

04;06;15

## Получение карбида бора в низковольтной электрической дуге постоянного тока, инициированной в открытом воздушном пространстве

© А.Я. Пак, Г.Я. Мамонтов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
E-mail: ayarak@tpu.ru

Поступило в Редакцию 29 сентября 2017 г.

Изложен метод получения ультрадисперсного карбида бора  $B_{13}C_2$ , заключающийся в воздействии плазмы электрической дуги постоянного тока на исходные реагенты, содержащие углерод и бор. Особенностью разрабатываемого метода является его осуществление в процессе генерации дугового разряда на открытом воздухе без применения какого-либо вакуумного оборудования и защитных инертных газов. По данным рентгеновской дифрактометрии в общем случае в продукте синтеза идентифицированы три кристаллические фазы: карбид бора  $B_{13}C_2$ , графит С, а также оксид бора  $B_2O_3$ . По данным электронной микроскопии средний размер частиц карбида бора находится в диапазоне от  $\sim 50$  nm до  $\sim 2$   $\mu$ m.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.14.46341.17056

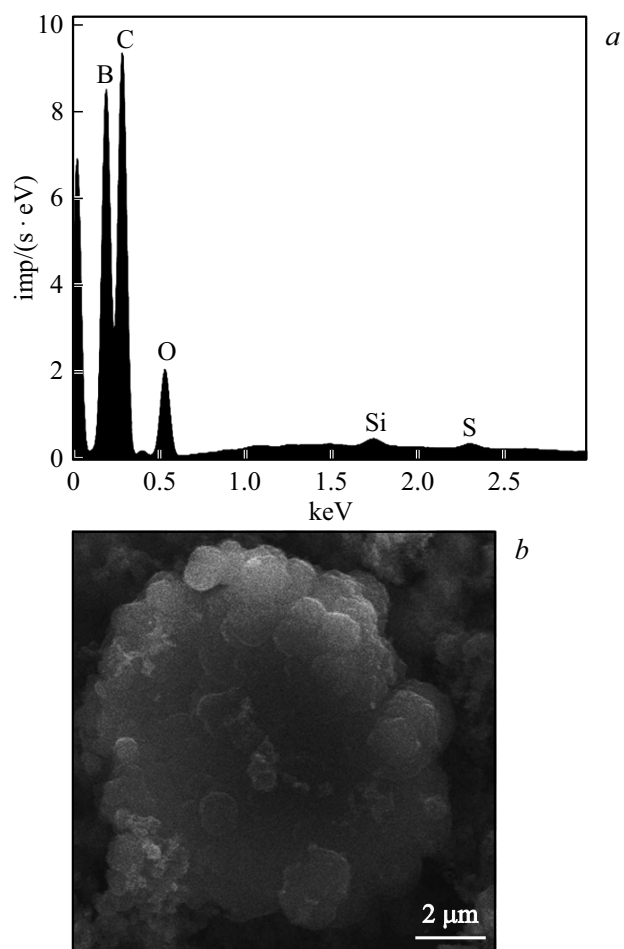
Карбид бора характеризуется комплексом важных для науки и техники свойств: относительно низкая плотность  $\sim 2.5$  g/cm<sup>3</sup>, высокий уровень твердости (до 40–50 GPa), высокая температура плавления  $\sim 2620$ – $2740$ °C, радиационная стойкость, химическая инертность [1]. В настоящее время ведутся исследования в области получения карбида бора с применением различных техник: карботермическое разложение оксида бора [2], генерация плазменных струй [3], кристаллизация расплавов [4], осаждение парогазовой смеси [5] и т.д. Актуальным остается вопрос разработки методов получения ультрадисперсной фракции карбида бора [2]. В течение последних нескольких лет развивается направление электродугового синтеза углеродных ультрадисперсных материалов с использованием атмосферного воздуха в качестве рабочей

среды [6]. В настоящей работе изложен метод получения ультрадисперсного карбида бора в плазме дугового разряда постоянного тока, сгенерированного в открытом воздушном пространстве. В результате проведенного обзора литературы не найдены упоминания о возможности получения ультрадисперсного карбида бора в подобных условиях.

Для проведения экспериментальных исследований была собрана лабораторная электродуговая установка. В качестве источника электропитания использовался выпрямительно-инверторный сварочный трансформатор марки Colt Condor 200 с диапазоном рабочих токов 20–200 А и возможностью плавного регулирования и стабилизации уровня тока. Анод был выполнен в виде графитового стержня с квадратным сечением ( $7 \times 7$  mm), в качестве катода использовался графитовый тигель с объемом 6.3 ml. На дно тигля засыпалась порошковая смесь аморфного углерода С (22 wt.%) и аморфного черного бора В (78 wt.%, в том числе примеси оксида бора  $B_2O_3$ ) в количестве  $0.30 \pm 0.01$  g. Дуговой разряд инициировался за счет соприкосновения анода и дна тигля, являющегося катодом; горение разряда поддерживалось в течение 10–20 s при токе 165 А в объеме тигля–катода. Уровень силы тока контролировался встроенным в источник питания регулятором. Осциллограммы напряжения регистрировались посредством омического делителя напряжения с понижающим коэффициентом преобразования сигнала 10:1 и цифрового осциллографа Rigol DS1052E. Электрическая мощность рассчитывалась перемножением значения напряжения на дуговом разряде на величину силы тока, энергия разряда — интегрированием электрической мощности по времени. Всего было проведено шесть экспериментов.

Синтезированный материал собирался с внутренней поверхности тигля — катода, порошок после сборки помещался в пластиковую пробирку. Продукт анализировался методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) (Shimadzu XRD7000s,  $CuK_{\alpha}$ ), просвечивающей электронной микроскопии (TEM) (JEOL JEM 2100F), растровой электронной микроскопии (SEM) (Tescan Vega 3 SBU с энергодисперсионным анализатором Oxford X-Max-50).

Как следует из нескольких энергодисперсионных спектров, один из которых представлен на рис. 1, типичный продукт состоит в основном из бора, углерода и кислорода. Малоинтенсивные максимумы других химических элементов (например, кремния) находятся практически



**Рис. 1.** Типичные результаты растровой электронной микроскопии. *a* — энергодисперсионный спектр, *b* — соответствующий SEM-снимок.

на уровне фона и могут свидетельствовать о попадании в продукт незначительных загрязнений в процессе его синтеза, хранения и транспортировки. По данным анализа серии снимков, соответствующих энер-

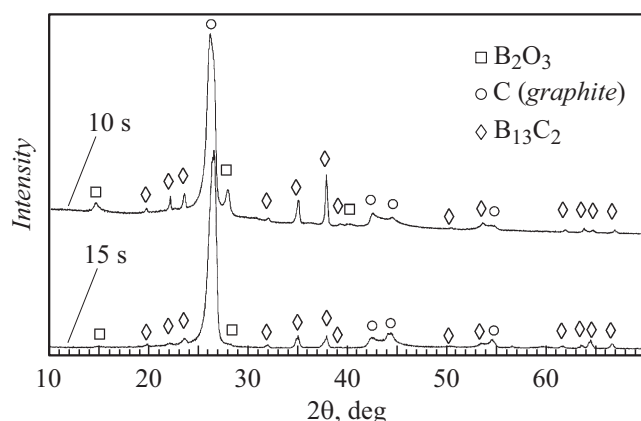


Рис. 2. Типичные рентгеновские дифрактограммы продукта синтеза.

годисперсионным спектром с наибольшей интенсивностью максимума, отвечающего бору, в продукте идентифицируются частицы с размерами от менее 100 нм до 2 μm. Широкий диапазон размеров частиц можно считать естественным ввиду известных представлений о методах получения порошковых материалов с применением электродуговой плазмы [7].

На рис. 2 представлены две характерные рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при времени воздействия дугового разряда 10 и 15 с. Согласно качественному рентгенофазовому анализу и данным международной базы ICDD идентифицированы три кристаллические фазы: графит (N 04-016-0554), оксид бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (N 00-006-0297), карбид бора B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> (N 04-004-4257). Для искомой фазы карбида бора определены параметры элементарной ячейки  $a = 5.61 \text{ \AA}$  и  $c = 12.11 \text{ \AA}$ , которые в пределах погрешности соответствуют эталонным ( $a = 5.6173 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.1379 \text{ \AA}$ ). Наличие в продукте наряду с искомым карбидом бора кристаллических фаз графита и оксида бора, а также иных примесей характерно для метода, основанного на генерации плазмы [3], в том числе низковольтным электрическим дуговым разрядом [8].

Согласно результатам количественного анализа фазового состава по интегральной интенсивности дифракционных максимумов, в продукте,

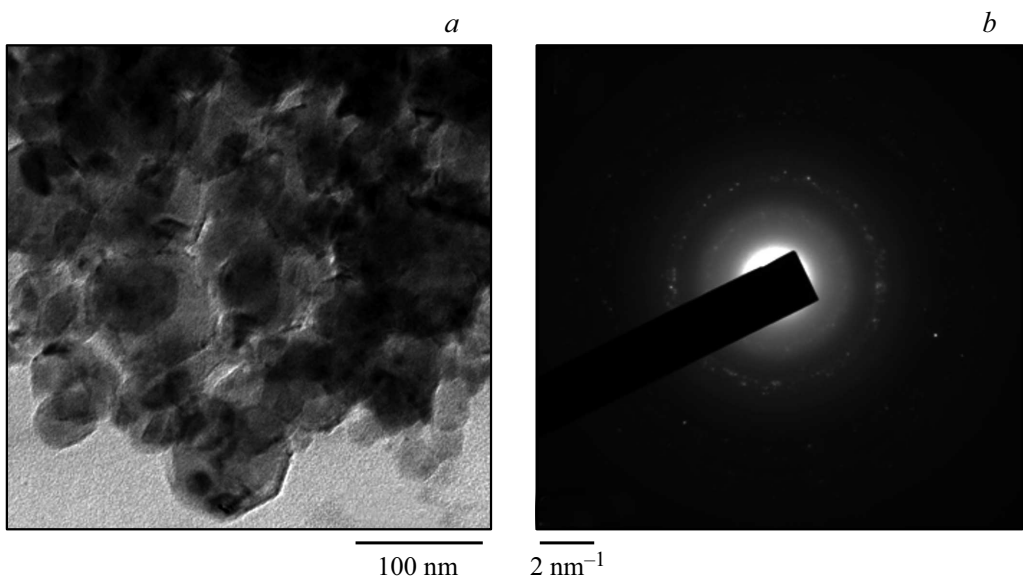
Межплоскостные расстояния фазы карбида бора  $B_{13}C_2$ 

Индексы Миллера	Межплоскостное расстояние $d$ , Å		
	ICDD card	XRD	ТЕМ
101	4.51530	4.5079	—
003	4.04567	4.0350	3.98
012	3.79556	3.7883	3.71
110	2.80850	2.8044	2.82
104	2.57447	2.5685	2.58
021	2.38482	2.3812	2.37
113	2.30708	2.3028	—

полученном при длительности горения дугового разряда 10 s, содержится  $\sim 18.1$  vol.%  $B_{13}C_2$ ,  $\sim 10.5$  vol.%  $B_2O_3$  и  $\sim 71.4$  vol.% графита. Для продуктов, полученных при длительности процесса 15 s и более (до 20 s), характерна несколько иная картина (рис. 2): присутствуют только две кристаллические фазы — графит и карбид бора  $B_{13}C_2$ , причем содержание последнего составляет не более 17 vol.% и снижается с увеличением длительности синтеза. Соответственно рост доли графита объясняется электрической эрозией с переносом массы с анода на катод, что представляет собой общеизвестное явление. В проводимых экспериментах масса эрозии анода составила от  $0.22 \pm 0.01$  до  $0.58 \pm 0.01$  g, при этом она линейно возрастает в зависимости от длительности процесса.

На рис. 3 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии. В процессе проведения анализа удалось выбрать ряд скоплений частиц, состоящих, судя по картинам электронной микродифракции, преимущественно из частиц карбида бора. По типичному светлопольному ТЕМ-снимку видно, что кристаллы имеют естественную правильную огранку и средние размеры от  $\sim 50$  до  $\sim 100$  nm.

Величины соответствующих межплоскостных расстояний, определенные методами рентгеновской дифрактометрии (в диапазоне  $2\theta$  от 10 до 40°) и просвечивающей электронной микроскопии для фазы  $B_{13}C_2$ , в сравнении с эталонными представлены в таблице. Отличие полученных экспериментально значений  $d$  от эталонных можно объяснить инструментальной погрешностью, а также неточным



**Рис. 3.** Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии. *a* — светлопольный ТЕМ-снимок, *b* — картина электронной микродифракции.

соответствием полученной фазы  $B_{13}C_2$  выбранному эталону. Согласно сведениям об итогах калибровки рентгеновского дифрактометра перед проведением анализа, погрешность определения  $d$  может составлять до  $0.008 \text{ \AA}$ .

Представленный метод получения карбида бора отличается отсутствием в составе лабораторной электродуговой установки системы создания инертной по отношению к исходным реагентам и продукту среды для предотвращения окисления получаемых материалов атмосферным кислородом. При этом защитная атмосфера формируется в процессе горения графитовых электродов в атмосферном воздухе с образованием CO, что обеспечивает поддержание в объеме катода (графитового тигля) атмосферы  $CO + N_2$ , как это описано в [6] в рамках разработки нового метода получения углеродных нанотрубок. Предлагаемый в настоящей работе метод можно считать одним из возможных решений, позволяющих реализовать синтез ультрадисперсного карбида бора в процессе кратковременного рабочего цикла (порядка 10 s) в условиях отсутствия необходимости как в герметичном реакторе, вакуумном оборудовании, так и в потреблении инертных газов. Согласно первичной оценке, энергоемкость процесса синтеза, проведенного на лабораторной установке, составляет около  $176 \text{ kJ/g}$  при производительности не менее  $1 \text{ g/min}$ , что позволяет предполагать возможную практическую ценность разрабатываемого метода.

Таким образом, по совокупности представленных данных можно сделать заключение о возможности получения карбида бора в плазме низковольтного электрического дугового разряда постоянного тока, сгенерированного между графитовыми электродами в открытом воздушном пространстве. Продукт содержит частицы карбида бора с размерами менее  $100 \text{ nm}$ . Недостатком метода на этом этапе исследований является загрязнение искомой карбидной фазы примесями в виде оксида бора и графита.

Работа выполнена при поддержке программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета (проект ВИУ-ИК-110/2017).

Авторы благодарят Центр коллективного пользования научным оборудованием за проведение рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии.

## Список литературы

- [1] Андреевский Р.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81. В. 6. С. 549–559.
- [2] Foroughi P., Cheng Z. // Ceram. Int. 2016. V. 42. N 14. P. 15189–15198.
- [3] Mishra A., Sahoo R.K., Singh S.K., Mishra B.K. // J. Asian Ceram. Soc. 2015. V. 3. N 4. P. 373–376.
- [4] Tu R., Li N., Li Q.Z., Zhang S., Zhang L.M., Goto T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. N 16. P. 3929–3937.
- [5] Bute A., Jagannath, Kar R., Chopade S.S., Desai S.S., Deo M.N., Pritty Rao, Chand N., Kumar S., Singh K., Patil D.S., Sinha S. // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 182. P. 62–71.
- [6] Su Y., Wei H., Li T., Geng H., Zhang Y. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 50. P. 23–25.
- [7] Ремпель А.А. // Успехи химии. Т. 76. В. 5. 2007. С. 474–500.
- [8] Demchuk D.V., Grachev A.A., Mishin I.V., Starostin E.K. // Mendeleev Commun. 2013. V. 23. N 6. P. 329–330.