

УДК 621.762:921.34

**В. М. Волкогон**, д-р техн. наук, **Г. С. Олейник**, д-р физ.-мат. наук,  
**И. И. Тимофеева**, канд. техн. наук, **А. В. Котко**, канд. физ.-мат. наук,  
**С. К. Аврамчук**, канд. техн. наук, **И. А. Бужанская**,

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев*

## ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ АЛМАЗ – АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ФАЗЫ BN

Приведены результаты исследования структурных превращений в композициях порошков алмаз–вюртцитный нитрид бора при  $P = 8$  ГПа,  $T = 1700–1800$  °С. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что при использовании порошков алмаза различной зернистости (от 3–7 нм до 7–10 мкм) в композициях взаимодействуют исходные составляющие при контактировании их частиц с образованием межфазных прослоек с алмазоподобной структурой. Анализ результатов рентгеновских исследований позволяет предположить, что образующиеся прослойки представляют собой твердый раствор в системе В–N–С. Названо семь факторов, свидетельствующих в пользу механизма образования твердого раствора за счет растворения углерода в алмазоподобной решетке нитрида бора.

**Ключевые слова:** алмаз, нитрид бора, твердый раствор, взаимодействие, состав

В системе частиц алмаз статического синтеза – вюртцитный нитрид бора при давлении  $P = 8$  ГПа в интервале температур  $T = 1600–2000$  °С наблюдается контактное взаимодействие составляющих с образованием межфазной прослойки [1]. В настоящей работе рассмотрены результаты дальнейших исследований по изучению взаимодействия в системе алмаз – вюртцитный нитрид бора с оценкой возможности получения композиционных материалов, формирующихся с образованием твердых растворов состава В–N–С с алмазоподобной решеткой.

Для получения опытных образцов использовали порошки алмаза каталитического синтеза зернистостью 7/10 и 0,1/0 мкм, ультрадисперсного алмаза УДА (размеры частиц 3–7 нм) и  $BN_v$ , полученного ударно-волновым синтезом с последующей деформационной обработкой путем прокатки (размеры частиц в развитой базисной поверхности 0,5–1,5 мкм). Исходные составы для получения образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Исходный состав композиций (алмаз +  $BN_v$ ) и межплоскостные расстояния  $BN_{cf}$  и алмаза\* в полученных образцах после спекания при давлении  $P = 8$  ГПа, температуре  $T = 1800$  °С, длительности спекания 60 с

№ обр.	Характеристики алмаза в исходной порошковой композиции		Межплоскостное расстояние, Å		
	Размер частиц, мкм	Содержание, % масс.	$d_{111}$	$d_{200}$	$d_{220}$
1	–	–	2,090	1,811	1,280
2	10/7	50	2,081 2,052*	1,802	1,277 1,258*
3	0,1/0	10	2,085	1,807	1,278
4	0,003–0,007	10	2,081	1,804	–

Спекали образцы при давлении  $P = 8$  ГПа, температуре  $T = 1700\text{--}1800$  °С.

Структурные исследования осуществляли методами просвечивающей электронной

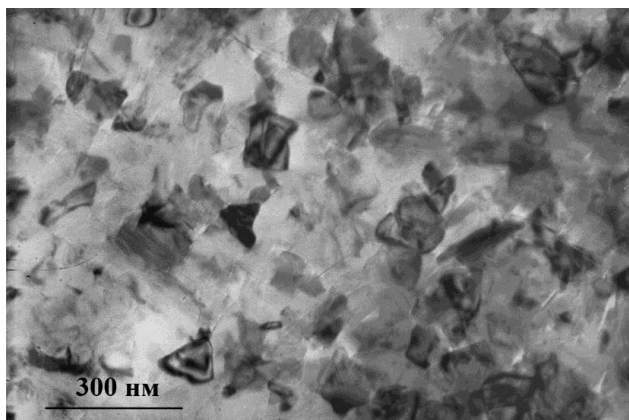


Рис. 1. Типичная микроструктура образца № 1, полученного спеканием  $\text{BN}_в$  в условиях полного превращения в  $\text{BN}_{сф}$

микроскопии в сочетании с рентгенофазовым анализом. Для электронно-микроскопического изучения использовали тонкие фольги, полученные методом ионного утонения. Для исследований использовали электронный микроскоп JEM-100СХ. Рентгеновскую съемку всех образцов вели дифрактометром ДРОНЗ в медном излучении с монохроматором в автоматическом режиме с шаговым перемещением  $0,05^\circ$  и продолжительностью экспозиции в каждой точке 4 с. Осуществляли последующую компьютерную обработку полученных

числовых значений. Определяли межплоскостные расстояния сфалеритной фазы  $\text{BN}_в$ , а также для образца с высоким содержанием алмаза (№ 2) и аналогичные расстояния для алмаза (см. табл. 1).

В результате электронно-микроскопических исследований установили, что к общим особенностям структурообразования композиций на основе порошков алмаза и  $\text{BN}_в$  при указанных  $P$ - $T$ -условиях являются пластическая деформация  $\text{BN}_в$ , деформационное полиморфное

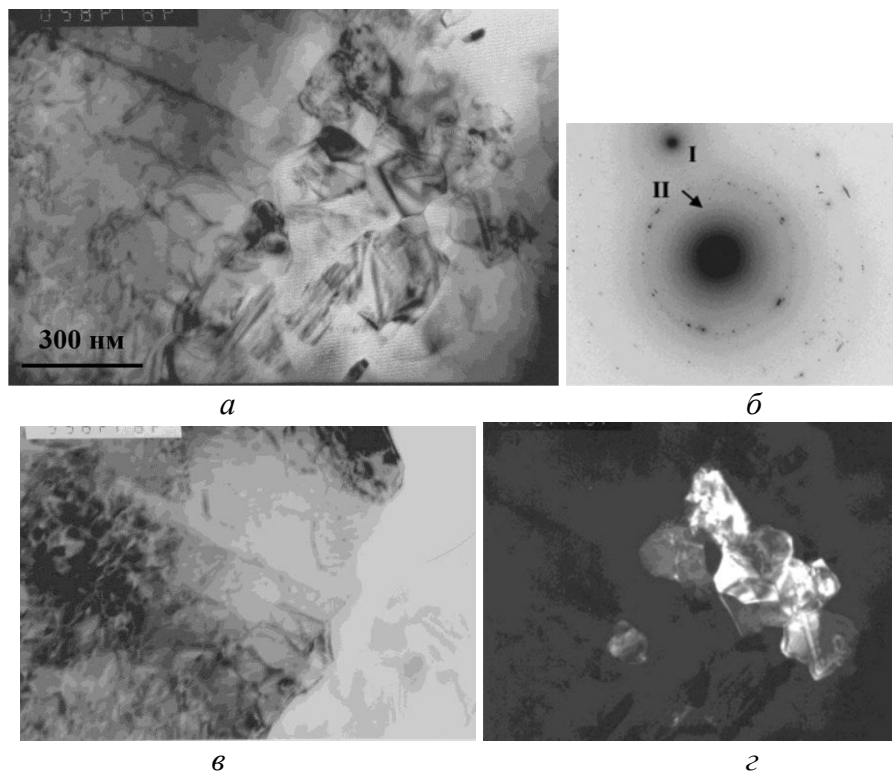


Рис. 2. Типичный фрагмент микроструктуры образца 2 (первый тип): а – общий вид; б – микроэлектронограмма; в, г – темнопольные изображения в отражении алмаза (I) и группе отражений алмазоподобной фазы (II), примыкающей к зерну алмаза, соответственно

превращение  $\text{BN}_в \rightarrow \text{BN}_{сф}$  и контактное взаимодействие фазовых составляющих. В образцах, полученных при температуре  $T = 1700$  °С и продолжительности спекания  $\tau = 60$  с, нитрид бора содержался преимущественно в виде зерен сфалеритной фазы с включениями зерен гетерофазного состава ( $\text{BN}_в + \text{BN}_{сф} +$  многослойные политипы), а в образцах, полученных

при температуре  $T = 1800$  °С и той же продолжительности спекания – только в виде зерен сфалеритной фазы. Диапазон размеров зерен  $BN_{сф}$  в последнем случае превышал 0,2 мкм, однако при увеличении длительности спекания до 120 с средний размер зерен увеличивался за счет появления некоторой доли зерен размерами до 0,3 мкм. Типичное электронно-микроскопическое изображение зеренной структуры в монофазном образце (т. е. полученном на основе исходного  $BN_в$  без добавки алмаза) показано на рис. 1.

Различия контактного взаимодействия алмаз – нитрид бора определяются размерами частиц алмаза. В случае микронных порошков (образец 2, табл.1), как показано в [1], при взаимодействии образуются сплошные границы алмаз – поликристаллическая алмазоподобная фаза  $BN$  уже при температуре  $T = 1700$  °С. Такой же характер взаимодействия выявляется и для образцов, полученных при  $T=1800$  °С и продолжительности спекания  $\tau = 60$  с. При этом в зернах алмаза наблюдаются высокая плотность дислокаций и двойники. По структурным особенностям указанной границы контактирования зерен алмаза с прослойкой на основе нитрида бора можно выделить два случая. В первом случае граница, окаймляющая сильно деформированные зерна алмаза, отчетливо выражена (рис. 2, в).

Во втором случае со стороны зерна алмаза к ней прилегает фрагментированная прослойка как переходная зона к деформированной области зерна (рис. 3).

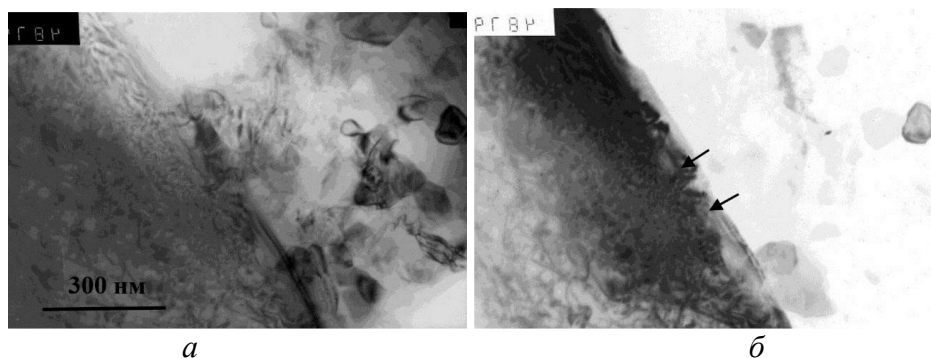


Рис.3. Типичный фрагмент микроструктуры образца 2 (второй тип): а – сильно деформированное зерно алмаза с примыкающей областью алмазоподобной фазы (светлопольное изображение); б – зерно алмаза (темнопольное изображение в отражении алмаза) с фрагментированной приграничной зоной (указано стрелкой).

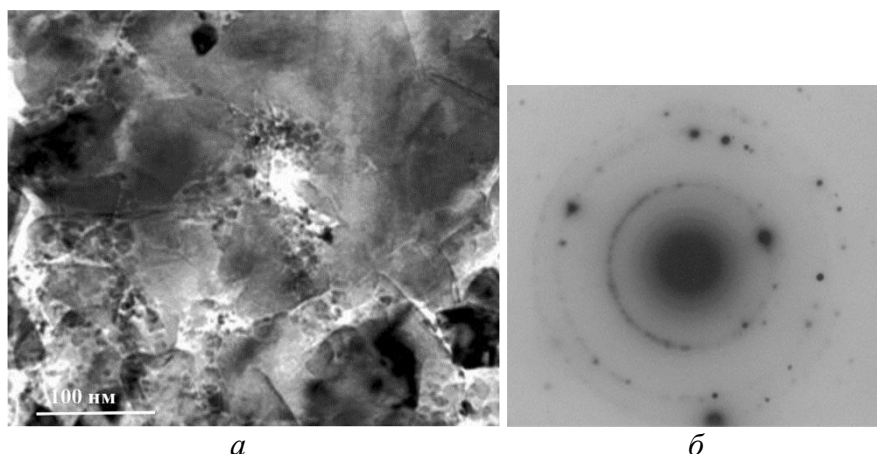


Рис. 4. Типичный участок микроструктуры образца с трещинами по границам сопряжения алмаз – алмазоподобная фаза (стрелкой указаны области разрыва по границам с отдельными зернами алмазоподобной фазы)

В микроструктуре образцов рассматриваемого состава, полученных при температуре  $T = 1800$  °С и продолжительности спекания  $\tau = 120$  с, выявляются области с трещинами по границам сопряжения зерно алмаза – прослойка алмазоподобной фазы, в том числе и

по границам непосредственного сопряжения с отдельными зернами прослойки (рис. 4).

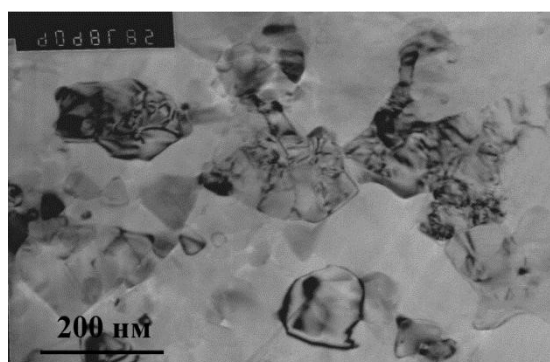
В образцах на основе композиций, содержащих ультрадисперсный алмаз (обр. 5), только при температуре  $T_{спек.} = 1800$  °С и продолжительности спекания  $\tau = 120$  с в границах сопряжения фаз образуются сплошные нанодисперсные прослойки, окаймляющие зерна сфалеритного нитрида бора. При этом отчетливой границы между прослойкой и зернами  $BN_{сф}$  не наблюдается, а выявляется утолщение такой прослойки и продвижение ее в объем зерна (рис. 5).



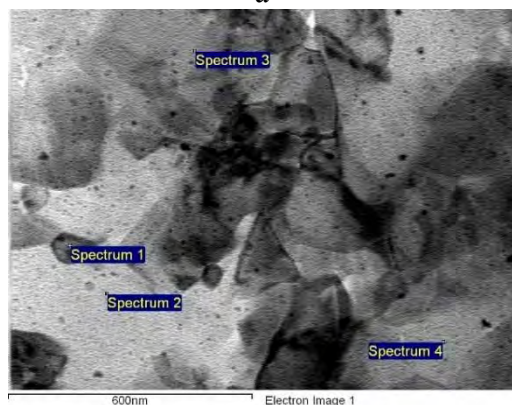
а б

Рис. 5. Типичный фрагмент микроструктуры образца 4, полученного при  $T_{\text{спек.}} = 1800$  °С,  $\tau = 120$  с (а) и микроэлектронограмма (б, сплошное кольцо – это отражение от межзеренной прослойки, яркие рефлекссы отражения от отдельных зерен  $\text{BN}_{\text{сф}}$ )

Особенностью микроструктуры образцов с добавкой нанодисперсного (0,1/0 мкм) алмаза каталитического синтеза (образец 3) по сравнению с образцами предыдущих типов, в том числе полученных на основе  $\text{BN}_v$  без добавок (образец 1, см. рис. 1), состоит в наличии сростков зерен. В таких сростках, а также в их окружении идентифицируется углерод (рис. 6, табл. 2).



а



б

Рис.6. Типичный фрагмент микроструктуры образца 3 (а) и области, в которых распределение В, N и С в окружении отдельного монолитного образования (б), в которых проведен анализ на содержание В, N и С

Таблица 2. Распределение В, N и С в окружении отдельного монолитного образования образца 3 (рис. 6, б)

Spectrum	In stats.	B	C	N	O
Spectrum 1	Yes	29.16	43.90	26.94	
Spectrum 2	Yes	31.33	37.73	30.94	
Spectrum 3	Yes	31.08	42.83	26.09	
Spectrum 4	Yes	35.39	30.91	32.81	0.89
Max.		35.39	43.90	32.81	0.89
Min.		29.16	30.91	26.09	0.89

Из данных табл. 1 следует, что для сфалеритной фазы BN в образцах, полученных на основе исходных композиций (алмаз – BN<sub>в</sub>), характерно уменьшение межплоскостных расстояний по сравнению с аналогичной фазой, образующейся в монофазных (на основе исходного BN<sub>в</sub>) образцах. В образца 2 с высоким содержанием алмаза также наблюдается уменьшение межплоскостных расстояний алмаза. Типичные дифрактограммы образцов 1–3 приведены на рис. 7.

Как следует из рис. 7, только для образца с высоким содержанием алмаза (образец 2) на дифрактограммах наряду с отражениями сфалеритного BN имеются отражения алмаза, причем для пиков отражений 220 и 311 выявляются особенности: для BN<sub>сф</sub> на пиках обоих отражений наблюдается плечо, для алмаза – расщепление (рис. 7, в). Как видно на рис. 7, а, подобные особенности для образцов 1 и 3 не выявляются. Согласно [2] они не наблюдаются также на указанных отражениях и для образцов, полученных на основе исходных порошков алмаза и BN<sub>сф</sub> при давлении  $P = 7$  ГПа и температуре  $T = 2600$  °С. Возможно, подобные особенности обусловлены образованием в исследуемом образце алмазоподобных твердых растворов состава BNC как на основе решетки алмаза, так и BN<sub>сф</sub>.

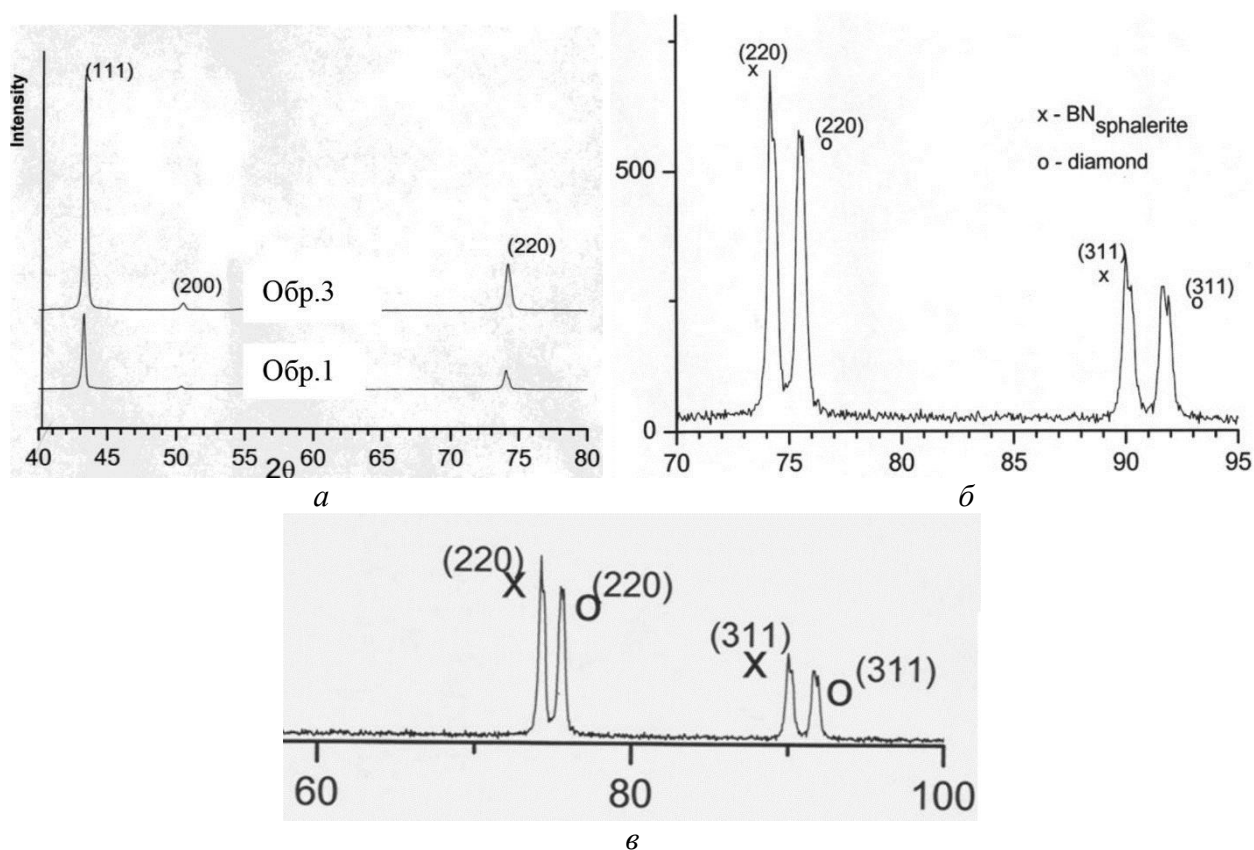


Рис. 7. Типичные дифрактограммы образцов 1, 3 (а) и 2 (б – общий вид; в – увеличенный фрагмент области отражений 220 и 311: для алмаза – о и BN<sub>сф</sub> – x)

В настоящее время ученые не пришли к единому мнению о природе образования твердого раствора BNC с алмазоподобной решеткой. Основные из известных представлений по этому вопросу приведены в [1], где высказано также предположение о том, что наиболее вероятный механизм образования твердого раствора при контактном взаимодействии частиц кубического алмаза и BN<sub>в</sub> – замещение азота углеродом в алмазоподобной решетке нитрида бора, на начальном этапе в решетке исходного BN<sub>в</sub>, а после образования сплошной межфазной границы и в образующейся сфалеритной фазе. На основании известных результатов многих исследований, свидетельствующих об отсутствии образования твердых

растворов В–N–С при спекании  $\text{BN}_{\text{сф}}$  и алмаза [2], приходим к выводу, что основным фактором, определяющим формирование твердого раствора в исследованных композициях, является метастабильность вюртцитной фазы  $\text{BN}_{\text{в}}$  и ее деформационное превращение в сфалеритную фазу непосредственно в условиях контактного взаимодействия с алмазом. В целом в пользу образования такого раствора по указанному сценарию можно выделить семь факторов, влияющих на образование твердых растворов.

1. По кристаллохимическим характеристикам углерод и азот близки (ковалентные радиусы атомов, электроотрицательности, сродство к электрону, первый потенциал ионизации, одинаковый тип электронного строения валентных оболочек атомов). Это определяет возможность формирования твердого раствора в соответствии с пятью условиями изоморфного замещения [3].

2. По представлениям [3] при контактном взаимодействии двух ковалентных веществ закономерным является растворение вещества с большей ковалентностью в веществе с меньшей ковалентностью. В рассматриваемом случае – это соответственно алмаз и алмазоподобные фазы  $\text{BN}$ .

3. По данным термодинамического анализа превращений в кристаллических системах при высоком давлении (со сдвигом) твердые растворы при контактировании частиц образуются на основе более мягкого вещества [4]. В рассматриваемом случае такие вещества – это алмазоподобные фазы  $\text{BN}$ .

4. Согласно правилу Сена [5], определяющему преимущественное направление диффузии при контактном взаимодействии двух веществ, большая скорость диффузии будет осуществляться в сторону вещества, в котором минимальное межатомное расстояние больше. В случае алмаза,  $\text{BN}_{\text{сф}}$  и  $\text{BN}_{\text{в}}$  эти величины равны соответственно 0,8183; 0,835 и 0,903 Å.

5. Возможность реализации эффекта Хедвала [6], определяемого присутствием метастабильной фазы ( $\text{BN}_{\text{в}}$ ) и ее превращением в сфалеритную фазу непосредственно в условиях контактирования с частицами алмаза [6].

6. По данным [7] при действии внешней нагрузки более прочное и менее сжимаемое вещество воспринимает большую часть усилий. Следовательно, градиент напряжений (большой уровень напряжений в алмазе) будет способствовать диффузии углерода в нитрид бора.

7. Эффекты анизотропии сжатия второго рода, обусловленные различием модулей упругости алмаза и  $\text{BN}_{\text{в}}$ , различающихся также симметрией их кристаллических решеток [8]. Эти эффекты способствуют генерированию сдвиговых напряжений при контактировании частиц. Известно [9], что такие напряжения, возникающие в условиях действия высоких давлений, способствуют образованию твердых растворов даже между веществами, кристаллохимические характеристики которых не отвечают условиям образования таких растворов.

Как отмечалось во вводной части, цель настоящего исследования состояла в определении возможности получения композитов на основе алмаза и плотных фаз нитрида бора с участием формирования твердых растворов состава  $\text{BNC}$ . Приведенные результаты электронно-микроскопических исследований в [1], а также в настоящей работе свидетельствуют, что частицы алмаза и  $\text{BN}_{\text{в}}$  взаимодействуют с образованием сплошных границ сопряжения и межфазных прослоек. По нашему мнению, эти данные свидетельствуют в пользу образования твердого раствора углерода в алмазоподобном нитриде бора. Однако, безусловно, необходимы дальнейшие исследования. Представляется, что в целом полученные результаты указывают на возможность создания композитов системы алмаз – алмазоподобные фазы  $\text{BN}$  – алмазоподобный твердый раствор состава  $\text{BNC}$  с использованием алмазных порошков различной дисперсности.

Наведено результати дослідження структурних перетворень в композиціях порошків алмаз–вюрцитний нітрид бору при  $P = 8$  ГПа,  $T = 1600–1800$  °С. Електронно-мікроскопічними дослідженнями встановлено, що при використанні порошків алмазу різної зернистості (від 3–7 нм до 7–10 мкм) в композиціях взаємодіють вихідні складові при контактуванні їх частинок з утворенням міжфазних прошарків з алмазоподібною структурою. Аналіз результатів рентгенівських досліджень дозволяє зробити висновок, що такі прошарки є твердим розчином в системі B–N–C. Названо сім чинників, які свідчать на користь механізму утворення такого твердого розчину внаслідок розчинення вуглецю в алмазоподібній ґратці нітриду бору.

**Ключові слова** : алмаз, нітрид бору, твердий розчин, взаємодія, склад

*The results of investigation into structure transformations in powdered composites diamond/wurcite boron nitride at  $P = 8$  GPa and  $T = 1700–1800$  °C are presented. Electron microscopy examinations have established that in case of using diamond powders with various particle size (from 3–7 nm to 7–10 mcm), interaction of the initial component contacting particles takes place in the composite, which results in formation of interphase layers characterized by a diamond-like structure. The XRD data makes it possible to conclude that these layers are solid solutions in the B–N–C system. Seven factors that evidence solid solution formation through mechanism of carbon dissolution in the diamond-like lattice of boron nitride are indicated.*

**Keywords**: diamond, boron nitride, solid solution, interaction, composition.

### Литература

1. Микроструктурные особенности контактного взаимодействия в системе частиц алмаза и вюрцитного нитрида бора при высоких давлении и температуре / Г. С. Олейник, В. М. Волкогон, С. К. Аврамчук и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 15. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – С. 315–320.
2. Кидалов С. В., Шахов Ф. М., Давиденко В. М., Яшин В. А. К вопросу о получении и свойствах сверхтвердых кристаллических материалов в системе бор–углерод–азот // Письма в ЖТФ. – 2011. – 37. – № 6. – С. 8–14.
3. Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости. – М.: Наука, 1977. – 251 с.
4. Литвинова В. А., Гусаров А. П. Сжимаемость кубического BN и ниобия под давлением  $150 \cdot 10^8$  ГПа // Труды ВНИИ физико-технических и радиотехнических измерений. – 1974. – 41. – Вып. 11. – С. 51–54.
5. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
6. Наумов И. И., Ольховик Г. А., Панин В. Е. О взаимной растворимости металлов в условиях негидростатического сжатия // Металлы. – 1990. – № 1. – С. 152–156.
7. Будников П. П., Гистлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат, 1971. – 486 с.
8. Стрельцов В. А., Зайцев В. И., Рюмшина Т. А. Эффекты анизотропии сжатия и их роль в исследованиях пластической деформации гидростатически сжатых кристаллических систем // Физика и техника высоких давлений. – 1981. – Вып. 3. – С. 8–19.
9. Жорин В. А., Макаров И. Ф., Ген М. Я., Ениколопян Н. С. Образование твердых растворов металлов при пластической деформации под высоким давлением // ДАН СССР. – 1981. – 261. – № 2. – С. 402–406.

Поступила 12.06.13