

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДА БОРА ПОСЛЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Б.А. Кульницкий, Т.А. Гордеева, Д.А. Овсянников, В.Д. Бланк

Борис Арнольдович Кульницкий (ORCID 0000-0001-5482-3123), Татьяна Андреевна Гордеева (ORCID 0000-0002-8894-107X)*, Владимир Давыдович Бланк (ORCID 0000-0002-6070-4080)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов НИЦ «Курчатовский институт», ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., Российская Федерация, 141701

E-mail: gordeeva.ta@phystech.edu*

Данила Алексеевич Овсянников (ORCID 0000-0003-3668-1373)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов НИЦ «Курчатовский институт», ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

В настоящей работе предпринята попытка электронно-микроскопического исследования особенностей поверхности порошка карбида бора после его обработки в планетарной мельнице. Карбид бора B_4C - это твердый, прочный и легкий материал, который обладает рядом выдающихся химических, физических и механических свойств и используется в условиях интенсивных ударных нагрузок. Учитывая высокую твердость карбида бора, изучение его механических свойств в условиях экстремальных контактных давлений представляет фундаментальный интерес. Порошок карбида бора в смеси с порошком кремния в течение 2 ч обрабатывали в мельнице Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7. Использование кремния связано с тем, что его твердость значительно уступает твердости карбида бора, и кремний в процессе обработки в мельнице представляет собой демпфирующий материал. Цикл обработки состоял из 1 мин измельчения и 3 мин охлаждения. Электронно-микроскопические исследования проводили на высокоразрешающем приборе JEM-2010. Обнаружено, что межплоскостное расстояние для плоскостей $\{203\}$ на поверхности частиц увеличивается от 0,2077 нм до 0,2400 нм, тогда как для плоскостей $\{111\}$ на поверхности частиц наблюдается как увеличение, так и уменьшение межплоскостных расстояний. Для плоскостей $\{011\}$ вблизи поверхности обнаружена политипия, которая заканчивается аморфной полосой толщиной около 2 нм на поверхности частицы. Обнаруженное изменение межплоскостных расстояний в поверхностном слое карбида бора в результате обработки в мельнице является важной особенностью этого материала. Такой эффект ранее наблюдали только для алмаза.

Ключевые слова: карбид бора, планетарная мельница, просвечивающая электронная микроскопия

Для цитирования:

Кульницкий Б.А., Гордеева Т.А., Овсянников Д.А., Бланк В.Д. Особенности поверхности карбида бора после механохимической обработки. Электронно-микроскопические исследования. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 11. С. 34–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.15y.

For citation:

Kulnitskiy B.A., Gordeeva T.A., Ovsyannikov D.A., Blank V.D. Surface features of boron carbide after mechanochemical treatment. Electron-microscopic studies. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 11. P. 34–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.15y.

SURFACE FEATURES OF BORON CARBIDE AFTER MECHANOCHEMICAL TREATMENT. ELECTRON-MICROSCOPIC STUDIES

B.A. Kulnitskiy, T.A. Gordeeva, D.A. Ovsyannikov, V.D. Blank

Boris A. Kulnitskiy (ORCID 0000-0001-5482-3123), Tatyana A. Gordeeva (ORCID 0000-0002-8894-107X)*, Vladimir D. Blank (ORCID 0000-0002-6070-4080)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials of National Research Centre «Kurchatov Institute», Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia
Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Institutskiy Per., 9, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia
E-mail: gordeeva.ta@phystech.edu*

Danila A. Ovsyannikov (ORCID 0000-0003-3668-1373)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials of National Research Centre «Kurchatov Institute», Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

The present work involves a transmission electron microscopy study of surface features of boron carbide powder after its processing in a planetary mill. Boron carbide (B_4C) is a hard, strong and lightweight material that possesses a number of outstanding chemical, physical and mechanical properties, and it is used under severe impact loads. The study of mechanical properties under extreme contact pressures is of fundamental interest due to the high hardness of boron carbide. The B_4C powder, mixed with silicon, was processed for a period of 2 h in a Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7. The use of silicon was due to its hardness, which is significantly inferior to that of B_4C , and its role as a damping material during milling. The processing cycle consisted of 1 min of milling and 3 min of cooling. Electron microscopic studies were conducted on a JEM-2010 high-resolution instrument. The interplanar distance $\{203\}$ on the particle surface exhibited an increase from 0.2077 nm to 0.2400 nm, while for the $\{111\}$ planes on the particle surface, both an increase and a decrease in the interplanar distance were observed. For the $\{011\}$ planes, polytypy was identified near the surface, which terminated with an amorphous band approximately 2 nm thick at the particle surface. This change in the interplanar spacing in the surface layer of boron carbide resulting from milling is an important characteristic of this material, as it was previously only observed in diamond.

Keywords: boron carbide, planetary mill, transmission electron microscopy

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические превращения, происходящие под действием механической силы, могут разрушать кристаллы, образуя новые активные поверхности. Одним из методов реализации механохимических превращений является метод обработки материалов в планетарной мельнице. Для понимания процессов, происходящих при механохимической обработке, важным представляется исследование особенностей превращений в поверхностном слое материала. Поверхностный слой в твердом теле рассматривается как особое состояние вещества. Отсутствие у атомов поверхности половины межатомных связей и большое число структурных вакансий обуславливает специфиче-

скую кластерную структуру тонкого поверхностного слоя. Как следствие, поверхностный слой при нагружении тела более интенсивно теряет сдвиговую устойчивость по сравнению с объемом кристалла и проявляет специфические механизмы пластического течения [1-3].

В настоящей работе предпринята попытка электронно-микроскопического исследования особенностей поверхности порошка карбида бора после его обработки в планетарной мельнице. Карбид бора (B_4C) – это твердый, прочный и легкий материал с широким спектром применений [4]. Он используется, например, для изготовления абразивных и износостойких деталей и т.д. B_4C обладает высокой твердостью, используется в условиях ин-

тенсивных ударных нагрузок, поэтому важно исследовать его свойства и особенности поведения поверхности в таких условиях.

Известно, что кристаллическая решетка карбида бора может быть представлена двояко: как ромбоэдрическая с $a_r = 0,516$ нм и $\alpha = 65,7^\circ$, или как гексагональная с параметрами $a_h = 0,56$ нм, $c_h = 1,207$ нм [5]. В настоящей статье мы будем использовать обозначения плоскостей и направлений в гексагональной системе с тремя индексами. Атомы бора образуют икосаэдр. В зависимости от стехиометрии икосаэдр может состоять из двенадцати атомов бора или одиннадцати атомов бора и одного атома углерода, тогда как трехатомные цепочки могут состоять, как только из атомов углерода, так и из двух атомов углерода и одного атома бора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошок B_4C в смеси с кремнием в течение 2 ч обрабатывали в мельнице Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 с шарами из Si_3N_4 . Подробности метода обработки приведены в [6]. Цикл обработки состоял из 1 мин измельчения и 3 мин охлаждения [7]. Электронно-микроскопические исследования проводились на высокоразрешающем приборе JEM-2010, снабженном приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Подготовка образцов для электронно-микроскопических исследований осуществлялась путем осаждения порошка на медную сетку, покрытую углеродной пленкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а показана частица B_4C , исследованная после обработки в мельнице. Параллельно краю частицы располагаются плоскости (203). На вставке показано изображение, полученное методом быстрого преобразования Фурье (БПФ изображение). Кроме основных рефлексов, соответствующих оси зоны [33-2], присутствует дополнительный слабый рефлекс, который свидетельствует об увеличении межплоскостных расстояний на краю. Межплоскостные расстояния d_{203} равны 0,2077 нм. Дополнительный рефлекс соответствует межплоскостным расстояниям примерно в 0,2400 нм. Известно, что межплоскостные расстояния в поверхностном слое многих кристаллов могут отличаться от соответствующих расстояний в объеме. Отличие расстояния между поверхностным слоем и последующим зависит от кристаллографической ориентации поверхности. При этом межплоскостные расстояния могут как уменьшаться, так и увеличиваться [8]. Так, для многих металлов известно со-

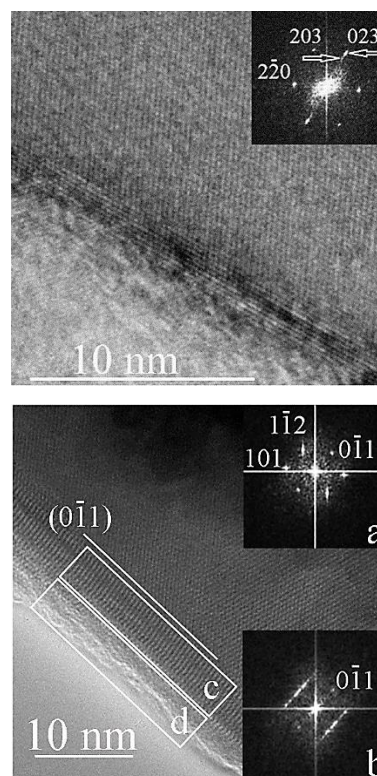


Рис. 1. Частицы карбида бора после обработки в мельнице: а) Частица B_4C с осью зоны [33-2]. На вставке показано соответствующее БПФ изображение. Параллельно краю частицы располагаются плоскости (023). Рефлекс, соответствующий плоскостям (023) и дополнительный слабый рефлекс, свидетельствующий об увеличении межплоскостных расстояний на краю частицы, обозначены стрелками; б) Частица B_4C с осью зоны [-111]. Край частицы состоит из двух слоев. Внешний слой, отмеченный прямоугольником d), представляет собой аморфный слой. Толщина его примерно равна 2 нм. Толщина примыкающего к нему искаженного слоя примерно 5-6 нм. На вставках показаны БПФ изображения, полученные с разных мест. На вставке а) приведено БПФ изображение от кристаллической части частицы. На вставке б) приведено БПФ изображение от искаженного слоя. Дополнительные рефлексы свидетельствуют о политипии

Fig. 1. Boron carbide particles after milling: а) B_4C particles with zone axis [33-2]. The inset shows the corresponding Fast Fourier Transform image (FFT image). There are planes (023) parallel to the edge of the particle. The reflection corresponding to planes (023) and an additional weak reflection indicating an increase in interplanar distances at the edge of the particle are indicated by arrows; б) B_4C particle with zone axis [-111]. The edge of the particle consists of two layers. The outer layer, marked by the rectangle (d), is an amorphous layer. Its thickness is approximately 2 nm. The thickness of the adjacent deformed layer is about 5-6 nm. The insets show FFT images taken from different positions. Inset (a) shows a FFT image from the crystalline part of the particle. Inset (b) shows a FFT image of the deformed layer. Additional reflections indicate polytypy

кращение расстояния между первым и вторым слоями, причем это справедливо для разных плоскостей [9]. Строгое объяснение смещений атомов зависит от энергии системы. В нашем случае за появление нескольких поверхностных плоскостей с $d = 0,2400$ нм ответственна деформация, осуществленная в планетарной мельнице.

На рис. 1b показана частица карбида бора после обработки в мельнице. Край частицы состоит из двух слоев. Внешний слой, отмеченный прямоугольником d), представляет собой аморфный слой. Толщина его примерно равна 2 нм. Толщина примыкающего к нему искаженного слоя равна примерно 5-6 нм. На вкладках показаны БПФ изображения, полученные с разных мест. На вставке а) приведено БПФ изображение от кристаллической части частицы. Ось зоны $[-111]$. На вставке б) приведено БПФ изображение от искаженного слоя. Как видим, появилось много дополнительных рефлексов. Такая структура представляет собой политипию. Граница между кристаллом и его искаженной частью проходит по плоскости (101).

На рис. 2а показана упрощенная схема элементарной ячейки B_4C в гексагональных координатах. Атомы углерода в цепочках обозначены черными кружками, тогда как икосаэдры, содержащие атомы бора, обозначены окружностями большего диаметра. Штриховкой показаны плоскости (101) и (203). Как показано в [6], плоскости (203) и (101) обладают меньшей поверхностной энергией и по-

этому наиболее уязвимы для образования трещин или двойников. Таким образом, тонкий поверхностный слой был продеформирован. В [6] в результате обработки B_4C в мельнице появились двойники по $\{101\}$. В настоящей работе множественные сдвиги по этой же плоскости приводят к политипии, а затем и к появлению аморфного слоя. Политипию по плоскости $\{101\}$ в B_4C наблюдали также после обработки в камере высокого давления типа алмазных наковален со сдвигом в диапазоне давлений 25-55 ГПа [10].

На рис. 2б показан фрагмент частицы с осью зоны $[11-2]$. Соответствующее БПФ изображение показано на вкладке. На снимке обозначены плоскости (111). Наряду с рефлексами, соответствующими этим плоскостям, видны дополнительные размытые рефлексы. Эти дополнительные рефлексы показаны стрелками на вкладке. Им соответствуют межплоскостные расстояния, как увеличенные, так и уменьшенные по сравнению с $d_{111} = 0,2730$ нм. Таким образом, для плоскостей (111) не выявлено четкой тенденции к увеличению межплоскостных расстояний на краю частицы.

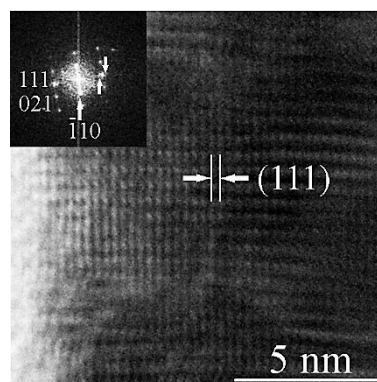
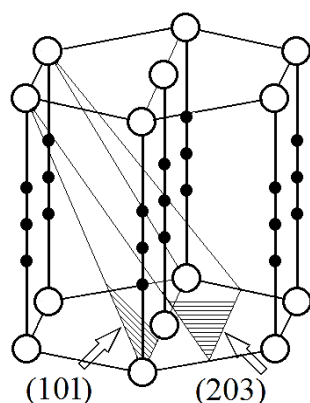


Рис. 2. а) Упрощенная схема элементарной ячейки B_4C в гексагональных координатах. Атомы углерода в цепочках обозначены черными кружками, тогда как икосаэдры, содержащие атомы бора, обозначены окружностями большего диаметра. Штриховкой показаны плоскости (101) и (203); б) Частица карбида бора после обработки в мельнице. На вставке приведено соответствующее БПФ изображение. Ось зоны $[11-2]$. На краю частицы видны плоскости (111). Наряду с рефлексами, соответствующими этим плоскостям, видны дополнительные размытые рефлексы. Эти дополнительные рефлексы отмечены стрелками на вставке. Им соответствуют межплоскостные расстояния, как увеличенные, так и уменьшенные по сравнению с $d_{111}=0,2730$ нм

Fig. 2. a) Simplified scheme of the unit cell B_4C in hexagonal coordinates. Carbon atoms in the chains are indicated by black circles, while icosahedrons containing boron atoms are indicated by circles of larger diameter. The hatching shows planes (101) and (203); b) Boron carbide particle after processing in a mill. The corresponding FFT image is shown in the inset. Zone axis $[11-2]$. Planes (111) are visible at the edge of the particle. In addition to the reflections corresponding to these planes, additional blurred reflections are visible. These additional reflections, which are marked with arrows in the inset, correspond to interplanar distances both increased and decreased with respect to $d_{111}=0.2730$ nm

В идеальном кристалле положение равновесия каждого отдельного атома определяется силами, действующими на все остальные атомы, в результате чего образуется периодическая структура. Поверхность, ограничивающая кристалл, эти силы

изменяет, нарушая положения равновесия оставшихся атомов. Это наиболее заметно для атомов, расположенных в плоскости поверхности или вблизи нее, поскольку теперь они испытывают межатомные взаимодействия только в одном направлении. Такой дисбаланс приводит к тому, что атомы вблизи

поверхности могут занимать положения, отличающиеся по расстоянию от атомов основной массы. Часто поверхностные атомы перемещаются в направлении, нормальном к плоскости поверхности, что обычно приводит к меньшему, чем обычно, расстоянию между слоями. Это относится к большинству металлов. Некоторые поверхности смещаются в боковом направлении, что тоже минимизирует энергию.

Во время высокоэнергетического измельчения размер кристаллов уменьшается до некоторого критического значения. Дальнейшее поступление энергии к этим кристаллам предельного размера вызывает дальнейшую деформацию кристаллов, накопление энергии в объеме или на поверхности кристаллов и часто последующую аморфизацию. Обработанные в мельнице наночастицы обладают так называемой конфигурацией ядро-оболочка, состоящей из упорядоченного внутреннего ядра, окруженного структурно неупорядоченной поверхностной областью оболочки. В объеме частиц после механохимической обработки чаще всего наблюдают двойники, дефекты упаковки, фазы высокого давления, полиморфы, аморфные полосы и т.д. [11-13]. Поверхностный же слой в деформируемом твердом теле является самостоятельной подсистемой, которая влияет на масштабные уровни локализации пластического течения и разрушение материала в целом. Ослабленные силы связи и специфическая структура поверхностного слоя обуславливают более интенсивное развитие в нем пластического течения по сравнению с объемом материала.

Считается, что аморфное состояние на поверхности частиц B_4C , в частности, приведенное на рис. 1b, является следствием разрушения структуры, связанного с изгибом трехатомной цепочки [14]. Предполагается, что аморфизация протекает двумя путями. Расчеты показали, что после аморфизации икосаэдры все еще можно идентифицировать, но они сильно искажены из-за образования некоторых новых связей, которые образуются при сжатии цепочек атомов. Эти результаты указывают на то, что аморфизация начинается с искажения трехатомных цепочек, а далее происходит разрушение этих цепочек [15, 16]. Было обнаружено, что образование аморфных полос сдвига происходит из-за разрушения икосаэдров в решетке B_4C при сдвиговой деформации. Аморфные полосы сдвига ориентированы вдоль плоскостей кристалла $\{011\}$, в которых находятся трехатомные цепочки. В [17] утверждается, что вызванная напряжением амор-

физация карбида бора может быть в основном достигнута за счет структурного изменения цепей СВС, при этом небольшое количество бора в цепях остается в ароматических кольцах, замещая углерод, а икосаэдры ($B_{11}C$) сохраняют свою структуру. В [18] было показано, что концентрация бора на поверхности B_4C уменьшается при нагреве от 600 °C в результате испарения атомов бора. При этом вакансии могут возникать только в центре цепочки [19]. Считается, что при обработке в мельнице на поверхности частиц происходит локальный рост температуры. Уменьшение концентрации бора и образование вакансий также могут влиять на искажение решетки и дальнейшую аморфизацию.

Кроме аморфного слоя толщиной около 2 нм, в настоящей работе отмечено изменение межплоскостных расстояний. Межплоскостные расстояния на поверхностях частиц карбида бора для трех разных систем плоскостей ведут себя по-разному: в одном случае увеличиваются, в другом случае наблюдаются и увеличенные, и уменьшенные расстояния в одной частице, и, наконец, в третьем случае наружные плоскости разрушаются, образуя аморфный слой.

Изменение межплоскостных расстояний является важной особенностью поверхностного слоя. Так, в результате обработки в мельнице такое изменение было обнаружено в алмазе [20]. Было показано, что межплоскостные расстояния для нескольких поверхностных $\{111\}$ плоскостей алмаза увеличиваются от 0,2060 нм до 0,2550 нм. Этот результат связан с частичным разрывом sp^3 -связей в алмазе.

Таким образом, наночастицы самых твердых материалов по шкале Мооса: алмаза (10 баллов) и карбида бора (9,5 баллов) при обработке в шаровой мельнице обнаруживают любопытные свойства: изменение межплоскостных расстояний на поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами просвечивающей электронной микроскопии исследованы особенности поверхности частиц B_4C после обработки в мельнице. Обнаружено, что межплоскостное расстояние d_{203} на поверхности частиц увеличивается от 0,2077 нм до 0,2400 нм, тогда как для плоскостей $\{111\}$ на поверхности частиц наблюдается как увеличение, так и уменьшение межплоскостных расстояний. Для плоскостей $\{011\}$ вблизи поверхности обнаружена полиморфия, которая заканчивается аморфной полосой толщиной около 2 нм на поверхности частицы.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСЧУМ (электронный микроскоп JEOL JEM 2010, планетарная мельница Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 Premium Line).

Авторы заявляют об отсутствии кон-

фликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was performed using the equipment of the Center for Collective Use at the SIC "Kurchatov Institute" – TISNCM (JEOL JEM 2010 electron microscope, Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 Premium Line).

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Sepelak V., Becker S., Bergmann I., Indris S., Scheuermann M., Feldhoff A., Kubel C., Bruns M., Sturzl N., Ulrich A., Ghafari M., Hahn H., Grey C., Beckerbk K., Heitjansbe P. Nonequilibrium structure of Zn_2SnO_4 spinel nanoparticles. *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. N 7. P. 3117-3126. DOI: 10.1039/c2jm15427g.
2. Бойко Ю.И., Коршак В.Ф. Поверхностная структурная релаксация и пластичность нанокристаллов. *ВАНТ.* 2015. № 5(99). С. 77-80.
3. Balaz P., Achimovicova M., Balaz M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado J.M., Delogu F., Dutkova E., Gaffet E., Gotor F.J., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., Wiczorek-Ciurowa K. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7571–7637. DOI: 10.1039/c3cs35468g.
4. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron carbide: structure, properties, and stability under stress. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. N 11. P. 3605–3628. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x.
5. Werheitm H. Boron carbide: Consistency of components, lattice parameters, fine structure and chemical composition makes the complex structure reasonable. *Solid State Sci.* 2016. V. 60. P. 45-54. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.006.
6. Annenkov M., Blank V., Kulnitskiy B., Larionov K., Ovsyannikov D., Perezhogin I., Popov M., Sorokin P. Boron carbide nanoparticles for high-hardness ceramics: Crystal lattice defects after treatment in a planetary ball mill. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. N 4. P. 1349–1353. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.001.
7. Гордеева Т.А., Кульницкий Б.А., Попов М.Ю., Овсянников Д.А., Бланк В.Д. Структурные особенности кремния, германия и алмаза после обработки в планетарной мельнице. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 12. С. 60-65. DOI: 10.6060/ivkkt.20216412.6y.
8. Владимиров Г.Г. Физика поверхности твердых тел, СПб.: Изд-во «Лань». 2022. 352 с.
9. Sokolov J., Jona F., Marcus P.M. Multilayer relaxation of a clean bcc Fe {111} surface. *J. Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. N 2. P. 1397-1400. DOI: 10.1103/physrevb.33.1397.
10. Анненков М.Р., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д. Особенности структуры карбида бора после приложения сдвиговых деформаций под давлением до 55 ГПа. *Физика тв. тела.* 2017. Т. 59. № 5. С. 907-911. DOI: 10.21883/FTT.2017.05.44379.301.
11. Кульницкий Б.А., Гордеева Т.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д. Фазовые превращения элементов IV группы: углерод, кремний, германий при воздействии циклических напряжений до 6 ГПа. *Изв. вузов.*
1. Sepelak V., Becker S., Bergmann I., Indris S., Scheuermann M., Feldhoff A., Kubel C., Bruns M., Sturzl N., Ulrich A., Ghafari M., Hahn H., Grey C., Beckerbk K., Heitjansbe P. Nonequilibrium structure of Zn_2SnO_4 spinel nanoparticles. *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. N 7. P. 3117-3126. DOI: 10.1039/c2jm15427g.
2. Boyko Yu.I., Korshak V.F. Surface structural relaxation and plasticity of nanocrystals. *VANT.* 2015. N 5(99). P. 77-80 (in Russian).
3. Balaz P., Achimovicova M., Balaz M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado J.M., Delogu F., Dutkova E., Gaffet E., Gotor F.J., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., Wiczorek-Ciurowa K. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7571–7637. DOI: 10.1039/c3cs35468g.
4. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron carbide: structure, properties, and stability under stress. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. N 11. P. 3605–3628. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x.
5. Werheitm H. Boron carbide: Consistency of components, lattice parameters, fine structure and chemical composition makes the complex structure reasonable. *Solid State Sci.* 2016. V. 60. P. 45-54. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.006.
6. Annenkov M., Blank V., Kulnitskiy B., Larionov K., Ovsyannikov D., Perezhogin I., Popov M., Sorokin P. Boron carbide nanoparticles for high-hardness ceramics: Crystal lattice defects after treatment in a planetary ball mill. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. N 4. P. 1349–1353. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.001.
7. Gordeeva T.A., Kulnitskiy B.A., Popov M.Yu., Ovsyannikov D.A., Blank V.D. Structural features of silicon, germanium and diamond after processing in a planetary mill. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 12. P. 60-65 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216412.6y.
8. Vladimirov G.G. Physics of the surface of solids (Fizika pov-erkhnosti tverdykh tel). SPb.: Lan'. 2022. 352 p. (in Russian).
9. Sokolov J., Jona F., Marcus P.M. Multilayer relaxation of a clean bcc Fe {111} surface. *J. Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. N 2. P. 1397-1400. DOI: 10.1103/physrevb.33.1397.
10. Annenkov M.R., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ovsyannikov D.A., Popov M.Yu., Blank V.D. Structure of boron carbide after applying shear deformations under a pressure to 55 GPa. *Fizika Tverdogo Tela.* 2017. V. 59. N 5. P. 907-911 (in Russian). DOI: 10.21883/FTT.2017.05.44379.301.
11. Kulnitskiy B.A., Gordeeva T.A., Ovsyannikov D.A., Popov M.Yu., Blank V.D. Phase transformations of group IV elements: carbon, silicon, germanium after treatment under cyclic stresses up to 6 GPa. *ChemChemTech [Izv. Vyssh.*

- Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 10-15. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.8y.
12. Гордеева Т.А., Кульницкий Б.А., Попов М.Ю., Овсянников Д.А., Бланк В.Д. Электронная микроскопия наночастиц с решеткой типа сфалерита на примере сульфида кадмия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 71-75. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.1y.
13. Hüseyin C.Ç., Metin Ö. The behaviour of Boron Carbide under shock compression conditions: MD simulation results. *Commun. Math. Sci.* 2022. V. 201. P. 110872. DOI: 10.1016/j.commsci.2021.110872.
14. Aryal S., Rulis P., Ching W.Y. Mechanism for amorphization of boron carbide B₄C under uniaxial compression. *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 184112. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.184112.
15. Chauhan A., Schaefer M.C., Haber R.A., Hemker K.J. Experimental observations of amorphization in stoichiometric and boron-rich boron carbide. *Acta Mater.* 2019. V. 181. P. 207-215. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.09.052.
16. Reddy K.M., Liu P., Hirata A., Fujita T., Chen M.W. Atomic structure of amorphous shear bands in boron carbide. *Nat. Commun.* 2013. V. 4. P. 2483. DOI: 10.1038/ncomms3483.
17. Sahu T., Bhattacharyya A., Gandhi A.N. Raman spectra characterization of boron carbide using first-principles calculations. *Phys. Rev. B Condens. Matter*. 2022. V. 33. N 15. P. 413738. DOI: 10.1016/j.physb.2022.413738.
18. Inoue S., Fukuda S., Hino T., Yamashina T. Change of surface composition of B₄C single crystal due to heat treatment. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1987. V. 5. P. 1279–1282. DOI: 10.1116/1.574790.
19. Raucoules R., Vast N., Betranhandy E., Sjakste J. Mechanical properties of icosahedral boron carbide explained from first principles. *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 014112. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.014112.
20. Kulnitskiy B.A., Gordeeva T.A., Ovsyannikov D.A., Popov M.Yu., Blank V.D. Increase in interplanar distances and formation of amorphous shear bands in deformed diamond. *Diamond Relat. Mater.* 2024. V. 146. P. 111157. DOI: 10.1016/j.diamond.2024.111157.
- Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. V. 63. N 12. P. 10-15 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.8y.
12. Gordeeva T.A., Kulnitskiy B.A., Popov M.Y., Ovsyannikov D.A., Blank V.D. Electron microscopy of nanoparticles with a sphalerite-type lattice on the example of cadmium sulfide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 71-75 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.1y.
13. Hüseyin C.Ç., Metin Ö. The behaviour of Boron Carbide under shock compression conditions: MD simulation results. *Commun. Math. Sci.* 2022. V. 201. P. 110872. DOI: 10.1016/j.commsci.2021.110872.
14. Aryal S., Rulis P., Ching W.Y. Mechanism for amorphization of boron carbide B₄C under uniaxial compression. *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 184112. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.184112.
15. Chauhan A., Schaefer M.C., Haber R.A., Hemker K.J. Experimental observations of amorphization in stoichiometric and boron-rich boron carbide. *Acta Mater.* 2019. V. 181. P. 207-215. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.09.052.
16. Reddy K.M., Liu P., Hirata A., Fujita T., Chen M.W. Atomic structure of amorphous shear bands in boron carbide. *Nat. Commun.* 2013. V. 4. P. 2483. DOI: 10.1038/ncomms3483.
17. Sahu T., Bhattacharyya A., Gandhi A.N. Raman spectra characterization of boron carbide using first-principles calculations. *Phys. Rev. B Condens. Matter*. 2022. V. 33. N 15. P. 413738. DOI: 10.1016/j.physb.2022.413738.
18. Inoue S., Fukuda S., Hino T., Yamashina T. Change of surface composition of B₄C single crystal due to heat treatment. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1987. V. 5. P. 1279–1282. DOI: 10.1116/1.574790.
19. Raucoules R., Vast N., Betranhandy E., Sjakste J. Mechanical properties of icosahedral boron carbide explained from first principles. *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 014112. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.014112.
20. Kulnitskiy B.A., Gordeeva T.A., Ovsyannikov D.A., Popov M.Yu., Blank V.D. Increase in interplanar distances and formation of amorphous shear bands in deformed diamond. *Diamond Relat. Mater.* 2024. V. 146. P. 111157. DOI: 10.1016/j.diamond.2024.111157.

Поступила в редакцию 06.05.2025

Принята к опубликованию 05.06.2025

Received 06.05.2025

Accepted 05.06.2025