

PACS: 81.05.Mh, 81.20.Ev, 81.40.Vw, 61.10.Nz

Н.П. Беженар<sup>1</sup>, С.М. Коновал<sup>1</sup>, С.А. Божко<sup>1</sup>, Н.Н. Белявина<sup>2</sup>,  
В.Я. Маркив<sup>2</sup>

## РЕЛАКСАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ cBN–Al ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

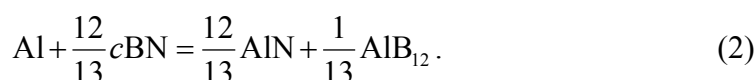
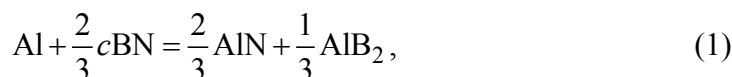
<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины  
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина  
E-mail: bezhenar@ukr.net

<sup>2</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко  
пр. Глушкова, 6, г. Киев, 03127, Украина

*Методом рентгеноструктурного анализа исследовано влияние высоких давления (2.5–7.7 GPa) и температуры (1300–2300 K) на фазовый состав композитов, синтезированных реакционным спеканием в системе кубический нитрид бора (cBN)–Al. Установлено увеличение объема кристаллической решетки AlN, полученного при 2.5–4.2 GPa, 1300–1750 K, которое объясняется образованием на ее базе твердого раствора с внедрением атомов бора в междоузлия.*

### Введение

Метод реакционного спекания порошков cBN с Al при высоком давлении используют в ряде технологических процессов получения композиционных материалов инструментального назначения. Примерами являются разработанные в ИСМ НАН Украины композиты киборит-1 и киборит-2, имеющие структуру с непрерывным каркасом cBN, составляющим  $\geq 82$  vol.% в композитах, и связкой, образованной продуктами реакций в системе cBN–Al. Основной связки является нитрид алюминия (AlN). Другие возможные соединения – это бориды алюминия (AlB<sub>2</sub>, AlB<sub>10</sub>, AlB<sub>12</sub>) и тройные фазы системы Al–C–B. Наиболее часто идентифицируют AlB<sub>2</sub> и AlB<sub>12</sub> соответственно реакциям:



Влияние различных технологических факторов на количественный фазовый состав композитов системы cBN–Al, в том числе на состав боридных

фаз, детально изучен в [1]. Было показано, что повышение давления приводит к смещению на диаграмме Al–B границы между  $AlB_2$  и  $AlB_{12}$  в сторону высоких температур, а линии ликвидуса – в сторону меньших концентраций бора в расплаве. Давление 7.7 GPa стабилизирует фазу  $AlB_2$  при температуре 1750 К. Изменяя  $p$ ,  $T$ -параметры спекания, можно в заданных пределах управлять составом композитов. Эксперименты [1] также показали, что образование  $AlN$  идет синхронно с уменьшением количества Al, а кристаллизации боридов алюминия предшествует растворение бора в расплаве. Отсюда можно сделать вывод о независимости этих механизмов.

Расчет баланса масс для реакций (1) и (2) свидетельствует, что при составе шихты  $cBN + 10\% Al$  состав композита может изменяться в пределах, vol. %: 82–79  $cBN$ , 11–15  $AlN$ , 5–7  $AlB_2$ . В эти же пределы попадают реакции с образованием боридов алюминия других составов. Дальнейшие исследования показали, что в определенных условиях, например при параметрах спекания  $p = 4.2$  GPa,  $T = 1750$  К, в образцах композита чаще всего идентифицируют только две фазы –  $cBN$  и  $AlN$ . В то же время отмечается значительный разброс данных по периодам решетки  $AlN$ , полученного в разных условиях. Такой разброс предположительно связан с образованием твердого раствора бора на базе кристаллической решетки  $AlN$ .

Возможность формирования твердого раствора бора в нитриде алюминия при высоком давлении рассматривали для систем  $cBN-AlN$  [2] и  $cBN-Al-C$  [3], но без уточнения кристаллической структуры  $AlN$ .

Целью работы является систематизация данных о периодах решетки  $AlN$ , синтезированного при реакционном взаимодействии в системе  $cBN-Al$  в условиях высоких давлений, и уточнение параметров его кристаллической структуры.

### Методики исследования

Синтез  $AlN$  осуществляли реакционным спеканием под давлением шихты  $cBN-Al$  в аппарате высокого давления (АВД) типа «тороид». Термодинамические параметры спекания варьировали в области стабильности  $cBN$ : 1300 К – 2.5, 4.2 и 7.7 GPa; 1750 К – 4.2 и 7.7 GPa; 2100, 2300 и 2700 К – 7.7 GPa.

При параметрах спекания 4.2 GPa, 1750 К варьировали содержание Al в шихте от 10 до 30 mass% и продолжительность процесса от 3 до 7 min.

Поверхность образцов после спекания подвергали алмазной обработке.

Дифрактограммы от плоских поверхностей шлифованных образцов записывали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (медное фильтрованное излучение) в дискретном режиме: шаг сканирования  $0.05^\circ$ , время экспозиции в каждой точке 4 s, интервал углов  $2\theta = 24-140^\circ$ . Первичную обработку дифракционных данных (положения центров тяжести  $K_{\alpha_1}$ -пиков и значения их интегральных интенсивностей) осуществляли методом полнопрофильного анализа. Качественный и количественный фазовый анализ (с уточнением по методу наименьших квадратов периодов кристаллических

решеток каждой из идентифицированных фазовых составляющих), а также уточнение параметров кристаллических структур фаз (коэффициентов заполнения атомами компонентов соответствующих правильных систем точек, координатных параметров, изотропных температурных поправок  $B$ ) проводили по комплексу программ [4]. Корректность выполненных расчетов контролировали графически и по значению фактора расходимости  $R$ .

Результаты обрабатывали по периодам решетки AlN с использованием методов математической статистики. Для обеспечения точности результатов при уточнении параметров кристаллической структуры расчеты проводили для образцов, где содержание AlN по интенсивности отражений составляло от 12 до 31%.

Для выбора стандартных значений периодов решетки AlN ( $P_{63mc}$ ) была использована дифрактограмма от поликристалла, прошедшего длительный высокотемпературный отжиг в атмосфере азота [5]. Полученные данные по периодам решетки ( $a = b = 0.31131 \pm 0.00001$  nm,  $c = 0.49777 \pm 0.00001$  nm) были близки к приведенным в международных стандартах [6].

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Влияние  $p$ ,  $T$ -параметров синтеза AlN на периоды его кристаллической решетки изучали с использованием микропорошков  $c$ BN с размером зерен от 1 до 3  $\mu$ m при содержании в шихте 2 и 10% Al. Исследования проводили на 37 образцах. Анализ результатов представлен в табл. 1 и 2.

В исследуемом диапазоне давлений (2.5–7.7 GPa) термодинамически стабильна вюрцитная кристаллическая модификация AlN ( $P_{63mc}$ , тип ZnS) [7,8]. Приведенные результаты показывают, что объем кристаллической решетки AlN, синтезируемого в системе  $c$ BN–Al, значимо зависит от давления синтеза. При 2.5 и 4.2 GPa он возрастает по сравнению со стандартным значением [5], а при 7.7 GPa заметно снижается с ростом температур в интервале 2100–2700 K.

Таблица 1

Периоды и объем кристаллической решетки AlN, синтезированного при разных давлениях

Источник	$p$ , GPa	$a = b$ , nm	$c$ , nm	$c/a$	$V$ , nm <sup>3</sup>	$\Delta V/V_0$ , %
Данная работа: $n = 11$ $n = 26$	2.5–4.2	0.3116(1)	0.4976(3)	1.597(1)	0.04184(4)	0.14
	7.7	0.31096(8)	0.4973(2)	1.594(1)	0.04165(4)	–0.3
[5]	$10^{-4}$	0.31131	0.49777	1.599	0.04178	0
[6]	–	0.31114	0.49792	1.600	0.04174	–0.1

Здесь  $n$  – количество образцов в выборке; в скобках – дисперсия значений при доверительной вероятности 0.68.

Периоды и объем кристаллической решетки AlN в зависимости от температуры синтеза под давлением 7.7 GPa

Источник	$T$ , К	$a = b$ , nm	$c$ , nm	$c/a$	$V$ , nm <sup>3</sup>	$\Delta V/V_0$ , %	
Данная работа:	$n = 10$	1300–1750	0.3112(1)	0.4980(3)	1.596	0.04177(5)	0
	$n = 6$	2100	0.3110(1)	0.4971(3)	1.598(1)	0.04164(3)	–0.3
	$n = 4$	2300	0.31085(7)	0.49664(7)	1.598(1)	0.04156(2)	–0.5
	$n = 6$	2700	0.3109(2)	0.4965(3)	1.597(1)	0.04156(5)	–0.5
[9]*	2300	0.31145	0.49672	1.595	0.04173	–0.1	

\*Спекание шихты cBN + 10% AlN. Обозначения те же, что и в табл. 1.

Изменение периодов кристаллической решетки AlN, синтезированного при давлениях 2.5–7.7 GPa, в общем случае может быть связано с остаточными термоупругими деформациями в двухфазном композите. Расчетные оценки показали, что в двухфазном композите состава cBN–10% AlN после температуры спекания 2300 К остаточное термоупругое сжатие в фазе AlN составит  $(\Delta V/V_0)_{\text{calc}} = -0.08\%$ , что практически совпало с результатом исследования [9] образцов, где AlN был в составе исходной шихты:  $(\Delta V/V_0)_{\text{exp}} = -0.1\%$  (табл. 2). Сравнение результатов настоящей работы и [9] позволяет предполагать, что при кристаллизации AlN из расплава алюминия, осуществляемой при высоких  $p$ ,  $T$ -параметрах (7.7 GPa, 2300 К), термодинамически стабильный зародыш AlN обладает кристаллической решеткой с параметрами вюрцитной структуры соответственно ее сжимаемости *in situ* [8]. Это объясняет уменьшение объема решетки AlN, синтезированного при высоких  $p$ ,  $T$ -параметрах, на 0.3–0.5% по сравнению со стандартным значением.

В образцах, полученных при более низких параметрах (2.5–4.2 GPa, 1300–1750 К), отмечено увеличение объема кристаллической решетки в среднем на 0.14%. При этих параметрах обработки диборид алюминия чаще всего не образуется, а бор предположительно входит в состав твердого раствора на базе кристаллической решетки AlN.

Уточнение позиций атомов в кристаллической структуре AlN, синтезируемого в системе cBN–Al при параметрах  $p = 4.2$  GPa,  $T = 1750$  К проводили на основании анализа интенсивности 23 независимых дифракционных отражений. Образцы в количестве 9 шт. были получены из шихты с разным содержанием Al (10, 20 и 30%), продолжительность спекания каждого состава – 3, 5 и 7 min. Средний размер зерен исходного cBN составлял 2.2  $\mu\text{m}$ .

Моделирование возможных вариантов размещения бора по правильным системам точек пространственной группы  $R\bar{6}_3mc$  и сопоставление полученных расчетных значений интенсивностей отражений с экспериментальными показало, что из всех образцов этой серии наилучшее соответствие было достигнуто для модели, предполагающей частичное внедрение атомов бора

в междоузлия 12(*h*) структуры AlN типа ZnS-вюрцит при наличии вакансий в позициях 2(*a*) (табл. 3).

Расчет, аналогичный приведенному в табл. 3, сделан для каждого из 9 образцов. Для анализа влияния в отдельности времени спекания и содержания Al в шихте использовали средние значения по трем образцам с дисперсией при доверительной вероятности 0.68. Значимого влияния продолжительности спекания от 3 до 7 min на периоды решетки и содержание бора не обнаружено.

В группах образцов, полученных из шихты с разным содержанием алюминия, периоды решетки AlN отличались (табл. 4) и ее объем находился в корреляции с количеством бора в междоузлиях (рисунок).

Таблица 3

**Кристаллографические данные для соединения AlN структурного типа ZnS-вюрцит в образце из шихты cBN–10% Al (спекание при 4.2 GPa, 1750 K, 5 min)**

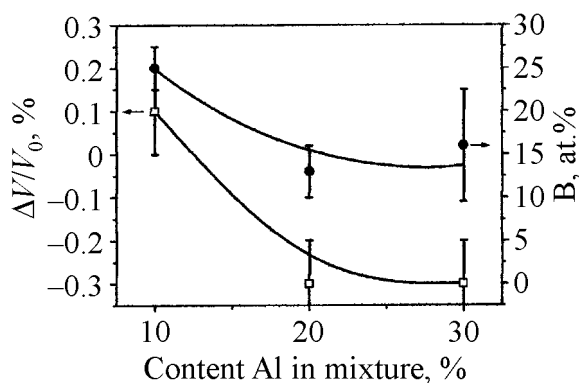
Атом	Позиция	Коэффициент заполнения позиции	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Al	2( <i>a</i> )	0.88(1)	0.333	0.667	0
N	2( <i>b</i> )	1.00(1)			0.386(1)
B	12( <i>h</i> )	0.11(2)		0	0.585(7)
Пространственная группа			<i>P6<sub>3</sub>mc</i> (186)		
Периоды решетки, nm			<i>a</i> = 0.31155(3) <i>c</i> = 0.49812(8)		
Независимые отражения			23		
Изотропная температурная поправка <i>B</i> , 10 <sup>2</sup> nm <sup>2</sup>			2.80(9)		
Фактор расходимости <i>R</i>			0.033		

Примечание. Состав соединения, at.%: 35 Al, 39 N, 26 B.

Таблица 4

**Содержание Al в шихте и характеристики кристаллической решетки AlN**

Al, %	Периоды решетки, nm		B, at.%	Идентификация AlB <sub>2</sub> в образцах, % интенсивности отражений
	<i>a</i> = <i>b</i>	<i>c</i>		
10	0.31142(8)	0.4980(2)	24 ± 3	Нет
20	0.31094(5)	0.4976(3)	13 ± 3	4–5
30	0.31103(9)	0.4972(3)	16 ± 6	8



**Рис.** Содержание бора в междоузлиях и изменение объема кристаллической решетки AlN, синтезированного из шихты cBN–Al при *p* = 4.2 GPa, *T* = 1750 K

Представленные на рисунке зависимости свидетельствуют о различии кинетики реакционного взаимодействия в двух группах образцов. При 10% Al в шихте  $\Delta V/V_0 > 0$ . В этих образцах бориды алюминия не были идентифицированы.

В остальных образцах (20–30% Al в шихте), полученных при тех же параметрах спекания, фаза  $AlB_2$  была идентифицирована, а изменение объема кристаллической решетки AlN ( $\Delta V/V_0 < 0$ ) коррелировало с уменьшением количества бора в междоузлиях.

Причинами сдвига реакционного взаимодействия в сторону образования  $AlB_2$  при сохранении  $p$ ,  $T$ -параметров в АД и увеличении содержания алюминия в шихте могут быть пока не изученные факторы кинетики массопереноса бора расплавом алюминия, а также изменение условий гидростатичности в реакционном объеме АД.

### Выводы

1. Объем кристаллической решетки AlN ( $P_{63mc}$ , тип ZnS), полученного реакционным спеканием в системе  $cBN-Al$ , значимо зависел от  $p$ ,  $T$ -параметров процесса. После  $p = 7.7$  GPa и  $T = 2100-2300$  K объем решетки был меньше стандартного значения на 0.3–0.5%, что могло быть следствием образования термодинамически стабильных зародышей AlN с параметрами вюрцитной структуры соответственно ее сжимаемости *in situ*.

2. Увеличение объема кристаллической решетки AlN, полученного при 2.5–4.2 GPa, 1300–1750 K, связано с образованием на ее базе твердого раствора с внедрением атомов бора в междоузлия.

3. Увеличение концентрации алюминия в шихте от 10 до 20–30% при  $p$ ,  $T$ -параметрах спекания 4.2 GPa, 1750 K сдвигает реакционное взаимодействие в системе  $cBN-Al$  в сторону образования  $AlB_2$ .

1. Н.П. Беженар, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, П.А. Нагорный, Сверхтвердые материалы № 1, 37 (2002).
2. Т.С. Бартницкая, А.К. Бутыленко, И.И. Тимофеева и др., Высокие давления и свойства материалов, Наукова думка, Киев (1980).
3. М.П. Беженар, С.А. Божко, Н.М. Білявина, П.А. Нагорний, С.М. Коновал, Сверхтвердые материалы № 6, 27 (2007).
4. В.Я. Марків, Н.М. Білявина, Тез. доп. II Міжнар. конф. «Конструкційні та функціональні матеріали» (КФМ-97), Львів (1997), с. 260.
5. Н.П. Беженар, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Сверхтвердые материалы № 2, 17 (1996).
6. JCPDS-ICDD (1993).
7. H. Vollstädt, E. Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, O. Fukunaga, Proc. Japan Acad. **B66**, 7 (1990).
8. M. Ueno, A. Onodera, O. Shimotsuma, K. Takemura, Phys. Rev. **B45**, 10123 (1992).
9. N.P. Bezhenar, S.A. Bozhko, N.N. Belyavina, V.Ya. Markiv, Diamond and Related Materials **6**, 927 (1997).

*М.П. Беженар, С.М. Коновал, С.О. Божко, Н.М. Білявіна, В.Я. Марків*

### РЕЛАКСАЦІЙНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ cBN–Al ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ

Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено вплив високих тиску (2.5–7.7 GPa) і температури (1300–2300 K) на фазовий склад композитів, синтезованих реакційним спіканням в системі кубічний нітрид бору (cBN)–Al. Встановлено збільшення об'єму кристалічної решітки AlN, отриманого при 2.5–4.2 GPa, 1300–1750 K, яке пояснюється утворенням на її базі твердого розчину з впровадженням атомів бору в міжвузловини.

*N.P. Bezhenar, S.M. Konoval, S.A. Bozhko, N.N. Beljavina, V.Ya. Markiv*

### REACTION INTERACTION IN cBN–Al SYSTEM AT HIGH PRESSURE

By X-ray crystal analysis method it has been investigated high pressure (2.5–7.7 GPa) and temperature (1300–2300 K) effects on phase compound of the composites synthesized by reaction sintering in the cubic boron nitride system (cBN)–Al. It is shown that the volume of crystal lattice for AlN synthesized at 2.5–4.2 GPa and 1300–1750 K has increased. It is explained by the formation on its base of solid solution with interstitial boron atoms.

**Fig.** Content of interstitial boron (1) and change of crystal lattice volume of +IIAlN (2) synthesized from cBN–Al mixture at  $p = 4.2$  GPa,  $T = 1750$  K