

УДК 541.1:661.657

**В. З. Туркевич**, докт. хім. наук<sup>1</sup>; **І. А. Петруша**, докт. техн. наук<sup>1</sup>;  
**Т. О. Пріхна**, чл.-кор. НАН України<sup>1</sup>; **Д. В. Туркевич**, асп.<sup>1</sup>;  
**С. М. Дуб**, канд. техн. наук<sup>1</sup>; **Н. М. Білявина**, канд. фіз.-мат. наук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

## ВЗАЄМОДІЯ ФАЗ В СИСТЕМІ В–BN–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ЗА ВИСОКИХ ТИСКІВ І ТЕМПЕРАТУР

*Phase interaction in the B–BN–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system has been studied at pressure of 7,7 GPa and temperatures up to 2900 K. Experimental investigations of boron subnitride B<sub>6</sub>N, boron suboxide B<sub>6</sub>O and cubic boron nitride cBN formation have been carried out. Phase content of sintered samples was measured by X-ray analysis. Hardness measurements were performed.*

Сполуки бору характеризуються малою довжиною ковалентного зв'язку атомів, мають унікальні кристалографічні та фізико-хімічні властивості, високу твердість. Вони стали основою для створення низки тугоплавких і надтвердих матеріалів, найбільш поширеними з яких є нітрид бору BN (з кубічними, гексагональними та ромбоєдричними ґратками) і карбід бору B<sub>4</sub>C [1]. Вказані особливості притаманні ще двом сполукам бору – субоксиду B<sub>6</sub>O і суб-нітриду B<sub>6</sub>N, які одержують шляхом хімічної реакції бору з оксидом бору B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і нітридом бору BN відповідно. Стислий аналіз літературних джерел, присвячених методам одержання B<sub>6</sub>O і B<sub>6</sub>N та їх властивостям, міститься в роботах [2, 3]. У цих роботах побудовані діаграми стану подвійних систем В–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і В–BN під високим тиском.

Взаємодія субоксиду бору B<sub>6</sub>O з графітоподібним BN під високим тиском вивчена в роботі [4]. Встановлено, що за температур понад 2300 К hBN сильно текстурується, а B<sub>6</sub>O розпадається з утворенням чорної склоподібної фази з твердістю 37,3 ГПа, що містить включення зі твердістю 48,9 ГПа.

В даній роботі досліджено взаємодію бору, оксиду бору B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і графітоподібного BN за тиску 7,7 ГПа і температур 1800–2900 К.

Вихідними речовинами слугували нітрид бору (99,8 %, Alfa), аморфний бор і високо-чистий (загальна кількість домішок менше 0,2 % (по масі) β-ромбоєдричний бор, одержаний в Інституті проблем матеріалознавства НАН України шляхом дугової переплавки аморфного бору в атмосфері аргону). Аморфний бор містив певну кількість кисню.

Склади реакційних сумішей, використаних в даній роботі, наведено в табл. 1. Змішування порошків було виконано в шаровому млині протягом 12 год.

Експерименти при високих тисках виконано в апараті типу «тороїд» з діаметром центрального заглиблення 30 мм. Температура визначалась за раніше встановленою залежністю між електричною потужністю струму нагрівання і терморушійною силою термопари Pt-6 % Rh / Pt-30 % Rh. Тиск вимірювався за кімнатної температури по фазових перетвореннях у Ві, Тl, Ва. До центральної частини комірки високого тиску поміщався зразок у вигляді дисків діаметром до 10 мм і висотою 3 мм з вихідних сумішей, який для виключення хімічної реакції з графітом нагрівника оточували циліндром із hBN. Після створення тиску 7,7 ГПа зразок нагрівали до температури 1800–2900 К, витримували 60–120 с, охолоджували до кімнатної температури і знижували тиск.

Верхня зовнішня сторона зразка зішліфовувалася за допомогою алмазного порошку на чавунному притирі. При цьому одночасно проводилося полірування верхньої поверхні зразка.

Таблиця 1. Склади вихідних сумішей В–BN–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| Зразок | Вміст бору,<br>мол. % | Вміст BN,<br>мол. % | Вміст B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>мол. % | Реакція, що перед-<br>бачалась                                       |
|--------|-----------------------|---------------------|---|--|
| № 1    | 83,3 (кр.)            | 16,7                | –   | 5B + BN = B <sub>6</sub> N   |
| № 2    | 94,1 (кр.)            | –                   | 5,9   | 16B + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 3B <sub>6</sub> O              |
| № 3    | 76,5 (кр.)            | 17,6                | 5,9   | 13B + 3BN + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>= 3B <sub>6</sub> (O,N) |
| № 4    | 83,3 (аморф.)         | 16,7                | –   | 5B(O) + BN =<br>B <sub>6</sub> (O,N)                                 |

Спінання за температури 1800 K не призвело до утворення щільних зразків. Після зняття температури і тиску зразки дефрагментувались до часток розміром 0,5–2 мм. Підняття температури спікання до 2200 K забезпечило утворення більш спечених і щільних зразків, однак всі вони містили велику кількість тріщин і не зберігалися у вигляді циліндрів. Зовнішній вигляд зразків, отриманих за 7,7 ГПа і 2900 K, представлений на рис. 1. Шар графітоподібного нітриду бору, який оточував зразки, перетворився на cBN.

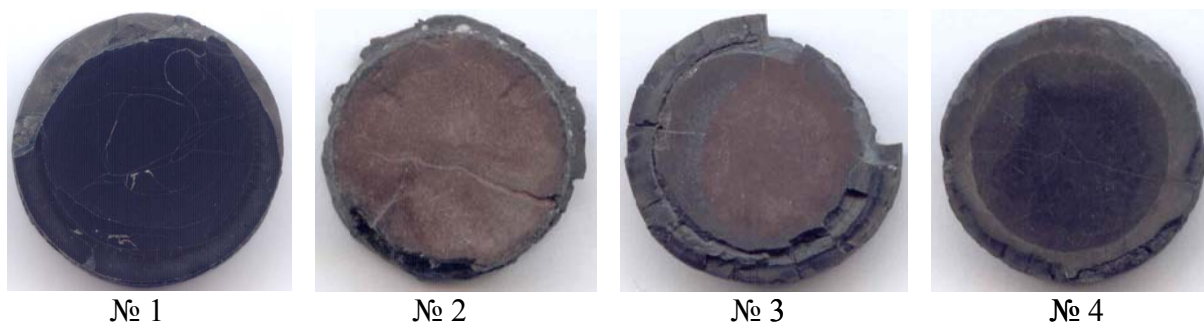
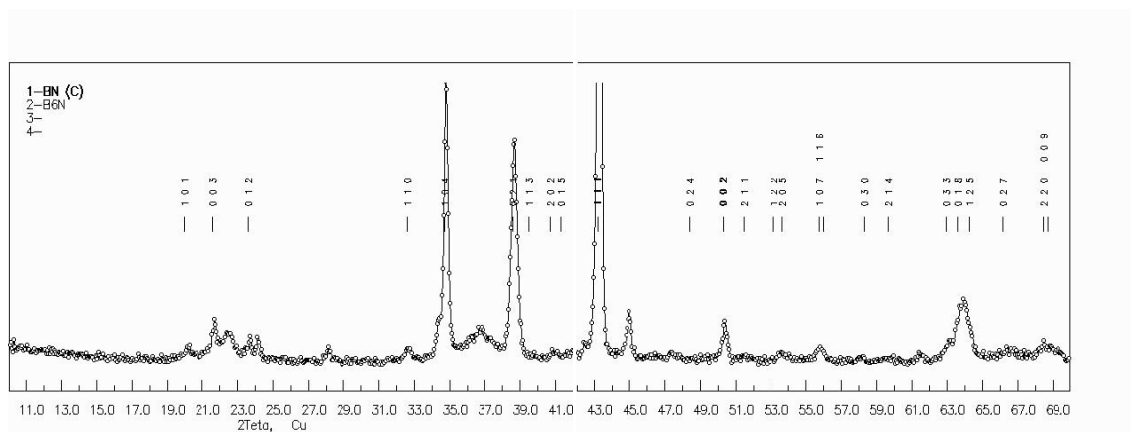
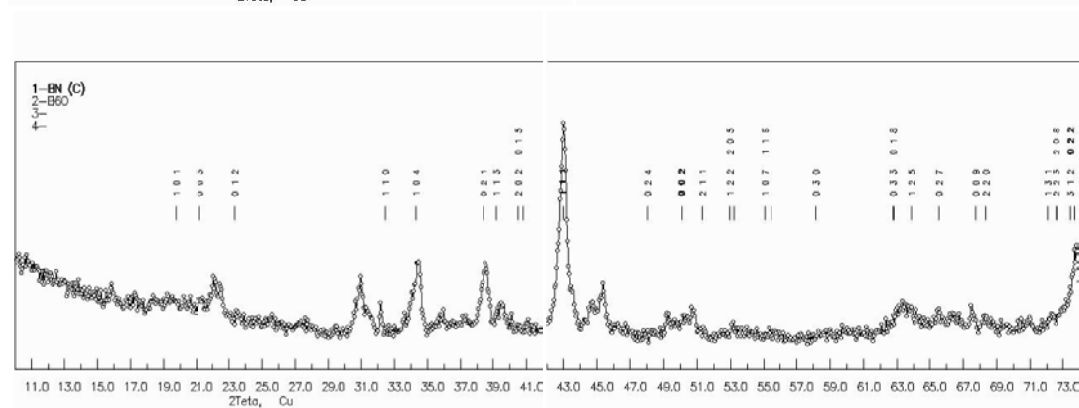


Рис. 1. Зовнішній вигляд зразків № 1 – 4, синтезованих за 7,7 ГПа і 2900 K.

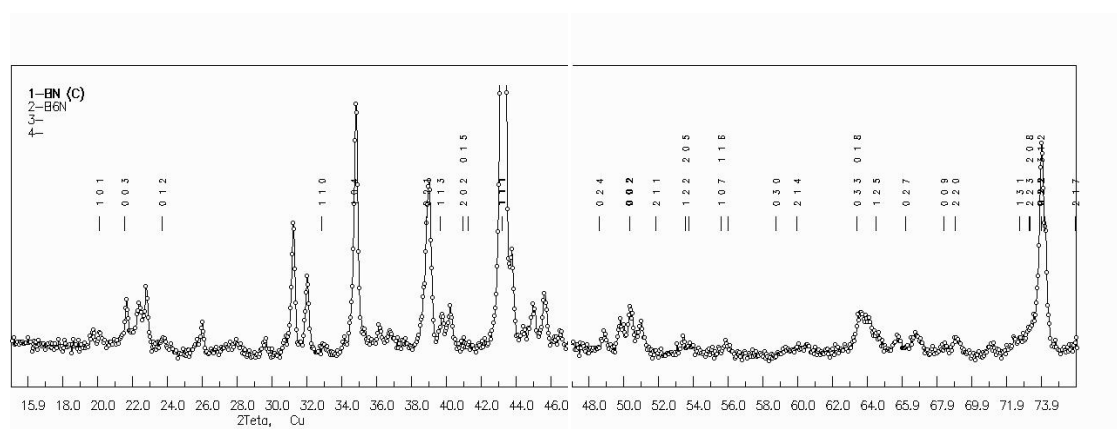
Рентгенофазовий аналіз спечених зразків виконаний від шліфа за допомогою дифрактометра ДРОН-3 у мідному випромінюванні  $\lambda_{CuK\alpha}=1,54 \text{ \AA}$ . На рис. 2 показано дифракційні рентгенівські спектри, одержані від чотирьох досліджених зразків.



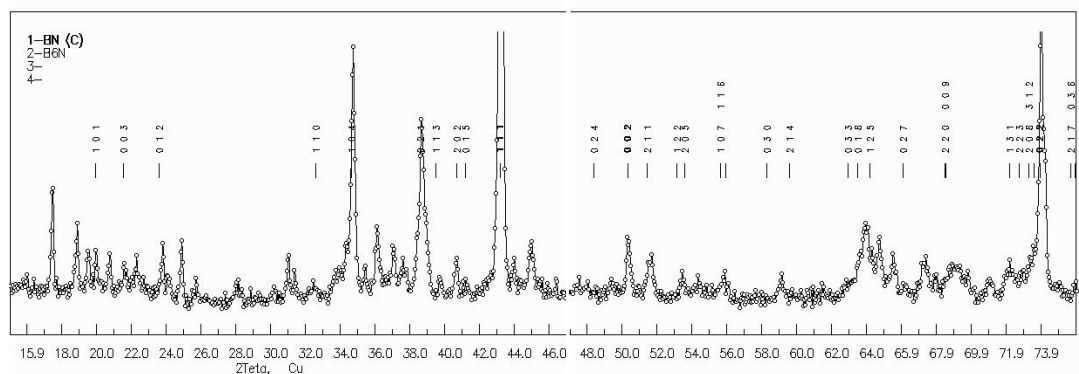
№ 1



№ 2



№ 3



№ 4

Рис. 2. Дифракційні рентгенівські спектри, одержані від шліфів зразків № 1 – 4, синтезованих за 7,7 ГПа і 2900 К.

Утворення потрібних фаз в системі В–ВN–В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за 7,7 ГПа і 2900 К не зафіксовано. Фазовий склад спечених зразків представлений в табл. 2. Кількість фаз розрахована за відношенням інтенсивностей відбиттів.

Твердість спечених зразків визначена за допомогою твердоміра ПМТ-3 з індентором Кнупа при зусиллі навантаження 4,9 Н. Значення твердості наведено у табл. 2.

Таблица 2. Фазовий склад зразків системи В–N–В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, спечених при 7,7 ГПа і 2900 К

| Зразок | Вміст сBN, мол. % | Вміст В <sub>6</sub> N, мол. % | Вміст В <sub>6</sub> O, мол. % | Вміст В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мол. % | Вміст β-бору, мол. % | Твердість за Кнупом, ГПа |
|--------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|----------------------|--------------------------|
| № 1    | 76                | 24                             | –                              | –  | –                    | 35,4                     |
| № 2    | 36                | –                              | 30                             | 34   | –                    | 14,3                     |
| № 3    | 63                | 24                             | –                              | 13   | –                    | 10,7                     |
| № 4    | 80                | 16                             | –                              | –  | 4                    | 26,3                     |

### Висновки

1. Нагрівання під високим тиском вихідних сумішей системи В–ВN–В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до температур, які перевищують температуру плавлення В<sub>6</sub>N і В<sub>6</sub>O, призводить до утворення багатофазних зразків, що містять субнітрид бору В<sub>6</sub>N, субоксид бору В<sub>6</sub>O і кубічний нітрид бору сBN.

2. Утворення потрібних сполук в системі В–ВN–В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за високих тисків не встановлено.

### Література

1. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Отв. ред. Н. В. Новиков. – К.: Наук. думка, 1986. – 280 с.
2. Синтез субоксида бора  $B_6O$  при давлениях до 1 ГПа / В. Л. Соложенко, А. А. Куракевич, В. З. Туркевич, Д. В. Туркевич // Сверхтв. материалы. – 2005. – № 3. – С. 14–18.
3. Туркевич В. З., Соложенко В. Л., Туркевич Д. В. Взаимодействие фаз в системе В–ВN при высоких давлениях и температурах // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. трудов. – Вып. 9. – К.: ИСМ НАН Украины, 2006. – С. 163–167.
4. Кристаллическая структура и свойства сверхтвердых фаз, образующихся в системе В– $B_2O_3$ – $BN_r$  в условиях высоких давлений и температур / А. А. Шульженко, А. Н. Соколов, С. Н. Дуб, Н. Н. Белявина // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 2. – С. 30–35.

*Поступила 25.06.07.*