

Письма в редакцию

УДК 621.921.34; 666.233.004.14

**В. А. Муханов, А. А. Куракевич,
В. Л. Соложенко** (г. Париж)

К вопросу о твердости оксида бора (III)

Ключевые слова: оксид бора (III), α - B_2O_3 , β - B_2O_3 , g - B_2O_3 , твердость, структура.

В настоящее время для оксида бора (III) известны две кристаллические модификации — α - B_2O_3 (фаза низкого давления) и β - B_2O_3 (фаза высокого давления), а также аморфная (стеклообразная) фаза g - B_2O_3 [1]. Локальная структура g - B_2O_3 наиболее близка к структуре α -модификации [2], которая кристаллизуется в пространственной группе $P31$ с параметрами решетки $a = 4,3358 \text{ \AA}$ и $c = 8,3397 \text{ \AA}$ [3] (рис. 1, *a*). Более плотная β -модификация (пространственная группа $Cmc2$; $a = 4,613 \text{ \AA}$, $b = 7,803 \text{ \AA}$, $c = 4,129 \text{ \AA}$ [4]) (рис. 1, *b*) образуется в результате кристаллизации из расплава при давлениях выше 7 ГПа. В литературе отсутствуют какие-либо данные о твердости оксида бора, однако, высокое ($K = 180 \text{ ГПа}$ [5]) значение модуля объемной сжимаемости β - B_2O_3 позволяет ожидать высокую твердость этой фазы. В настоящем письме сообщается о результатах измерения твердости g - и β - B_2O_3 .

Стеклообразный B_2O_3 был получен разложением метаборной кислоты HBO_2 при 940 К с последующей переплавкой для удаления пузырьков воздуха. На дифрактограмме полученного образца наблюдаются два характерных широких гало с $d_{hkl} \approx 3,5$ и $2,0 \text{ \AA}$ (рис. 2, *a*). Фаза высокого давления B_2O_3 была синтезирована из переплавленного g - B_2O_3 в аппарате типа “тороид” при 7,2 ГПа и 1020—1400 К. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 2, *b*), полученные образцы представляют собой высококристаллический β - B_2O_3 [4] без примесей посторонних фаз.

Твердость по Виккерсу измеряли с помощью микротвердомера “Duramin-20” (“Struers”) при нагрузках от 0,5 до 20 Н и времени индентирования 20 с. При каждой нагрузке наносили не менее четырех отпечатков на расстоянии $\sim 200 \text{ мкм}$ друг от друга.

Согласно полученным данным (рис. 3), стеклообразный B_2O_3 имеет твердость порядка 1,5 ГПа, тогда как твердость фазы высокого давления в десять раз выше ($16 \pm 5 \text{ ГПа}$) и сравнима с твердостью (16 ГПа) твердого сплава

WC—10 % Co [6]. Поскольку для состава B_2O_3 структура β -фазы не является максимально плотной, можно предполагать, что найденное значение твердости не является предельным для оксида бора (III). В рамках подхода [7] максимальная (30 ГПа) величина твердости ожидается для γ - B_2O_3 , гипотетической изотропной плотной фазы со структурой корунда (см. рис. 1, в).

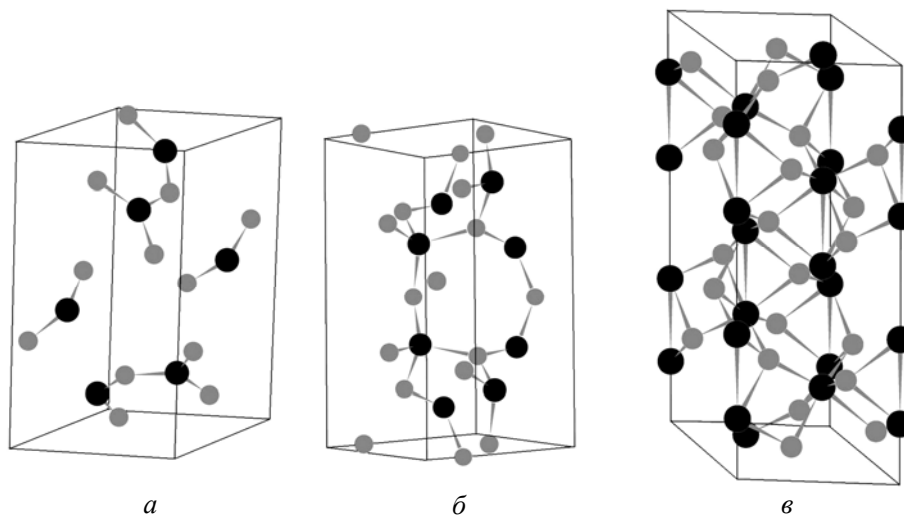


Рис. 1. Кристаллические структуры α - B_2O_3 (а), β - B_2O_3 (б) и гипотетической плотной фазы γ - B_2O_3 со структурой корунда (в); черные и серые шары соответствуют атомам бора и кислорода.

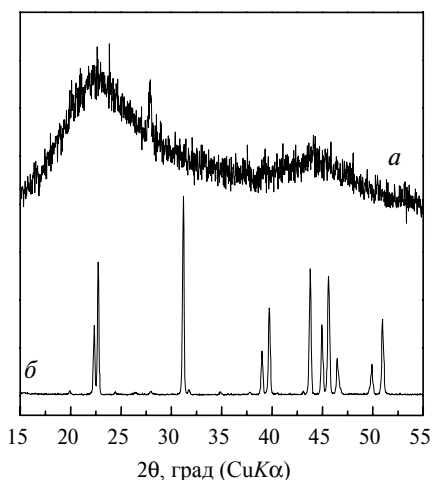


Рис. 2. Дифрактограммы стеклообразного B_2O_3 (а) и β - B_2O_3 (б).

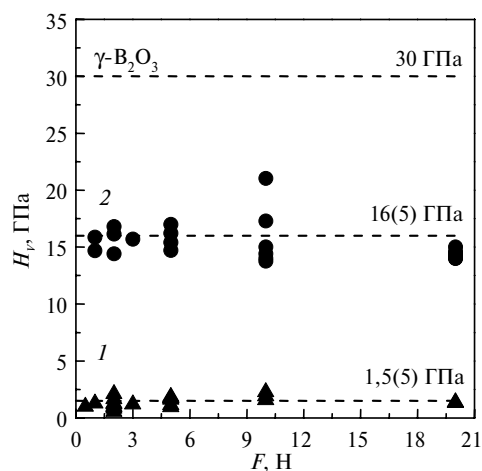


Рис. 3. Зависимость твердости от нагрузки для стеклообразного B_2O_3 (1), β - B_2O_3 (2).

Авторы выражают признательность Agence Nationale de la Recherche (Франция) за финансовую поддержку (грант NT05-3_42601).

1. Mackenzie J. D., Claussen W. F. Crystallization and phase relations of boron trioxide at high pressures // J. Amer. Ceram. Soc. — 1961. — **44**, N 2. — P. 79—81.
2. Takada A. Modeling of B_2O_3 glass structure by coupled MD/MC simulation // Phys. Chem. Glass. — 2006. — **47**, N 4. — P. 493—496.

3. Gurr G. E., Montgomery P. W., Knutson C. D. et al. The crystal structure of trigonal diboron trioxide // *Acta Cryst. B.* — 1970. — **26**, N 7. — P. 906—915.
4. Prewitt C. T., Shannon R. D. Crystal structure of a high-pressure form of B₂O₃ // *Ibid.* — 1968. — **24**, N 6. — P. 869—874.
5. Nieto-Sanz D., Loubeyre P., Crichton W. et al. X-ray study of the synthesis of boron oxides at high pressure: phase diagram and equation of state // *Phys. Rev. B.* — 2004. — **70**, N 21. — P. 214108 1—6.
6. Schubert W. D., Neumeister H., Kinger G. et al. Hardness to toughness relationship of fine-grained WC—Co hardmetals // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 1998. — **16**, N 2. — P. 133—142.
7. Mukhanov V. A. Hardness of materials // *Proc. IV Int. Conf. "Crystals: Growth, Properties, Real Structure, Application"*, Alexandrov, Russia, 18–22 Oct, 1999. — Alexandrov: VNIISIMS, 1999. — P. 295—308.

LPMTM-CNRS, Université Paris Nord

Поступило 03.01.08