

УДК 661.657.636:544.3–971.2

**В. А. Муханов, П. С. Соколов, О. Бринза, Д. Врель,  
В. Л. Соложенко\*** (г. Париж)

\* *vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr*

### **Самораспространяющийся высокотемпературный синтез субфосфида бора $B_{12}P_2$**

*Предложены два новых способа получения нанопорошков субфосфида бора  $B_{12}P_2$  методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Спеканием этих порошков при 5,2 ГПа и 2500 К получены плотные поликристаллические образцы  $B_{12}P_2$  с микротвердостью  $H_V = 35(3)$  ГПа и стабильностью на воздухе до 1300 К.*

**Ключевые слова:** субфосфид бора, синтез, высокая температура, высокое давление, твердость.

Икосаэдрический субфосфид бора  $B_{12}P_2$  является перспективным сверхтвёрдым материалом с теоретической твердостью  $H_V = 37$  ГПа [1] и высокой (до 1300 К на воздухе) термической и химической стабильностью [2]. Он может быть получен тремя методами: (1) термическим разложением фосфида бора BP при температурах выше 1500 К в восстановительной атмосфере [3]; (2) прямым взаимодействием элементов при  $T > 1600$  К под давлением аргона  $\sim 50$  бар [4]; и (3) реакцией между галогенидами бора и фосфора [5]. Монокристаллы  $B_{12}P_2$  могут быть выращены как путем кристаллизации из раствора-расплава [5], так и газотранспортными реакциями [3, 5]. Однако технологии, основанные на упомянутых методах, сложны и трудозатратны, что препятствует практическому применению субфосфида бора.

Ранее авторами был разработан метод получения фосфида бора BP, свободного от примеси  $B_{12}P_2$ , путем взаимодействия фосфата бора и магния по реакции



в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6]. В результате протекания побочных реакций и частичного окисления кислорода воздуха выход целевого продукта (BP) относительно невысок ( $\sim 35\%$  от теоретического) что, однако, компенсируется простотой метода и доступностью используемых реагентов.

Целью настоящей работы было создание эффективных СВС-методов получения однофазного субфосфида бора путем развития экспериментальных подходов, предложенных в [6]. В результате проведенных исследований были предложены две схемы синтеза  $B_{12}P_2$ .

Схема 1. Поставленную цель достигали изменением стехиометрии прекурсора – вместо  $BPO_4$  использовали борофосфатное стекло состава  $B_{12}P_2O_{23}$ , полученное упариванием смеси борной (Alfa Aesar, 99,8 %) и ортофосфорной (Alfa Aesar, 85 % aq. sol.) кислот в дистиллированной воде (весовое соотно-

шение – 3,2:1:2,1) при 520 К с последующим прокаливанием продукта в муфельной печи при 770 К. Смесь порошков свежеприготовленного  $B_{12}P_2O_{23}$  (-200 мкм) и металлического магния (Alfa Aesar, 99,8 %, -325 mesh), взятых в весовом соотношении 1:1, прессовали в стальной пресс-форме при усилии 10 т в таблетки диаметром 20 мм и высотой 4 мм (весом ~ 2,2 г). Реакцию проводили в динамической атмосфере аргона (давление – ~ 1 бар, расход – 50 см<sup>3</sup>/с) в установке СВС оригинальной конструкции, описанной ранее [7]. Поджигание таблеток, лежащих на подложке из прессованного MgO, осуществляли с помощью ленты из графитовой фольги, нагреваемой переменным электрическим током; при этом количество тепла, выделяемого на ленте, было сопоставимо с тепловым эффектом реакции (2). По оценкам авторов температура в ходе реакции была не ниже 1300 К. После сжигания вес таблеток уменьшался на ~ 6 % (часть вещества уносилась из реакционного объема током аргона). Уравнение протекающей реакции может быть записано в виде



После кипячения полученных спеков в 20 %-ной соляной кислоте в течение 30 мин образуется остаток коричневого цвета, представляющий собой  $B_{12}P_2$  с содержанием ВР не более 3 % (по объему) (рис. 1, а). Наличие небольшой примеси ВР может быть объяснено тем, что исходное борофосфатное стекло содержало некоторое количество кристаллического  $BPO_4$ . Выход  $B_{12}P_2$  составил 51 % от теоретического по реакции (2).

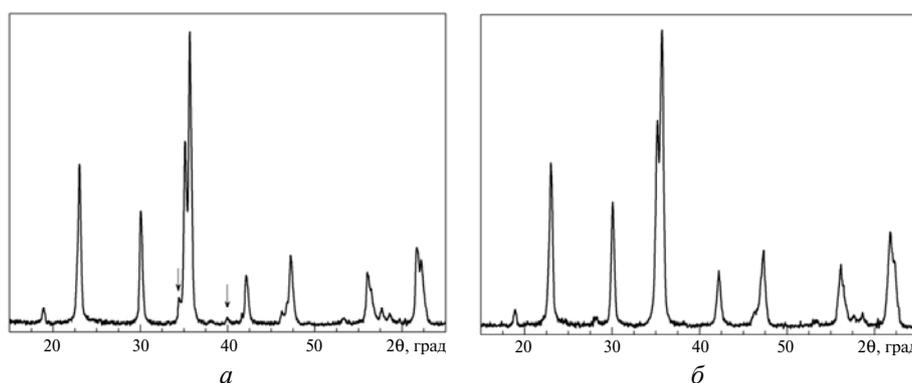
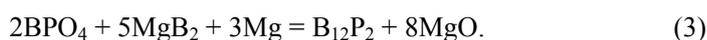


Рис. 1. Дифрактограммы отмытых образцов субфосфида бора  $B_{12}P_2$ , полученных методом СВС по схемам 1 (а) и 2 (б); стрелками указаны положения дифракционных линий 111 и 200 ВР (а).

В контрольных экспериментах аналогичные таблетки отжигали 20 мин при 870 К в закрытом тигле в муфельной печи. После обработки продуктов реакции соляной кислотой выход  $B_{12}P_2$  составил 65 % от теоретического по реакции (2), но при этом доля ВР возросла до ~10 % (по объему).

Схема 2. Поставленная цель достигалась изменением стехиометрии восстановителя при восстановлении фосфата бора по реакции



В качестве восстановителя использовали смесь (3:1 по весу) диборида магния (Alfa Aesar, 99 %, -100 mesh) и металлического магния (Alfa Aesar, 99,8 %, -325 mesh). Реакцию СВС проводили по методике, аналогичной использованной в схеме 1. Уменьшение веса таблеток по завершении экспери-

ментов составляло ~ 3 %. После получасового кипячения спеков в 20 %-ной соляной кислоте, полученный продукт светло-серого цвета представлял собой однофазный  $B_{12}P_2$  (см. рис. 1, б). Выход субфосфида бора составлял 76 % от теоретического по реакции (3). Аналогичные таблетки при отжиге в муфельной печи при 870 К в течение 20 мин в закрытом тигле после отмывки 20 % соляной кислотой позволяют получить  $B_{12}P_2$  с выходом 71 % от теоретического, и доля ВР возрастает при этом до 16 % (по объему).

Относительно невысокий (50–75 %) выход целевого продукта по реакциям (2) и (3) обусловлен протеканием ряда побочных реакций (образование фосфида, диборида и боратов магния, оксидов бора и фосфора и др.), что, однако, как и в случае ВР [6], компенсируется простотой метода и доступностью используемых реагентов.

Рентгенофазовый анализ полученных продуктов проводили на дифрактометре Equinox 1000 Inel (излучение  $CuK\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ). Параметры решетки образцов субфосфида бора, полученных по схемам 1 и 2, составляют  $a = 5,985(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,842(9) \text{ \AA}$  и  $a = 5,988(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,836(7) \text{ \AA}$  соответственно, что хорошо согласуется со значениями, приведенными в [4] для  $B_{12}P_2$  со стехиометрией близкой к идеальной. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанные из уширений дифракционных линий по методу Вильямсона-Холла [8], составили 23–30 нм независимо от схемы получения.

Изучение морфологии порошков  $B_{12}P_2$  было проведено на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Supra 40VP Carl Zeiss. Согласно полученным данным порошки  $B_{12}P_2$  состоят из изотропных зерен с размером 50–90 нм независимо от схемы получения (рис. 2). Сопоставление этих значений с размерами ОКР позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемые в электронном микроскопе зерна  $B_{12}P_2$  (см. рис. 2) представляют собой агрегаты, состоящие из нескольких кристаллитов. Локальный элементный анализ отмытых порошков субфосфида бора проводили на электронном микроскопе Leica S440 с энергодисперсионным спектрометром EDS Princeton Gamma-Tech. Согласно полученным данным для всех образцов отношение В:Р составляет 6:1, а суммарное содержание примесей (Mg, O, Cl, Al и Si) не превышает 0,7 % (ат.).

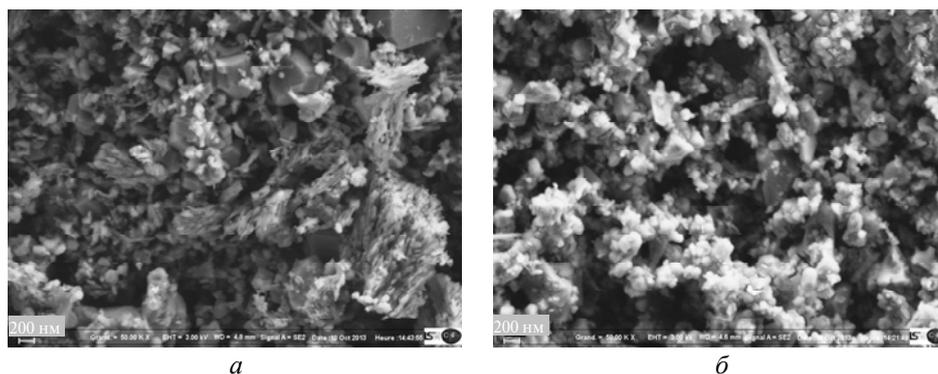


Рис. 2. Микрофотографии ( $\times 50000$ ) отмытых образцов субфосфида бора  $B_{12}P_2$ , полученных методом СВС по схемам 1 (а) и 2 (б).

Фазовая чистота полученных образцов субфосфида бора была также подтверждена методом комбинационного рассеяния (КР). Спектры КР возбуждали He-Ne лазером ( $\lambda = 632,8 \text{ нм}$ , размер пучка – 10 мкм) и регистрировали с помощью микроспектрометра Horiba Jobin Yvon HR800. Спектры КР отмы-

тых продуктов реакции представлены на рис. 3. Все наблюдающиеся линии соответствуют  $B_{12}P_2$  [9], и только на некоторых спектрах образцов, полученных по схеме 1, присутствует слабая линия при  $\sim 810 \text{ см}^{-1}$ , характерная для ВР [6] (см. рис. 3, а).

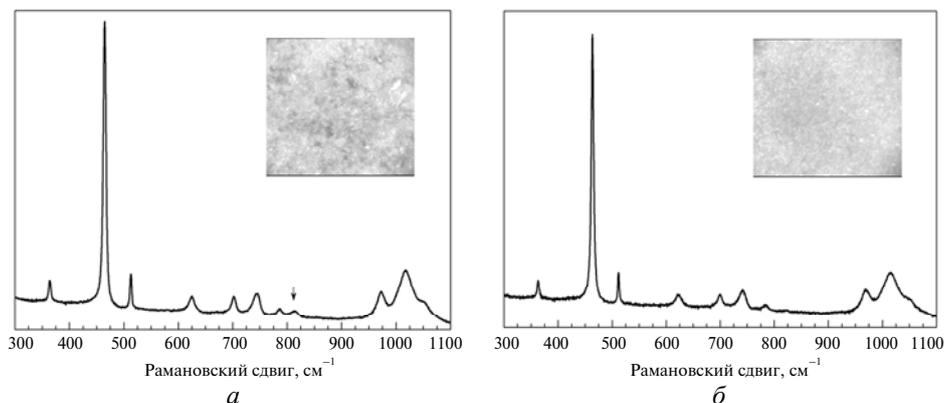


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния отмытых образцов субфосфида бора  $B_{12}P_2$ , полученных методом СВС по схемам 1 (а) и 2 (б); стрелкой указано положение наиболее интенсивной линии ВР ( $810 \text{ см}^{-1}$ ); на вставках приведены оптические изображения поверхности порошков ( $\times 100$ ).

Изучение химических свойств синтезированных порошков  $B_{12}P_2$  и ВР показало, что при кипячении они устойчивы к действию как 30 %-ной соляной, так и 30 %-ной азотной кислот, и медленно растворяются в смеси (3:1 по объему) 37 %  $HCl$  и 68 %  $HNO_3$ , в то время как бор и фосфор (как красный, так и черный) растворяются в 20 %-ной азотной кислоте уже комнатной температуре. При кипячении смеси порошков  $B_{12}P_2$  и ВР (9:1 по весу) в 96 %-ной серной кислоте в течение 30 мин растворяется  $\sim 17$  вес. % образца, при этом ВР растворяется полностью, что позволяет использовать эту методику для очистки  $B_{12}P_2$  от небольших примесей ВР. В концентрированных ( $> 80\%$ ) растворах щелочей (в частности,  $NaOH$ )  $B_{12}P_2$  и ВР медленно растворяются при температурах выше 520 К.

Спекание отмытых порошков  $B_{12}P_2$  проводили при 5,2 ГПа и 2500 К в течение 3 мин в высокотемпературной ячейке аппарата высокого давления типа “тороид”. Детали эксперимента были описаны ранее [10]. Полученные образцы представляли собой плотный однофазный беспористый поликристаллический субфосфида бора с параметрами решетки  $a = 5,992(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,859(3) \text{ \AA}$  и размерами зерен 1–2 мкм. Твердость этих поликристаллов, измеренная методом Виккерса на микротвердомере Duramin-20 (Struers) при нагрузке до 20 Н и времени индентирования 10 с, составила 35(3) ГПа, что практически совпадает с теоретическим значением  $H_V = 37 \text{ ГПа}$  [1], рассчитанным для  $B_{12}P_2$  в рамках термодинамической модели твердости [11].

Термическую стабильность субфосфида бора в диапазоне температур 300–1500 К изучали методами термогравиметрии (TG) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC в режиме непрерывного нагревания со скоростью 10 К/мин в потоке воздуха (расход –  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) с использованием тарельчатых держателей из оксида алюминия. Результаты термоаналитического изучения нанопорошка  $B_{12}P_2$  и плотного материала, полученного его спеканием при высоких давлениях и температурах, представлены на рис. 4. Нанодисперсный субфосфида бора

стабилен на воздухе до 900 К, а при более высоких температурах наблюдается его окисление до  $B_2O_3$  и  $BPO_4$ , сопровождающееся испарением части образующегося оксида бора (III). В аналогичных условиях плотный  $B_{12}P_2$  начинае окисляться лишь при температурах выше 1300 К.

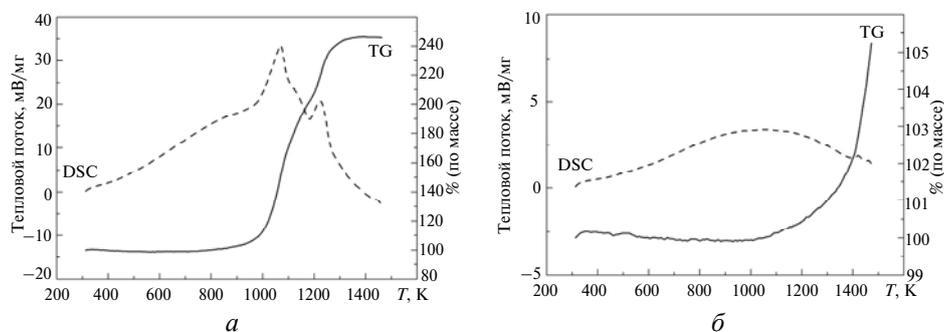


Рис. 4. Кривые TG–DSC нанопорошка  $B_{12}P_2$ , синтезированного методом СВС по схеме 2 (а), и компактного поликристаллического  $B_{12}P_2$ , полученного спеканием при 5,2 ГПа и 2500 К (б).

## ВЫВОДЫ

Однофазные нанопорошки субфосфида бора  $B_{12}P_2$  были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в результате восстановления фосфата бора смесью  $MgB_2$  и металлического магния, и борфосфатного стекла состава  $B_{12}P_2O_{23}$  металлическим магнием, с последующей химической очисткой продуктов реакций. Предложенная методика отличается простотой реализации, высокой эффективностью, низкой себестоимостью продукта и возможностью организации его крупномасштабного производства. Синтезированные порошки  $B_{12}P_2$  были изучены методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и термического анализа. Спеканием этих порошков при 5,2 ГПа и 2500 К были получены высокоплотные поликристаллические образцы с микротвердостью по Виккерсу 35(3) ГПа и высокой (до 1300 К) термической стабильностью на воздухе.

Авторы благодарны Т. Шаво (Т. Chauveau), А. Таллеру (А. Tallaire) и Т. Б. Шаталовой за помощь в проведении рентгенофазового анализа, КР спектроскопии и термического анализа, а также выражают признательность Agence Nationale de la Recherche (грант ANR-2011-BS08-018) и DARPA (грант W31P4Q1210008) за финансовую поддержку.

*Запропоновано два нових способи отримання нанопорошків субфосфіда бору ( $B_{12}P_2$ ) методом високотемпературного синтезу. Спінанням цих порошків при 5,2 ГПа і 2500 К отримано цільні полікристалічні зразки  $B_{12}P_2$  з микротвердістю  $H_V = 35(3)$  ГПа і стабільністю на повітрі до 1300 К.*

**Ключові слова:** субфосфід бору, синтез, висока температура, високий тиск, твердість.

*Two new methods to produce nanopowders of  $B_{12}P_2$  boron subphosphide by self-propagating high-temperature synthesis have been proposed. Bulk polycrystalline  $B_{12}P_2$  with microhardness of  $H_V = 35(3)$  GPa and stability in air up to 1300 K has been prepared by sintering these powders at 5.2 GPa and 2500 K.*

**Keywords:** boron subphosphide, synthesis, high temperature, high pressure, hardness.

1. Mukhanov V. A., Kurakevych O. O., Solozhenko V. L. Thermodynamic model of hardness: particular case of boron-rich solid // *Сверхт. материалы*. – 2010. – № 3. – С. 33–45.
2. Peret J. L. Preparation and properties of the boron phosphides // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1964. – **47**. – P. 44–46.
3. Slack G. A., McNelly T. F., Taft E. A. Melt growth and properties of B<sub>6</sub>P crystals // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1983. – **44**. – P. 1009–1013.
4. Yang P., Aselage T. L. Synthesis and cell refinement for icosahedral boron phosphide B<sub>12</sub>P<sub>2</sub> // *Powder Diffraction*. – 1995. – **10**. – P. 263–265.
5. Burmeister R. A. Jr., Greene P. E. Synthesis and crystal growth of B<sub>6</sub>P // *Trans. Metall. Soc. AIME*. – 1967. – **239**. – P. 408–413.
6. Муханов В. А., Соколов П. С., Ле Гюдек Я., Соложенко В. Л. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез фосфида бора // *Сверхт. материалы*. – 2013. – № 6. – С. 113–117.
7. Vrel D., Girodon-Boulandet N., Paris S., Mazué J. F. et al. A new experimental setup for the time resolved x-ray diffraction study of self-propagating high-temperature synthesis // *Rev. Sci. Instrum.* – 2002. – **73**. – P. 422–428.
8. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram // *Acta Metall.* – 1953. – **1**. – P. 22–31.
9. Shelmutt J. A., Morosin B., Emin D. et al. Raman spectroscopy of boron carbides and related boroncontaining materials // *AIP Conf. Proc.* – 1986. – **140**. – P. 312–324.
10. Муханов В. А., Соколов П. С., Соложенко В. Л. О плавлении карбида бора В<sub>4</sub>С под давлением // *Сверхт. материалы*. – 2012. – № 3. – С. 86–89.
11. Муханов В. А., Куракевич О. О., Соложенко В. Л. Взаимосвязь твердости и сжимаемости веществ с их строением и термодинамическими свойствами // *Сверхт. материалы*. – 2008. – № 6. – С. 10–22.

LSPM–CNRS, Université Paris Nord,  
Villetaneuse, France

Поступила 22.11.13