

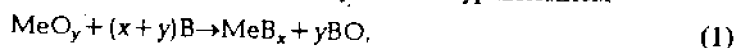
А. И. ХАРЛАМОВ, В. В. ФОМЕНКО, Н. В. КИРИЛЛОВА

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С БОРОМ В ВАКУУМЕ**

*Досліджено процес взаємодії оксиду алюмінію з бором у вакуумі (800—1500 °С) при варіюванні співвідношення початкових реагентів. Продукти реакції визначали хімічним, рентгенофазовим, кристалооптичним та металографічним методами аналізу. Встановлено температурну залежність реакції взаємодії оксиду алюмінію з бором. При боротермічному відновленні оксиду алюмінію формується високобориста фаза алюмінію складу  $AlB_{18-21}$ . Вона кристалізується в гексагональній сингонії з параметрами елементарної комірки:  $a=1,097$  і  $c=2,378$  нм. Фази додекабориду та дибориду алюмінію не були знайдені в продуктах цієї реакції.*

Несмотря на комплекс свойств, важных как в практическом (высокие микротвердость и химическая устойчивость), так и в научном (способность к образованию нового типа тугоплавких соединений — борокарбидов) отношении, борсодержащие фазы алюминия остаются наименее изученными из известных высокотемпературных боридных фаз. Обусловлено это, в первую очередь, отсутствием способов синтеза, обеспечивающих получение боридных фаз алюминия в индивидуальном состоянии [1]. Синтезом из раствор-расплава алюминия получают смесь боридных и борокарбидных фаз, разделение которых осуществляют по цвету. Алюмотермическим восстановлением оксида бора можно получить лишь фазу додекаборида алюминия в индивидуальном состоянии [1].

Сведения о применении для синтеза боридных фаз алюминия боротермического восстановления оксидов — одного из самых распространенных способов получения наиболее чистых боридных фаз переходных, редко- и щелочноземельных металлов — в литературе отсутствуют [2, 3]. Предположение о невозможности восстановления бором оксида алюминия из-за его высокой теплоты образования не является убедительным, поскольку оксиды редко- и щелочноземельных металлов, имеющие в некоторых случаях более высокую теплоту образования, восстанавливаются бором с формированием боридных фаз. Кроме того, оксид алюминия восстанавливается менее активным (по сравнению с бором) углеродом при температуре 1400—1700 °С, образуя в среде азота нитрид алюминия. Вероятнее всего, химизм процесса взаимодействия оксида алюминия с бором неординарен и не описывается общепринятым уравнением



ставшим уже монографичным при боротермическом восстановлении оксидов переходных, редко- и щелочноземельных металлов.

© А. И. ХАРЛАМОВ, В. В. ФОМЕНКО, Н. В. КИРИЛЛОВА, 1996

В настоящей работе взаимодействие оксида алюминия с бором исследовано в широком интервале температур (800—1500 °С) при варьировании соотношения исходных реагентов с использованием химического, рентгенофазового, кристаллооптического и металлографического методов анализа.

Фазовый состав продукта реакции контролировали с помощью дифрактометра ДРОН УМ-1 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) и микроскопов МИН-8 (в проходящем свете) и МИН-9 (в отраженном свете) со стандартным иммерсионным набором ИЖ-1. В качестве исходных реагентов использовали порошки оксида алюминия  $\alpha$ -модификации и аморфного бора. Соотношение реагентов в шихте отвечало стехиометрии реакции боротермического восстановления оксида алюминия и обеспечивало образование фазы додекаборида алюминия:



Взаимодействие бора с оксидом алюминия протекало в вакуумной печи СШВЛ при варьировании температуры и времени выдержки. Шихту загружали в тигли, изготовленные из химически стойкого высокотемпературного материала на основе борида и карбида титана. По результатам предварительных опытов процесс был стандартизирован относительно массы загружаемой в печь шихты, расположения тиглей в поле печи и скорости подъема температуры. В каждом из сопоставляемых опытов количество навесок (шихт как одинакового, так и разного составов) зависело от массы каждой из них и варьировалось таким образом, чтобы общая масса загружаемой смеси всегда оставалась постоянной. Это позволяло сравнивать шихты как одинаковой, так и разной массы по степени их превращения. Оптимальное расположение тиглей в зоне печи, определенное специальными опытами, обеспечивало разницу в степени протекания реакции в каждом из загружаемых тиглей не более 5 %. Печь нагревали до температуры, предвещающей начало данной реакции (800 °С), с такой скоростью, чтобы вакуум не снижался более чем до 0,1 Па. Изотермическую выдержку шихты при 800 °С осуществляли до установления вакуума не менее 0,01 Па, а затем печь нагревали до температуры синтеза и проводили соответствующую выдержку. В продолжительность выдержки включалось и время, необходимое для нагрева образца от 800 °С до фиксированной температуры. Общая масса загружаемой в печь шихты была подобрана таким образом, что падение вакуума при быстром повышении температуры от 800 °С до фиксированной было незначительным и контролируемым. Выход и химический состав продуктов синтеза рассчитывали как среднестатистические результаты трех опытов. Относительная погрешность определения параметров процесса не превышала 7 %.

Из рис. 1, где представлены температурная зависимость интенсивности основных линий рентгенограмм, снятых от продуктов боротермического восстановления оксида алюминия, видно, что взаимодействие бора с оксидом алюминия на начальной стадии процесса протекает через образование промежуточной фазы — бората алюминия состава  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ . Продукт, полученный при 1000 °С, наряду с бором содержит только борат алюминия. Однако при температуре выше 1000 °С на рентгенограмме снова появляются линии оксида алюминия, а интенсивность линий бората постепенно уменьшается. В условиях полного его разложения рентгенограмма продукта кроме линий вновь образованного оксида алюминия содержит линии, которые не могут быть отнесены к какой-либо из известных боридных фаз алюминия ( $\text{AlB}_{12}$  или  $\text{AlB}_2$ ). С ростом температуры синтеза до 1300 °С и более интенсивность линий неизвестной фазы (или фаз) увеличивается, а линий оксида алюминия, наоборот, уменьшается. Рентгенограмма высокодисперсного порошкообразного продукта, полученного после выдержки шихты при 1450 °С в течение 1 ч, линий оксида

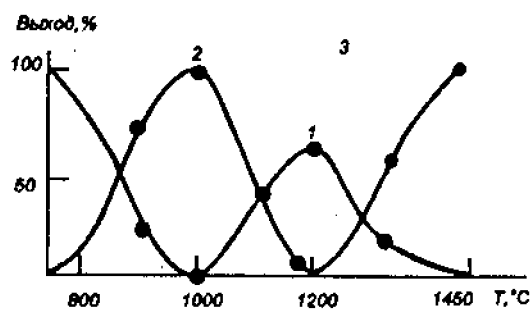


Рис. 1. Температурная зависимость относительного содержания оксида (1), бората (2) и бора (3) алюминия в продуктах боротермического восстановления оксида алюминия.

алюминия не содержит (рис. 2). Кроме того, отсутствуют линии, характерные для фаз додекаборида и диборида алюминия.

Тип и параметры элементарной ячейки полученной боридной фазы алюминия определяли методом графического идентифицирования рентгенограмм указанной фазы, используя номограммы Бьерстрема [4]. Установлено, что искомая фаза кристаллизуется в гексагональной сингонии, параметры ее элементарной ячейки  $a=1,097$ ,  $c=2,378$  нм. Такие параметры, а следовательно, объем элементарной ячейки могут косвенно свидетельствовать о том, что основу структуры синтезированного соединения составляют объемные полиэдры бора, которые связаны между собой мостиковыми атомами алюминия, характерными для большинства известных высокобористых фаз различных металлов.

Кристаллооптический анализ показал, что в отраженном свете полученный продукт однороден, имеет коричневую окраску и не содержит исходных оксида алюминия и бора (красный цвет), а также додекаборида алюминия (красно-красной) и диборида алюминия (бронзовый). Об однофазности продукта свидетельствуют и данные металлографического анализа образца (рис. 3), спеченного при температуре около 1100 °С в аппарате высокого давления (~60 ГПа) типа "Тороид" с диаметром лунки 20 мм.

Данные о выходе продукта (в соответствии с уравнением (2)) по общей массе и в отдельности по алюминию и бору, соответственно равном 91,1; 58,0 и 100 % (таблица), свидетельствуют о том, что в процессе боротермического восстановления оксида алюминия из зоны реакции вместо бора удаляется значительное количество алюминия. Химический анализ показал, что продукт состоит из бора (88,5 %), алюминия (11,0 %),

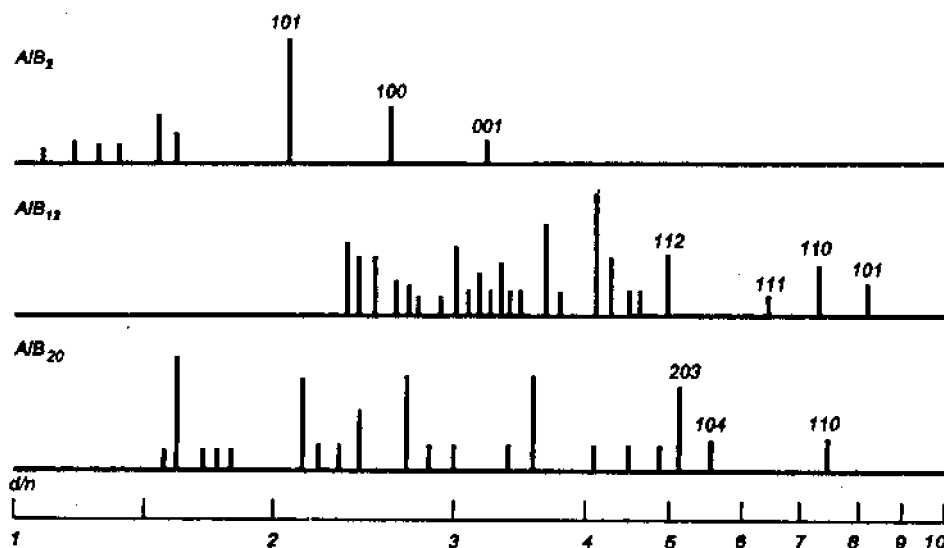
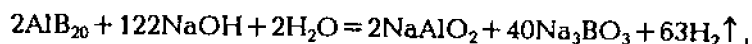
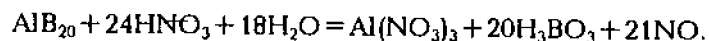


Рис. 2. Штрих-диаграммы рентгенограмм боридов алюминия.

кислорода (~0,35 %) и содержит ~0,05 % углерода. Следовательно, он имеет формульный состав  $\text{AlB}_{20}$ . При кипячении продукт не растворяется ни в перекиси водорода, ни в соляной кислоте, поэтому не содержит ни свободного бора, ни свободного алюминия, ни диборида алюминия. Однако данное соединение в незначительном количестве растворяется в 10 %-ном растворе едкого натра:



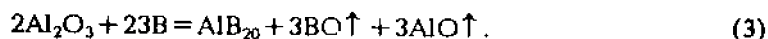
а также в концентрированной серной кислоте. Без остатка он растворяется в царской водке и концентрированной азотной кислоте:



При растворении в азотной кислоте отношение В/Аl, равное в продукте 8,0, сохраняется как в твердом остатке, так и в фильтрате.

Химический состав продукта свидетельствует о том, что при боротермическом восстановлении оксида алюминия в вакууме образуется новая, ранее неизвестная боридная фаза алюминия состава  $\text{AlB}_{20}$ .

Согласно экспериментальным данным, взаимодействие оксида алюминия с бором не описывается общепринятым уравнением (1) и, в частности, уравнением (2), поскольку фаза додекаборида алюминия не образуется, количество удаляемого из сферы реакции бора значительно меньше его расчетного значения, а алюминия, вопреки реакции (2), — значительно больше. Вследствие того, что алюминий, по-видимому, удаляется в виде  $\text{AlO}$  или  $\text{Al}_2\text{O}$ , взаимодействие оксида алюминия с бором в вакууме может быть представлено как



Чтобы изучить взаимодействие оксида алюминия с бором более детально, исследовали влияние соотношения исходных реагентов ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}$ ) в шихте на выход и состав продукта реакции. Согласно стехиометрии уравнения (2), использовали шихты с избытком как оксида алюминия, так и бора (таблица). Термообработка шихт в вакууме при температуре 1450 °С обеспечила синтез продукта реакции, не содержащего оксида алюминия. Рентгенограммы продуктов реакции идентичны рентгенограмме боридной фазы, синтезированной из шихты стехиометрического состава (рис. 2), и не содержат линий ни оксида алюминия, ни каких-либо из известных ( $\text{AlB}_2$  и  $\text{AlB}_{12}$ ) борсодержащих фаз алюминия.

Установлено, что выход продукта из шихты с избыточным содержанием бора составляет более 100 % и продолжает возрастать по мере увеличения избытка данного реагента. Выход продукта по бору также превышает теоретический и изменяется симбатно увеличению содержания бора в шихте. Выход продукта по алюминию неизменен и значительно меньше теоретического. Согласно данным химического анализа, содержание алюминия в продукте по мере возрастания количества избыточного бора уменьшается, а содержание бора — увеличивается. Причем, если алюминий в продукте всегда химически связан с бором, то бор находится и в свободном состоянии (таблица). Свободный бор можно отделить от основной фазы путем кипячения продукта в перекиси водорода. После отделения свободного бора выход продукта по массе и бору так же, как и по алюминию, остается неизменным, несмотря на увеличение содержания в шихте бора. Соотношение В/Аl в продукте также постоянно (12,3) и отвечает формульному составу  $\text{AlB}_{31}$ .

Результаты кристаллооптического анализа свидетельствуют о том, что продукты термообработки шихт, очищенных от свободного бора, однородны по окраске, а по металлографическим данным, спеченные образцы

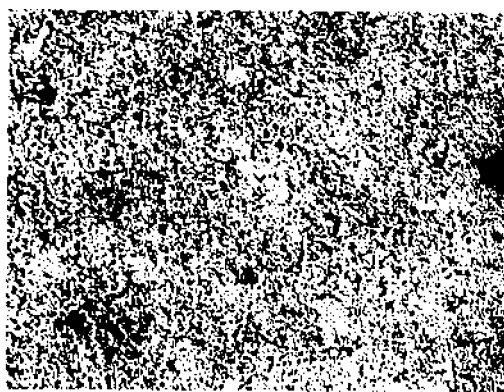
Состав шихты, выход и химический состав продуктов боротермического восстановления оксида алюминия при температуре 1450 °С

| Номер шихты                                                      | Соотношение $Al_2O_3/B$ в шихте | Выход продукта, %, по отношению к массе |          |       | Химический состав продуктов, % (мас.) |            |            | Соотношение $B_{своб}/Al$ в продуктах | Формульный состав продуктов | Избыток реагента в шихте, % |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|----------|-------|---------------------------------------|------------|------------|---------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                                                                  |                                 | общей                                   | алюминия | бора  | Al                                    | $B_{своб}$ | $B_{своб}$ |                                       |                             |                             |
| Стехиометрическое (по реакции (2)) соотношение реагентов в шихте |                                 |                                         |          |       |                                       |            |            |                                       |                             |                             |
| 1                                                                | 0,35                            | 91,6                                    | 58,0     | 100,1 | 11,1                                  | 88,9       | —          | 8,0                                   | $AlB_{29}$                  | —                           |
| Шихты с избыточным содержанием бора                              |                                 |                                         |          |       |                                       |            |            |                                       |                             |                             |
| 2                                                                | 0,28                            | 115,1                                   | 58,0     | 122,1 | 9,1                                   | 90,9       | —          | 10,0                                  | $AlB_{25}$                  | 120                         |
| 3                                                                | 0,25                            | 127,6                                   | 58,0     | 141,6 | 7,9                                   | 92,1       | —          | 11,6                                  | $AlB_{29}$                  | 140                         |
| 4                                                                | 0,22                            | 148,7                                   | 58,0     | 164,6 | 8,8                                   | 93,2       | 8,7        | —                                     | —                           | 160                         |
| 4*                                                               |                                 | 136,1                                   | 58,0     | 152,1 | 7,5                                   | 92,5       | —          | 12,3                                  | $AlB_{31}$                  | —                           |
| 5                                                                | 0,19                            | 164,6                                   | 58,0     | 188,7 | 6,1                                   | 93,9       | 18,7       | —                                     | —                           | 180                         |
| 5*                                                               |                                 | 136,1                                   | 58,0     | 152,1 | 7,5                                   | 92,5       | —          | 12,3                                  | $AlB_{31}$                  | —                           |
| Шихты с избыточным содержанием оксида алюминия                   |                                 |                                         |          |       |                                       |            |            |                                       |                             |                             |
| 6                                                                | 0,42                            | 94,6                                    | 65,8     | 102,1 | 12,2                                  | 87,8       | —          | 7,2                                   | $AlB_{18}$                  | 120                         |
| 7                                                                | 0,49                            | 93,3                                    | 64,4     | 101,3 | 12,2                                  | 87,8       | —          | 7,2                                   | $AlB_{18}$                  | 140                         |
| 8                                                                | 0,56                            | 92,1                                    | 63,5     | 100,1 | 12,2                                  | 87,8       | —          | 7,2                                   | $AlB_{18}$                  | 160                         |

\*Шихта после растворения в  $H_2O_2$ .

\*Шихта после растворения в  $H_2O_2$ .

Рис. 3. Структура образцов боридов алюминия.



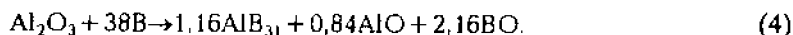
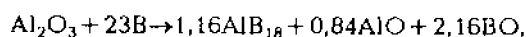
идентичны образцу  $\text{AlB}_{20}$  (рис. 3). Следовательно, из шихт с избыточным содержанием бора образуется боридная фаза алюминия переменного состава — от  $\text{AlB}_{20}$  (таблица, шихта 1) до  $\text{AlB}_{31}$  (шихты 4 и 5). Это означает либо то, что при избытке оксида алюминия в шихте образуются боридная фаза с большим, чем в

$\text{AlB}_{20-31}$ , содержанием алюминия, либо то, что количество обоих исходных реагентов, рассчитанное по реакции (2), находится в избытке по отношению к фазе  $\text{AlB}_{20}$ , состав которой отвечает стехиометрии реакции (3).

Продукт синтеза состоит из химически связанных бора и алюминия в соотношении, равном 7,2 (это соответствует формульному составу  $\text{AlB}_{18}$ ), которое остается неизменным при использовании всех шихт с избыточным содержанием оксида алюминия. По данным рентгенофазового и кристаллооптического анализов, продукт идентичен фазе  $\text{AlB}_{20-31}$ .

Таким образом, при взаимодействии оксида алюминия с бором в широком интервале соотношений реагентов образуется боридная фаза алюминия переменного состава  $\text{AlB}_{18-31}$ , количество бора в котором возрастает симбатно его содержанию в шихте.

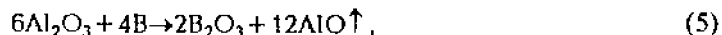
Одновременное снижение выхода продукта по общей массе, алюминию и бору с увеличением в шихте избытка оксида алюминия при неизменном соотношении  $\text{B/Al}$  означает, что начиная с соотношения  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}$  в шихте, примерно равного 0,42, образующаяся боридная фаза расходуется на взаимодействие с избыточным оксидом алюминия. Следовательно, соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}$ , отвечающее стехиометрии уравнения (3), находится в интервале между соответствующими значениями в шихтах 1—6 (таблица). Постоянство величины выхода боридной фазы по алюминию, определяющее стабильность соотношения  $\text{B/Al}$  в продуктах реакции, позволяет также более точно установить соотношение реагентов. Взаимодействие оксида алюминия с бором может быть описано одним из уравнений



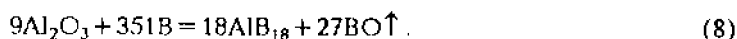
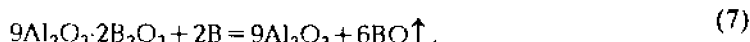
Нетривиальность и, как следствие, неизученность процесса боротермического восстановления оксида алюминия обусловлены не только существованием летучих оксидов алюминия, но и образованием значительного количества боридной фазы алюминия, более насыщенной (по сравнению с додекаборидом) бором. Действительно, поскольку в процессе боротермического восстановления оксидов лимитирующей, несомненно, является стадия генерирования активного металла, то его борирование при формировании боридной фазы всегда реализуется в избытке бора, следовательно, всегда должна формироваться высшая по бору боридная фаза. С данных позиций становится объяснимым и тот факт, что при боротермическом восстановлении оксидов как переходных, так и редко- и щелочноземельных металлов образуются только высшие по бору фазы — либо дибориды (но не монобориды) переходных, либо гексабориды (но не тетрабориды) редкоземельных металлов, в частности металлов цериевой подгруппы. Поэтому образование фазы  $\text{AlB}_{18-31}$  (но не  $\text{AlB}_{12}$ ) при

боротермическом восстановлении оксида алюминия можно считать вполне закономерным.

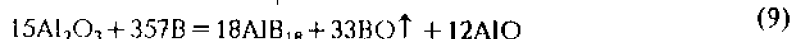
Для более глубокого понимания сущности процесса уравнение (4) целесообразно представить в виде элементарных стадий реакции взаимодействия оксида алюминия с бором, тем более что одним из образовавшихся промежуточных веществ является борат алюминия строго определенного состава, масса которого изменяется по мере протекания процесса. Оксид бора, необходимый для образования бората, может быть получен в результате восстановления оксида алюминия бором:



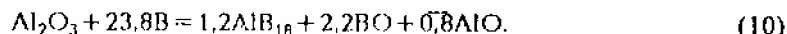
Исходя из этого, соотношение оксида алюминия, затраченного на образование  $2\text{B}_2\text{O}_3$  (реакция 5), и бората  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  (реакция 6) должно быть строго фиксированным. В соответствии с уравнением (5), 40 % оксида алюминия удаляется из зоны реакции, что вполне согласуется с экспериментально определенным выходом продукта по алюминию (таблица). Дальнейшее взаимодействие с бором оксида алюминия, регенерируемого из бората, должно завершиться образованием боридной фазы, что может быть представлено следующей схемой:



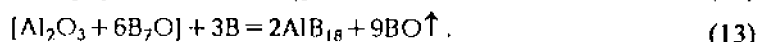
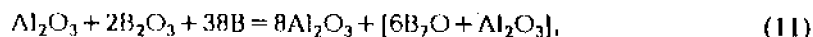
Суммируя реакции (5), (6), (7) и (8), имеем



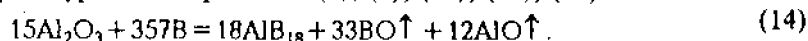
или



В предположении, что разложение бората алюминия под действием бора сопровождается образованием наряду с оксидом алюминия и монооксидом бора еще и субоксида  $\text{B}_{13}\text{O}_2$  [5], схема формирования боридной фазы алюминия может быть несколько иной:



Тогда суммарное уравнение реакций (5), (6), (11), (12), (13):



Уравнения (9), (10) и (14) совпадают с экспериментальным (4), что, несомненно, свидетельствует о корректности предложенного химизма процесса высокотемпературного боротермического восстановления оксида алюминия в вакууме.

Таким образом, нами впервые реализована реакция взаимодействия оксида алюминия с бором. Восстановление оксида алюминия осуществляется по оригинальной (в отличие от восстановления оксидов переходных, редко- и щелочноземельных металлов) схеме. При этом, как и в системах с перечисленными металлами, продуктом реакции является высшая по бору для данного металла фаза  $\text{AlB}_{18-31}$ . Содержание бора в ней зависит от соотношения реагентов, возрастая симбатно увеличению его количества в исходной смеси.

**Summary.** It has been investigated the process of alumina oxide and boron interaction upon vacuum conditions at a wide range of temperature (800—1500 °C) and initial compounds ration. Analysis of the reaction products was performed by chemical, X-ray diffraction, crystallo-

optical and metallographic methods. The reaction run was found to be dependant on the temperature utilized. It has been established that at the boronothermal reduction of alumina oxide the aluminium phase of high boron content  $AlB_{[8-31]}$  was formed. This boride phase was crystallized in hexagonal syngony having elementary cell parameters of  $a=1,097$  and  $c=2,378$  nm. Phases dodecaborid and diborid alumina were not detected in the products of this reaction.

1. Кислый П. С., Неронов В. А., Призма Т. А. и др. Бориды алюминия. — Киев: Наук. думка, 1990. — 190 с.
2. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. Н., Неронов В. А. Бориды. — М.: Атомиздат, 1975. — 376 с.
3. Серебрякова Т. Н., Неронов В. Н., Пацев П. Д. Высокотемпературные бориды. — М.: Металлургия, 1991. — 368 с.
4. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Охатов Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. — М.: Металлургия, 1970. — 368 с.
5. Харламов А. И., Лоїченко С. В., Семенов Н. П. Влияние высоких давлений на высокобористые соединения алюминия и кислорода // Влияние высоких давлений на свойства материалов. — Киев: Ин-т пробл. материаловедения АН Украины, 1990. — С. 83—86.

Институт проблем материаловедения  
НАН Украины, Киев

Поступила 15.04.94

Украинский государственный университет пищевых  
технологий, Киев  
Национальный университет им. Т. Шевченко, Киев