

13. Shahraiyini H. T., Ashtiani B. A. Comparison of Finite Difference Schemes for Water Flow in Unsaturated Soils // Intern. J. of Aerospace and Mechanical Engineering. – 2009. – 3. – N 1. – P. 1–5.
14. Коллинз Р. Течение жидкостей через пористые среды. – М.: Мир, 1964. – 350 с.
15. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
16. Глазов В. М., Чижевская С. Н. Жидкие полупроводники. – М.: Наука, 1968. – 244 с.

Надійшла 25.05.12

УДК 621.762:921.34

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

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

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ЧАСТИЦ АЛМАЗА И ВЮРТЦИТНОГО НИТРИДА БОРА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ

Представлено краткое рассмотрение результатов исследования методами просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг и реплик от естественных поверхностей разрушения, а также растровой электронной микроскопии микроструктуры модельных образцов на основе смеси порошков алмаза и BN_v , спеченных при $P = 7,7$ ГПа в интервале $T = 1600\text{--}2000$ °С. Сделан вывод, что такие особенности микроструктуры образцов (полученных при $T = 1700\text{--}1800$ °С) как наличие сплошных межфазных границ, формирование промежуточного слоя между частицами алмаза и матричной составляющей BN_v , оваллизация частиц алмаза могут служить непосредственным подтверждением контактного взаимодействия алмаза и BN_v .

Ключевые слова: нитрид бора, алмаз, спекание, структура, твердый раствор.

Одно из важнейших направлений в разработке новых сверхтвердых материалов – создание композитов на основе плотных модификаций углерода и нитрида бора. Наибольший интерес представляет получение таких композитов со связующей составляющей в форме твердого раствора указанных фаз с алмазоподобной решеткой а-В–N–С.

В ряде работ [1–5] сообщалось о получении материалов состава (сBN+алмаз), однако сведения о структурном состоянии межфазных границ в таких материалах и в целом о взаимодействии исходных фаз отсутствуют. Для получения таких материалов использовали смеси порошков следующих составляющих: графитоподобного карбонитрида бора [1], алмаза и графитоподобного BN_r [2], графита и сBN [3], графита и BN_r [4], сBN+алмаз [5].

Первые сведения о получении при высоких давлениях и температурах твердых растворов а-В–N–С были представлены в [6; 7]. В качестве исходных составляющих использовали графитоподобный карбонитрид бора [6], графит и BN_r [7]. В настоящее время имеется множество работ, посвященных синтезу, исследованию свойств, а также теоретическому анализу структуры и расчету прочностных характеристик твердых растворов а-В–N–С [8–16]. Наиболее детальные исследования раствора состава а- BC_2N , полученного на основе исходного графитоподобного карбонитрида бора, приведены в [11; 12]. Твердость упомянутого твердого раствора при нагрузке до $5 \text{ Н } H_V = 76$ ГПа и, по данным [6], содержание углерода в сBN достигает 6,5 % (ат.).

Известны следующие точки зрения на природу образования твердого раствора а-В-Н-С. Это растворение С в BN [6; 7], BN в С [9], формирование сверхструктур типа $(C_2)_n(BN)_n$ [13; 14], случайное распределение атомов В, N и С в решетке алмаза [15] и др. По предположению авторов работы [16] в случае применения для синтеза исходной смеси состава $(C_3N_4 + \text{бор } \beta\text{-модификации})$ твердый раствор формируется в результате частичного замещения бором атомов углерода и азота. В целом в системе В-Н-С при формировании тройной алмазоподобной фазы возможно изоморфное гетеровалентное замещение атомами С атомов В и N, а также наоборот. По кристаллогеометрическим и кристаллохимическим характеристикам эти вещества близки (ковалентные радиусы атомов, электроотрицательность, сродство к электрону, первый потенциал ионизации, электронное строение валентных оболочек атомов), что и определяет возможность формирования твердого раствора в соответствии с пятью условиями изоморфного замещения. Основываясь на двух основных факторах, определяющих формирование таких растворов (по [17] – это различие атомных радиусов не более 15% и электроотрицательности на 0,4 эВ), образование а-В-Н-С на основе исходных плотных модификаций углерода и нитрида бора наиболее вероятно в результате замещения атома бора углеродом.

| | С | В | N |
|-------------------------------|------|------|------|
| Ковалентные радиусы атомов, Å | 0,77 | 0,82 | 0,77 |
| Электроотрицательность, эВ | 2,55 | 2,04 | 3,04 |

Согласно анализу исследований синтеза раствора а-В-Н-С он формируется, как правило, на основе графитоподобных карбонитридов бора, реже – на основе смеси исходных слоистых фаз (графит+BN_r), т. е. в условиях осуществления фазовых переходов с образованием плотных модификаций С и BN. Это позволяет предположить, что такие переходы активируют процесс формирования твердого раствора а-В-Н-С, т. е. реализуется эффект Хедвала, основанный на активации таких структурных превращений, как пластическая деформация, поатомная диффузионная подвижность, реакционная способность, в результате развития фазовых переходов. Это обусловлено особой структурой веществ в состояниях, предшествующих фазовому переходу и возникающих непосредственно после его осуществления. В качестве примера такой активации диффузионных процессов за счет фазового превращения можно привести данные о формировании микроструктуры сверхтвердого материала на основе исходных фаз сBN и BN_v (торговая марка – ПТНБ). Спекание такого материала осуществляется в условиях деформационного BN_v→сBN перехода. При этом уже до температуры $T = 2000$ °С в материале образуются хорошо сформированные подвижные границы между исходными частицами сBN и зернами этой фазы, образующейся в процессе спекания [18]. В то же время известно [19], что при спекании монофазного сBN между исходными частицами хорошо сформированные межзеренные границы не образуются, а появляются только на стадии развития первичной рекристаллизации.

В настоящей работе приведены некоторые результаты структурных исследований, свидетельствующих о взаимодействии алмаза и BN_v при контактировании их частиц в условиях действия высоких давлений и температур. Проведенные исследования были направлены на установление возможности создания композитов на основе BN_v с межзеренной связкой в виде твердого раствора а-В-Н-С.

Для изучения использовали модельные образцы, полученные при $P = 7,7$ ГПа на основе исходной смеси порошков алмаза и BN_v при их количественном соотношении 30 : 70. Использовали алмаз зернистостью 20/14 и BN_v с размерами частиц в развитой поверхности огранки до 1 мкм и толщиной не более 200 нм. Структурные исследования проводили методами электронной микроскопии тонких фольг, по репликам от естественных поверхностей разрушения образцов и откольных частиц, извлекаемых с таких поверхностей, а также с помощью растровой электронной микроскопии. Фазовый состав приграничных

областей нитрида бора идентифицировали методом микродифракции. Исследовали три типа образцов, полученных при параметрах: $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\tau = 60\text{ с}$) – I, $T = 1700\text{--}1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\tau = 90\text{ с}$) – II и $T = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\tau = 60\text{ с}$) – III.

Общая особенность микроструктуры всех образцов состояла в том, что по результатам микродифракционных исследований и анализа дифракционного контраста в межфазных сопряжениях алмаза с матрицей нитрида бора примесей в виде изолированных выделений не выявлено. В то же время микроструктура таких сопряжений и фазовый состав матричной фазы BN изменяются по мере повышения температуры спекания.

В образцах типа I межфазные границы алмаз–BN_v были в основном сплошными, однако выявлялись и границы с локальными трещинами, в которых содержались слоистые фазы углерода и (или) BN. В частицах алмаза со сплошными межфазными границами с матрицей BN выявлялись двойники и дислокации (рис. 1, а). Результаты анализа электронных микрофрактограмм образцов, которые были разрушены по межфазным границам, позволяют заключить, что в таких границах имеются образования размерами 20–50 нм (рис. 1, б). Из геометрии микроэлектронограмм (МЭГ) от извлекаемых с поверхности сопряжения алмаз–BN_v откольных частиц (стрелка А на рис. 1, б) следует, что выделения образованы на основе BN_v. Матричная составляющая образцов состояла преимущественно из сильно разупорядоченного BN_v (с высокой плотностью базисных дефектов упаковки).

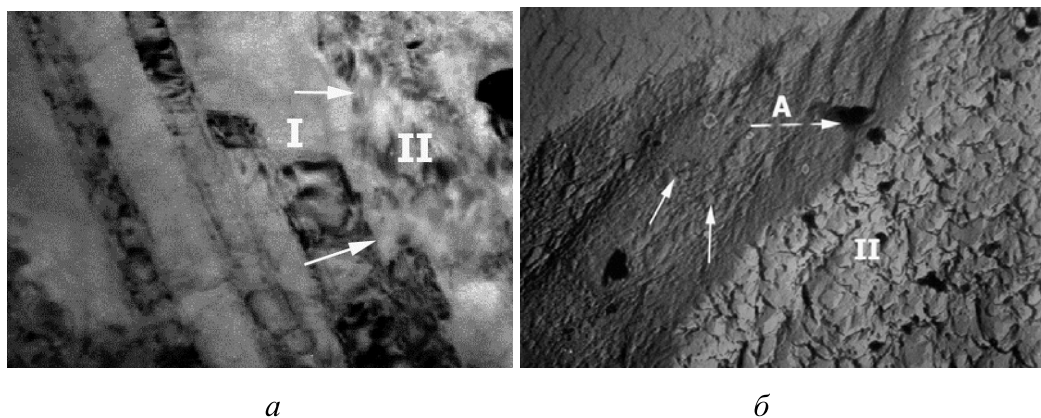


Рис. 1. Типичные изображения на просвет (а) и электронная микрофрактограмма (б) участков микроструктуры с сопряжениями частиц алмаза и матричной составляющей в образцах, полученных при $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (I – алмаз, II – BN, стрелками на (а) указана межфазная граница, на (б) выделения в поверхности такой границы, стрелкой А указана откольная частица)

В микроструктуре образцов типа II наблюдались преимущественно сплошные межфазные границы. При этом между частицами алмаза и матричной составляющей BN отчетливо выделялась прослойка с хорошо выявляемой тонкой границей сопряжения с алмазом (рис. 2, а). Сравнение МЭГ от алмаза с такой прослойкой (рис. 2, в) и общей (рис. 2, г), включающей матричную область, позволяет заключить, что прослойка сформирована на основе BN. Наличие указанной прослойки хорошо выявляется и на электронных микрофрактограммах образцов (рис. 2, б). Толщина таких прослоек изменяется как для отдельных частиц алмаза, так и по объему образцов. В целом толщина прослоек составляет ~50–200 нм. В матричной составляющей образцов содержатся зерна трех составов: на основе разупорядоченного BN_v, гетерофазные (BN_v + многослойные политипы + сBN) и монофазные сBN в виде совершенных зерен или содержащих редкие двойники. Результаты анализа изломов образцов методом растровой электронной микроскопии, а также поверхностей межфазных сопряжений в этом образце указывают на уменьшение

рельефности поверхностей огранки частиц алмаза за счет сглаживания остроугольных ступеней, характерных для частиц в исходном состоянии.

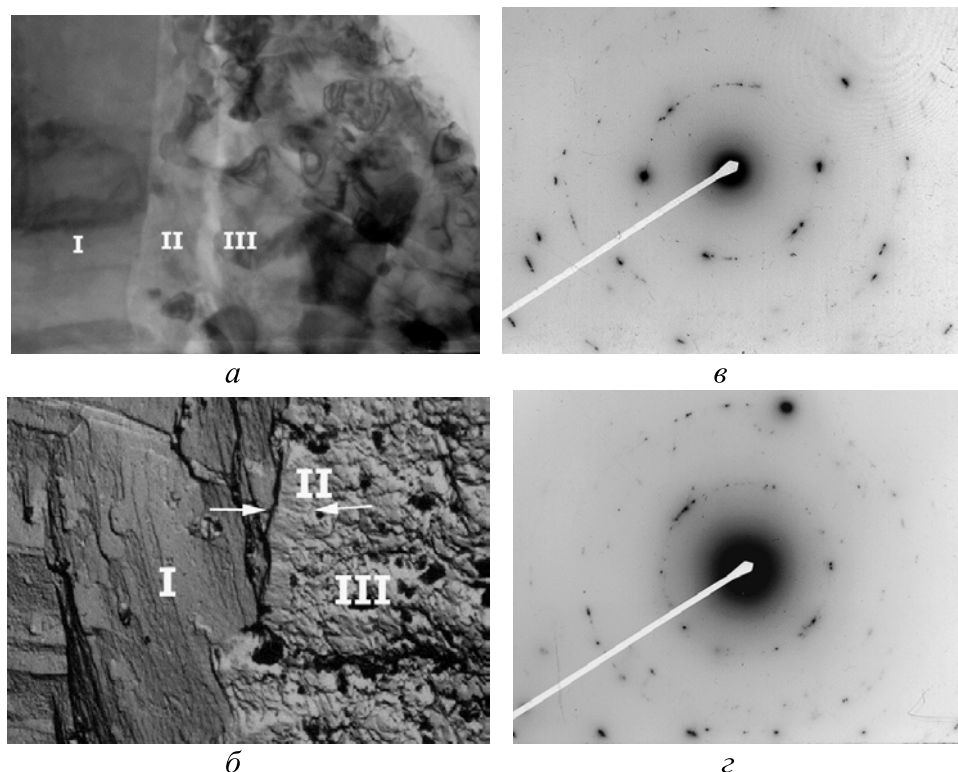


Рис. 2. Типичные изображения на просвет (а) и электронная микрофрактограмма (в) участков микроструктуры с сопряжениями частиц алмаза и матричной составляющей BN в образцах, полученных при $T = 1700\text{--}1800\text{ }^{\circ}\text{C}$, и МЭГ от областей (I + II) – б, (I + II + III) – г: сетка точечных отражений от частицы алмаза, кольцевые отражения от BN; обозначения на (а) и (в) – алмаз (I), прослойка (II), матрица BN (III)

Особенностью образцов типа III по сравнению с образцами первых двух разновидностей является наличие трещин в границах сопряжения и приграничных зонах. При этом можно выделить два типа трещин (рис. 3).

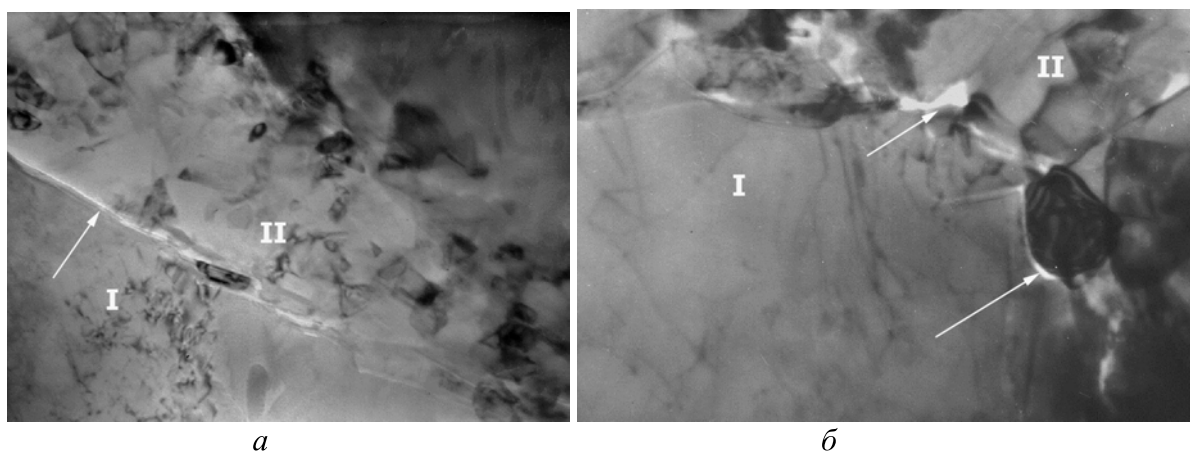


Рис.3. Типичные изображения на просвет участков сопряжения частиц алмаза (I) и матричной составляющей BN (II) с трещинами (указаны стрелками) двух разновидностей (а, б); образцы получены при $T = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$

В случае двухфазной матрицы нитрида бора поверхности трещин являются малорельефными (рис. 3, а), а для монофазной, составленной малодефектными зернами cBN, – сильно рельефными с элементами раздела по границам сопряжения зерно матрицы – алмаз (рис. 3, б). Зерна алмаза являются менее дефектными по сравнению с образцами первых двух типов – в них наблюдаются только группы хорошо различимых дислокаций.

Приведенные выше результаты структурных исследований и их анализ, по нашему мнению, могут служить основой для заключения, что в исследованных условиях ($P = 7,7$ ГПа, $T = 1600\text{--}2000$ °С) наблюдается взаимодействие BN_w и алмаза на поверхностях сопряжения их частиц. Наиболее убедительное подтверждение – наличие между взаимодействующими частицами сплошной границы и переходного слоя (см. рис. 2, а, б). Полученные данные также свидетельствуют, что такое взаимодействие зависит от фазового состава матричной составляющей, т. е. на него влияет фазовое превращение $BN_w \rightarrow cBN$. Безусловно, для окончательных выводов необходимы дальнейшие исследования, как модельных образцов, так и образцов различного состава и дисперсности исходных составляющих следующими методами структурного анализа: рентгеновской дифрактометрией, рамановской спектроскопией, электронной микроскопией высокого разрешения и др., позволяющими надежно идентифицировать твердые растворы.

Представлено короткий розгляд результатів дослідження методами просвічуючої електронної мікроскопії тонких фольг і реплік від натуральних поверхонь руйнування, а також растрової електронної мікроскопії мікроструктури модельних зразків на основі суміші порошків алмазу та BN_w , спечених при $p = 7,7$ ГПа в інтервалі $T = 1600\text{--}2000$ °С. Зроблено висновок, що такі особливості мікроструктури зразків (одержаних при $T = 1700\text{--}1800$ °С) як наявність суцільних міжфазних границь, формування проміжного прошарку між частками алмазу та матричною складовою BN_w , овалізація часток алмазу можуть слугувати безпосереднім підтвердженням контактної взаємодії алмазу з BN_w .

Ключові слова: нитрид бору, алмаз, спікання, структура, твердий розчин.

A brief analysis of results of an investigation by transmission electron microscopy methods of thin foils and replicas from natural fracture surfaces and by scanning electron microscopy of the microstructure of model specimens based on a mixture of diamond and BN_w powders sintered under a pressure $P = 7.7$ GPa in the temperature range $T = 1600\text{--}2000$ °C is presented. We have made the conclusion that microstructural features of specimens (obtained in the range $T = 1700\text{--}1800$ °C) such as the presence of continuous interfaces, the formation of an intermediate layer between diamond and BN_w particles, and the ovalization of diamond particles can serve as a direct verification of the contact interaction of diamond and BN_w .

Key words: boron nitride, diamond, sintering, structure, solid solution.

Литература

1. Simultaneous crystallization of diamond and cubic boron nitride from the graphite relative BC_2N under high pressure/ high temperature conditions / T. Sasaki, M. Akaichi, S. Jamaoka, et al. // Chem.Mater. – 1993. – 5. – P. 695–699.
2. Preparation of cBN-diamond sintered compact by reaction sintering / H. Itoh, H. Takao, H. Iwahara, et al. // J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 1989. – 36, N 6. – P. 756–758.
3. Itoh H., Takao H., Iwahara H. Reaction sintering of cubic boron nitride using volatile catalysts // J. Amer. Ceram. Soc. – 1993. – 76, N 11. – P. 2889–2895.
4. Синтез поликристаллического композита алмаз–КНБ и его свойства / А. М. Мазуренко, Л. И. Ракицкая, Э. В. Ракицкий, А. А. Леусенко // Выездное заседание секции научного совета ГКНТ СССР «Получение и обработка материалов

- воздействием высоких давлений»: Сб. науч. тр., 19–23 сент., 1988. – Минск: Ураджай, 1990. – С. 171–175.
5. К вопросу о получении и свойствах сверхтвердых кристаллических материалов в системе Во-углерод-азот / С. В. Кидалов, Ф. М. Шахов, В. М. Давиденко, В. А. Яшин // Письма в ЖТФ. – 2011. – № 6. – С. 8–14.
 6. Легирование кубического нитрида бора углеродом Бутиленко А. К., / Г. В. Самсонов, И. И. Тимофеева, Г. Н. Макаренко // Письма в ЖТФ. – 1977. – 3, № 4. – С. 186–188.
 7. Сирота Н. Н., Жук М. М. Твердые растворы в системе BN-C при высоких давлениях и температурах // Известия АН БССР. Сер. физико-математических наук. – 1979. – № 3. – С. 122–125.
 8. Badzian A. R. Cubic boron nitride – diamond mixed crystals // Mater. Res. Bull. – 1981. – 16, N 11. – P. 1385–1393.
 9. High-pressure synthesis, characterization, and equation of state of cubic C-BN solid solution / E. Knittle, R. B. Kaner, R. Jeanloz, M. L. Cohen // Physical Review B. – 51, N 18. – P. 12149–12156.
 10. Synthesis and characterization of a shock – synthesized cubic B-C-N solid solution of composition BC_{2,5}N / T. Komatsu, M. Nomura, J. Kakudate, S. Fujiwara // J. Mater. Chem. – 1996. – 6, N 11. – P. 1799–1803.
 11. Synthesis of superhard cubic BC₂N / V. L. Solozhenko, D. Fudrault, G. Fiquet, et al. // Appl. Phys. Lett. – 2001. – 78, N 10. – P. 1385–1387.
 12. Solozhenko V. L., Dub S. N., Novikov N. V. Mechanical properties of cubic BC₂N, a new superhard phase // Diamond and Related Mater. – 2011. – V.10. – P. 2228–2231.
 13. Zhao J., Zhuang Ch., Jiang X. Structure and mechanical properties of cubic BC₂N crystal within a random solid solution model // Diamond and Related Mater. – 2010. – 19, N 11. – P. 1419–1422.
 14. Atomic structure and mechanical properties of BC₂N superlattice / B.-R. Wu, Z.-Q. Huang, W.-S. Su, et al. // Diamond and Related Mater. – 2010. – 19, N 11. – P. 1341–1347.
 15. Raman studies of cubic BC₂N, a new superhard phase / H. W. Hubble, I. Kudryashov, V. L. Solozhenko, et al. // J. Raman Spectrosc. – 2004. – V. 35. – P. 822–825.
 16. Синтез новой кубической фазы в системе B–C–N / В. П. Филоненко, В. Н. Хабашеску, В. А. Давыдов и др. // Неорганические матер. – 2008. – 44, № 4. – С. 462–468.
 17. Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости. – М.: Наука, 1977. – 251 с.
 18. Электронно-микроскопическое исследование структуры тонких срезов поликристаллов нитрида бора / Н. Ф. Боровиков, Е. В. Татьянанин, В. Г. Курдюмов и др. // Сверхтвердые матер. – 1982. – № 4. – С. 18–21.
 19. Петруша И. А., Олейник Г. С., Даниленко Н. В. Механизмы первичной рекристаллизации при спекании материалов на основе порошков cBN каталитического синтеза // Сверхтвердые матер. – 2000. – № 6. – С. 39–49.

Поступила 27.06.12