

**В. А. Муханов, П. С. Соколов,
В. Л. Соложенко** (г. Париж)

О плавлении карбида бора B_4C под давлением

Изучены барические зависимости температур плавления карбида бора и эвтектики B_4C -углерод при давлениях до 8 ГПа и установлено, что в обоих случаях кривые плавления имеют отрицательный наклон (-13 ± 6 К/ГПа), указывающий на большую плотность расплава по сравнению с твердой фазой.

Ключевые слова: карбид бора, плавление, высокое давление, система B–C.

Карбид бора B_4C [1] является наиболее изученным представителем сверхтвердых тугоплавких соединений бора [2, 3], к которым также относятся субоксид бора B_6O [4] и недавно синтезированный субнитрид бора $B_{13}N_2$ [5]. При атмосферном давлении температура плавления B_4C может быть оценена величиной 2720 ± 50 К [6–8], однако данные о его плавлении при высоких давлениях в литературе отсутствуют. В настоящей работе были впервые изучены барические зависимости температур плавления карбида бора и эвтектики B_4C -углерод при давлениях до 8 ГПа.

Эксперименты проводили в специально созданной высокотемпературной (до 3400 К) ячейке (рис. 1, а) аппарата высокого давления типа “тороид” [9]. Калибровку ячейки по давлению осуществляли по фазовым переходам в Bi (2,55 и 7,7 ГПа), $PbSe$ (4,2 ГПа) и $PbTe$ (5,2 ГПа) при комнатной температуре. Калибровку по температуре под давлением проводили по известным реперным точкам [10]: плавлению Si , $NaCl$, $CsCl$, Pt , Rh , Al_2O_3 и тройной эвтектике $Ni-Mn-C$. В случае Pt , Rh и Al_2O_3 точку плавления определяли по изменению формы и микроструктуры образца реперного вещества, запрессованного в цилиндр из порошка графитоподобного нитрида бора, в серии закалочных экспериментов, тогда как в остальных случаях плавление фиксировали *in situ* по скачку электросопротивления ячейки (реперное вещество находилось в непосредственном контакте с нагревателем). В изученном диапазоне давлений зависимости температуры в центре ячейки от подводимой электрической мощности имеют линейный характер (рис. 1, б), при этом угол их наклона уменьшается от 2,0 К/Вт при 2,55 ГПа до 1,5 К/Вт при 7,7 ГПа, что обусловлено увеличением теплоотвода из ячейки при повышении давления. Погрешность оценки температуры в диапазоне 2400–2800 К составляет ± 60 К, при этом, согласно расчетам температурных полей методом конечных элементов в рамках задачи стационарной теплопроводности, градиенты температуры в образце не превышают ~ 15 К/мм в радиальном и ~ 10 К/мм в аксиальном направлениях.

В экспериментах использовали монокристаллы B_4C (150–200 мкм), полученные взаимодействием оксида бора (III) с сажей при 2800 К в атмосфере аргона, с параметрами решетки $a = 5,6001(3)$ Å и $c = 12,0739(3)$ Å, что соответствует составу 19,5 % (ат.) C [1].

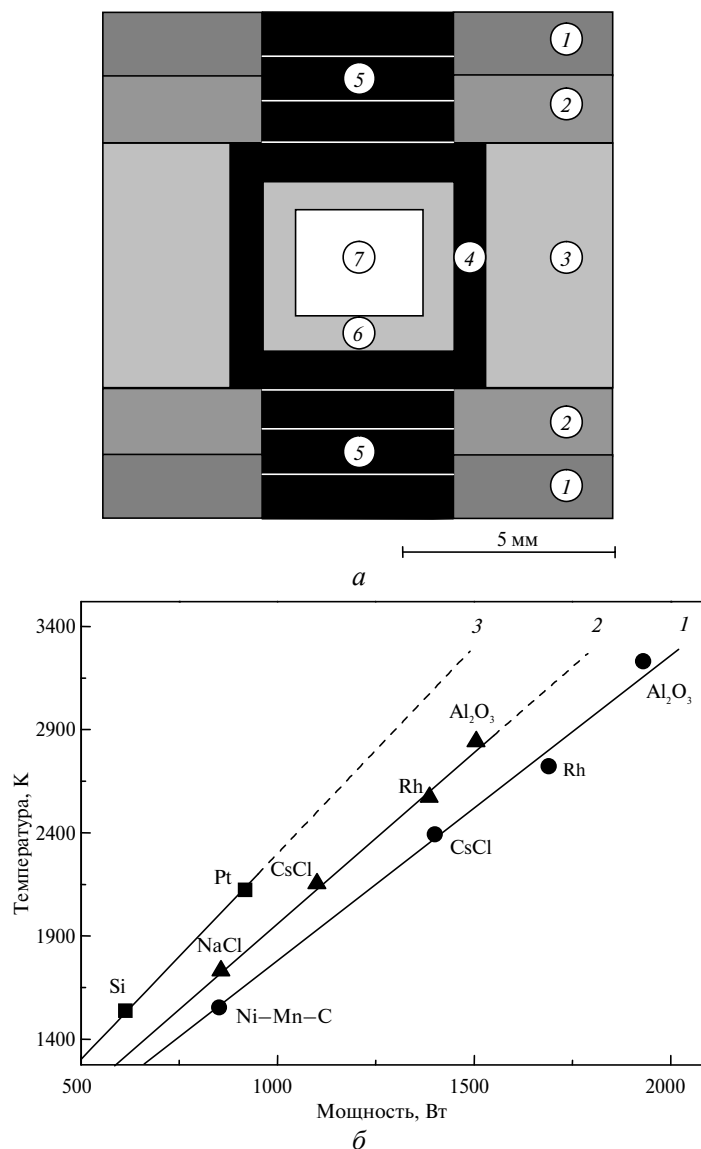


Рис. 1. (а) Высокотемпературная ячейка аппарата высокого давления типа “тороид”: 1 – точеное кольцо из пирофиллита; 2 – кольцо из прессованного фианита (< 100 мкм); 3 – втулка из прессованного фианита (100–200 мкм); 4 – точеный цилиндрический нагреватель из спектрального графита; 5 – диски из прессованного цейлонского графита; 6 – ампула из нитрида бора; 7 – образец (~ 15 мм³); (б) зависимость температуры в центре ячейки высокого давления от электрической мощности при 7,7 (1), 5,2 (2) и 2,55 ГПа (3).

Изучение плавления В₄С в диапазоне давлений 2,5–7,7 ГПа проводили методом закалки, длительность изотермической выдержки при заданном давлении составляла 60–90 с, скорость охлаждения на начальном этапе после отключения тока нагрева была ~ 300 К/с. Каких-либо признаков химического взаимодействия между В₄С и капсулой из нитрида бора не наблюдали во всем изученном диапазоне давлений и температур. Факт плавления фиксировали по образованию прочного монолитного образца с явно выраженной ламинарной структурой, тогда как образцы, не достигшие температуры плавления, оставались хрупкими спеками относительно крупных кристаллов В₄С.

Полученные результаты представлены на рис. 2, а. Параметры решетки образцов, закаленных от различных давлений и температур, совпадают в пределах погрешности определения, что свидетельствует о конгруэнтном характере плавления карбида бора под давлением.

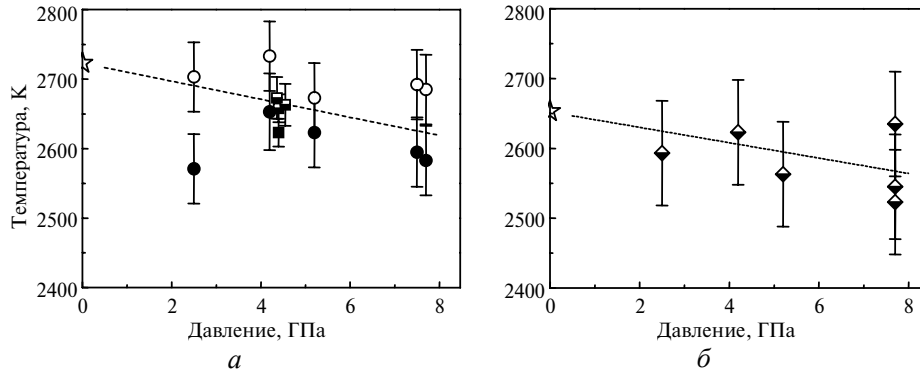


Рис. 2. (а) Барическая зависимость температуры плавления B_4C : звездочка – температура плавления при атмосферном давлении (2720 ± 50 К [6–8]); кружки – результаты закалочных экспериментов, квадраты – результаты экспериментов *in situ*; светлые символы соответствуют плавлению, черные – его отсутствию; наполовину закрашенные квадраты – начало плавления, зарегистрированное *in situ* по скачкам интенсивности рефлексов на дифрактограммах; пунктирная прямая – линейная аппроксимация кривой плавления, полученная методом наименьших квадратов; (б) барическая зависимость температуры эвтектики B_4C -графит (пунктирная прямая – линейная аппроксимация, полученная методом наименьших квадратов): звездочка – температура эвтектики при атмосферном давлении (2650 ± 50 К [7, 8]); ромбы – результаты экспериментов *in situ*.

Плавление B_4C в диапазоне давлений 4,36–4,55 ГПа было также изучено *in situ* методом дифракции синхротронного излучения в многопуансонном аппарате MAX80 на станции F2.1 синхротрона DORIS III (HASYLAB-DESY). Методика проведения экспериментов описана в [11, 12]; полученные данные приведены на рис. 2, а.

Кривая плавления B_4C (пунктирная линия на рис. 2, а, полученная совместной обработкой результатов закалочных и *in situ* экспериментов) имеет отрицательный наклон (-13 ± 6 К/ГПа), что указывает на большую плотность расплава карбида бора по сравнению с твердой фазой в изученном диапазоне давлений.

В случае эвтектики B_4C -углерод появление жидкой фазы в системе фиксировали *in situ* по скачку электросопротивления ячейки. Капсулы из нитрида бора в этом случае не использовали, и исходная смесь карбида бора и графита (двукратный избыток углерода по сравнению с эвтектическим составом $\sim 30\%$ (ат.) С [6, 7]) находилась в непосредственном контакте с графитовым нагревателем. Барическая зависимость температуры эвтектики (пунктирная линия на рис. 2, б) имеет тот же наклон (-12 ± 6 К/ГПа), что и кривая плавления чистого B_4C .

Авторы благодарят Кристиана Латэ (Christian Lathe), Жан-Пьера Мишеля (Jean-Pierre Michel) и Николя Фаньона (Nicolas Fagnon) за помощь в подготовке экспериментов, а также выражают признательность Agence Nationale de la Recherche за финансовую поддержку (грант ANR-2011-BS08-018-01).

Вивчено баричні залежності температур плавлення карбиду бору і евтектики B_4C -вуглець при тисках до 8 ГПа і встановлено, що в обох випадках криві плав-

лення мають негативний нахил (-13 ± 6 К/ГПа), який вказує на велику щільність розплаву порівняно з твердою фазою.

Ключові слова: карбід бору, плавлення, високий тиск, система B–C.

The pressure dependence of melting temperatures for boron carbide and B₄C–carbon eutectic has been studied up to 8 GPa, and it was found that in both cases the melting curves exhibit negative slope (-13 ± 6 K/GPa), that is indicative of higher density of the melt as compared to the solid phase.

Keywords: boron carbide, melting, high pressure, B–C system.

1. Domnich V., Reynaud S., Haber R. A., Chhowalla M. Boron carbide: structure, properties, and stability under stress // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – **94**, N 11. – P. 3605–3628.
2. Oganov A. R., Solozhenko V. L. Boron: a hunt for superhard polymorphs // J. Superhard Mater. – 2009. – **31**. – P. 285–291.
3. Albert B., Hillebrecht H. Boron: elementary challenge for experimenters and theoreticians // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – **48**. – P. 8640–8668.
4. Kurakevych O. O., Solozhenko V. L. Experimental study and critical review of structural, thermodynamic and mechanical properties of superhard refractory boron suboxide B₆O // J. Superhard Mater. – 2011. – **33**. – P. 421–428.
5. Solozhenko V. L., Kurakevych O. O. Chemical interaction in the B–BN system at high pressures and temperatures. Synthesis of novel boron subnitrides // J. Solid State Chem. – 2009. – **182**. – P. 1359–1364.
6. Beauvy M. Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases // J. Less-Common Met. – 1983. – **90**. – P. 169–175.
7. Schwetz K. A., Karduck P. Investigations in the boron-carbon system with the aid of electron probe microanalysis // J. Less-Common Met. – 1991. – **175**. – P. 1–11.
8. Kasper B. Phasengleichgewichte im System B–C–N–Si: PhD Thesis. – Univ. Stuttgart, 1996.
9. Khvostantsev L. G., Slesarev V. N., Brazhkin V. V. Toroid type high-pressure device: history and prospects // High Press. Res. – 2004. – **24**. – P. 371–383.
10. Tonkov E. Yu. High Pressure Phase Transformations: a Handbook: Vols. 1, 2 & 3. – Oxford: Taylor & Francis, 1996–1997.
11. Solozhenko V. L., Lathe C. On the melting temperature of B₆O // J. Superhard Mater. – 2007. – **29**. – P. 259–260.
12. Solozhenko V. L., Kurakevych O. O., Turkevich V. Z., Turkevich D. V. Phase diagram of the B–B₂O₃ system at 5 GPa: experimental and theoretical studies // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**. – P. 6683–6687.

LSPM–CNRS, Université Paris Nord

Поступило 28.04.12