

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ КАРБИДА БОРА

А. Ю. Постников, М. В. Царев, В. В. Мокрушин, О. Ю. Юнчина, К. В. Коршунов

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Одним из направлений применения карбида бора в работах, проводимых в интересах РФЯЦ-ВНИИЭФ, является его использование в качестве исходного сырья в процессах плазмохимического синтеза. Для проведения таких процессов используется кусковой материал природного изотопного состава с плотностью не менее $1,6 \text{ г/см}^3$. При этом при использовании предварительного обогащенного карбида бора, позволяющего получать продукты плазмохимического синтеза, обогащенные по изотопу бор-10, возникают трудности с зажиганием дуги и созданием плазмы, поскольку в исходном состоянии данный материал представляет собой мелкодисперсный порошок. Наиболее вероятной причиной этого является пыление порошка, частичное замыкание электродов по цепочкам частиц в пылевой взвеси и, как следствие, стягивание («шнурение») и погасание дуги, в связи с чем важным параметром является электрическое сопротивление используемого материала. Одним из вариантов решения данной проблемы является перевод исходного мелкодисперсного порошка в материал с плотностью $1,6 \text{ г/см}^3$ путем его прессования, спекания и последующего дробления.

Целью данной работы являлось проведение материаловедческого исследования опытных образцов карбида бора, позволяющего собрать информацию, необходимую для реализации плазмохимического синтеза на изотопнообогащенном порошке. В работе исследовалась структура, химический состав и электропроводящие свойства пяти образцов карбида бора с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского спектрального микроанализа и резистометрии.

Образец № 1 представляет собой черно-серые куски карбида бора размером 3–5 мм и применяется как «эталонный» материал, обладающий требуемыми свойствами с точки зрения целевого использования по существующей технологии получения бора высокой чистоты. Образец № 2 представляет собой порошок карбида бора с размером частиц менее 120 мкм. Образцы № 3 и № 4 отражают технологическую цепочку, целью которой является получение из образца № 2 материала, аналогичного по свойствам образцу № 1, и обладающего плотностью не менее $\sim 1,6 \text{ г/см}^3$. Образец № 5 в данной работе исследован для сравнения свойств порошков карбида бора (образцы № 1, № 2 и № 4), имеющих достаточно крупные частицы, со

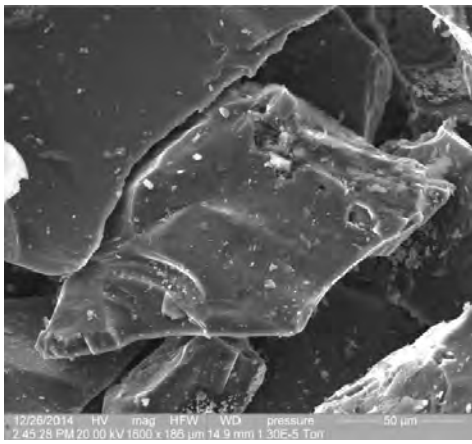
свойствами мелкодисперсного порошка с размером частиц порядка нескольких микрон.

Поскольку для изучения электропроводящих свойств в соответствии с методическими подходами, разработанными в РФЯЦ-ВНИИЭФ, исследуемые материалы должны находиться в порошкообразном состоянии, часть образцов № 1 и № 4 была вручную размолота в фарфоровой ступке. После этого для приближения фракционного состава образцов № 1 и № 4 к фракционному составу образца № 2 из каждого размолотого порошка с помощью ситового анализатора была отсеяна фракция с размером частиц 64–125 мкм, которая далее исследовалась в работе. Образцы № 2 и № 5 исследовались без предварительной подготовки.

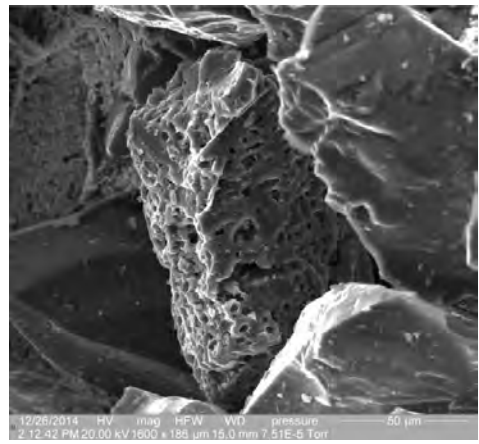
Структура и элементный состав образцов исследовались с помощью комплекса электронной микроскопии (ЭМ) и рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА) соответственно. ЭМ исследование проводилось в режиме высокого вакуума (остаточное давление в камере с образцом $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ Торр) с ускоряющим напряжением 20 кВ и силой тока электронного пучка 8,6 нА.

ЭМ исследование образца № 1 показало (см. рис. 1), что его частицы в большинстве своем имеют откольный характер, и характеризуются наличием острых граней с относительно гладкой поверхностью, рис. 1,а. В то же время встречаются частицы, поверхность которых в значительной степени отличается от вышеуказанных, и характеризуется наличием трещин и каверн. Также при анализе данного образца были обнаружены отдельные частицы, вся поверхность которых пронизана порами (см. рис. 1,б), которые, судя по всему, находятся и в объеме частиц.

ЭМ изображения, полученные для образца № 2 (см. рис. 2), показывают, что его частицы также имеют откольную форму, характерную, в частности, для материалов, подвергавшихся измельчению с помощью специального оборудования. Следует отметить, что размер отдельных частиц порошка, измеренный с помощью ЭМ по наибольшему диаметру, превышает ~ 200 мкм. Отличительной особенностью данного материала является отсутствие пористых частиц, характерных для образца № 1, что может косвенно свидетельствовать о различном происхождении данных материалов, или о различном характере их обработки.

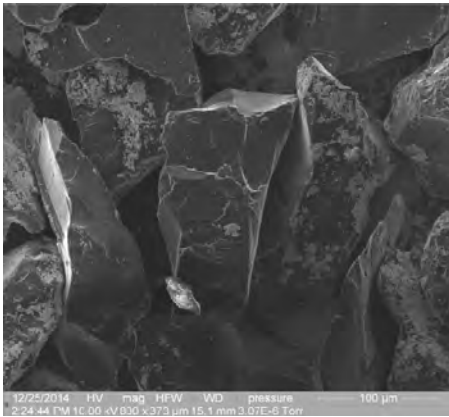


а

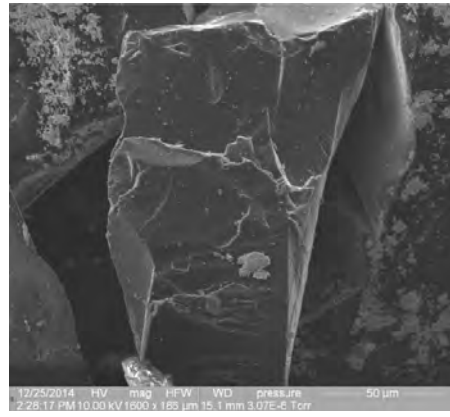


б

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения образца № 1 при увеличении 1600х: а – с гладкой поверхностью, б – с пористой поверхностью

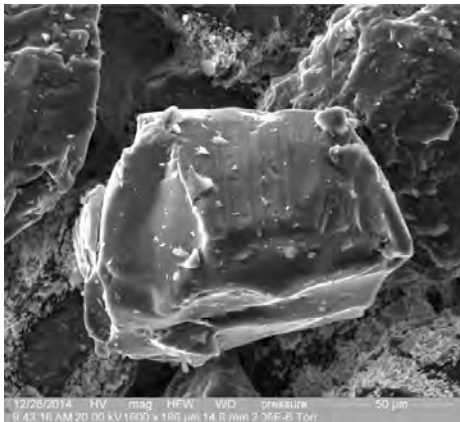


а

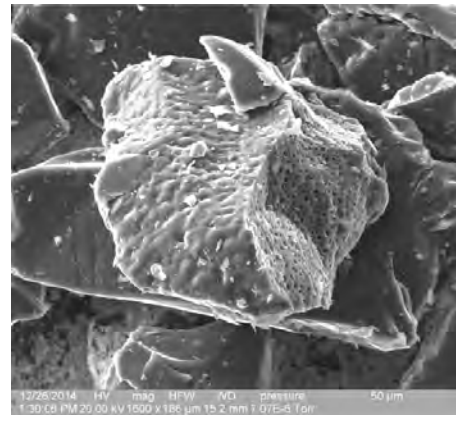


б

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения образца № 2: а – при увеличении 800х, б – при увеличении 1600х



а



б

Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения образца № 4 при увеличении 1600х: а – с гладкой поверхностью и множеством микродефектов, б – с пористой поверхностью и внутренней пористостью

Образец № 3, представляющий собой прессованную таблетку диаметром ~5 см, был получен путем горячего прессования и спекания навески образца № 2. Поскольку образец № 3 отражает собой промежуточную стадию технологической цепочки получения образца № 4 из образца № 2, то его химический состав аналогичен составу образца № 4, и до-

полнительный анализ данного образца в настоящей работе не проводился.

ЭМ исследование образца № 4 показало (см. рис. 3), что его частицы имеют преимущественно неправильную форму, и их поверхность обладает множественными микродефектами. В этом образце доля откольных частиц с острыми ребрами и углами

и относительно гладкой поверхностью граней значительно меньше, чем доля подобных частиц в образцах № 1 и № 2. Важной отличительной особенностью, характерной для данного материала, является наличие большого количества частиц, обладающих поверхностной, а также, вероятно, внутренней пористостью.

ЭМ исследование образца №5 показало (см. рис. 4), что размер частиц данного порошка находится в интервале от нескольких микрон до ~20 мкм. Частицы данного образца проявляют склонность к агломерированию, и имеют разнообразную (случайную) форму, хотя она, преимущественно, близка к изодиаметричной. Частиц, обладающих внутренней пористостью, в образце № 5 обнаружено не было.

Результаты рентгеновского спектрального микроанализа, полученные для образцов под № 1, № 2, № 4 и № 5 сведены в табл. 1.

элементам $B_{2,86}C$. К тому же из табл. 1 видно, что для данного образца характерно наибольшее суммарное содержание примесей.

Соотношение бор-углерод для образца № 2 отражает его химический состав формулой $B_{2,18}C$.

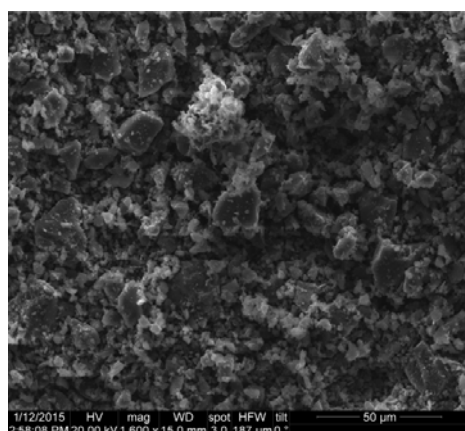
Рассчитанная брутто-формула образца № 4 соответствует $B_{4,90}C$, указывая на то, что отношение бор-углерод в данном образце больше в ~1,71 раз по сравнению с образцом № 1, и в ~2,25 раз по сравнению с образцом №2. Это свидетельствует о значимых изменениях, произошедших с материалом образца № 2, в процессе его перевода в образец № 4 путем горячего прессования и последующего спекания.

Брутто-формулу образца № 5 можно выразить как $B_{5,59}C$, что указывает на еще большее содержание бора в данном образце по сравнению даже с образцом № 4.

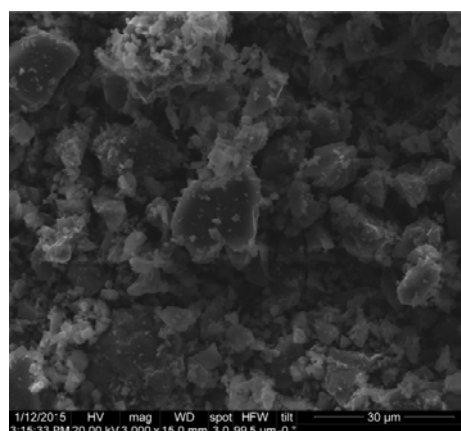
Таблица 1

Результаты рентгеновского спектрального микроанализа по поверхности исследуемых образцов

№ образца	Содержание В, ат.%	Содержание С, ат.%	Соотношение В:С	Суммарное содержание примесей
1	72,97	25,48	2,86:1	1,55
2	67,88	31,16	2,18:1	0,96
4	82,37	16,82	4,90:1	0,81
5	84,38	15,08	5,59:1	0,54



а



б

Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения образца №5: а – при увеличении 1600х, б – при увеличении 3000х

Следует подчеркнуть, что данный метод не предназначен для количественного анализа примесей, содержание которых менее 0,01 масс.%. Кроме того, для точного количественного анализа легких элементов (В, С, О) требуется использование эталонов для корректировки расчета по спектрам. В безэталонном РСМ анализе гомогенного вещества в порошкообразном состоянии ошибка определения легких элементов может достигать ~10–15%. Тем не менее, проведение сравнительного анализа в одинаковых условиях для всех образцов дает надежное представление о различиях в их химическом составе.

Брутто-формула образца №1 отличается от формул стехиометрических карбидов бора (B_2C и B_4C) и отражает следующий состав материала по основным

Следующим этапом работы являлось проведение резистометрических измерений исследуемых образцов с помощью метода, разработанного в РФЯЦ-ВНИИЭФ (см., напр., [1–4]). В соответствии с данными методиками были получены экспериментальные зависимости удельного электрического сопротивления образцов № 1, № 2, № 4 и № 5 от плотности, приведенные на рис. 5. Для каждого образца приведены по две экспериментальные кривые, соответствующие двум параллельным измерениям.

Полученные экспериментальные кривые обрабатывались с использованием подходов, изложенных, например, в работах [1–3]. В результате обработки были установлены искомые в настоящей работе

значения удельного сопротивления исследуемых образцов при плотности $\sim 1,6 \text{ г/см}^3$ (см. табл. 2), полученные экстраполяцией экспериментальных кривых, приведенных на рис. 5, на указанную плотность с помощью известного уравнения (1) [1–3]:

$$\gamma = \gamma_{\text{бн}} \vartheta^2 \left(1 - \frac{\Theta}{\Theta_c} \right)^b \quad (1)$$

где γ – удельная электропроводность порошкового материала, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $\gamma_{\text{бн}}$ – удельная электропроводность порошкового материала в беспористом состоянии, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; ϑ – относительная плотность порошка, отн. ед; Θ – относительная пористость порошка, отн. ед; Θ_c – критическая пористость порошка, при стремлении Θ к которой удельная электропроводность порошкового материала γ стремится к нулю, отн. ед; b – критический индекс (показатель степени) относительного проводящего сечения или электропроводности, безразмерный.

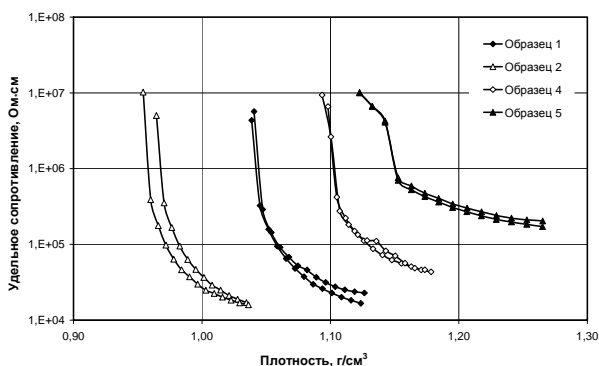


Рис. 5. Результаты резистометрических измерений исследуемых порошкообразных образцов карбида бора

Также в табл. 2 приведены значения критической плотности ($\vartheta_c = 1 - \Theta_c$), соответствующей достижению порошком электропроводного состояния, и значения относительного порога перехода в электропроводное состояние τ_c , рассчитанные по уравнению (2) из работ [2, 3]:

$$\tau_c = \frac{\vartheta_c - \vartheta_{\text{упр}}}{1 - \vartheta_{\text{упр}}} \quad (2)$$

Значения плотности после утряски $\vartheta_{\text{упр}}$ определялись путем засыпания порошка в матрицу калиброванного объема с последующим виброуплотнением до достижения постоянного объема [2, 3].

По данным табл. 2 можно заключить, что все образцы начинают проводить ток только при приложении внешнего уплотняющего усилия, поскольку для всех образцов значения параметра τ_c положительны [2, 3].

Согласно результатам измерений, образец № 5 имеет наибольшее удельное сопротивление при плотности $1,6 \text{ г/см}^3$, и наибольшее значение критической плотности из всех исследованных образцов. Это факт вполне закономерен, поскольку данный порошок

является значительно более мелким по сравнению с остальными порошками. Вследствие этого, содержание межчастичных контактов в единице объема для данного порошка гораздо выше, и его сопротивление, пропорциональное количеству этих контактов [4], также существенно выше.

Таблица 2

Результаты резистометрического исследования

№ образца	Образец №1	Образец №2	Образец №4	Образец №5
Удельное сопротивление при плотности $\sim 1,6 \text{ г/см}^3$, $\text{Ом} \times \text{см}$, σ	$1,6 \times 10^3$	$6,0 \times 10^2$	$3,3 \times 10^3$	$3,6 \times 10^4$
Критическая плотность, г/см^3 , ϑ_c	1,04	0,96	1,09	1,12
Плотность после утряски, г/см^3 , $\vartheta_{\text{упр}}$	1,29	1,40	1,43	1,21
Относительный порог перехода в электропроводное состояние, отн.ед. τ_c	0,86	1,10	0,79	0,43

Анализ резистометрических параметров, приведенных в табл. 2 для образцов № 1, № 2 и № 4, свидетельствует о том, что все эти порошки достаточно близки друг другу по электропроводящим свойствам. Меньшее удельное сопротивление образца № 2 обусловлено, в данном случае, отличиями в его фракционном составе от образцов № 1 и № 4. Образец № 2 является полидисперсным. По данным ЭМ, содержит некоторое количество мелкой (менее $\sim 60 \text{ мкм}$) и крупной ($\sim 120\text{--}200 \text{ мкм}$) фракций. В данной работе этот порошок исследовался без предварительного отсева. В то же время, в образцах № 1 и № 4, подвергавшихся предварительному измельчению в фарфоровой ступке, как мелкая, так и крупная фракции, содержащиеся в порошке после измельчения в достаточно большом количестве, перед измерениями были отсеяны. В результате образцы № 1 и № 4 фактически представляли собой фракцию с размером частиц $64\text{--}125 \text{ мкм}$. Поскольку, как уже было отмечено выше, наличие более крупных частиц в образце способствует уменьшению его удельного сопротивления, данный фактор является первой причиной наблюдаемого различия. Во-вторых, как показано в работе [2], эффективность проводящей системы в полидисперсных порошках при прочих равных условиях выше по сравнению с аналогичными монодисперсными порошками из-за более плотной упаковки частиц. По этой причине сопротивление полидисперсного порошка при одной и той же плотности, как правило, ниже, по сравнению с сопротивлением монодисперсного порошка, что является второй причиной, объясняющей наблюдаемое различие (см. табл.2).

По совокупным результатам проведенного исследования был сделан вывод, что реализация предложенной технологической цепочки перевода исходного мелкодисперсного порошка в материал с плотностью $\sim 1,6 \text{ г/см}^3$ позволит реализовать процесс плазмохимического синтеза на изотопнообогащенном карбиде бора, что впоследствии было подтверждено на практике.

Выводы

1. Проведены сравнительные исследования структуры, элементного состава и электропроводящих свойств пяти образцов карбида бора, отражающих отдельные стадии технологической цепочки перевода исходного мелкодисперсного порошка, обогащенного по изотопу бор-10, в материал с плотностью $\sim 1,6 \text{ г/см}^3$.

2. Показано, что частицы всех сравниваемых порошков имеют преимущественно откольную форму и ровные грани, однако, в некоторых образцах содержатся частицы, отличающиеся от остальных наличием многочисленных пор. Также установлено, что соотношение углерод-бор для исследованных порошкообразных образцов, определенное с помощью РСМА, варьируется в широких пределах от 1:2,18 до 1:5,59.

3. Установлено, что значения удельного электрического сопротивления при плотности $\sim 1,6 \text{ г/см}^3$,

требуемой для зажигания дуги в процессе плазмохимического синтеза, для всех исследованных образцов достаточно близки. Небольшие расхождения в величине данного параметра вызваны имеющимися различиями во фракционном составе сравниваемых материалов, обусловленными их предисторией.

Литература

1. Mokrushin V. V., Tsarev M. V. Resistivity Measurements for Characterization of SHS Powders // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2007. Vol. 16. No 2, P. 96–104.

2. Царев М. В., Мокрушин В. В. Влияние гранулометрических свойств порошка металлического скандия на его электропроводность // Журнал технической физики. 2007. Т. 77. Вып. 3. С. 80–86.

3. Царев М. В., Мокрушин В. В., Забавин Е. В. Исследование электропроводящих свойств порошков гидрида циркония с различным размером частиц // Журнал функциональных материалов. 2008. № 5. С. 192–197.

4. Царев М. В., Лошкарев В. Н., Постников А. Ю. и др. Исследование химической активности и проводящих свойств нанодисперсных и микронных порошков титана и алюминия // Материаловедение. 2008. № 10. С. 24–28.