

УДК 661.811:546.62:537.534

А. Я. Пак*, К. Н. Шатрова, Н. Е. Актаев

Томский политехнический университет, г. Томск, РФ

**ayapak@tpu.ru*

Получение борида алюминия в плазме сильноточного импульсного дугового разряда

Проведены экспериментальные исследования по получению ультрадисперсных материалов в пучке электроразрядной плазмы, содержащей алюминий и бор. Пучок генерируется сильноточным импульсным ускорителем плазмы и истекает в инертную атмосферу (аргон). Согласно данным качественного рентгенофазового анализа, полученный порошковый материал состоит из алюминия и борида алюминия α - AlB_{12} .

Ключевые слова: электроразрядная плазма, алюминий, борид алюминия, рентгеновская дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия.

Вопрос получения и исследования свойств боридов алюминия изучается приблизительно с 50-х годов прошлого века [1]. Более 50 лет известен ряд кристаллических боридов алюминия: AlB_2 , AlB_{10} , α - AlB_{12} , β - AlB_{12} , γ - AlB_{12} [2]. Бориды алюминия синтезируют с применением различных техник: размолотом аморфного бора или оксида бора и металлического алюминия в шаровой мельнице [3–6], лазерной обработкой алюминия и борсодержащих материалов [7], кристаллизацией из расплава алюминия и борсодержащих материалов [8–14], методом искрового плазменного спекания [15], термобарическими [16–18], электродуговыми и другими методами [19–20]. Интерес к боридам алюминия связан с комплексом полезных в различных отраслях его свойств: высокой твердостью, наличием полупроводниковых свойств, высокой температурой плавления [2]. Это обуславливает их применение в металлургии для улучшения механических характеристик алюминиевых сплавов, в аэрокосмической отрасли и автомобилестроении [21], а также в электротехнике [22]. В настоящее время материалы системы Al–B с неизвестной ранее стехиометрией получают экспериментально [23] и предсказывают теоретически [24]. Таким образом, разработка методов получения боридов алюминия является актуальной задачей.

В настоящей работе предложен метод получения кристаллических материалов системы Al–B в плазме сильноточного дугового разряда. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии (РД) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), предложенный метод позволяет получать ультрадисперсный продукт, состоящий преимущественно из алюминия и борида алюминия α - AlB_{12} .

Экспериментальная установка состоит из импульсного источника электропитания (емкостного накопителя энергии) и коаксиального ускорителя плазмы с алюминиевыми электродами и герметичного реактора, в который

истекает пучок плазмы [25–27]. В ходе подготовки системы к работе емкость накопителя энергии достигала 6,0 мФ, а напряжение – 3,0 кВ. Таким образом, накопленная энергия составила 27 кДж. Реактор заполняли аргоном при давлении 1 атм. В зону формирования плазменной структуры, между электродами ускорителя, закладывали 1 г порошкообразного аморфного бора, что с учетом электрической эрозии алюминиевых электродов приблизительно соответствует массовому соотношению Al:B = 60:40. Полученный порошковый материал собирали со стенок реактора и анализировали методами РД (Shimadzu XRD 7000s, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) и просвечивающей электронной микроскопии (Philips CM 12 с цифровой камерой, эталон для расшифровки картин электронной дифракции – алюминий). Идентификацию кристаллических фаз проводили с помощью базы данных PDF2+ и программы PowderCell 2.4.

На рис. 1 приведен спектр рентгеновской дифракции полученного порошкового продукта. Четыре основных дифракционных максимума соответствуют кубической фазе алюминия, вычисленный параметром решетки $a = 4,054 \text{ \AA}$. Наличие в продукте данной фазы представляется естественным ввиду значительной электрической эрозии алюминия с электродов ускорителя. Также на картине дифракции идентифицируется серия малоинтенсивных максимумов, соответствующих модели тетрагонального борида алюминия $\alpha\text{-AlB}_{12}$ с параметрами решетки $a = 10,168 \text{ \AA}$, $c = 14,237 \text{ \AA}$. Идентифицированная кристаллическая модификация близка к известной структуре $\alpha\text{-AlB}_{12}$ [10, 28, 29] с учетом возможных погрешностей. Согласно оценке количественного состава продукта при помощи программы PowderCell 2.4, установлено, что содержание борида алюминия составляет до 20 % (по объему).

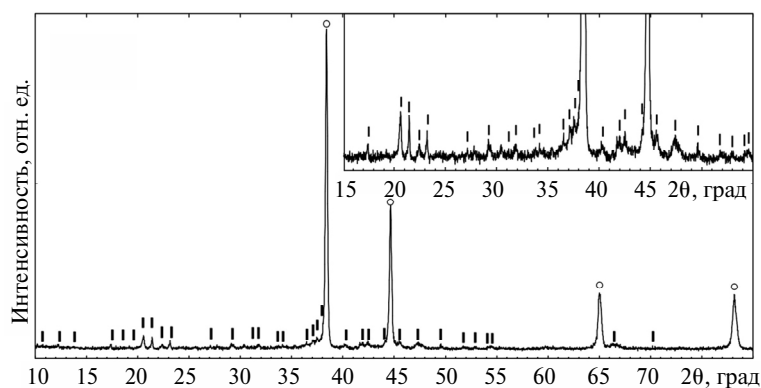


Рис. 1. Спектр рентгеновской дифракции полученного продукта: Al (o), $\alpha\text{-AlB}_{12}$ (|).

Результаты анализа продукта методом ПЕМ приведены на рис. 2, 3 и в таблице. В составе продукта можно выделить два основных типа объектов: округлые частицы со средними размерами от ~ 20 до ~ 100 нм и частицы с признаками естественной огранки и размерами от ~ 40 до ~ 200 нм, в том числе удлиненные, по всей видимости, кристаллические объекты (см. рис. 2, а, 3, а). По данным картин электронной дифракции (ЭД), представленным на рис. 2, б, 3, б, продукт состоит из кристаллических объектов. Результаты расшифровки ЭД приведены в таблице в сравнении со значениями межплоскостных расстояний кристаллических фаз кубического алюминия и тетрагонального борида алюминия, идентифицированных методом РД.

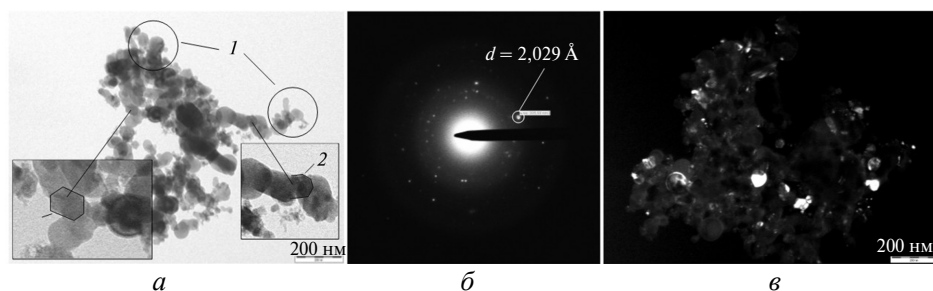


Рис. 2. Результаты просвечивающей электронной микроскопии: *a* – светлопольный ПЕМ-снимок (1 – округлые частицы со средними размерами от ~ 20 до ~ 100 нм; 2 – частицы с признаками естественной огранки и размерами от ~ 40 до ~ 200 нм); *б* – ЭД; *в* – темнопольный ПЕМ-снимок.

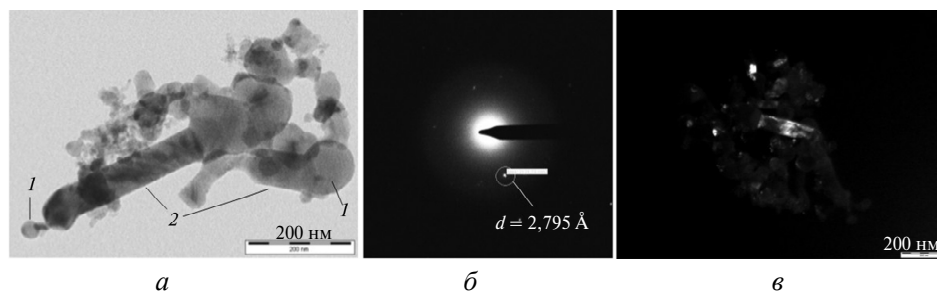


Рис. 3. Результаты просвечивающей электронной микроскопии: *a* – светлопольный ПЕМ-снимок (1, 2 – см. рис. 2, *a*); *б* – ЭД; *в* – темнопольный ПЕМ-снимок.

Согласно приведенным в таблице данным, в продукте идентифицированы межплоскостные расстояния, которые соответствуют моделям кубического алюминия и тетрагонального борида алюминия. Причем экспериментально определенные межплоскостные расстояния ($d = 2,755\text{--}2,795$, 1,866, 1,618 и 1,378 Å) не могут соответствовать фазе кубического алюминия, но близки к характерным значениям для структуры $\alpha\text{-AlB}_{12}$.

Сравнение межплоскостных расстояний экспериментально полученного продукта и эталонного

		d , Å	
Полученный продукт (ЭД)		Эталон (РД)	
рис. 2, б	рис. 3, б	Al	$\alpha\text{-AlB}_{12}$
2,755	2,795	–	2,808
2,362	2,361	2,338	2,364
2,029	2,030	2,025	2,029
1,866	–	–	1,867
1,618	–	–	1,608
1,432	1,432	1,432	1,438
1,378	–	–	1,377
1,210	–	1,221	1,219

Смещением апертурной диафрагмы в область рефлекса, соответствующего $d \approx 2,0$ Å (см. рис. 2, б), получен темнопольный ПЕМ-снимок (см. рис. 2, в), где

видно свечение как объектов 1, так и объектов 2, что представляется вполне естественным ввиду наличия в обеих структурах межплоскостных расстояний, близких к $d \approx 2,0 \text{ \AA}$. Аналогично смещением диафрагмы в область дифракционного максимума, соответствующего $d \approx 2,8 \text{ \AA}$, получен снимок (см. 3, в), на котором видно свечение ограненных объектов 2, идентифицированных как частицы $\alpha\text{-AlB}_{12}$.

Рассматриваемые в настоящей работе частицы $\alpha\text{-AlB}_{12}$ внешне близки к кристаллам боридов алюминия, полученных в ряде работ [2, 19, 30], причем, согласно известным данным, продолговатые кристаллы (см. рис. 3, а, в) могут содержать в своем составе как бориды алюминия AlB_{12} , так и AlB_2 [14, 31].

Борид алюминия $\alpha\text{-AlB}_{12}$, вероятно, формируется в процессе остывания системы Al–B после рабочего цикла экспериментальной установки, характеризующегося горением сильноточного дугового разряда между алюминиевыми электродами, в пространство между которыми заложен порошкообразный бор. Согласно диаграмме состояний, приведенной в ряде работ, например [14, 32], борид алюминия $\alpha\text{-AlB}_{12}$ в расплаве алюминия в присутствии бора может формироваться при температуре выше $975 \text{ }^\circ\text{C}$. При остывании материала ниже $975 \text{ }^\circ\text{C}$ высокотемпературная модификация $\alpha\text{-AlB}_{12}$ должна трансформироваться в AlB_2 при содержании бора менее 44,5 % (по массе), которая сохраняется в процессе кристаллизации алюминия при температурах ниже $660 \text{ }^\circ\text{C}$. Вероятно, сформированная при температурах выше $975 \text{ }^\circ\text{C}$ фаза $\alpha\text{-AlB}_{12}$ остается стабильной при снижении температуры вплоть до комнатных значений. Возможность получения и сохранения при нормальных условиях высокотемпературных метастабильных кристаллических фаз с помощью рассматриваемой техники показана в [25] на примере кубического карбида вольфрама. Поэтому представляется возможным получение и сохранение при нормальных условиях и фазы $\alpha\text{-AlB}_{12}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения ультрадисперсного материала, состоящего из кубической фазы алюминия и тетрагональной фазы борида алюминия $\alpha\text{-AlB}_{12}$. Предлагаемый метод основан на генерации сильноточного дугового разряда на алюминиевых электродах, между которыми заложен порошкообразный бор. Кристаллы борида алюминия имеют размеры от ~ 40 до ~ 200 нм и форму, близкую к типичной для рассматриваемой фазы.

Работа выполнена при поддержке стипендиальной программы Президента РФ для молодых ученых. Авторы благодарят профессора А. А. Сивкова за предоставленные порошковые материалы, а также за возможность проведения эксперимента на ускорителе плазмы КМПУ АИ 4.5.

Проведено експериментальні дослідження по отриманню ультрадисперсних матеріалів у потоці плазми електричного розряду, що містить алюміній та бор. Потік генерується потужним імпульсним прискорювачем плазми і витікає в інертну атмосферу (аргон). Згідно з результатами якісного рентгенофазного аналізу, порошковий матеріал, що було отримано, складається з алюмінію та бориду алюмінію $\alpha\text{-AlB}_{12}$.

Ключові слова: *електророзрядна плазма, алюміній, борід алюмінію, рентгенівська дифрактометрія, просвічуюча електронна мікроскопія.*

The experimental investigations were conducted on producing ultradisperse materials in a beam of electrodischarge plasma that contained aluminum and boron. A beam is generated by a high-current impulse accelerator of plasma and flows into an inert atmosphere

(argon). According to the quality X-ray diffraction analysis, the produced powder material consists of aluminum and aluminum boride α -AlB₁₂.

Keywords: *electrodischarge plasma, aluminum, aluminum boride, X-ray diffractometry, transmission electron microscopy.*

1. Wang W., Fu Zh., Liu T., Zhang W. A thermodynamic description of the Al–B–Er system // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2015. – **51**. – P. 24–34.
2. Bliznakov G., Peshev P., Niemyski T. On the preparation of crystalline aluminium borides by a vapour deposition process // J. Less Common Met. – 1967. – **12**, N 5. – P. 405–410.
3. Whittaker M. L., Cutler R. A. Effect of synthesis atmosphere, wetting, and compaction on the purity of AlB₂ // J. Solid State Chem. – 2013. – **201**. – P. 93–100.
4. Sharifi E. M., Karimzadeha F., Enayati M. H. A study on mechanochemical behavior of B₂O₃–Al system to produce alumina-based nanocomposite // J. Alloys Compd. – 2009. – **482**, N 1–2. – P. 110–113.
5. Torabi O., Ebrahimi-Kahrizsangi R. Effect of the aluminum content on the mechanochemical behavior in ternary system Al–B₂O₃–C // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2013. – **36**. – P. 90–96.
6. Ağaoğulları D., Gökçe H., Duman İ., Öveçoğlu M. L. Aluminum diboride synthesis from elemental powders by mechanical alloying and annealing // J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – **32**, N 7. – P. 1457–1462.
7. Du B., Samant A. N., Paital S. R., Dahotre N. B. Pulsed laser synthesis of ceramic–metal composite coating on steel // Appl. Surf. Sci. – 2008. – **255**, N 5. – P. 3188–3194.
8. Auradi V., Kori S. A. Influence of reaction temperature for the manufacturing of Al–3Ti and Al–3B master alloys // J. Alloys Compd. – 2008. – **453**, N 1–2. – P. 147–156.
9. Savaş Ö., Kayıkcı R. A Taguchi optimisation for production of Al–B master alloys using boron oxide // Ibid. – 2013. – **580**. – P. 232–238.
10. Higashi I., Sakurai T., Atoda T. Crystal structure of α -AlB₁₂ // J. Solid State Chem. – 1977. – **20**, N 1. – P. 67–77.
11. Arslan G., Kara F., Turan S. Quantitative X-ray diffraction analysis of reactive infiltrated boron carbide–aluminium composites // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – **23**, N 8. – P. 1243–1255.
12. Higashi I. Aluminum distribution in the boron framework of γ -AlB₁₂ // J. Solid State Chem. – 1983. – **47**, № 3. – P. 333–349.
13. Higashi I., Iwasaki H. Single-crystal X-ray diffraction study of AlB₃₁ of the β -rhombohedral boron structure // Ibid. – 1989. – **82**. – P. 230–238.
14. Wang X. The formation of AlB₂ in an Al–B master alloy // J. Alloys Compd. – 2005. – **403**, N 1–2. – P. 283–287.
15. Murakamia T., Inui H. Friction and wear properties of spark-plasma-sintered α -AlB₁₂ and SiB₆ powder compacts in water // Tribol. Int. – 2015. – **92**. – P. 446–453.
16. Lv R., Liua J., Li Y. et al. High pressure sintering of cubic boron nitride compacts with Al and AlN // Diamond Relat. Mater. – 2008. – **17**, N 12. – P. 2062–2066.
17. Sithebe H.S.L., McLachlan D., Sigalas I., Herrmann M. Pressure infiltration of boron nitride preforms with molten aluminum // Ceram. Int. – 2008. – **34**, N 6. – P. 1367–1371.
18. McKie A., Winzer J., Sigalas I. et al. Mechanical properties of cBN–Al composite materials // Ibid. – 2011. – **37**, N 1. – P. 1–8.
19. Кислый П. С., Неронов В. А., Прихна Т. А., Бевза Ю. В. Бориды алюминия. – К.: Наук. думка, 1990. – 192 с.
20. Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д. Высокотемпературные бориды. – М.: Металлургия, 1991. – 386 с.
21. Sharifi E. M., Karimzadeh F. Wear behavior of aluminum matrix hybrid nanocomposites fabricated by powder metallurgy // Wear. – 2011. – **271**. – P. 1072–1079.
22. Karabay S. Influence of AlB₂ compound on elimination of incoherent precipitation in artificial aging of wires drawn from redraw rod extruded from billets cast of alloy AA-6101 by vertical direct chill casting // Mater. Design. – 2008. – **29**. – P. 1364–1375.
23. Bykova E., Parakhonskiy G., Dubrovinskaia N. et al. The crystal structure of aluminum doped β -rhombohedral boron // J. Solid State Chem. – 2012. – **194**. – P. 188–193.
24. Büyükkata M., Güvenç Z. B. Density functional study of AlB_n clusters for $n = 1–14$ // J. Alloys Compd. – 2011. – **509**. – P. 4214–4234.

25. Pak A., Sivkov A., Shanenkov I. et al. Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2015. – **48**. – P. 51–55.
26. Sivkov A., Shanenkov I., Pak A. et al. Deposition of a TiC/Ti coating with a strong substrate adhesion using a high-speed plasma jet // *Surf. Coat. Tech.* – 2016. – **291**. – P. 1–6.
27. Пат. 2431947 РФ, Н05Н 11/00, F41В 6/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / А. А. Сивков, А. Я. Пак. – Опубл. 20.10.2011, Бюл. № 29.
28. Vlasse M., Naslain R., Kasper J. S., Ploog K. Crystal structure of tetragonal boron related to α -AlB₁₂ // *J. Solid State Chem.* – 1979. – **28**. – P. 289–301.
29. Kasper J. S., Vlasse M., Naslain R. The α -AlB₁₂ structure // *Ibid.* – 1977. – **20**, N 3. – P. 281–285.
30. Samsonov G. V., Neronov V.A., Lamikhov L. K. The conditions, structure and some properties of phases in the Al–B system // *J. Less-Common Met.* – 1979. – **67**, N 2. – P. 291–296.
31. Lee K. B., Sim H. S., Cho S. Y., Kwon H. Reaction products of Al–Mg/B₄C composite fabricated by pressureless infiltration technique // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2001. – **302**, N 2. – P. 227–234.
32. Savaş Ö., Kayıkcı R. Production and wear properties of metal matrix composites reinforced with boride particles // *Mater. Design.* – 2013. – **51**. – P. 641–647.

Поступила 15.07.16