

Особенности структурно-фазовых превращений при высоких давлении и температуре в системе ультрадисперсных порошков алмаза и турбостратного нитрида бора

М. В. Карпец¹, Н. И. Даниленко¹, Г. С. Олейник^{1*}, О. Ю. Хижун¹,
Ю. М. Солонин¹, А. А. Бочечка^{2*}, П. М. Силенко¹,
Т. В. Томила¹, А. В. Котко¹

¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины
03412, Киев, Украина, ул. Кржижановского, 3

*E-mail: oleynik@ipms.kiev.ua

²Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины
04074, Киев, Украина, ул. Автозаводская, 2

*E-mail: obochekha@gmail.com

При использовании сочетания физических методов исследования: рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской эмиссионной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии в режиме дифракционного контраста и высокого разрешения, а также поэлементного микроанализа, получены новые данные о структурообразовании (при $P = 7,7$ ГПа и $T = 1600$ °C) в порошковых композициях алмаз—турбостратный нитрид бора с примесью кислорода. Впервые установлено, что в таких системах, то есть элементного состава В—N—C—O, может проходить образование алмазоподобных фаз составов В—C, В—C—N, В—C—O, В—N—O. а также химическое диспергирование частиц исходных составляющих, обусловленное их взаимодействием. Известные к настоящему времени алмазоподобные фазы, образующиеся при высоких давлениях в указанных системах, являются сверхтвердыми. Это определено экспериментально или установлено расчетными методами.

Ключевые слова: нитрид бора, алмаз, турбостратный, спекание, нанодисперсный, частицы, зерна.

Вещества на основе легких химических элементов системы В—N—C—O представляют большой интерес как для практического, так и для фундаментального материаловедения нанодисперсных сверхтвердых керамик. Первое определяется возможностью синтеза множества сверхтвердых фаз в этой системе, формирующихся при высоких давлении и температуре: это, прежде всего, моноатомные вещества — алмаз, бор, двухатомные фазы состава BN (вюртцитной и сфалеритной модификаций), В—C (BC_3 , BC_5 , BC_7), B_2O и CN, а также трехатомные фазы составов BNC, BCO, BNO с различным количественным содержанием составляющих элементов. Эти данные позволяют предполагать получение сверхтвердых материалов на основе всех элементов указанной системы. Для

© М. В. Карпец, Н. И. Даниленко, Г. С. Олейник, О. Ю. Хижун,
Ю. М. Солонин, А. А. Бочечка, П. М. Силенко, Т. В. Томила,
А. В. Котко, 2019

фундаментального материаловедения особенно важным является знание механизмов структурообразования материалов на основе веществ BN различных полиморфных модификаций, B_4C , B_2O_3 , BNC и других, образование которых возможно в системе элементов B—N—C—O, при спекании в отличающихся условиях нанодисперсных порошков. Это обусловлено тем, что указанные порошки содержат обычно адсорбированный на поверхности частиц кислород, который оказывает радикальное влияние на процессы уплотнения порошков и в целом на формирование микроструктуры и фазового состава материалов. Одним из подтверждений возможности получения композитов при высоких давлении и температуре на основе наноразмерных порошков алмаза и турбостратного BN_T являются результаты исследования спекания указанных порошков алмаза с покрытием из нанодисперсного турбостратного нитрида бора. Установлено, что при спекании таких порошков образуются только алмазоподобные фазы [1].

В данном сообщении представлены результаты изучения структурно-фазовых превращений при спекании ($P = 7,7$ ГПа, $T = 1600$ °С, $\tau = 10$ —30 с) композиций нанодисперсных порошков алмаза (УДА) и BN_T (его содержание в композиции составляло не менее 20% (мас.)), который получен методом карбамидного синтеза [2]. Основной диапазон размеров частиц в исходных порошках составлял 5—7 нм; содержание кислорода в порошках алмаза достигало 10% (мас.), в BN_T — не более 4—5% (мас.). Для исследования использовали поликристаллические образцы плотностью 3,0—3,06 г/см³.

Исходные порошки

Аттестацию дисперсности и фазового состава исходных порошков осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в сочетании с микродифракцией, инфракрасной спектроскопией (ИКС) и рентгенофазового анализа (РФА). На рис. 1 представлены темнопольные изображения исходных наночастиц алмаза (в фрагменте кольцевого отражения 111) и турбостратного BN_T (в отражении 002).

На рис. 2 приведены ИК-спектры исследуемых порошковых образцов. Спектры получены на Фурье-спектрометре ФСМ-1202 в области длин волн 4000—400 см⁻¹. Анализ спектров показал, что образец исходного алмаза представлен набором характерных для УДА полос поглощения в однофононной области, которые относят к типу 1. В соответствии с классификацией дефектных азотных центров его можно отнести к группе А (1283, 1233, 1100 см⁻¹), В1 (1324, 1186, 1010 см⁻¹) и С (1383, 1135, 1100 см⁻¹) (рис. 2, кривая 1). Кроме того, для исходного образца характерно также присутствие колебаний поверхностного “кожуха” из полярных функциональных групп: ОН, NH, С—О, С = О, С—N, С = С, С—Н в разной концентрации. На ИК-спектре исходного образца BN_T в области $\nu \sim 1370$ и ~ 800 см⁻¹ проявляются полосы поглощения, которые можно отнести к внутри- и внеплоскостным колебаниям В—N турбостратного нитрида бора (рис. 2, кривая 2). Кроме того, в ИК-спектре этого образца присутствуют полосы поглощения, характерные для колебаний В—О, В—О—N, N—Н и О—Н связей.

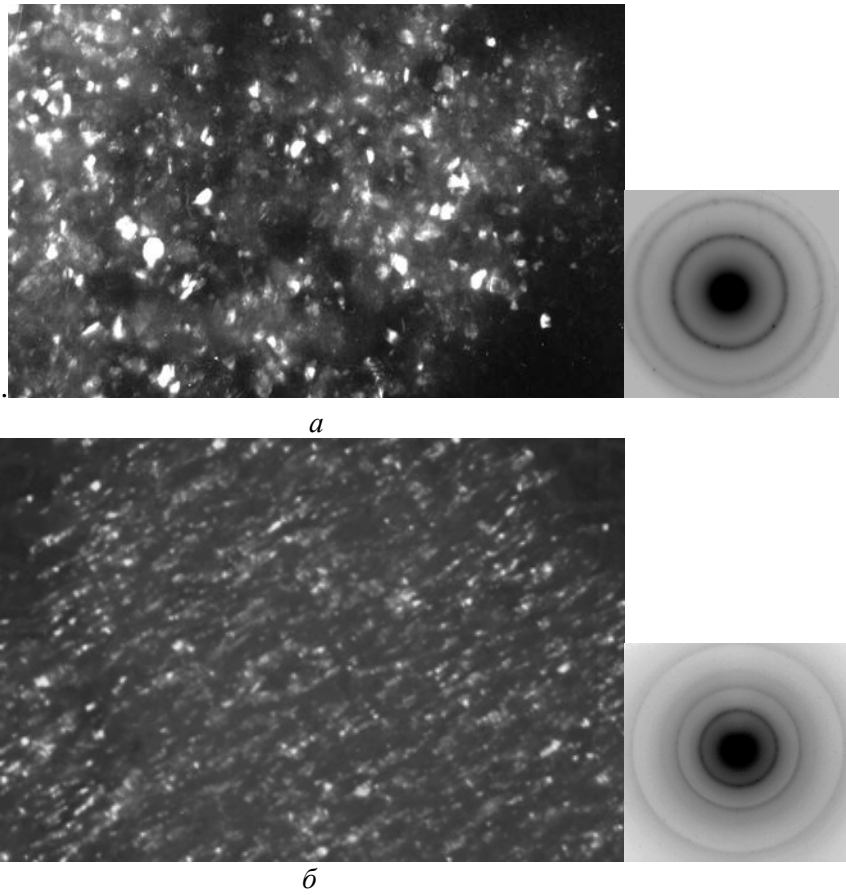


Рис. 1. Типичные изображения групп наночастиц исходных порошков и соответствующие МЭГ УДА (а) и BN_T (б).

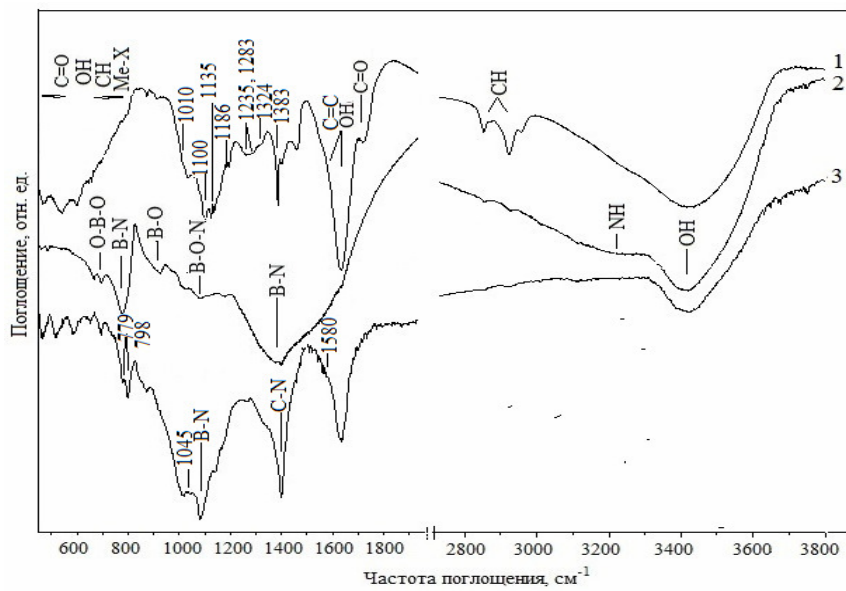


Рис. 2. Типичные ИК-спектры исходных порошков УДА (1) и BN_T (2) и спеченных образцов на их основе с плотностью $3,06 \text{ г/см}^3$ (3).

Спеченные поликристаллические образцы

Исследования спеченных образцов проводили следующими методами: просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией в режиме дифракционного контраста и элементным микроанализом, а также в режиме высокого разрешения (ВРПЭМ) с использованием Фурье-преобразований, рентгеновского фазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) и инфракрасной спектроскопии.

Исследования с помощью ПЭМ проведены на приборах JEM100СХ и JEM2100F. Микродифракционными исследованиями установлено, что в поликристаллах содержатся только фазы с алмазоподобными решетками. Это подтверждается присутствием на МЭГ трех сильных кольцевых отражений с соответствующими расстояниями между кольцами (рис. 3, б). Только в отдельных микрообъемах образцов плотностью менее $3,06 \text{ г/см}^3$ содержатся также в незначительном количестве графитоподобный BN_T и графит (см. далее результаты рентгенофазового анализа). В данном сообщении приведены результаты исследования образцов, в которых содержание указанных неплотных слоистых фаз не превышало 3—5% (мас.).

Исследованиями ПЭМ выявлено, что в образцах содержатся главным образом элементы структуры размерами $\sim 1\text{—}2$ нм, то есть в процессе спекания проходит диспергирование частиц исходного алмаза (рис. 3, а, в). Видно, что остаточный алмаз в микроструктуре содержится в виде частиц размерами $\sim 3\text{—}4$ нм, которые находятся в матрице более мелких частиц алмазоподобных фаз.

Определено, что матричная составляющая в различных участках образцов имеет преимущественно состав B—N—C—O , в меньшем количестве содержатся также области составов B—C—O , B—N—O и B—C . В участках B—N—C—O количество кислорода может достигать 8—10% (мас.). В участках состава B—C (содержащих обычно до 1% (мас.) кислорода) соотношение атомной доли углерода к бору находится в пределах 5—7 единиц. Этот факт в сочетании с отмеченными ранее данными о присутствии в образце только алмазоподобных фаз позволяет заключить, что в микроструктуре исследованного композита содержатся алмазоподобные фазы составов BC_5 и BC_7 . Такие фазы, а также фаза состава BC_3 уже ранее синтезированы при высоких давлениях и температурах и было установлено, что они имеют алмазоподобные решетки и характеризуются высокими значениями микротвердости: BC_3 — $H_v = 41$ ГПа [3], BC_5 — $H_v = 71$ ГПа [4], BC_7 — $H_v = 78$ ГПа [5, 6] (по результатам теоретической оценки [6]).

На рис. 3, б и 4, б видно, что отражения алмазоподобных фаз представляют собой широкие кольца (что подтверждает высокую дисперсность фаз). При этом на кольцах отчетливо выделяются отдельные рефлексy, часть из которых расположена на различных расстояниях от центрального отражения. Идентификация межплоскостных расстояний по этим рефлексам позволила определить, что они соответствуют в большинстве кубическому алмазу, сфалеритному BN , а в отдельных случаях и вюрцитному BN .

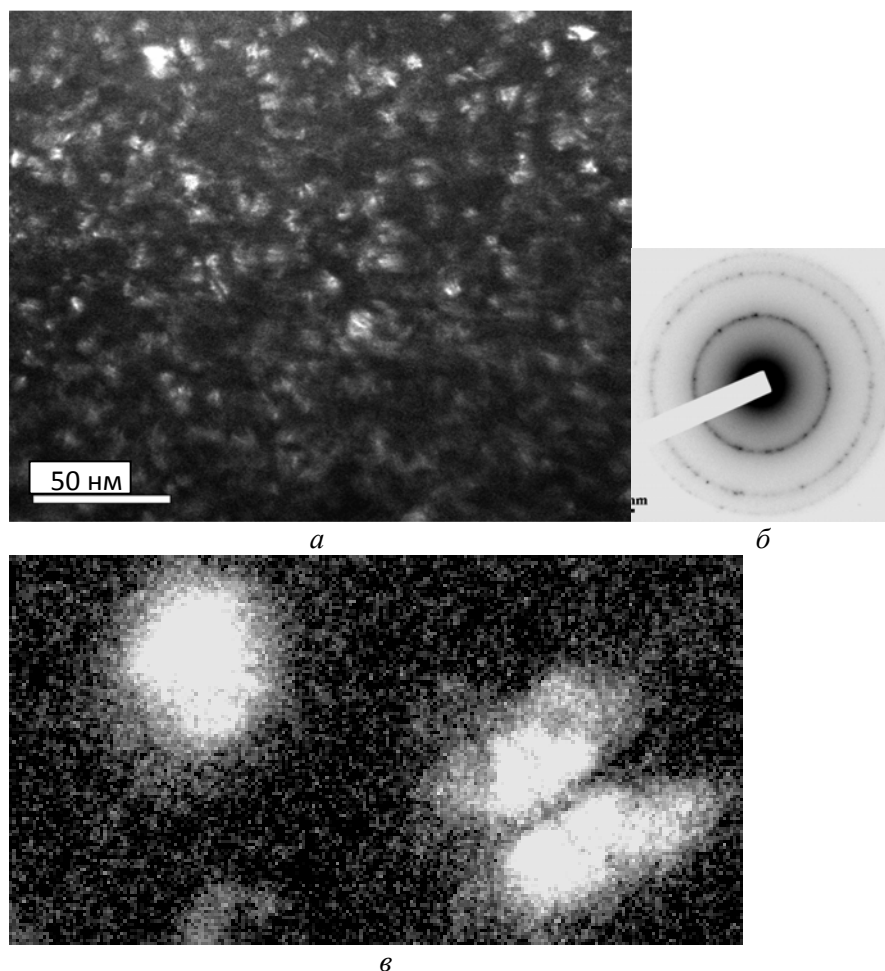


Рис. 3. Типичное ПЭМ изображение фрагмента зеренной микроструктуры спеченного поликристалла в режиме дифракционного контраста (темное поле в фрагменте кольцевого отражения алмаза (111)), полученного спеканием при высоком давлении на основе композиции исходных порошков УДА и BN_r : *a* — общий вид микроструктуры; *б* — МЭГ; *в* — фрагмент увеличенного изображения микроструктуры, приведенной на рис. 3, *a*.

На рис. 4, *a* хорошо видно изображение частицы алмаза в окружении нанозеренной матричной составляющей. Анализ фильтрованного изображения (рис. 4, *в*) также подтверждает такой характер распределения структурных составляющих различного масштаба в образце.

Исследование фазового состава спеченных композитов проводили методом РФА в монохроматическом CuK_α -излучении на дифрактометре Ultima IV (Rigaku, Japan) в фокусирующей геометрии Брэга—Брентано. В качестве монохроматора использовали изогнутый монокристалл графита, установленный на дифрагирующем пучке. Дифрактограммы снимали методом пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 19\text{—}98^\circ$. Шаг сканирования составлял $0,05^\circ$, время экспозиции в точке — 2 с. Обработку данных дифрактометрического эксперимента осуществляли с использованием программы для полнопрофильного анализа

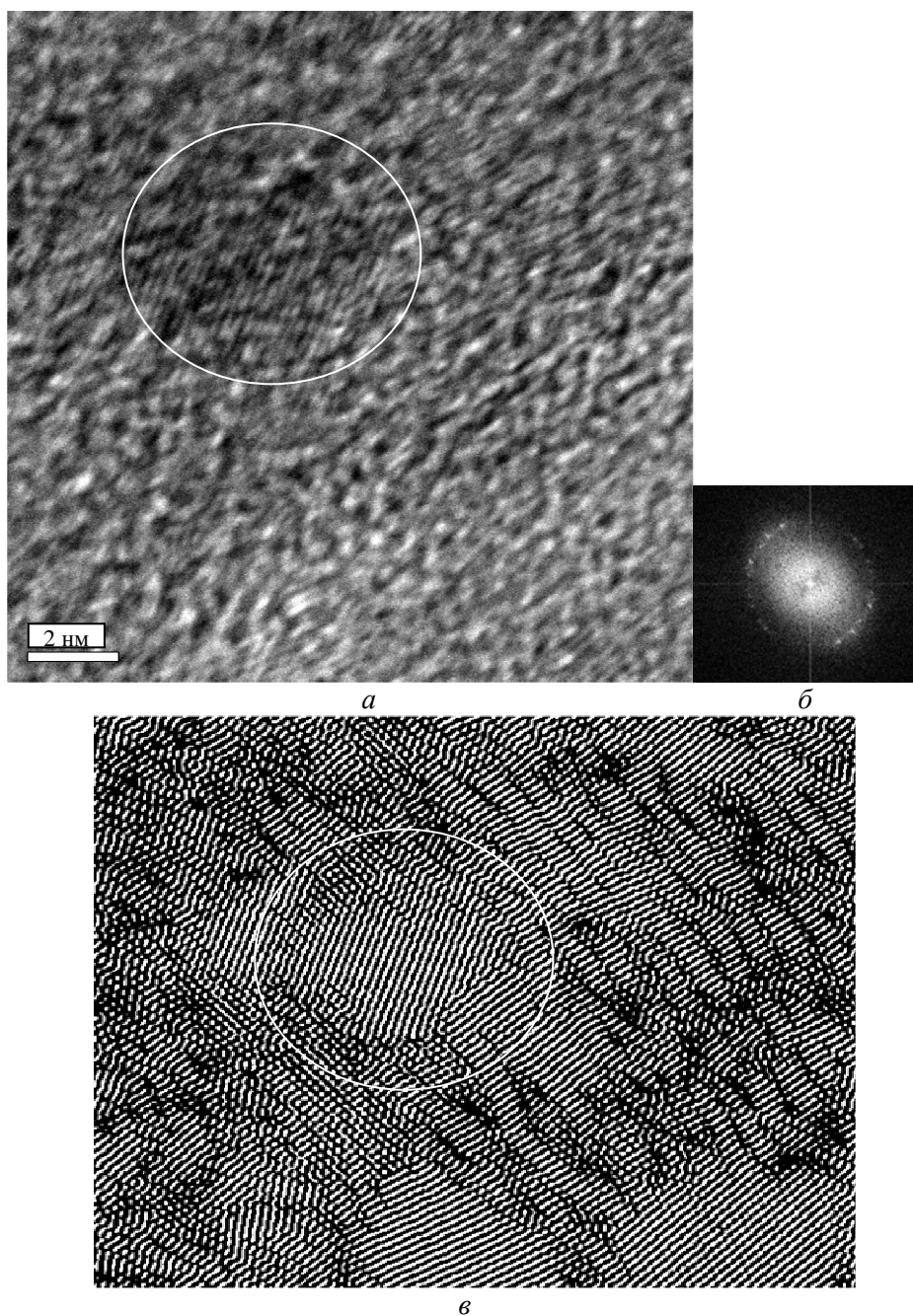


Рис. 4. ВРПЭМ изображение фрагмента микроструктуры композита (а), а также соответствующие картины Фурье-преобразования (б) и Фурье-фильтрации (в).

рентгеновских спектров от смеси поликристаллических фазовых составляющих PowderCell [7].

Анализ дифракционных профилей и выделения истинного физического уширения пиков выполнен методом аппроксимаций. Разделение эффектов уширения дифракционных максимумов, обусловленных размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) и напряжениями II рода,

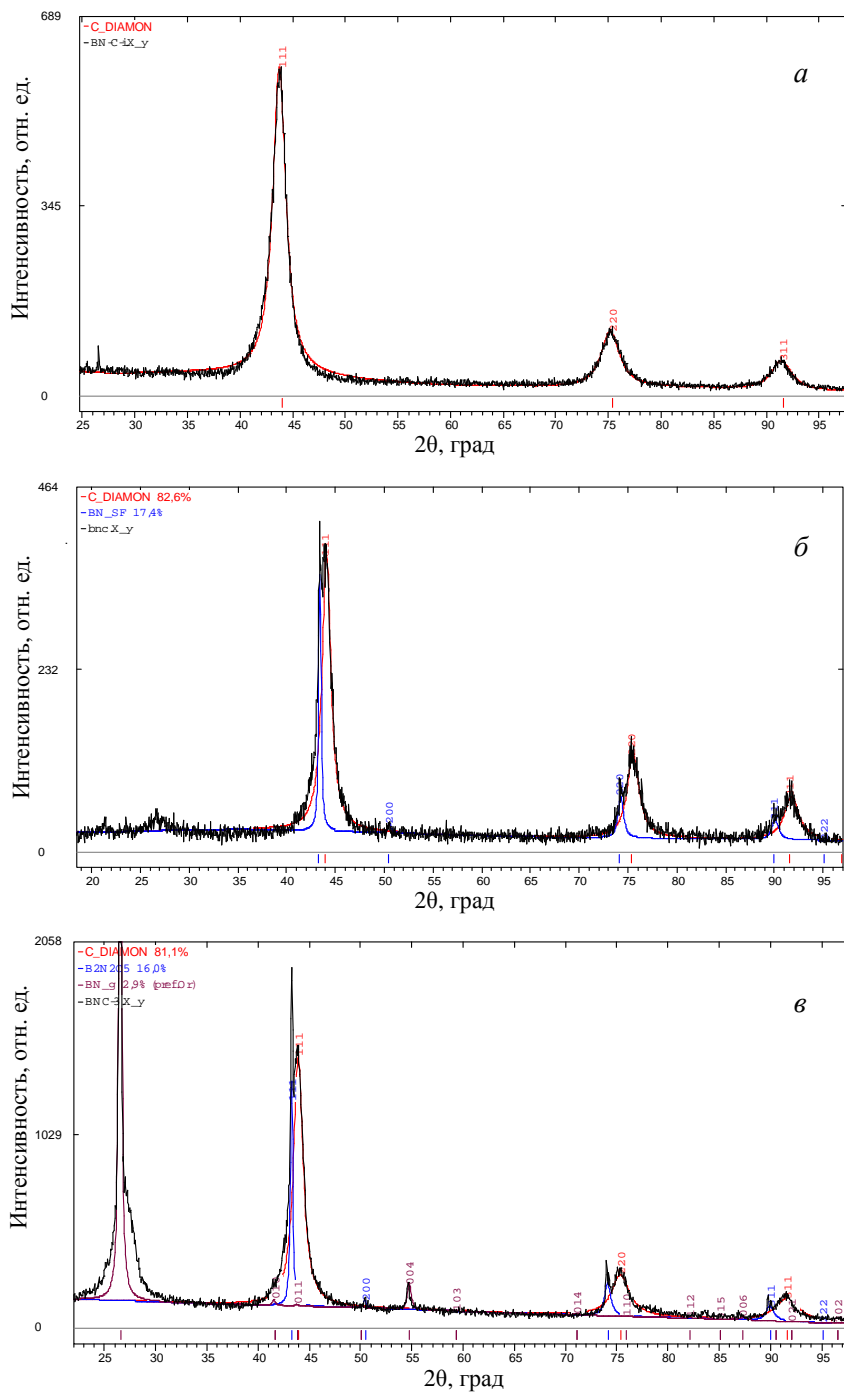


Рис. 5. Типичные дифрактограммы исходного порошка УДА (а) и спеченных композитов на основе исходных порошков УДА и BN_T (б, в), в которых содержится образованная при спекании тройная фаза состава $\text{BC}_{2,5}\text{N}$.

осуществляли в приближении Холла—Вильямса (Hall—Williamson). Использование при РФ-исследовании указанного методического подхода позволило определить, что основными составляющими образцов являются кубические фазы алмаза и BN в сочетании с алмазоподобной фазой

состава $BC_{2,5}N$. Идентифицированная в данном исследовании алмазоподобная тройная фаза состава $BC_{2,5}N$ (рис. 5, б, в) ранее была получена только в условиях ударного сжатия при $P = 35$ ГПа порошка графитоподобной фазы состава $B-N-C$ [8].

На рис. 5, а представлена дифрактограмма исходного алмаза (УДА), а на рис. 5, б, в — дифрактограммы спеченных образцов различного фазового состава. Количественное содержание фаз в образцах приведено в таблице. Как было отмечено ранее, образцы получены при $P-T$ -спекании композиции порошков УДА и BN, находящихся в состоянии поставки, то есть без очистки от адсорбированных примесей на поверхности (см. рис. 2, кривые 1, 2). На возможность образования фаз состава $B-N-C$ в исследованных образцах указывают данные инфракрасной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

На ИКС-спектрах (рис. 2) видны различия в спектрах от спеченных образцов и исходных порошков. В области $\nu \sim 1080$ cm^{-1} проявляется полоса поглощения, которую можно отнести к колебаниям $B-N$ связей алмазоподобного (кубического) нитрида бора ($c-BN$). Наличие полос поглощения в области частот ~ 1045 , ~ 779 и ~ 1580 cm^{-1} можно объяснить присутствием $B-C$ связей. Слабая полоса поглощения с частотой $\nu \sim 1265$ cm^{-1} и узкая интенсивная с $\nu \sim 1395$ cm^{-1} могут быть следствием наличия $C-N$ связей в композите. Асимметрия верхней части полосы с $\nu \sim 1395$ cm^{-1} и присутствие полосы с частотой ~ 798 cm^{-1} может указывать на колебания $B-N$ связей гексагонального нитрида бора.

Атомный состав и особенности химической связи между элементами в спеченных образцах изучали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Использовали прибор UHV-Analysis-System, оборудованный полусферическим анализатором FOIBOS 150. На рис. 6 представлен обзорный РФС-спектр образца композита плотностью $3,05$ g/cm^3 , а на рис. 7 — РФС-спектры остовных $1s$ -электронов составляющих элементов — кислорода, углерода, бора и азота.

На рис. 6 и 7 видно, что в образце содержится кислород. На присутствие связанного кислорода указывает особенность **b** на РФС-спектре

Содержание C (% (мас.)) и параметры решетки фазовых составляющих в исходном порошке алмаза и спеченных образцах (2, 3)

Номер образца	Дифрактограмма на рис. 5	Фаза и параметры ее решетки, нм		
		алмаз	$BC_{2,5}N$	BN_r
1 (исх.)	<i>a</i>	$a = 3,56273$		Следы
2	<i>б</i>	$C = 82,59$ $a = 3,5638$	$C = 17,41$ $a = 3,6156-3,6158$	—
3	<i>в</i>	$C = 81,10$ $a = 3,5624-3,5625$	$C = 16,02$ $a = 3,6132-3,6135$	$C = 2,288$ $a = 2,5040$ $C = 6,6945-6,5954$

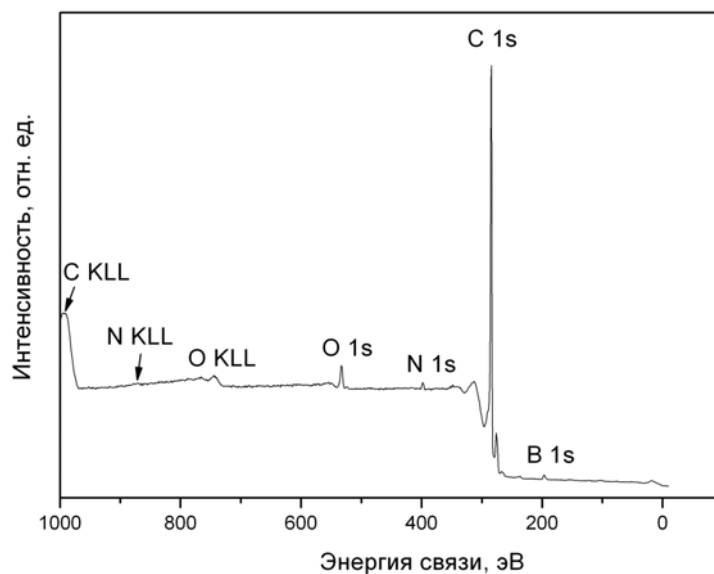


Рис. 6. Типичный обзорный РФС-спектр спеченного образца.

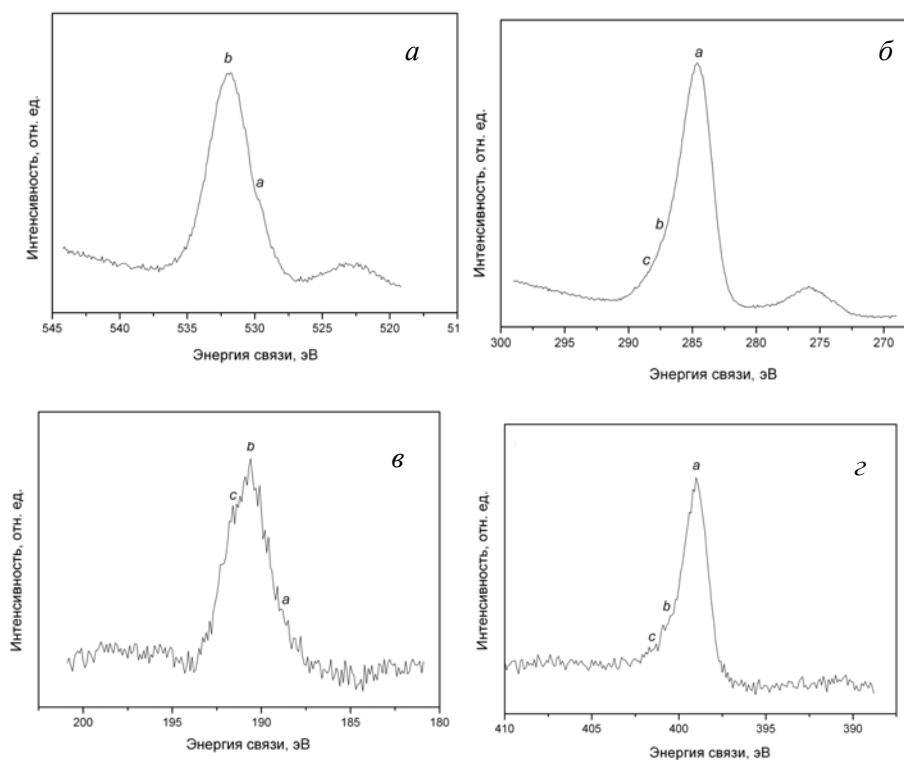


Рис. 7. РФС-спектры остовных $1s$ -электронов: кислорода (*a*), углерода (*б*), бора (*в*) и азота (*г*).

остовных $O\ 1s$ -электронов (рис. 7, *a*), в то время как особенность *a* спектра формируется за счет связей $O-N$, а также кислородсодержащих адсорбатов на поверхности исследуемого образца в результате его контакта с воздухом до проведения РФС-исследований. Анализ РФС-спектра

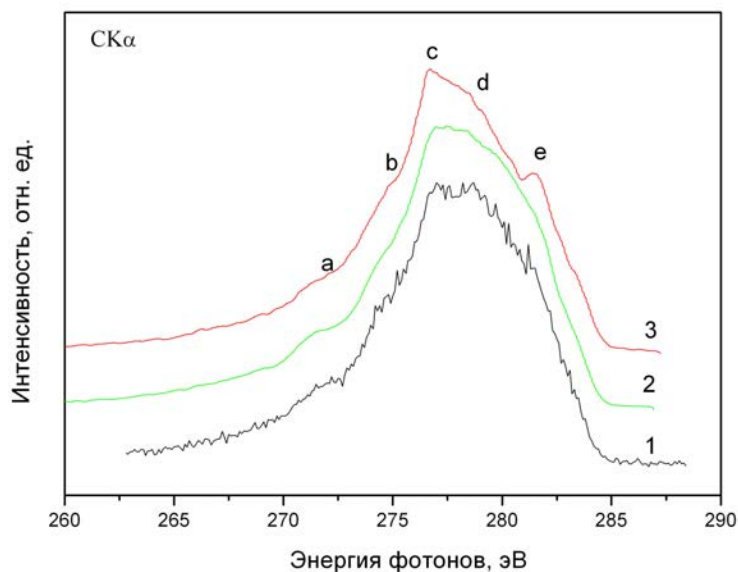


Рис. 8. Рентгеновские эмиссионные СК α -полосы в спеченном образце (1), УДА (2) и графите (3).

основных С $1s$ -электронов (рис. 7, б) позволяет заключить, что основной его максимум формируется за счет связей С—С и С—В, а особенности **b** и **c** — за счет связей С—N и С—O соответственно. Спектр В $1s$ -электронов (рис. 7, в) может быть представлен как суперпозиция вкладов от связей С—В (на это указывает особенность **a** на спектре), а также связей В—N и В—O (на это указывают особенности **b** и **c** на спектре). РФС-спектр основных N $1s$ -электронов приведен на рис. 7, г. Видно, что, кроме основного максимума **a**, образованного связями N—C и N—В, анализируемый спектр N $1s$ -электронов содержит особенности **b** и **c**, происхождение которых можно объяснить наличием связей N—O, обусловленных кислородом.

На рис. 8 представлены рентгеновские эмиссионные СК α -полосы образца, РФС-спектры которого приведены на рис. 6 и 7, а также образцов ультрадисперсного алмаза и графита. Видно, что при переходе от графита к алмазу СК α -спектр существенно уширяется в области главного максимума и исчезает особенность **e**, которая обусловлена наличием π -связей в графите. При этом на рис. 8 хорошо видно сильное подобие формы и энергетического положения основных особенностей УДА и исследуемого образца. Данный факт свидетельствует о том, что в спеченном образце энергетическое распределение С $2p$ -состояний соответствует характерному для алмаза. Кроме того, на длинноволновом склоне РФС-спектра основных С $1s$ -электронов в области энергий связи 291—292 эВ (рис. 7, б) отсутствует особенность (так называемый “shake-up” сателлит), которая фиксируется на РФС-спектрах углеродных материалов с sp^2 -типом гибридизации [9]. Следовательно, для С $2p$ -состояний в исследуемом образце характерным является sp^3 -тип гибридизации.

Выводы

Сочетанием методов исследования ПЭМ и ВРПЭМ, а также РФА, РФС и РЭС установлено, что в спеченных ($P = 8,8$ ГПа, $T = 1600$ °С) нанодисперсных порошковых композициях на основе УДА и турбостратного нитрида бора (общий элементный состав В—С—N—O) содержатся только кубический алмаз и образующиеся при спекании алмазоподобные фазы. РЭС-исследования таких композиций также свидетельствуют, что распределение С 2р-состояний в них соответствует распределению, характерному для алмаза. Наличие связей кубического BN, а также связей В—С и С—N подтверждается также ИКС-исследованиями.

Впервые РФА в указанных композициях, полученных спеканием исходных порошков УДА и турбостратного BN, идентифицирована тройная алмазоподобная кубическая фаза состава $BC_{2,5}N$. Ранее [8] такая фаза была установлена только в продуктах синтеза при высоком давлении ($P = 35$ ГПа) ударного сжатия (при использовании в качестве исходного материала графитоподобного В—N—C).

РЭС-исследованиями определено, что энергетическое распределение С 2р-состояний в спеченных образцах соответствует типичному для кубического алмаза. Это служит еще одним подтверждением образования алмазоподобных фаз в спеченных композициях состава В—С—N—O. РФС-исследованиями убедительно подтверждено наличие химических связей между элементами системы В—С—N—O.

Микрофракционными исследованиями в сочетании с поэлементным микроанализом выявлено, что в спеченных композициях, состоящих из алмаза и алмазоподобных фаз, содержится кислород, находящийся в локальных областях составов В—С—N—O, В—С—N, В—С—O и В—N—O.

ПЭМ-исследованиями установлено, что при спекании композиций проходит диспергирование исходных наночастиц УДА. Это можно объяснить развитием при контактном взаимодействии УДА и BN_t следующих структурно-фазовых превращений.

1. Фазовое превращение $BN_t \rightarrow cBN$. По данным [10], такое превращение при $P = 11$ ГПа может проходить уже при $T = 600—800$ °С.
2. Присутствие в системе кислорода и воды снижает температуру фазового превращения $BN_t \rightarrow cBN$ [11, 12].
3. Установлено [13, 14], что в тонких слоях cBN растворяется кислород и при этом его микротвердость может достигать 69 ГПа.
4. Из-за высокой активности образующейся непосредственно в процессе спекания фазы cBN (согласно эффекту Хэдвалла [15]) возможно также ее химическое взаимодействие с частицами УДА с образованием углеродсодержащих фаз. Этот процесс может быть определяющим в диспергировании приповерхностных областей частиц алмаза, а также в образовании углеродсодержащих фаз состава В—N—C, что и выявлено в данном исследовании.

Установленное в настоящем исследовании формирование при низких параметрах (давление и температура) спекания композиций исходных порошков УДА и BN_t алмазоподобных фаз высокой дисперсности (составов В—С, В—N—C, в системе элементов В—N—C—O) указывает на возможность создания нового класса композитов, в том числе и

нанодисперсных на основе соединений, образующихся в системе элементов В—N—C—O. Согласно литературным данным, фазы рассматриваемой системы (образующиеся при высоких P и T или образование которых является возможным по теоретическим оценкам) характеризуются высокими значениями твердости, а во многих случаях и вязкости разрушения ([3—5, 7] для систем В—C [16, 17], В—C—O и (В—N—O) [18].

Список литературы

1. Oleinik G.S., Vochechka O.O., Lyashenko V.I., Kotko A.V., Nazarchuk S.N. On the interaction of the detonation synthesized ultradisperse diamond and turbostratic boron nitride. *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, No. 1. P. 67–70.
2. Олейник Г.С., Прилуцкий Э.В., Ляшенко В.И., Котко А.В. Электронно-микроскопическое исследование структуры графитоподобного BN, синтезированного карбамидным синтезом. *Наноструктурное материаловедение*. 2011. № 3. С. 35–45.
3. Zhang M., Liu H., Li Q., Gao B., Wang Y., Li H., Chen C., Ma Y. Superhard BC₃ in cubic diamond structure. *Phys. Rev. Lett.* 2015. Vol. 114, No. 015502. P. 1–6.
4. Solozhenko V.L., Kurakevych O.O., Andrault D., Godec Y.L., Mezouar M. Ultimate metastable solubility of boron in diamond: synthesis of superhard diamondlike BC₅. *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102, No. 015506. P. 1–4.
5. Николаев Н.А. Синтез алмазоподобного карбида бора с химической формулой вещества BC₇. <http://docplayer.ru/44707214-Sintez-almazopodobnogo-karbida-bora-s-himicheskoy-formuloy-veshchestva-bc-7.html>
6. Xu L., Zhao Zh., Qang Q., Wang L., Xu B. Prediction of a superconductive superhard materials: Diamond-like BC₇. *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110, No. 013501. P. 1–8.
7. ftp://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe
8. Komatsu T., Nomura M., Kakudate Y., Fujiwara S. Synthesis and characterization of a shock-synthesized cubic B—C—N solid solution of composition BC_{2.5}N. *J. Mater. Chem.* 1996. Vol. 6, No. 11. P. 1799–1803.
9. Slobodian O.M., Rusavsky A.V., Vasin A.V., Khyzhun O.Y., Gudymenko O.I., Kladko V.P., Nikolenko A.S., Tsykaniuk B.I., Lytvyn P.M., Gomeniuk Y.V., Fesenko O.M., Nazarov A.N. Highly porous carbon films fabricated by magnetron plasma enhanced chemical vapour deposition: Structure, properties and implementation. *Appl. Surface Sci.* 2019. Vol. 496, No. 143735. P. 1–9.
10. Олейник Г.С., Петруша И.А., Котко А.В., Никишина М.В. Особенности структурно-фазовых превращений турбостратного BN при высоких давлениях и температурах. *Электронная микроскопия и прочность материалов*. К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. 2015. Вып. 21. С. 102–109.
11. Hwang Ch., Ornek M., Domnich V., Mayo W.E., Miller S.L., Haber R.A. c-BN seeding effect on the phase transition of a-BN(OC) compound. <https://doi.org/10.1002/9781119211549.ch9>. P. 1–9.
12. Mochizuki T., Yamamoto Y., Idota N., Kawamura F., Taniguchi T., Sugahara Y. Crystallization behavior of cubic boron nitride from an amorphous BN precursor via high-pressure, high-temperature treatment with controlled water addition. *J. European Ceramic Soc.* 2016. Vol. 36. P. 3565–3569.

13. Schild D., Ulrich S., Ye J., Stuber M. XPS investigations of thick, oxygen-containing cubic boron nitride coatings. *Solid State Sci.* 2010. No. 12. P. 1903–1906.
14. Lattermann M., Ulrich S., Ye J. New approach in depositing thick, layered cubic boron nitride coatings by oxygen addition --- structural and compositional analysis. *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 515. P. 1058–1062.
15. Третьяков Ю.Д. *Твердофазные реакции.* М., 1978. 360 с.
16. Liu Ch., Zhao Zh., Luo K., Hu M., Ma M., He J. Superhard orthorhombic phase of B₂C_xO compound. *Diamond and Related Mater.* 2016.
17. Zhang M., Yan H., Zheng B., Wei Q. Influences of carbon concentration on crystal structure and ideal strengths of B₂C_xO compounds in the B—C—O system. *Sci. Reports.* 2015. 5:15481. P. 1-13.
18. Li Q., Wang J., Zhang M., Li Q., Ma Y. Superhard-driven search of the covalent network in B₃NO system. *RSC Adv.* 2015.

**Особливості структурно-фазових перетворень
за високих тиску та температури в системі ультрадисперсних
порошків алмазу
та турбостратного нітриду бору**

М. В. Карпець, М. І. Даниленко, Г. С. Олейник, О. Ю. Хижун,
Ю. М. Солонін, О. О. Бочечка, П. М. Силенко, Т. В. Томіла,
А. В. Котко

Завдяки використанню поєднання фізичних методів дослідження: рентгенівського фазового аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, рентгенівської емісійної спектроскопії, просвічуючої електронної мікроскопії в режимах дифракційного контрасту та високої роздільної здатності, а також поелементного мікроаналізу одержано нові дані про структуроутворення (в умовах спікання за високих $P = 7,7$ ГПа та $T = 1600$ °C) в порошкових композиціях алмаз—турбостратний нітрид бору з домішками кисню. Вперше встановлено, що в таких системах, тобто елементного складу B—N—C—O, може проходити утворення алмазоподібних фаз складів B—C, B—C—N, B—C—O, B—N—O, а також хімічне подрібнення частинок вихідних складових, обумовлене їх взаємодією. Відомі в даний час в літературі алмазоподібні фази, які утворюються за високих тисків в указаних системах, являються надтвердими. Це визначено експериментально або встановлено розрахунковими методами.

Ключові слова: нітрид бору, алмаз, турбостратний, спікання, нанодисперсний, зерна.

Features of structural phase transitions at high pressure and temperature in the system of ultra-fine diamonds and turbostratic boron nitride powders

M. V. Karpets, N. I. Danilenko, G. S. Oleinik, O. Yu. Khizhun, Yu. M. Solonin, A. A. Bochechka, P. M. Sylenko, T. V. Tomila, A. V. Kotko

Using research methods such as X-ray phase analysis (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray emission spectroscopy (X-ray diffraction), transmission electron microscope In the present work, results of a study of the structural-phase transformations during sintering (at $P = 7,7$ GPa, $T = 1600$ °C) of nanodisperse powders of diamond and turbostratic BN (whose content was ~17% (mass)) are presented. The main size range of initial particles in the powders was 5–7 nm. The oxygen content in diamond powders attained 10% (mass), and its content in BN was at most 4–5% (mass.). For investigation, polycrystalline specimens with a density of 3,0–3,06 g/cm³ were used. XRD investigations revealed that the main components of specimens were cubic diamond and BN phases in combination with a diamond-like phase of composition $BC_{2,5}N$. TEM investigations revealed that specimens contained predominantly structural elements with sizes ~1–2 nm, i. e. during sintering, the dispersion of particles of the initial components occurred. A HR TEM study showed that residual diamond in the microstructure was present in the form of particles with sizes ~3–4 nm, which are present in the matrix in the form of finer particles of d-l phases. It was established that It was established for the first time that the formation of diamond-like phases of compositions B–C, B–C–N, B–C–O, B–N–O, as well as chemical dispersion of particles of the starting components due to their interaction can occur in B–N–C–O systems. The diamond-like phases known to date, which are formed at high pressures in these systems, are superhard. This is determined experimentally or established by calculation methods.

Keywords: boron nitride, diamond, turbostratic, sintering, nanodispersed, particles, grains.