

Письма в редакцию

УДК 621.921.34-492.2:536.421.5:661.657.5

**Г. С. Олейник^{1,*}, А. А. Бочечка², В. И. Ляшенко¹,
А. В. Котко¹, С. Н. Назарчук²**

¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, г. Киев, Украина

²Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина

*oleynik@ipms.kiev.ua

О взаимодействии ультрадисперсного алмаза детонационного синтеза и турбостратного нитрида бора

Представлены результаты электронно-микроскопического исследования исходных порошков ультрадисперсных алмазов с покрытием tBN, а также после спекания таких порошков в исходном состоянии и с покрытием. Установлена возможность взаимодействия исходных составляющих в процессе спекания с образованием алмазоподобных фаз.

Ключевые слова: ультрадисперсный алмаз, турбостратный нитрид бора, спекание при высоком давлении, покрытие, просвечивающая электронная микроскопия, образование алмазоподобных фаз.

Спекание при высоких давлениях и температурах порошков ультрадисперсных алмазов (УДА) до высокоплотного состояния чрезвычайно затруднено. Это обусловлено, главным образом, наличием адсорбционного покрова на поверхности частиц. Известно, что основной составляющей такого покрова является кислород, находящийся в связанном состоянии в виде функциональных групп, содержащих углерод, азот, водород, а также некоторые металлы, которые находятся в несгораемом остатке. Содержание кислорода в порошках УДА в зависимости от условий синтеза и способа последующей очистки может достигать 10 % и более [1]. Негативным фактором при термобарическом спекании порошков УДА является также превращение алмаза в неалмазный углерод, который обычно располагается на поверхности индивидуальных частиц. В этом случае спекание блокируется, поскольку проходит в системе алмаз–неалмазный углерод, в которой поверхности соприкосновения алмаз–алмаз практически отсутствуют. Спекание композиций УДА с добавками различных веществ (оксидов, нитридов, металлов, бора, кремния

и др.) также не способствуют эффективному уплотнению [2, 3]. Исходя из изложенного, представляется, что чрезвычайно эффективной для спекания УДА может быть добавка турбостратного нитрида бора (tBN). Это обуславливается следующими факторами:

- установлено [4, 5], что превращение tBN в кубическую фазу cBN проходит уже при 800–1200 °С, причем образующаяся фаза находится в нанодисперсном состоянии (размеры зерен при указанных температурах обработки не превышают 100 нм);

- в системе УДА–tBN возможно образование тройной фазы BNC графитоподобной и (или) кубической модификаций;

- кислород, содержащийся в УДА, может связываться tBN с образованием фазы состава B–N–O; в [6] получена такая фаза с твердостью 45 ГПа;

- в [7] имеются эпизодические данные о возможности формирования в рассматриваемой системе фаз состава B–N–O–C, B–O–C.

Теоретические исследования свидетельствуют, что в системе B–O–C возможно формирование двух сверхтвердых фаз – B₂OC и B₂O [8]. С точки зрения получения высокотвердого алмазного материала наибольший интерес представляет получение при спекании исходных композиций смеси составов УДА + tBN материала с алмазной матрицей и связующей фазой на основе алмазоподобных фаз (cBN или в сочетании с твердыми растворами состава B–N–C).

В данной работе приведены впервые полученные результаты исследований, направленных на изучение структурно-фазовых превращений при высоких давлении и температуре в системе УДА–tBN.

Для исследований структурно-фазовых превращений использовали спеченные при $p = 7,7$ ГПа ($T = 1600–1700$ °С, длительность спекания составляла 60–120 с) образцы двух типов: на основе порошка УДА (в состоянии поставки, т. е. без дополнительной очистки) и порошка УДА с покрытием tBN. Аттестация структуры и фазового состава исходных порошков и спеченных на их основе образцов проведена методом просвечивающей электронной микроскопии (с использованием методики темного поля) в сочетании с микродифракционными исследованиями. Объектами исследования спеченных образцов были тонкие фрагменты материала, образующегося при механическом разрушении образцов. Для анализа получали с каждого образца не менее двадцати микроэлектроннограмм (МЭГ). Оценку межплоскостных расстояний по МЭГ проводили с использованием внутреннего эталона MgO.

Исходный порошок УДА был представлен в виде рыхлых хлопьевидных агрегатов с размерами в их развитой поверхности 0,5–1,5 мкм. Основной диапазон размеров монокристаллических частиц в агрегатах составлял 3–7 нм, содержалась незначительная доля частиц размерами 10–15 нм. Наиболее крупные зерна имели правильную огранку и содержали дефекты упаковки и микродвойники (рис. 1, а, в). По результатам анализа МЭГ, полученных от агрегатов зерен порошка, неалмазный углерод в УДА не присутствовал (см. рис. 1, б).

Осадки tBN на поверхности агрегатов частиц УДА получали методом карбамидного синтеза, который проводили при $T = 800$ °С [9]. Особенностью МЭГ от таких агрегатов композиционного состава УДА + tBN являлось наличие сильного кольцевого отражения 002 tBN. Диапазон размеров элементов структуры в покрытии tBN составлял 5–7 нм (рис. 2, а). Исследованиями МЭГ образцов УДА, обработанных в условиях, соответствующим температурным условиям синтеза нитрида бора, установлено, что непосредственно в

процессе осаждения слоев tBN превращение УДА в неалмазный углерод не происходит. Исходя из указанных данных диагностическим признаком наличия tBN на поверхности агрегатов УДА, наряду с микроструктурными особенностями tBN (ср. рис. 1, *а*, 2, *а* и 3, *а*) являлось присутствие на МЭГ кольцевого очень сильного отражения 002 (ср. рис. 1, *б*, 2, *б* и 3, *б*), межплоскостное расстояние которого было увеличено по сравнению с характерным для хорошо упорядоченного графитоподобного BN, а именно величина d_{002} превышала табличное значение 3,33 Å.

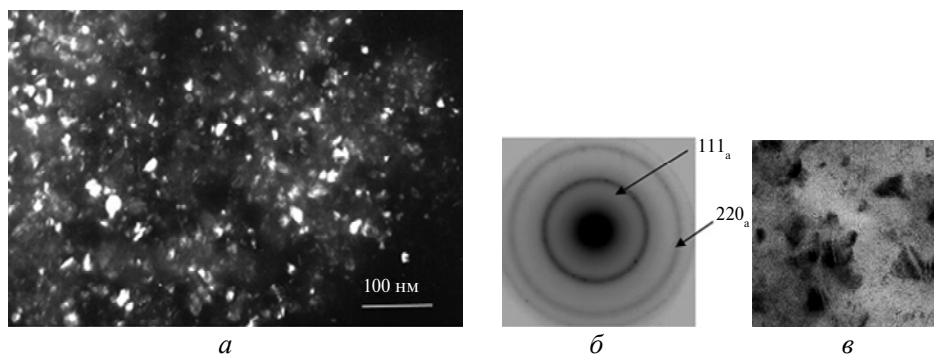


Рис. 1. Типичная зеренная структура агрегатов УДА: темнопольное изображение в 111_a : общий вид (*а*), типичная МЭГ (*б*), увеличенное изображение отдельного фрагмента, где видны зерна правильной огранки, содержащие двойники (*в*).

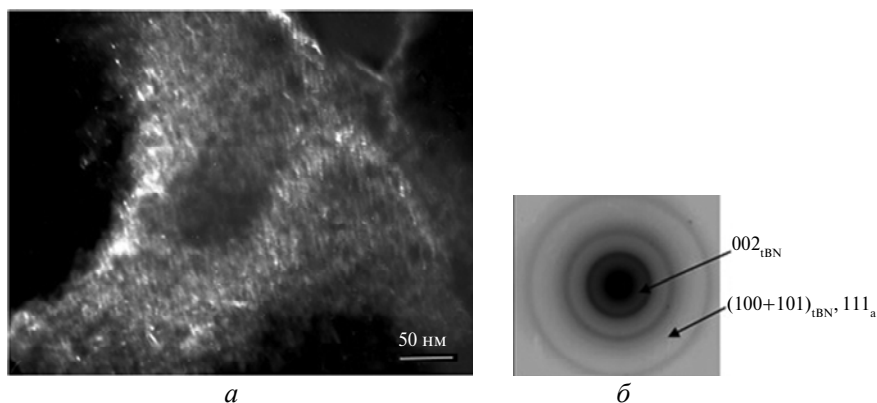


Рис. 2. Типичное изображение агрегата частиц УДА с покрытием tBN: темнопольное инвертированное изображение в 002 (*а*), МЭГ (*б*).

Установлено, что в образцах первого типа (на основе монофазных агрегатов УДА) при указанных условиях спекания имеет место образование неалмазного углерода. Его присутствие в образцах подтверждается наличием на МЭГ сильных кольцевых отражений 002 графита с увеличенным межплоскостным расстоянием по сравнению с табличными данными. Такой углерод расположен по границам нанодисперсных зерен алмаза. Зерна алмаза в основной массе сохраняют исходную кристалломорфологию, только имеющие правильную огранку приобретают некоторую округлость.

Для всех образцов второго типа (на основе агрегатов УДА с покрытием tBN), полученных в указанном температурном режиме при длительности спекания более 60 с, на МЭГ выявляли всегда сильные отражения, которые соответствуют отражениям 002, характерным для неалмазного углерода и

tBN. Только для образцов, полученных при $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и длительности спекания не более 60 с, на большинстве МЭГ содержались только три кольцевых отражения: два сильные, очень широкие, и одно слабое (рис. 4, б). Первые два могут быть отнесены к 111 и 220 отражениям алмаза и алмазоподобных фаз BN (а-пBN), образованных на основе исходного tBN, третье – к отражению 311 этих фаз. Зеренная микроструктура таких образцов радикально отличается от аналогичной для монофазных образцов первого типа и образцов второго типа. Основной структурной составляющей таких образцов являются агрегаты с элементами субструктуры размерами $\cong 1\text{--}2\text{ нм}$ (см. рис. 4, а).

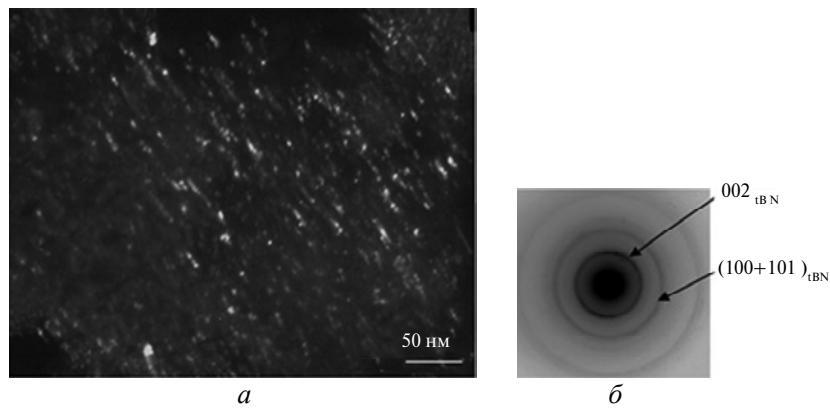


Рис. 3. Типичная зеренная структура нанодисперсного tBN, полученного методом карбо-термического синтеза при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$: темнопольное инвертированное изображение в 002_{tBN} (а), МЭГ (б).

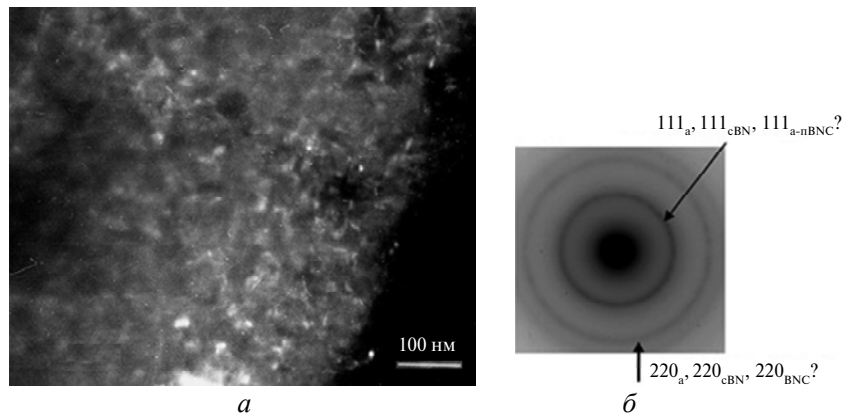


Рис. 4. Типичная субструктура в спеченном образце на основе исходных агрегатов УДА с покрытием tBN: темнопольное инвертированное изображение в 111_{a} (а), МЭГ (б).

Можно заключить, что полученные в данной работе результаты исследований свидетельствуют о возможности взаимодействия при высоких давлениях и температуре УДА и нанодисперсного турбостратного BN с образованием алмазоподобных фаз.

Наведено результати електронно-мікроскопічного дослідження порошків УДА вихідних і з покриттям tBN, а також після спікання таких порошків в початковому стані і з покриттям. Встановлено можливість взаємодії вихідних складових в процесі спікання з утворенням алмазоподібних фаз.

Ключові слова: ультрадисперсний алмаз, турбостратний нітрид бору, спікання при високому тиску, покриття, просвічувальна електронна мікроскопія, утворення алмазоподібних фаз.

The results of electron-microscopic study of powders UDD: initial and with tBN coating as well as sintering of powders in the initial state and coated are presented. It was found the possibility of the starting components interaction and forming a diamond-like phase during the sintering process.

Keywords: *ultradispersed diamond, turbostratic boron nitride, sintering at high pressure, cover, transmission electron microscopy, the formation of diamond-like phase.*

1. Кулакова И. И. Химия поверхности наноалмазов // Физика твердого тела. – 2004. – № 4. – С. 621–628.
2. Витязь П. А., Сенють В. Т. Компактирование наноалмазов детонационного синтеза и свойства композиционных и поликристаллических материалов на их основе // Там же. – С. 743–745.
3. Плотников В. А., Демьянов Б. Ф., Макаров С. В. Влияние алюминия на взаимодействие нанокристаллов детонационного алмаза при высокотемпературном отжиге // Письма в ЖТФ. – 2009. – **35**, № 10. – С. 73–79.
4. Олейник Г. С., Петруша І. А., Котко А. В., Никишина М. В. Особливості структурно-фазових перетворень турбостратного BN при високих тисках і температурах // Електронна мікроскопія і прочність матеріалів. – К.: ИПМ ім. І. Н. Францевича НАН України, 2015. – Вып. 21. – С.102–109.
5. Боровиков Н. Ф., Татьянин Е. В. Исследование морфологии фаз, возникающих при термобарической обработке турбостратного нитрида бора // Сверхтв. материалы. – 1991. – № 6. – С. 22–25.
6. Novikov N. V. Search for novel superhard materials // Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges: Proc. Int. Conf., 4–8 Nov., 2002, Kiev, Ukraine. – Kiev: IPM NASU, 2002. – Vol. 1. – P. 9–10.
7. Hubert H., Carvie L. A. J., Buseck P. R. et al. High-pressure, high-temperature syntheses in the B–C–N–O system // J. Solid State Chem. – 1997. – **133**, N 2. – P. 356–364.
8. Yinwei Li, Quan Li, Yanming Ma. B₂CO: A potential superhard material in the B–C–O // EPL: A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics. – 2011. – **95**, N 6. – P. 1–4.
9. Олейник Г. С., Прилуцкий Э. В., Ляшенко В. И., Котко А. В. Электронно-микроскопическое исследование структуры графитоподобного нитрида бора, синтезированного карбамидным методом в интервале $T = 600\text{--}1400$ °С в среде аммиака // Наноструктурное материаловедение. – 2011. – № 3. – С. 35–45.

Поступило 16.09.16