

УДК 546.22/.27:620.178.152.3

В. Л. Соложенко

LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France

*vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr

Твердість нових халькогенідів бору

$B_{12}S$ та $B_{12}Se$

Твердість полікристалічних халькогенідів бору, ромбоєдричних $B_{12}S$ і $B_{12}Se$, була передбачена з використанням сучасних теоретичних моделей і експериментально досліджена за допомогою мікроіндентування. Обидва халькогеніди демонструють твердість за Віккерсом на ~ 33 ГПа, що перевищує твердість карбиду бору, і, отже, належать до сімейства (над)твердих фаз.

Ключові слова: халькогеніди бору, твердість, модуль об'ємного стиснення.

Два нових халькогеніди бору, ромбоєдричні $B_{12}S$ і $B_{12}Se$, було недавно синтезовано прямими реакціями елементів при високому тиску і високих температурах, а їхні кристалічні структури було уточнено методом дифракції синхротронного випромінювання в поєднанні з розрахунками *ab initio* [1]. У цьому листі автори повідомляють про твердість цих сполук за результатами теоретичних і експериментальних досліджень.

Твердість за Віккерсом (H_V) халькогенідів бору прогнозували за допомогою двох сучасних теоретичних моделей твердості, тобто термодинамічної моделі, розробленої для конкретного випадку насичених бором твердих речовин [2] та моделі Ляхова-Оганова [3]. Термодинамічна модель базується на кристалічній структурі та термодинамічних властивостях, тоді як підхід Ляхова-Оганова розглядає силу ковалентного зв'язку, ступінь іонності та спрямованості, а також топологію кристалічної структури. Результати узагальнено в таблиці. Зауважте, що модуль об'ємного стиснення $B_{12}Se$, оцінений за термодинамічною моделлю, повністю відповідає експериментальному значенню [4].

Стехіометричні халькогеніди бору $B_{12}X$ ($X = S, Se$) було синтезовано згідно з методикою, описаною в [1]. Компактні полікристалічні зразки для вимірювання твердості отримували в апараті високого тиску типу “тороїд” шляхом кристалізації з розплаву при 2,6 ГПа. За даними рентгенівської дифрактометрії (ТЕХТ 3000 Inel, випромінювання $CuK_{\alpha 1}$), відновлені зразки містять добре кристалізовані однофазні халькогеніди бору з параметрами решітки, близькими до літературних даних [1].

Рентгенівська щільність (ρ), модуль об'ємного стиснення (B_0) і твердість за Віккерсом (H_V) халькогенідів бору

Халькогеніди бору	Параметри решітки, А [1]	ρ , г/см ³	B_0 , ГПа		H_V , ГПа		
			T*	Експеримент	T*	LO†	Експеримент
V ₁₂ S	$a = 5,8196$	2,297	154	–	31	27	32(3)
	$b = 5,8196$						
	$c = 11,9653$						
V ₁₂ Se	$a = 5,9385$	2,857	147	155(2) [4]	30	29	33(2)
	$b = 5,9385$						
	$c = 11,9144$						

*Термодинамічна модель [2].

†Модель Ляхова-Оганова [3].

Відновлені зразки (циліндри діаметром 4 мм і висотою 3 мм) були гаряче змонтовані в армованій вуглецевим волокном смолі, плоско шліфовані алмазним зерном 500, а затім поліровані алмазними суспензіями 9 і 1 мкм. Механічне полірування супроводжувалося віброполіруванням колоїдним розчином SiO₂ 0,04 мкм, що забезпечувало мінімальне пошкодження поверхні зразка.

Мікроструктуру полірованих зразків вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа TESCAN MIRA3 Field Emission (SEM) у режимах вторинних та зворотно розсіяних електронів. Було встановлено, що всі зразки однорідні та їхній середній розмір зерен коливається від 0,2 до 2 мкм; залишкової пористості не спостерігали.

Вимірювання мікротвердості проводили за допомогою машини для випробовування мікротвердості Mitutoyo HM-220B під навантаженням від 1 до 20 Н і часу перебування 15 с; на кожному навантаженні зроблено п'ять заглиблень. Значення твердості за Віккерсом та Кнупом (H_K) визначали за залишковими відбитками при вдавлюванні та обчислювали відповідно до стандартних визначень (детальніше див. [5]).

Виміряна твердість за Віккерсом сульфїду бору V₁₂S зменшується із навантаженням і при 10 Н досягає асимптотичного значення $H_V = 32(3)$ ГПа (рис. 1, *a*), що повністю узгоджується зі значенням, передбаченим в рамках термодинамічної моделі твердості (див. таблицю). Залежність навантаження вимірюваної твердості за Кнупом представлено на рис. 1, *б*; асимптотичне значення $H_K = 26(2)$ ГПа досягається вже при навантаженні 5 Н.

Виміряну твердість за Віккерсом селенїду бору V₁₂Se як функцію навантаження представлено на рис. 2, *a*; асимптотичне значення 33(2) ГПа досягається при 8 Н. Це значення H_V також добре узгоджується з твердістю V₁₂Se, розрахованою в рамках термодинамічної моделі (див. табл. 1). Залежність твердості за Кнупом (рис. 2, *б*) характеризується асимптотичним значенням $H_K = 22(2)$ ГПа, яке є дещо низьким і демонструє аномальне відставання від значення твердості за Віккерсом. Це можна пояснити низькою в'язкістю руйнування та пов'язаним з цим розщепленням матеріалу під індентором за Кнупом (див. вставку на рис. 2, *б*).

Таким чином, халькогеніди бору V₁₂S та V₁₂Se демонструють експериментальну твердість за Віккерсом ~ 33 ГПа, що вище, ніж у карбїду бору V₄C, звичайного суперабразиву. Обидві теоретичні моделі працюють належним

чином, однак термодинамічна модель виявляється більш надійною, оскільки значення твердості, розраховані за допомогою моделі Ляхова-Оганова, дещо занижені.

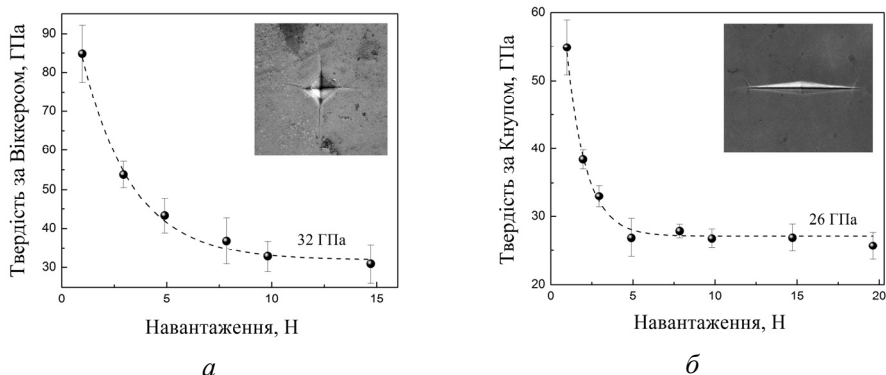


Рис. 1. Мікротвердість за Віккерсом (а) та Кнупом (б) сульфиду бору $B_{12}S$ в залежності від навантаження; вставки: СЕМ-зображення відбитків, сформованих інденторами Віккерса та Кнупа при навантаженні 8 Н.

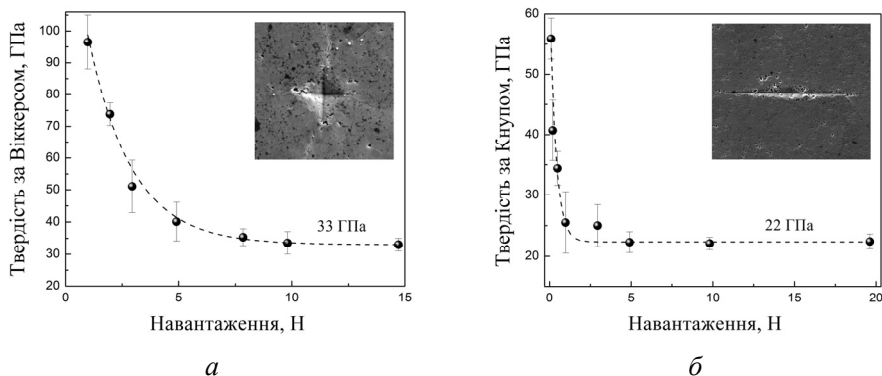


Рис. 2. Мікротвердість за Віккерсом (а) та Кнупом (б) селеніду бору $B_{12}Se$ в залежності від навантаження; вставки: СЕМ-зображення відбитків, сформованих інденторами Віккерса (а) та Кнупа (б) при навантаженні 5 Н.

Автор дякує доктору В. А. Муханову за виготовлення зразків і доктору В. Бушлі за полірування зразків та СЕМ-дослідження. Ця робота була фінансово підтримана Програмою досліджень та інновацій Європейського Союзу “Горизонт 2020” у рамках проекту Flintstone2020 (грантовий договір № 689279).

V. L. Solozhenko
LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France
Hardness of new boron-rich chalcogenides $B_{12}S$ and $B_{12}Se$

Hardness of bulk polycrystalline boron-rich chalcogenides, rhombohedral $B_{12}S$ and $B_{12}Se$, has been predicted using contemporary theoretical models and experimentally studied by microindentation. Both chalcogenides exhibit Vickers hardness of about 33 GPa exceeding that of boron carbide and hence belong to a family of (super)hard phases.

Keywords: boron-rich chalcogenides, hardness, bulk modulus.

1. Cherednichenko K.A., Mukhanov V.A., Kalinko A., Solozhenko V.L. High-pressure synthesis of boron-rich chalcogenides $B_{12}S$ and $B_{12}Se$. arXiv:2105.04450.
2. Mukhanov V.A., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. Thermodynamic model of hardness: Particular case of boron-rich solids. *J. Superhard Mater.*, 2010. Vol. 32, no. 3. P. 167–176.
3. Lyakhov A.O. Oganov A.R. Evolutionary search for superhard materials: Methodology and applications to forms of carbon and TiO_2 . *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84, no. 9. art. 092103.
4. Cherednichenko K.A., Le Godec Y., Solozhenko V.L. Equations of state of new boron-rich selenides B_6Se and $B_{12}Se$. arXiv:2106.04317.
5. Solozhenko V.L. Bushlya V. Mechanical properties of boron phosphides. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no. 2. P. 84–89.

Надійшов до редакції 18.06.21

Після доопрацювання 18.06.21

Прийнятий до опублікування 22.06.21