



УДК 661.657:548.73

© 2007

Н. П. Беженар, С. А. Божко, Н. Н. Белявина, В. Я. Маркив,  
член-корреспондент НАН України А. А. Шульженко

### Кристаллическая структура диборида алюминия в композитах КНБ, полученных реакционным спеканием при высоких давлениях

*The crystal structure of aluminum diboride obtained (at high pressures and high temperatures) by the sintering of initial aluminum and boron powders, as well as of aluminum and boron nitride powders, is refined by using X-ray diffraction method. It is shown that the reactive interaction leads to the formation of solid solutions of light components (N, O, C) on the base of the nonstoichiometric compound  $\approx \text{Al}_{0.9}\text{B}_2$ .*

Интерес к исследованию  $\text{AlB}_2$  в первую очередь вызван тем, что этот борид является одной из фазовых составляющих инструментальных материалов на основе кубического нитрида бора  $\text{cBN}$ , получаемых спеканием в условиях высоких давлений и температур [1]. Помимо хороших механических характеристик диборид алюминия (как и изоструктурные ему дибориды  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  и т. п.) обладает высокой электропроводностью, что делает его перспективным для применения и в функциональных материалах.

Согласно диаграмме состояния системы  $\text{Al}-\text{B}$ , приведенной в [2], при атмосферном давлении диборид алюминия образуется из  $\text{AlB}_{12}$  при 1248 К по перитектической реакции. Результаты определения кристаллической структуры  $\text{AlB}_2$  впервые были представлены в работе [3]: пространственная группа  $R\bar{6}/mmm$ ,  $a = 0,301$  нм,  $c = 0,325$  нм,  $c/a = 1,0797$ . Данные [3] о структурной модели диборида алюминия в дальнейшем были многократно подтверждены. Однако, если ранее  $\text{AlB}_2$  рассматривалось как соединение стехиометрического состава, то авторы [4], исследовавшие его кристаллическую структуру на монокристаллах, отобранных из слитка, полученного методом электродуговой плавки спрессованных порошков алюминия и бора, показали отклонение состава от стехиометрии ( $\text{Al}_{0.9}\text{B}_2$ ).

В работе [5] нами показано, что диборид алюминия является одной из фазовых составляющих продуктов реакционного спекания в условиях высокого давления кубического нитрида бора и алюминия и что, оптимизируя параметры спекания, можно управлять фазовым составом продуктов синтеза (а именно, с ростом давления область преимущественной кристаллизации фазы  $\text{AlB}_2$  на диаграмме плавкости смещается в сторону высоких температур).

Цель данной работы — уточнение кристаллической структуры диборида алюминия, полученного реакционным спеканием при высоком давлении кубического нитрида бора и алюминия или алюминия и бора.

Реакционное спекание шихты кубического нитрида бора и алюминия (10 и 50% (мас.) Al), а также бора и алюминия (54% (мас.) Al) осуществляли в аппаратах высокого давления типа “наковальня с углублением”. Режим спекания включал предварительную пропитку под давлением 2,5 ГПа, при температуре 1300 К в условиях несмачивания шихты алюминием, и последующее реакционное спекание при более высоких  $p$ ,  $T$ -параметрах. Влияние давления (3 ÷ 7,7 ГПа) и температуры (1750 ÷ 2700 К) на фазовый состав продуктов реакционного спекания изучали на композитах, полученных из шихты cBN + 10% (мас.) Al. Композиты остальных составов спекали при давлении 4,2 ГПа и температуре 1750 К, изменяя схему снаряжения ячейки высокого давления, а именно, обеспечивая непосредственный контакт шихты с графитовым нагревателем или защищая шихту от такого контакта слоем порошка графитоподобного нитрида бора.

Фазовый состав продуктов реакционного спекания определяли методом рентгеновского фазового анализа (автоматизированный рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, медное фильтрованное излучение). Дифракционные данные записывали в дискретном режиме в угловом интервале от 2 $\theta$  до 140°: шаг сканирования 0,03 или 0,05°, время экспозиции в каждой точке 4 с. Первичную обработку полученных данных (положения центров тяжести  $K\alpha_1$  пиков и значения их интегральных интенсивностей) проводили методом полнопрофильного анализа по комплексу программ [6] с погрешностью  $\pm(0,001 \div 0,005^\circ)$  и  $\pm(5 \div 15\%)$ , соответственно. Качественный и количественный фазовый анализы, уточнение по методу наименьших квадратов периодов кристаллической решетки каждой фазовой составляющей (а также ошибки  $\Delta 2\theta$  на неточность юстировки образца), уточнение параметров кристаллических структур идентифицированных фаз выполняли с помощью комплекса программ [6].

Средние значения периодов решетки фазовых составляющих получали статистической обработкой результатов многофакторного эксперимента на трех — пяти образцах с одинаковыми условиями спекания (дисперсия при доверительной вероятности 0,68).

**Влияние высокого давления и температуры спекания на фазовый состав композитов.** Исследованы композиты, полученные реакционным спеканием шихты cBN + 10% (мас.) Al. Технологические режимы спекания указаны в табл. 1.

Данные рентгеновского исследования образцов после спекания указывают на то, что все они трехфазны и содержат исходный cBN, а также продукты его взаимодействия с алюми-

Таблица 1. Периоды кристаллической решетки AlB<sub>2</sub>, полученного реакционным спеканием шихты cBN + 10% (мас.) Al

T, К	p, ГПа	Периоды решетки, нм		c/a	Объем решетки $\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$ , нм <sup>3</sup>	Содержание AlB <sub>2</sub> , % (мас.)
		a, нм	c, нм			
300	—	0,30050*	0,32537*	1,0828	0,02543	100
1750	4	0,3011(2)	0,3259(6)	1,0824	0,02557(9)	9
1750	5	0,30115(9)	0,3262(3)	1,0832	0,02560(4)	12
1750	7,7	0,3016(3)	0,3268(2)	1,0835	0,02573(8)	24
2100	7,7	0,3008(2)	0,3261(8)	1,0841	0,02554(1)	6
2300	7,7	0,3008(4)	0,3262(9)	1,0844	0,02556(1)	6
2700	7,7	0,3008(2)	0,3262(8)	1,0844	0,02556(1)	6

\*Значения периодов решетки согласно [5].

нием ( $AlN$  и  $AlB_2$ ). Следует отметить, что наиболее близкими к литературным данным [4] были значения периодов кристаллической решетки  $AlB_2$ , полученного спеканием шихты  $cBN + 10\%$  (мас.)  $Al$  при  $1750\text{ K}$  и давлении  $4 \div 5\text{ ГПа}$  (табл. 1). С повышением давления вплоть до  $7,7\text{ ГПа}$  (при температуре спекания  $1750\text{ K}$ ) периоды решетки диборида алюминия, как и его содержание в продуктах синтеза, увеличиваются. В образцах же, полученных при давлении  $7,7\text{ ГПа}$  и температурах выше  $1750\text{ K}$ , содержание  $AlB_2$ , напротив, уменьшается. Такая зависимость количества реакционного диборида алюминия от технологических параметров синтеза, согласно данным [5], связана с влиянием высокого давления на расширение области стабильности  $AlB_2$  вплоть до  $1750\text{ K}$  (переход в область стабильности высших боридов алюминия  $AlB_{12}$ ,  $AlB_{10}$  при высоком давлении происходит при температурах выше  $1750\text{ K}$ ).

**Влияние углерода на фазовый состав композитов** изучали на образцах, полученных спеканием шихты  $cBN + 50\%$  (мас.)  $Al$  или шихты  $Al + 44,5\%$  (мас.)  $B$  (состав этой шихты соответствовал стехиометрии фазы  $AlB_2$ ) при температуре  $1750\text{ K}$  и давлении  $4,2\text{ ГПа}$ . Поскольку ранее [7] нами была показана возможность массопереноса углерода расплавом алюминия, источником углерода в данном исследовании служил графитовый нагреватель из снаряжения ячейки высокого давления. При этом, спекание в контакте с графитовым нагревателем шихты, содержащей  $cBN$  и  $Al$ , моделирует процесс получения диборида алюминия в продукте реакционного взаимодействия компонентов системы  $Al-B-N-C$ , а шихты, содержащей алюминий и бор, — процесс получения диборида алюминия в продукте реакционного взаимодействия компонентов системы  $Al-B-C$ . Введение же прослойки гексагонального нитрида бора в качестве защиты от графитового нагревателя позволяет рассматривать диборид алюминия как продукт реакционного взаимодействия компонентов системы  $Al-B-N$  и системы  $Al-B$  соответственно для шихты первого и второго состава.

Согласно данным рентгеновского фазового анализа, образцы, полученные спеканием шихты  $cBN + 50\%$  (мас.)  $Al$ , как с защитной прослойкой  $hBN$ , так и без нее, содержат кубический нитрид бора и продукты его взаимодействия с алюминием —  $AlB_2$ ,  $AlN$ . Количество диборида алюминия, образующегося в композитах, синтезированных из этой шихты, не превышало  $20\%$  (мас.). В композитах же, полученных спеканием алюминия и бора, борид  $AlB_2$  является основной фазовой составляющей (до  $90\%$  (мас.)). Помимо него образцы содержат небольшое количество остаточного алюминия и оксида  $Al_2O_3$ .

Усредненные значения периодов кристаллической решетки диборида алюминия приведены в табл. 2. Видно, что для образцов данной серии вне зависимости от наличия контакта шихты с углеродным нагревателем характерно увеличение периодов и, как следствие объема, элементарной ячейки. В целом относительное увеличение объема элементарной ячейки составляет  $0,03 \div 0,44\%$ .

Уточнение кристаллической структуры  $AlB_2$ , полученного реакционным спеканием при высоком давлении, выполнено на двух образцах, синтезированных по обеспечивающей защите от контакта с углеродным нагревателем схеме из шихты алюминия и бора, а также из шихты алюминия и нитрида бора ( $50\%$  (мас.)). Реализация такой схемы исключала влияние углерода на образование диборида алюминия.

Как стартовая для структурных расчетов была использована модель кристаллической структуры  $AlB_2$ , предложенная авторами [4]. Принимая во внимание, что координатные параметры задействованных в данной модели позиций  $1(a)$  и  $2(d)$  фиксированы, уточняли лишь коэффициенты их заполнения атомами, а также значения изотропных температурных поправок.

Результаты уточнения в указанных выше образцах кристаллической структуры диборида алюминия, полученного реакционным спеканием при высоком давлении, показывают:

1) правильная система точек  $1(a)$  дефектна, а ее заполнение атомами алюминия в целом отвечает составу  $Al_{0,9}B_2$  (табл. 3);

2) правильная система точек  $2(d)$  заполнена полностью, однако помимо атомов бора в ней статистически размещены атомы более тяжелых компонентов (С, N и/или O).

На основе технологических особенностей синтеза (состав шихты, ее защита от графитового нагревателя), а также с учетом фазового состава полученного композита (наличие в продуктах синтеза  $Al_2O_3$  или  $AlN$ ) рассмотрены возможность замещения бора кислородом (шихта Al + 44,5% (мас.) В) или возможность замещения бора азотом (шихта Al + 50% (мас.) сBN). Уточненные составы фаз приведены в табл. 3.

Таким образом, на основании уточнения кристаллической структуры можно заключить, что в результате реакционного спекания при высоком давлении шихты алюминия и бора (или шихты алюминия и нитрида бора) образуются твердые растворы замещения на основе диборида алюминия  $\approx Al_{0,9}B_2$ . Атомы кислорода, азота, а, возможно, и углерода, замещают атомы бора в графитоподобных сетках, оказывая влияние на размер элементарной ячейки

Таблица 2. Периоды кристаллической решетки  $AlB_2$ , полученного реакционным спеканием шихты Al + сBN или Al + В

Доступ углерода	T, К	p, ГПа	Периоды решетки, нм		c/a	Объем решетки $\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$ , нм <sup>3</sup>	Содержание $AlB_2$ , % (мас.)
			a, нм	c, нм			
—	300	—	0,30050*	0,32537*	1,0828	0,02543	100
Шихта Al + 50% (мас.) сBN							
—	1750	4,2	0,3010(1)	0,3272(1)	1,0870	0,02566(1)	21
С	1750	4,2	0,3011(1)	0,3273(3)	1,087	0,02568(3)	21
Шихта Al + 44,5% (мас.) В							
—	1750	4,2	0,3008(1)	0,3270(1)	1,0868	0,02561(1)	90
С	1750	4,2	0,3010(1)	0,3276(2)	1,0883	0,02570(1)	82

\*Значения периодов решетки согласно [5].

Таблица 3. Структурные данные диборида алюминия, полученного реакционным спеканием при высоком давлении

Позиция	X	Y	Z	Шихта Al + 44,5% (мас.) В		Шихта Al + 50% (мас.) сBN	
				Атом	Коэффициент заполнения	Атом	Коэффициент заполнения
1a	0	0	0	Al	0,920(5)	Al	0,93(1)
2d	0,333	0,667	0,5	0,97В + 0,03О	1,000(5)	0,72В + 0,28N	1,000(3)
Фаза				$Al_{0,92}(B_{0,97}O_{0,03})_2$		$Al_{0,93}(B_{0,72}N_{0,28})_2$	
Пространственная группа				P6/mmm (191)		P6/mmm (191)	
Периоды решетки, нм				a = 0,30098(2) c = 0,32753(4)		a = 0,3011(2) c = 0,3270(2)	
Объем решетки, нм <sup>3</sup>				0,02570		0,02568	
Рентгеновская плотность, г/см <sup>3</sup>				3,053		3,14	
Независимые отражения				17		17	
Общий изотропный температурный фактор, В, нм <sup>2</sup>				$1,28(6) \cdot 10^{-2}$		$2,74(4) \cdot 10^{-2}$	
Фактор достоверности $R_W$				0,027		0,078	

в целом. Дальнейшие наши исследования будут направлены на выявление механизма, приводящего к изменению размеров решетки диборида алюминия в продуктах реакционного спекания.

В целом, результаты настоящего исследования кристаллической структуры “AlB<sub>2</sub>”, синтезированного в составе композитов кубического нитрида бора в условиях высоких давлений и температур, важны, поскольку указывают на возможность регулировать свойства разрабатываемых композитов сBN за счет образования на основе изоструктурных диборидов (AlB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>) твердых растворов (как взаимных, так и содержащих легкие компоненты).

1. *Сверхтвердые материалы*. В 6-ти т. Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов. – Киев: ИСМ, ИПЦ “Алкон” НАН Украины, 2003. – С. 234–258.
2. *Кислый П. С., Неронов В. А., Прихна Т. А., Бевза Ю. В.* Бориды алюминия. – Киев: Наук. думка, 1990. – 192 с.
3. *Hofmann W., Jänice W.* Die Structare von Alluminiumborid AlB<sub>2</sub> // *Z. Phys. Chem.* – 1936. – **31**, No 3. – S. 214–222.
4. *Burkhard U., Gurin V., Haarmann F. et al.* On the electronic and structural properties of aluminium diboride Al<sub>0.9</sub>B<sub>2</sub> // *Solid State Chemistry.* – 2004. – **177**. – P. 389–394.
5. *Беженар Н. П., Божко С. А., Белявина Н. Н. и др.* Фазовый состав поликристаллов, полученных при реакционном спекании кубического нитрида бора с алюминием // *Сверхтв. материалы.* – 2002. – № 1. – С. 37–48.
6. *Марків В. Я., Белявіна Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. II Міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”. КФМ 97. – Львів, 1997. – С. 260–261.
7. *Беженар М. П., Божко С. А., Нагорний П. А. та ін.* Взаємодія кубічного нітриду бору з алюмінієм в присутності вуглецю // *Сверхтв. материалы.* – 2000. – № 4. – С. 36–40.

*Институт сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 13.03.2007*