

УДК 541.1:661.657

**В. З. Туркевич, И. А. Петруша, Д. В. Туркевич, С. Н. Дуб,
Н. Н. Белявина** (г. Киев)
Н. Фраге, Н. Фрумина (г. Бер-Шева, Израиль)

**Образование фаз в системе В—ВN—В₂О₃
при высоких давлениях и температурах,
их смачиваемость расплавами
на основе меди**

В аппарате высокого давления типа “тороид” из исходных β-ромбоэдрического или аморфного бора, гексагонального графитоподобного нитрида бора hBN и аморфного оксида бора В₂О₃ при давлении 8 ГПа и температурах 2100—2900 К получены многофазные материалы, включающие субнитрид бора В₆N, субоксид бора В₆О и кубический нитрид бора cBN; измерена их твердость. Образование тройных фаз в системе В—ВN—В₂О₃ не наблюдали. Изучена смачиваемость полученных материалов расплавами на основе меди. Установлено, что введение 10 % (мол.) Ti в расплав меди снижает контактный угол до величины менее 20 град.

***Ключевые слова:** субоксид бора, субнитрид бора, высокие давления и температуры, синтез, смачивание.*

Введение. Соединения бора характеризуются короткой ковалентной связью, имеют уникальные кристаллографические и физико-химические свойства, высокую твердость. Они стали основой для создания ряда тугоплавких и сверхтвердых материалов, наиболее распространенными из которых являются кубический нитрид бора cBN и карбид бора В₄С [1]. Указанные особенности присущи еще двум соединениям бора — субоксиду В₆О и субнитриду В₆N, которые получают в результате химической реакции бора с оксидом бора В₂О₃ и нитридом бора ВN соответственно. Краткий анализ литературных источников, содержащих информацию о методах получения В₆О и В₆N и их свойствах, опубликован в [2—4]. В этих работах построены диаграммы состояния двойных систем В—В₂О₃ и В—ВN при высоких давлениях.

Взаимодействие субоксида бора В₆О с гексагональным графитоподобным нитридом бора hBN при высоком давлении изучено в [5]. Установлено, что при температурах выше 2300 К hBN сильно текстурируется, а В₆О распадается с образованием черной стеклоподобной фазы с твердостью 37,3 ГПа, которая содержит включения с твердостью 48,9 ГПа.

В [6] описаны результаты экспериментов по горячему прессованию В₆О с добавками алюминия при 2170 К и 50 МПа. Показано, что образующийся в этом случае на границах зерен В₆О оксид алюминия Al₂O₃ препятствует образованию В₂О₃ и приводит к шестикратному увеличению трещиностойкости поликристаллического материала, которая достигает ~ 3,5 МПа·м^{1/2}.

Высокотемпературное смачивание в различных системах керамика—металл детально обсуждено в работах Найдича [7—9]. Существует неболь-

шое количество исследований, посвященных смачиванию BN жидкими металлами. По способности вступать во взаимодействие с нитридом бора металлы могут быть разделены на две группы: реакционноспособные металлы (Ti, Al, Fe, Ni) которые могут реагировать с нитридом бора и образовывать новые нитриды и бориды, и нереакционноспособные (Cu, Ag, Au, Sn), взаимодействие с нитридом бора которых сводится к ограниченной растворимости или разложению последнего без образования новых фаз. Как показано в [7] угол смачивания нитрида бора нереакционноспособными металлами составляет 135—150 град. Известно, что смачивание бескислородной керамики нереакционноспособными металлами может быть существенно улучшено добавлением активного компонента. Введение Ti в расплав меди или сплав Ag—Cu позволяет существенно снизить их контактный угол с поверхностью BN при 1150 °C [10]. Улучшение смачиваемости в системах BN/Me—Ti было объяснено образованием слоев микронной толщины, обогащенных титаном, однако тип соединений с Ti идентифицирован не был. Помимо факторов, указанных выше, на смачиваемость BN существенное влияние может оказать процесс окисления, приводящий к образованию на поверхности нитрида бора слоев оксидов и оксинитридов [11].

В настоящей работе исследовано взаимодействие бора и оксида бора B_2O_3 с hBN при давлении 8 ГПа в диапазоне температур 2100—2900 К. Изучено смачивание поликристаллических материалов, образовавшихся в результате взаимодействия, расплавами меди и медно-титанового сплава.

Исходные материалы. В качестве исходных веществ были использованы: высокочистый кристаллический β -ромбоэдрический бор (общее количество примесей — менее 0,2 %*, полученный в Институте проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины дуговым переплавом аморфного бора в атмосфере аргона и измельченный в твердосплавной ступке до размера частиц менее 50 мкм; аморфный бор, содержащий до 3,5 % кислорода в состоянии поставки; гексагональный графитоподобный нитрид бора (97,8 % основной фазы) производства ООО ЗАК, измельченный перед использованием в планетарной мельнице в течение 3 мин; порошок B_2O_3 в состоянии поставки, из которого для приготовления смесей была выделена фракция частиц менее 50 мкм.

Смешивание реакционных компонентов выполняли сухим способом путем трехкратного пропускания смеси через сито с размером ячеек 80×80 мкм. Полидисперсный β -ромбоэдрический бор использовали для приготовления реакционных смесей с порошками hBN и B_2O_3 (табл. 1, составы 1, 3 и 4). Аморфный бор использовали только в комбинации с hBN (состав 2).

Таблица 1. Составы исходных реакционных смесей

Состав	Содержание компонентов в смеси, % мол./мас.			Предполагаемая реакция
	B	hBN	B_2O_3	
1	83,3/68,6	16,7/31,4	—	$5B + BN = B_6N$
2	83,3/68,8	16,7/31,2	—	$5B(O_{0,024}) + BN = B_6O_{0,024}N$
3	94,1/71,3	—	5,9/28,7	$16B + B_2O_3 = 3B_6O$
4	76,5/49,3	17,6/26,2	5,9/24,5	$13B + 3BN + B_2O_3 = 3B_6(O, N)$

* Состав исходных веществ дан в % (по массе).

Методики исследований. Эксперименты при высоких давлениях выполнены с использованием аппарата типа “тороид” с диаметром центрального углубления 30 мм. Давление в ячейке с образцом измеряли при комнатной температуре по фазовым превращениям в реперных материалах Bi и PbSe . Температуру в диапазоне 300—2270 К определяли по ранее установленной зависимости между мощностью тока в электрической цепи нагревателя и термо-э.д.с. термопары $\text{Pt}-6\% \text{Rh}/\text{Pt}-30\% \text{Rh}$. В экспериментах с более высокими температурами использовали экстраполяцию полученной зависимости.

Из-за большого насыпного объема подготовленных реакционных смесей их предварительно компактировали давлением 4 т/см^2 в стальной пресс-форме. Из полученных компактов готовили пресс-порошок (сухое гранулирование) с размером частиц менее 0,5 мм. Полученный пресс-порошок повторно прессовали при давлении $5,4 \text{ т/см}^2$, чтобы получить образец в виде таблетки диаметром 12 мм и высотой 6 мм. После такого двухэтапного прессования плотности полученных таблеток достигали примерно 80 % от максимальных (расчетных) значений плотности, соответствующих беспористым материалам аналогичных составов (табл. 2). Расчет выполнен, исходя из следующих значений плотности исходных компонентов смеси: $V_{\text{кр}} — 2,34$, $V_{\text{ам}} — 1,73$, $\text{hBN} — 2,28$ и $\text{B}_2\text{O}_3 — 1,84 \text{ г/см}^3$. Отметим, что плотность компактного образца, полученного прессованием смеси без ее предварительного гранулирования (смесь 3, табл. 2) оказывается примерно на 13 % ниже уровня, достигаемого при двухэтапном прессовании.

Таблица 2. Плотность исходных компактных образцов, применяемых в экспериментах

Состав*	Плотность образца	
	абсолютная, г/см^3	относительная, %
1	1,83	78,8
2	1,44	76,9
3	1,66	76,4
4	1,83	83,8

* См. табл.1

Подготовленные таким образом компактные образцы помещали в капсулы из спрессованного hBN с толщиной стенки 1 мм, что позволяло исключить возможное химическое взаимодействие компонентов реакционной смеси с графитовым нагревателем при высоких температурах. Капсулу с образцом размещали в центральной части специальной высокотемпературной ячейки высокого давления типа [12], применение которой позволяет создавать в образце почти безградиентное тепловое поле. После создания давления 8 ГПа образец нагревали до требуемой температуры из диапазона 2100—2900 К, равномерно поднимая мощность до необходимого уровня в течение 5 с. Длительность высокотемпературного воздействия составляла 30 с, после чего в течение 5 с снижали мощность, размыкали электрическую цепь нагревателя и снимали давление.

После термобарического воздействия образец извлекали из ячейки вместе с окружающей его капсулой из нитрида бора, которая легко отделялась от графитового нагревателя. Чтобы вскрыть капсулу, окружающую образец, и углубиться в объем образца его сошлифовывали со стороны плоской части

свободным алмазным абразивом на чугунном диске и далее полировали полученную поверхность.

Рентгеновскую съемку образцов в медном излучении с длиной волны $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ осуществляли от плоскости аншлифа на дифрактометре ДРОН-3. Состав фаз и их содержание в полученных материалах устанавливали при анализе рентгенограмм, учитывая соотношение интенсивностей дифракционных линий и отражательную способность плоскостей.

Эксперименты по смачиванию полированной поверхности образца выполняли с использованием метода покоящейся капли при 1423 К в высоковакуумной камере, оснащенной резистивным молибденовым нагревателем. Спай термодпары Pt/Pt—10 % Rh крепили под тонким керамическим держателем, на котором располагался смачиваемый образец. Сплав Cu—10 % (мол.) Ti был приготовлен совместной плавкой необходимых количеств меди и титана. Контактные углы были измерены на увеличенных цифровых изображениях капли расплавленного металла. После кристаллизации и полного остывания капли отделяли от образцов и производили изучение поверхностей раздела и их химического состава методом энергодисперсионной спектроскопии (SEM-EDS).

Твердость по Кнупу образцов устанавливали по стандартной методике с применением алмазного индентора, нагружаемого усилием 4,9 Н.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Компактные исходные образцы, полученные из различных реакционных смесей (см. табл. 1), по указанному выше режиму нагрева подвергали воздействию температур 2100, 2500 и 2900 К в условиях давления 8 ГПа, созданного в ячейке при 300 К. Отметим, что при нормальном давлении температуры плавления кристаллических оксида бора и β -ромбоэдрического бора составляют соответственно 723 и 2303—2348 К. При 8 ГПа β -ромбоэдрический бор, по крайней мере при 2900 К, должен находиться в расплавленном состоянии.

Данные предварительного рентгеновского анализа показали, что в образце исходного состава 1 при 2100 К реакция $5\text{B} + \text{BN} = \text{B}_6\text{N}$ протекает очень медленно. На дифрактограммах полученного образца, наряду с линиями B_6N , присутствуют довольно интенсивные линии β -бора и hBN. Наличие значительного количества непрореагировавшего hBN было причиной низкой плотности и прочности трехфазного материала образца. Прямое фазовое превращение $\text{hBN} \rightarrow \text{cBN}$ при этой температуре не зафиксировано ни в образце, ни в материале капсулы.

После воздействия температурой 2500 К образец становился более плотным и твердым, а в материале капсулы наблюдали частичное или полное (в наиболее нагретых участках) преобразование hBN в cBN, сопровождающееся значительным отрицательным объемным эффектом превращения. Следствием неполного фазового перехода было разрушение капсулы вместе с образцом из-за термобарических напряжений, возникающих при охлаждении и снятии давления. Очевидной причиной этого являются большие различия в КТР и упругих модулях различных фаз в образце и капсуле.

В результате термобарического воздействия при 2900 К графитоподобный BN капсулы полностью превращается в cBN, образуя плотную, неотделимую от образца непроницаемую оболочку. Предполагается, что этот фактор способствует снижению вероятности разгерметизации ячейки высокого давления в момент появления подвижных расплавов в образце при высокой температуре эксперимента. Полученные при этой температуре спеки сохраняют цело-

стность, хотя на полированной поверхности материала образцов выявляются тонкие нитевидные трещины (рис. 1).

Аналогичное поведение наблюдали в экспериментах с другими составами. Поэтому дальнейшие исследования были проведены только для образцов, полученных при температуре 2900 К. Фазовый состав полученных материалов и их твердость представлены в табл. 3.

В качестве примера на рис. 2 приведен дифракционный рентгеновский спектр, полученный от аншлифа образца 2.

Отметим, что полученные материалы на основе субнитрида бора B_6N (образцы 1 и 2) имеют черный цвет с синеватым оттенком как в изломе, так и на поверхности аншлифа, при механической обработке эффект полировки достигается быстро. Материалы на основе субоксида бора B_6O (образцы 3 и 4) имеют серовато-оранжевый цвет, поверхность плохо полируется. При контакте образцов с влагой на их поверхности образуется тонкий белый налет, вероятно, борной кислоты из-за взаимодействия воды с B_2O_3 , который содержится в заметном количестве в материале. Образование тройных фаз в системе $B-BN-B_2O_3$ при 8 ГПа и 2900 К не зафиксировано.

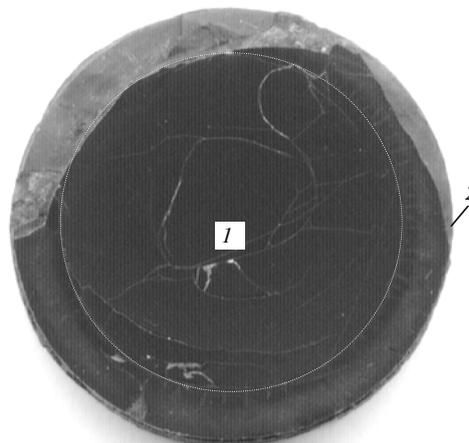


Рис. 1. Внешний вид полированной поверхности образца, полученного из состава 1 при 2900 К и 8 ГПа: 1 — образец (внутри пунктирной линии); 2 — капсула из кубического нитрида бора (скол в верхней части).

Таблица 3. Результаты рентгенофазового анализа и твердость материалов на основе B_6O и B_6N , полученных при 8 ГПа и 2900 К

Образец*	Содержание фазы, % (по массе)						Твердость по Кнупу, ГПа
	B_6O	B_6N	cBN	B_2O_3	β -бор	α -бор	
1	—	73	14	—	—	13	35,4
2	—	66	20	—	4	—	26,3
3	60	—	16	24	—	—	14,3
4	55	—	17	28	—	—	10,7

* Соответствует номеру состава (см. табл. 1).

На дифрактограмме образца 1 кроме линий фаз B_6N и cBN присутствуют слабые сильно уширенные линии фазы, которую, вероятней всего, можно отнести к α -ромбоэдрическому бору, кристаллизующемуся из расплава при его охлаждении. В образце 2, исходная реакционная смесь которого содержала аморфный бор, из расплава кристаллизуется небольшое количество β -ромбоэдрического бора (см. табл. 3).

Во всех образцах в заметном количестве присутствует кубический нитрид бора. Очевидно, при нагревании происходит два конкурирующих процесса — химическое взаимодействие прекурсоров и превращение hBN в cBN. Кинетика второго, более быстрого процесса обеспечила образование cBN до полного протекания реакции взаимодействия исходных веществ. Заметим, что реакционная способность кубического нитрида бора должна быть ниже, чем у

метастабильной графитоподобной модификации. Кроме этого, предполагается, что имело место частичное растворение материала капсулы в расплаве В—В₆N, чем объясняется избыточное содержание нитрида бора в материале по отношению к непрореагировавшему бору в сравнении с соотношением их количеств в исходной реакционной смеси.

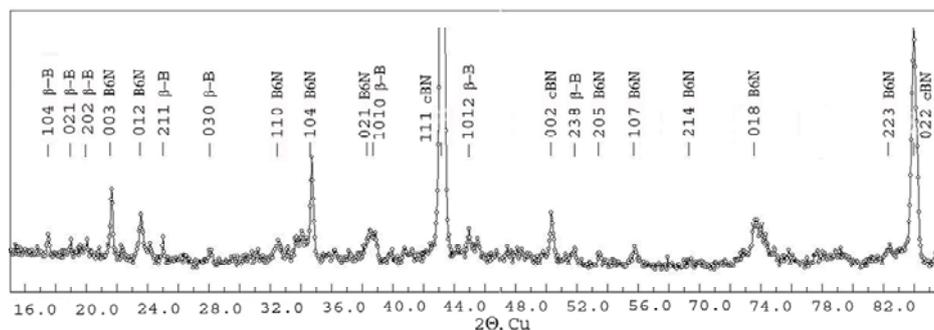


Рис. 2. Дифракционный рентгеновский спектр образца 2, полученного при 8 ГПа и 2900 К из исходной смеси, содержащей (в % (мол.)) 83,3 аморфного бора и 16,7 hBN.

Наличие cBN в образце 3, в реакционной смеси которого hBN отсутствовал, также объясняется растворением капсулы из нитрида бора в расплаве В—В₂O₃ при температуре 2900 К и его последующей кристаллизацией в виде кубической модификации.

Отличительной особенностью структуры cBN во всех полученных образцах является существенно увеличенный параметр решетки $a = 0,3617—0,3619$ нм по сравнению с установленными значениями для монокристаллов (0,3615—0,3616 нм) [13, 14], что может свидетельствовать об образовании твердых растворов кислорода и бора в решетке cBN.

При подготовке шлифов было отмечено, что образцы 1 и 2, содержащие В₆N, обладают существенно более высокой стойкостью к абразивному износу, чем образцы 3 и 4, содержащие В₆O. Прямые измерения показывают, что твердость композитов с В₆N снижается по мере уменьшения в нем количества субнитрида бора (см. табл. 3). Низкая твердость композитов с В₆O обусловлена наличием в материале остаточного В₂O₃. В процессе подготовки шлифов было также обнаружено, что в образце 3 имеется тонкий (100—200 мкм), очень твердый и стойкий к абразивному износу промежуточный слой черного цвета, расположенный между образцом и капсулой из cBN. Состав слоя идентифицировать не удалось.

Эксперименты по смачиванию поверхности образцов расплавом чистой меди при 1423 К в течение 30 мин показали, что для всех композитов наблюдается большой (~ 120°) контактный угол смачивания, что также характерно и для поликристаллического cBN, использованного в качестве образца сравнения. Поверхности раздела медной капли и образцов были чистыми и гладкими, а в случае образцов 3 и 4, содержащих значительное количество В₆O, заметно окисленными.

Введение 10 % (мол.) Ti в расплав меди привело к снижению контактного угла при смачивании поликристаллического cBN до 20°. Этот же расплав полностью смачивает и поверхность образца 1, содержащего 73 % (по массе) В₆N. Частичное растекание зафиксировано на образце 2. Поверхность капли после смачивания образцов 3 и 4 оказалась сильно окисленной. Причиной та-

кого поведения является, возможно, частичная диссоциация материала образцов, приводящая к повышенному содержанию кислорода в зоне контакта.

Результаты SEM-EDS анализа, свидетельствующие об образовании переходной зоны в области контакта расплава Cu—10 % Ti с поверхностью образца 2 (рис. 3), приведены в табл. 4.

Таким образом, введение титана в медь обеспечивает необходимую адгезионную активность расплава по отношению к нитриду бора и композитам на основе B_6N и B_6O , что может быть использовано в технологиях пайки полученных материалов.

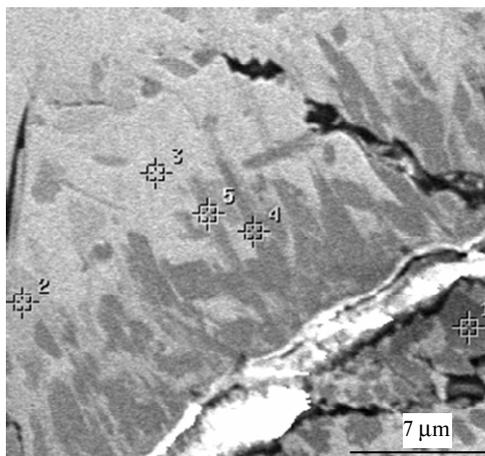


Рис. 3. Структура поверхности раздела на образце 2 после ее смачивания расплавом Cu—10 % (мол.) Ti при 1423 К, 15 мин.

Таблица 4. Результаты SEM-EDS анализа поверхности образца 2 после ее смачивания расплавом Cu—10 % (мол.) Ti при 1423 К, 15 мин

Точки	Содержание элементов, % (ат.)					
	B	N	O	C	Ti	Cu
1	0	0	10,3	32,2	42,7	24,6
2	0	0	12,8	7,5	37,3	42,5
3	0	0	2,8	9,3	20,9	67,0
4	12,1	12,1	19,1	3,0	61,3	4,5
5	0,0	0,0	9,0	7,1	36,0	47,8

Заключение

При исследовании системы B—BN— B_2O_3 установлено, что в результате нагревания при давлении 8 ГПа исходных смесей составов 5B + BN и 16B + B_2O_3 до температур, превышающих температуру плавления B_6N и B_6O , и последующей закалки продуктов реакций образуются композиционные материалы соответственно на основе субнитрида B_6N и субоксида бора B_6O . Второстепенными фазами первого композита являются cBN и бор в небольших количествах. Во втором композите присутствуют cBN и B_2O_3 . Образование тройных соединений в системе B—BN— B_2O_3 при высоких давлениях и температурах не установлено. Полученные результаты свидетельствуют также, что расплавы составов 5B—BN и 16B— B_2O_3 в условиях термобарического воздействия при 2900 К частично растворяют материал капсулы из нитрида бора. При кристаллизации расплавов образуются трехфазные материалы соответственно на основе B_6N и B_6O , что, очевидно, связано с типом диаграммы состояния системы B—BN— B_2O_3 .

Композит на основе субнитрида B_6N более привлекателен с точки зрения практического применения, в том числе в качестве режущего материала, так как обладает высокой твердостью. В дальнейшем необходимы комплексные

исследования физических, физико-механических свойств полученного материала для поиска эффективных областей его использования.

При смачивании расплавом меди поверхности композиционных материалов на основе B_6N и B_6O , а также чистого поликристаллического cBN, контактный угол капли составляет $\sim 120^\circ$. Расплав меди, содержащий адгезионно активную добавку (10 % (мол.) Ti), с поверхностью поликристалла cBN образует контактный угол до 20° и обеспечивает полное смачивание композита на основе B_6N . При смачивании материалов, содержащих B_6O , наблюдается сильное окисление поверхности металлических капель.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках совместной украинско-израильской программы исследовательских проектов.

1. *Синтетические сверхтвердые материалы*. В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Отв. ред. Н. В. Новиков. — Киев: Наук. думка, 1986. — 280 с.
2. Соложенко В. Л., Куракевич А. А., Туркевич В. З., Туркевич Д. В. Синтез субоксида бора B_6O при давлениях до 1 ГПа // Сверхтв. материалы. — 2005. — № 3. — С. 14—18.
3. Соложенко В. Л., Туркевич В. З., Туркевич Д. В. Диаграмма состояния системы В— B_2O_3 при высоких давлениях // Там же. — 2005. — № 6. — С. 27—34.
4. Туркевич В. З., Соложенко В. Л., Туркевич Д. В. Взаимодействие фаз в системе В—BN при высоких давлениях и температурах // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. трудов. — Киев: ИСМ НАН Украины, 2006. — Вып. 9. — С. 163—167.
5. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Дуб С. Н., Белявина Н. Н. / Кристаллическая структура и свойства сверхтвердых фаз, образующихся в системе В— B_2O_3 —BN, в условиях высоких давлений и температур // Сверхтв. материалы. — 2000. — № 2. — С. 30—35.
6. Shabalala T. C., McLachlan D. S., Sigalas I. J., Herrmann M. Hard and tough boron suboxide based composites // *Advances in Science and Technology*. — 2006. — **45**. — P. 1745—1750.
7. Naidich Ju. V. The wettability of solids by liquid metals // *Prog. in Surf. Membr. Sci.* — 1981. — **14**. — P. 353—454.
8. Delannay F., Froyen L., Deruyttere A. The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix-composites // *J. Mater. Sci.* — 1986. — **22**. — P. 1—16.
9. *Wettability at High Temperatures*. Ed. by N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Devet. — N. Y.: Pergamon Materials Series, 1999. — 437 p.
10. Nicholas M.G., Mortimer D.A., Jones L.M. and Crispin R.M. Some Observations on the Wetting and Bonding of Nitride Ceramics // *J. Mater. Sci.* — 1990. — **25**. — P. 2679—2689.
11. Перевертайло В. М., Смахнов А. А., Кузенков С. П., Логинова О. Б. Влияние химического модифицирования поверхности поликристаллов КНБ на смачиваемость и адгезию контактирующих фаз // Сверхтв. материалы. — 1994. — № 1. — С. 18—22.
12. Пат. 70815 Україна, МПК В 01 J 03/06. Пристрій для створення високого тиску та температури / А. Г. Гаран, І. А. Петруша, А. С. Осіпов. — Заявл. 30.12.03; Опубл. 15.10.04, Бюл. № 10.
13. Курдюмов А. В., Бритун В. Ф., Боримчук Н. И., Ярош В. В. Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии. — Киев: Изд-во “О. О. Куприянова”, 2005. — 192 с.
14. Solozhenko V. L., Chernyshev V. V., Fetisov G. V. et al. Structure analysis of the cubic boron nitride crystals // *J. Phys. Chem. Solids*. — 1990. — **51**, N 8. — P. 1011—1012.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины
Ун-т Бен Гуриона

Поступила 12.09.07