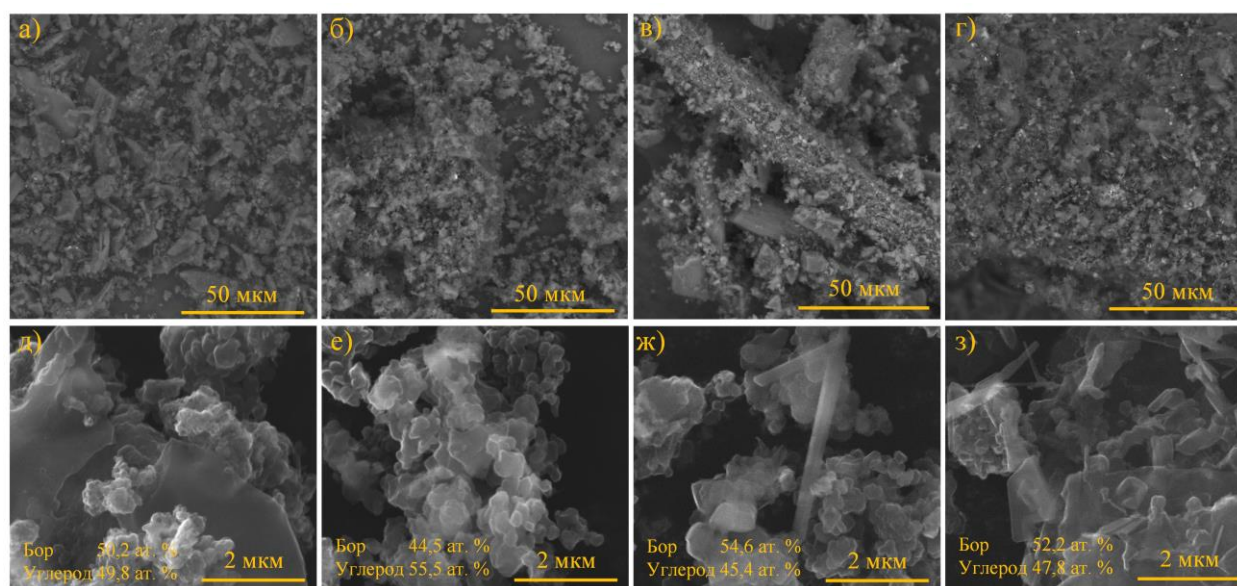


Рисунок 9 – Результаты растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа образцов, полученных с использованием: а, д) углерода, полученного из сосновых опилок; б, е) углерода, полученного из шелухи кедровых орехов; в, ж) углеродных волокон; г, з) ориентированного чешуйчатого графита.

недостатком, а необходимостью и преимуществом в случае получения композитных материалов на основе углерода со специальной морфологией и карбида бора. Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) (рис. 10) показывают, что процесс окисления синтезированных образцов на

основе разных видов углерода характеризовался мономодальным пиком в интервале температур от 705 °С до 729 °С.

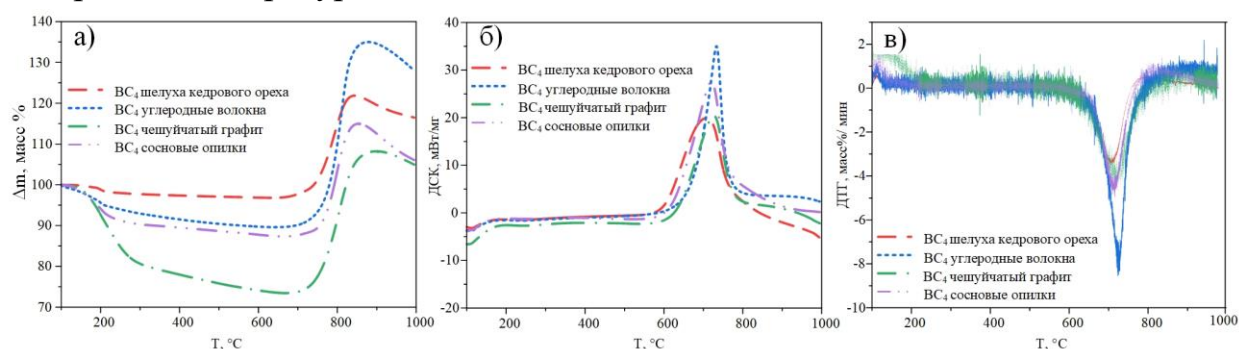


Рисунок 10 – Данные ТГ, ДТГ (а, в) и ДСК (б) процесса окисления полученных образцов карбида бора (среда – воздух (100 мл/мин), скорость нагрева 10 °С/мин, температурный интервал от 100 °С до 1000 °С).

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований, посвященных масштабированию процесса синтеза, обеспечению доминирования карбида бора в продуктах синтеза с увеличением массы исходного сырья и, соответственно, с увеличением массы продуктов синтеза для дальнейшей оценки свойств синтезируемого карбида бора, сравнения с промышленными доступными образцами карбида бора.

С целью минимизации примесной фазы графита в качестве исходных реагентов использовали аморфный бор с чистотой не менее 99 масс. % и углерод марки «сибунит» с чистотой не менее 99 масс. %, которые были смешаны в атомном соотношении В:С=4:1.

Рентгеновские

дифрактограммы полученных порошковых продуктов карбида бора представлены на рисунке 11.

Установлено, что соотношение интенсивностей главного дифракционного максимума карбида бора I(021) к максимуму графита I(002) с ростом массы исходного сырья увеличивается.

Это объясняется тем, что при одинаковом времени обработки сырья (при неизменных энергетических параметрах) в продукт попадает примерно

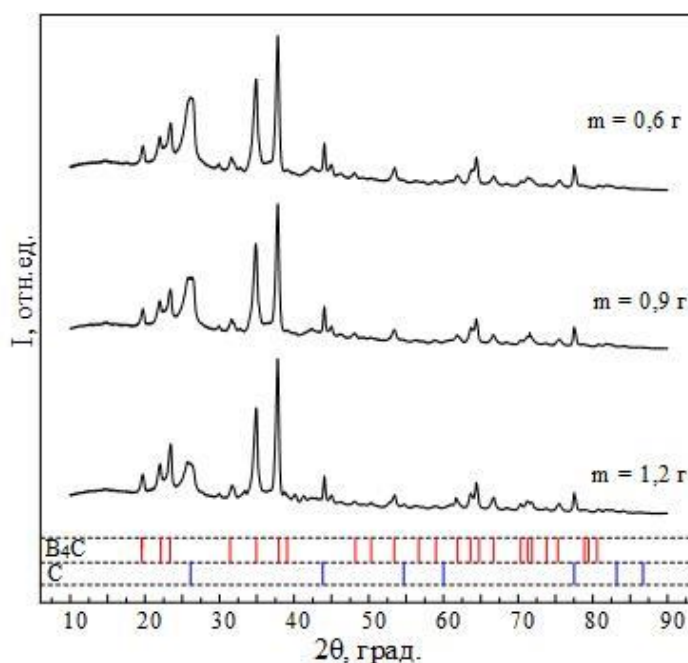


Рисунок 11 – Рентгеновские дифрактограммы полученных порошковых продуктов

одинаковое количество избыточного (эродированного) графита (при неизменной массе исходных реагентов).

Полученный образец наибольшей массы характеризуется максимальным содержанием фазы карбида бора (~73 масс. %) по данным РФА.

На рисунке 12 представлены снимки РЭМ синтезированного порошка карбида бора и промышленного образца порошка карбида бора. По этим данным можно сказать, что синтезированный порошок преимущественно состоит из агломератов частиц с размерами до 50-100 мкм (рис. 12 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 распространенных в природе соединений: оксидов кремния и алюминия. Наличие магния может быть следствием его использования в процессах производства бора.

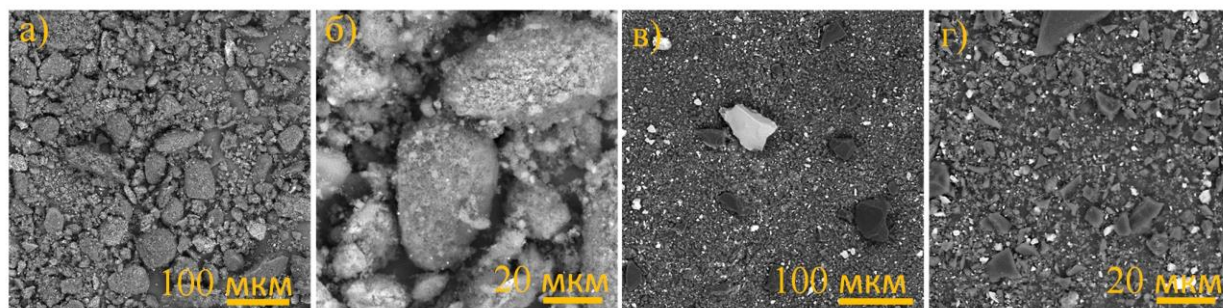


Рисунок 12 – Типичные снимки с растрового электронного микроскопа синтезированного порошка карбида бора (а, б) и промышленного образца порошка карбида бора (в, г)

В обоих типах образцов порошка атомное соотношение бора к углероду ниже, чем стехиометрическое 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 13 представлены типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии полученного образца карбида бора. Основная доля частиц субмикронной фракции находится в диапазоне размеров от 200 нм до 500 нм (рис. 13 а, г). Частицы характеризуются неправильной формой с признаками огранки. На соответствующей картине дифракции электронов

(рис. 13 б) можно идентифицировать несколько десятков дифракционных максимумов, соответствующих фазам карбида бора и графита.

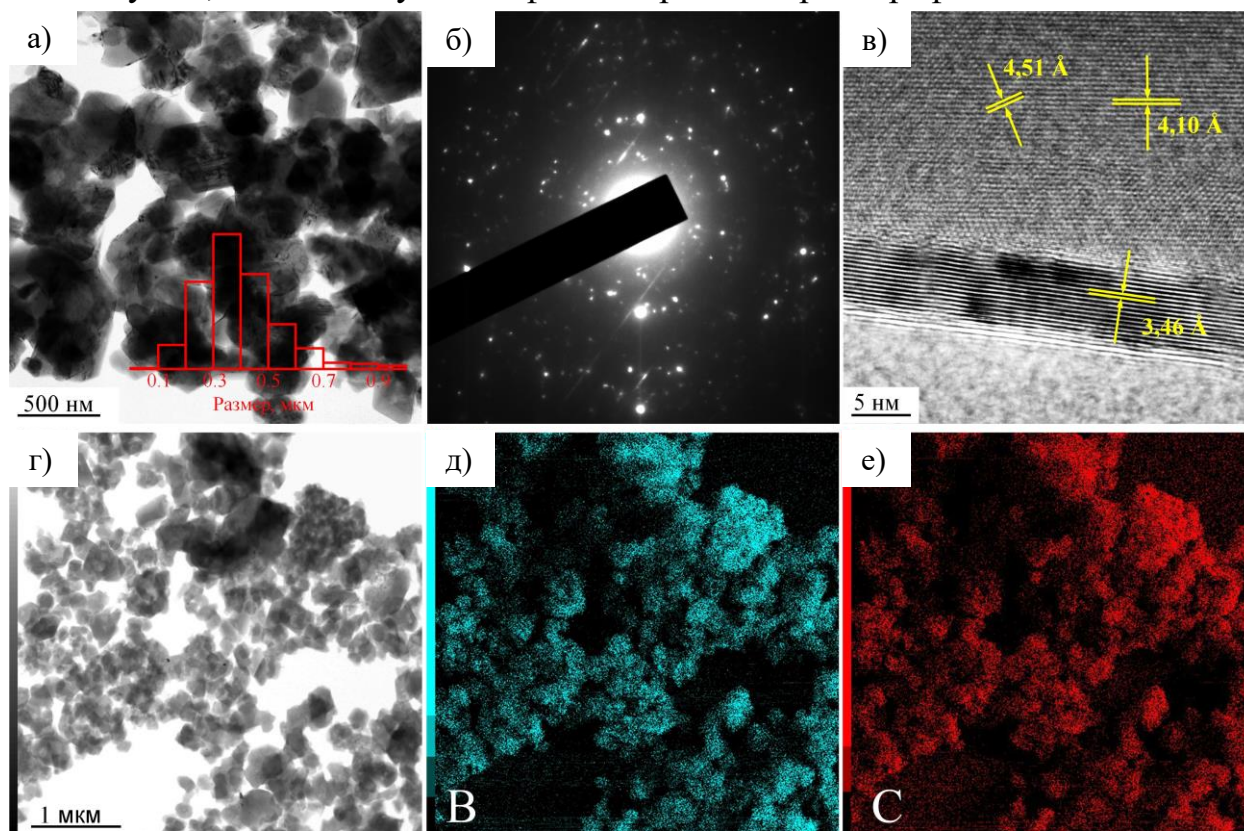


Рисунок 13 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии полученного порошка карбида бора: а) светлопольный снимок просвечивающей электронной микроскопии, б) соответствующая картина дифракции электронов, в) снимок кристаллической решетки, снятый в режиме прямого разрешения, г) светлопольный снимок, снятый в режиме сканирующей–просвечивающей электронной микроскопии, д) карта распределения бора, е) карта распределения углерода

Частицы синтезированного порошкового продукта имеют структуру типа «оболочка – ядро», которая, вероятно, была образована за счет разницы температур плавления материала ядра и оболочки (рис. 13 в). Оболочка состоит из нескольких десятков атомных слоев с межплоскостным расстоянием $\sim 3,46 \text{ \AA}$, что соответствует структуре графита, в ядре были идентифицированы межплоскостные расстояния $\sim 4,51 \text{ \AA}$ и $\sim 4,10 \text{ \AA}$, которые соответствуют структуре карбида бора. Картирование химического состава подтверждает, что рассматриваемые частицы содержат бор и углерод.

В ходе исследования полученного порошкового продукта методом дифференциального термического анализа (ДТА) было установлено, что окисление синтезированного порошкового карбида бора происходит в интервале температур $600\text{--}800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, а окисление его промышленного аналога проходит в интервале температур $500\text{--}600 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Это может быть объяснено наличием графитовой оболочки частиц, а также наличием поверхностного

оксидного слоя, сдвигающих окислительные процессы при термическом анализе в зону более высоких температур.

Во второй части четвертой главы представлены результаты спекания полученных порошков в объемные образцы керамики методом искрового плазменного спекания.

На рисунке 14 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированного и промышленного порошков, а также спеченных из них объемных керамических материалов. На всех дифрактограммах идентифицируется главная фаза карбида бора, на картинах дифракции синтезированных материалов идентифицируется также фаза графита.

Измеренная твердость на 34 % ниже у образца, спеченного из синтезированного порошка; плотность этого образца также ниже ($2,36 \text{ г/см}^3$), чем спеченного из промышленного порошка. Пониженное значение твердости может быть объяснено наличием примесной фазы графита и пониженной плотностью (повышенной пористостью в сравнении с аналогом).

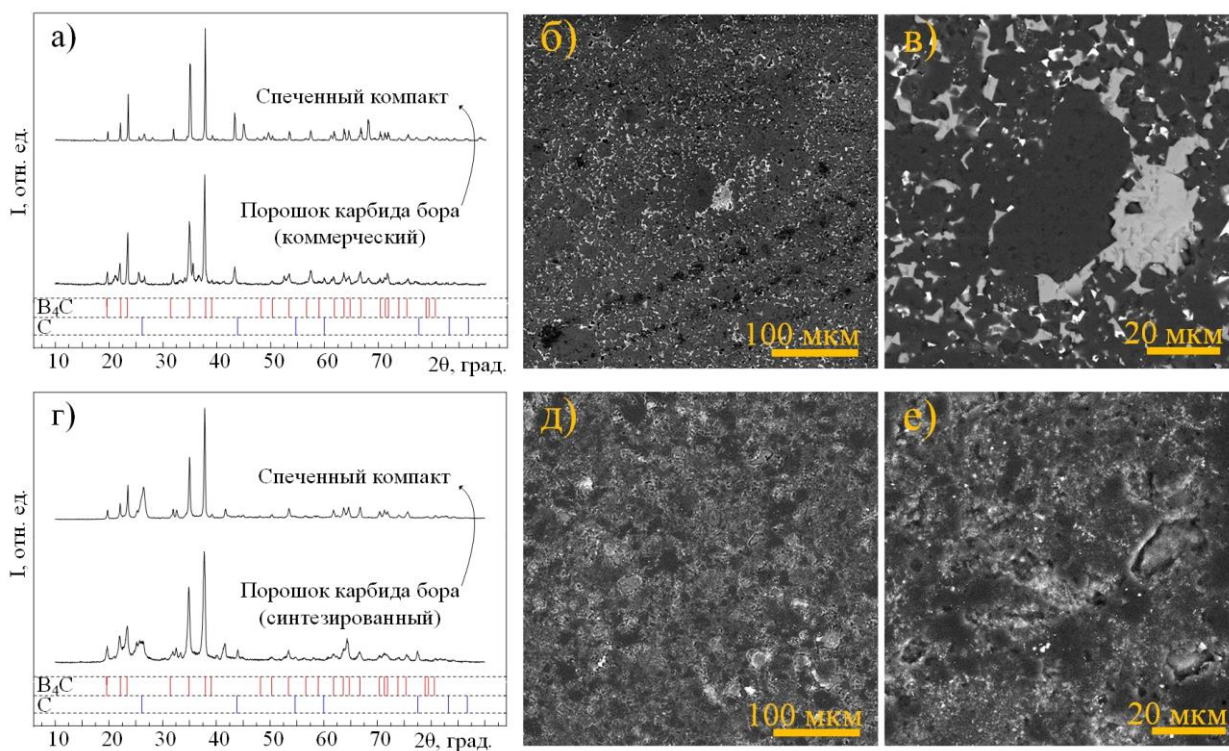


Рисунок 14 – а, г) типичные картины рентгеновской дифракции порошков карбида бора и спеченных из них объемных керамических образцов; соответствующие снимки шлифов поверхностей объемных керамических образцов (б, в – спеченных с использованием промышленного образца порошка карбида бора; д, е) – спеченных с использованием синтезированного порошка карбида бора)

В третьей части четвертой главы представлены результаты апробации полученного порошкового материала дисперсностью 200-300 нм в качестве абразивных частиц при механической обработке.

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 обычное промышленное масло И-20А. Операция проводилась в течение 60 с.

На фотографии образца, подвергаемого притирке (рис. 15 а), видны риски от шлифовального круга, которым была предварительно обработана поверхность детали. Исследование микроструктуры обработанной поверхности детали (рис. 15 б) показало, что шероховатость предварительно обработанной поверхности в результате последующей ее притирки уменьшилась до 0,1-0,2 мкм.

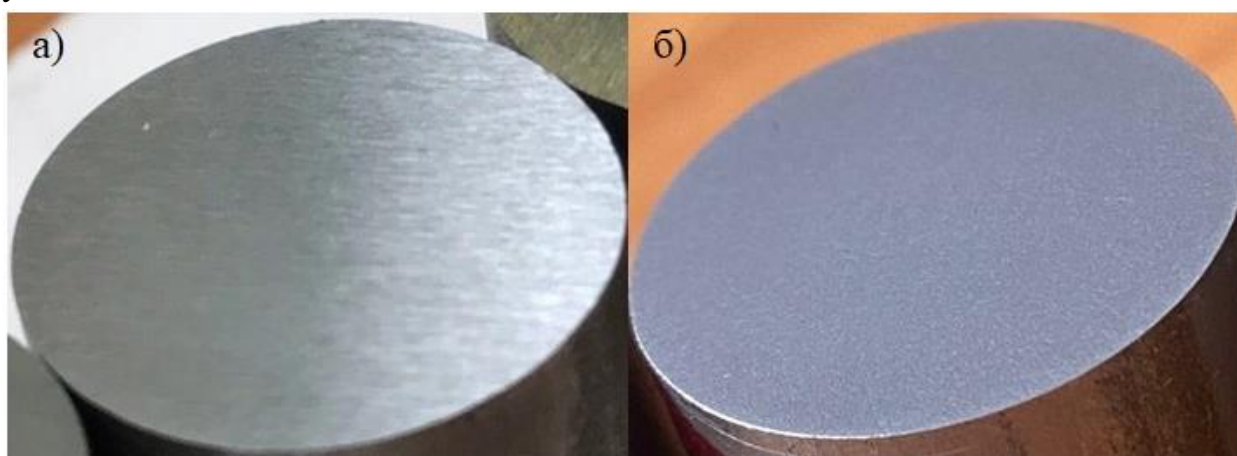


Рисунок 15 – а) образец-свидетель, с предварительно обработанной поверхностью методом плоского шлифования (шероховатость поверхности 1,25 мкм); б) аналогичный образец после притирки (шероховатость поверхности 0,1-0,2 мкм)

В заключении 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.

ОСНОВНЫЕ ТРУДЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в периодических изданиях, рекомендованных ВАК:

1. 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. 18. – №. 3. – С. 259-264.

2. 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

Статьи в периодических изданиях, индексируемых в базах Web of Science и Scopus:

3. 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.

4. Pak A. Y. et al. Ash Waste Utilization via Direct Current Arc Plasma with Production of SiC and AlN // Waste and Biomass Valorization. – 2021. – P. 1-12.

Статьи в других изданиях, труды научно-практических конференций:

5. 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.

6. 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.

7. 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, г. Томск, 28 октября-1 ноября 2019 г.—Томск, 2019. – 2019. – С. 295-297.

8. 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.

9. Мартынов Р. С., Пак А. Я. Электродуговой синтез материала на основе карбида бора и углеродных волокон // Молодежная научная конференция АНТОК 2020. – 2020. – С. 65-66.

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

11. 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.

12. 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, 23–25 мая 2019 г., Юрга. – Томск, 2019. – 2019. – С. 158-160.

13. Pak A. Y., Martynov R. S. Direct current arc-plasma synthesis of BC powder product // Gas Discharge Plasmas and Their Applications (GDP 2019): 14th International Conference, September 15–21, 2019, Tomsk, Russia. – Tomsk, 2019. – 2019. – P. 283.

14. Мартынов Р.С. Разработка научно-технических основ получения карбида бора. Разработка нового устройства аппаратного оформления методики электродугового метода получения карбида бора // Фундаментальные и прикладные исследования: сборник научных трудов IV Всероссийской (национальной) конференции молодых ученых/ под ред. Е.Г. Гуровой, С.В. Макарова. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2018. – С. 84-85. ISBN 978-5-7782-3724-7.

Патенты, оформленные по результатам исследования:

15. 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.

16. 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.

Издание подготовлено в авторской редакции.
Отпечатано на участке цифровой печати
Издательства Томского государственного университета
Заказ № 7536 от «02» августа 2023 г. Тираж 100 экз.
г. Томск Московский тр.8, тел. 53-15-28, publish.tsu.ru