

### Литература

1. Исаев Р. Н. Способы извлечения алмазов из различных материалов и методы их очистки (обзор) / Р. Н. Исаев // Сверхтвердые матер. – 1989. - № 2. – С. 30–34.
2. Новиков Н. В. Развитие технологии синтеза алмазов / Н. В. Новиков // Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. – К. : Наук. думка, 1998. – С. 333–352.
3. Особенности малотоксичных экологически целесообразных технологий извлечения алмазов в зависимости от термобарических условий получения алмазов / Г. П. Богатырева, Г. Ф. Невструев, В. Б. Крук и др. // Физика и техника высоких давлений. – 1992. – 2. – № 3. – С. 89–93.
4. Ресурсосберегающие технологии комплексной переработки алмазосодержащего сырья / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, Н. А. Олейник // Сверхтвердые матер. – 2001. - № 6. – С. 23–33.
5. Синтетические сверхтвердые материалы : в 3 т. Т. 1: Синтез сверхтвердых материалов / отв ред. Н. В. Новиков. – К. : Наук. думка, 1996. – 280 с.
6. М 23.9–314:2015 - М 23.9–320:2015. Методики определения содержания тяжелых металлов в технологических сливах: Ni, Cr, Mn, Cu, Al, Fe. – К. : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2015.
7. Справочник по обогащению руд. Специальные и вспомогательные процессы / под ред. О. С. Богданова, В. И. Ревнивцева. – М. : Недра, 1983. – 376 с.
8. ТИ 259000.00759. Локальное обезвреживание технологических сливов, образующихся в процессе лабораторных исследований по химической обработке сверхтвердых материалов (СТМ), продуктов синтеза СТМ, материалов, содержащих СТМ. – К. : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – 17 с.
9. Вейцер Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер. – М. : Стройиздат, 1984. – 202 с.
10. Купчик Л. А. Особливості сорбції іонів важких металів із сольових розчинів лігноцелюлозними сорбентами / Л.А. Купчик, А.А. Ніколайчук, Н.Ю. Боровіцький // Вісн. НТУУ «КПІ». – 2010. – № 2. – С. 60–63.
11. Повышение фильтрующей способности бумажных фильтров / Г. П. Богатырева, Г. Д. Ильницкая, Л. П. Антоненко, О. В. Лещенко // Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. тр. XIX междунар. науч.-техн. конф., 11–15 июня 2012 г., г. Бердянск – Бердянск, 2012. – С. 90–100.
12. Наноалмазы: синтез, свойства, применение / Н. В. Новиков, В. В. Даниленко, Г. П. Богатырева, В.И. Падалко // Международная академия "КОНТЕНАНТ". – 2010. – С. 4–22.

Поступила 10.06.15

УДК 621.762.016

**Н. В. Новиков**, академик НАН Украины<sup>1</sup>, **В. В. Стрельчук**, докт. физ-мат наук<sup>2</sup>, **Л. К. Шведов**, канд. техн. наук<sup>1</sup>, **И. П. Фесенко**, докт. техн. наук<sup>1</sup>, **В. В. Ивженко**, канд. техн. наук<sup>1</sup>, **А. С. Николенко**, канд. физ-мат наук<sup>2</sup>, **Ю. Ю. Стубров**, аспирант<sup>2</sup>, **А. Н. Куцай**, канд. физ-мат наук<sup>1</sup>

### ПОЛУЧЕНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ СИАЛОНА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ, СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ И КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина

<sup>2</sup>Институт физики полупроводников НАН Украины, г. Киев, Украина

*Изучено влияния высокого давления и сдвиговой деформации при комнатной температуре на  $\beta$ -сиалоновую керамику с использованием сдвигового аппарата высокого давления с алмазными наковальнями (АН). Получена новая фаза этой керамики с сильной адгезией к поверхности АН и высокой*

твердостью. Определено, что эта фаза состоит из большого количества аморфных фаз сиалона и нитрида алюминия, а также, возможно, некоторого количества их кубических модификаций.

**Ключевые слова:** керамика, сиалон, сдвиговая алмазная ячейка, ДАС, сдвиг, высокое давление, рамановская спектроскопия.

Сиалон – это сверхпрочная керамика, которую обычно получают путем растворения оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) и нитрида алюминия ( $AlN$ ) в нитриде кремния ( $Si_3N_4$ ) [1]. При этом ионы кремния и азота в решетке нитрида кремния замещаются ионами алюминия и кислорода. Различают два типа сиалонов:  $\alpha$ - и  $\beta$ , когда основная матрица нитрида кремния существует в двух модификациях:  $\alpha$ - и  $\beta$ - $Si_3N_4$ . Они имеют гексагональную сингонию с ковалентными связями и кристаллическую решетку типа феканит. Образуется трехмерная сетка из трех тетраэдров  $SiN_4$ , совмещенных общим атомом азота по оси  $c$ . Различие  $\alpha$  и  $\beta$  сиалонов состоит в упаковке монослоев нитрида кремния, содержащих атомы азота. Бета упаковка более плотная и располагается в ряд с одной стороны вдоль оси  $c$ ; альфа упаковка менее плотная и располагается в ряд с разных сторон от оси  $c$ . Это определяет их различие в некоторых физических характеристиках. В частности,  $\alpha$ -сиалон более твердый, но хрупкий, а  $\beta$ -сиалон менее твердый, но с более высокой ударной вязкостью. В последнее время появились так называемые градиентные сиалоны с высокими прочностными характеристиками. Их получают из  $\beta$ -сиалона за счет покрытия более твердым  $\alpha$ -сиалоном. Однако их изготовление требует применения сложной и дорогостоящей технологии [2; 3].

Наиболее распространенным в настоящее время является  $\beta$ -сиалон, который изготавливают из исходного порошка  $\alpha$ - $Si_3N_4$  с добавлением оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) и нитрида алюминия ( $AlN$ ) в качестве активирующих добавок. Полученный состав представляет собой двухфазную систему и описывается формулой  $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ , где  $z$  может изменяться от 0 до 4,2 и характеризует степень замещения ионов кремния и азота в решетке нитрида кремния на ионы алюминия и кислорода. При получении сиалона методом горячего прессования происходит необратимый фазовый переход  $\alpha$ - $Si_3N_4 \rightarrow \beta$ - $Si_3N_4$ , а различные добавки позволяют получить сиалон высокой плотности [4; 5].

Сиалоновую керамику в последнее время широко применяют в износостойких и абразивно устойчивых конструкционных изделиях, поскольку она достаточно прочна, устойчива к воздействию высоких температур и агрессивных химических сред [6; 7]. Ее часто используют, в частности, в качестве вставок к режущему инструменту для обработки твердых сталей и различных сплавов. При этом керамика испытывает сильные ударные нагрузки, воздействие высокого давления и больших сдвиговых деформаций. В этой связи исследование ее структурного состояния в этих условиях представляет значительный интерес.

Первые работы по исследованию воздействия высокого давления на поведение различных типов сиалона появились лишь в начале 90-х годов прошлого века [8-10]. Авторы этих работ определяли как изменение структурных параметров сиалона под действием давления до 6 ГПа, так и их временную стабильность при постоянном давлении. В частности показано, что при повышении давления до 6 ГПа и температуре 1800<sup>0</sup>С  $\beta$ -сиалон практически полностью превращается в  $Si_3N_4$ , растворимость  $Al_2O_3$  и  $AlN$  в  $Si_3N_4$  резко снижается, а параметр  $z$  уменьшается от 4.2 до 0.5. При этих же условиях этот параметр для  $\alpha$ -сиалона с добавкой иттрия изменяется незначительно – всего от 0.45 до 0.4.

Аналізу структурных изменений в сиалоне в широком диапазоне давления вплоть до 120 ГПа посвящены работы, использующие технику ударных волн [11–14]. Это позволило определить уравнение состояния  $\beta$ -сиалона до давления 120 ГПа и получить прямой фазовый переход (ФП)  $\beta$ -сиалона с гексагональной структурой кристаллической решетки в сиалон с кубической кристаллической решеткой типа шпинель при давлении около 32 ГПа. Этот сиалон показал низкую кристалличность и совместно с ним наблюдалось большое количество аморфной фазы сиалона вплоть до 70%. Предполагается, что аморфизация происходит как реакция между твердыми телами за счет относительно медленного фазового превращения при ударном сжатии. Этот ФП необратим, но при снижении давления сиалон частично переходит в аморфную фазу. Ударно синтезированный сиалон типа шпинель имеет кристаллы размером не более 30 нанометров и состоит в основном из  $SiN_4$ ,  $SiN_6$ ,  $AlO_6$ . С использованием ударных волн удалось получить значительное количество этой фазы, что

может быть использовано для коммерческих целей, например, путем изготовления из нее абразивных материалов.

Наряду с техникой ударных волн в [14] для экспериментов использовали многопуансонный аппарат высокого давления, что позволило получить кубическую фазу нитрида алюминия, так называемую rocksalt фазу (rs-AlN), значительного размера и впервые удалось измерить ее твердость, которая составляет около 30 ГПа, что в два раза превышает твердость w-AlN.

Следует заметить, что кубическая фаза нитрида алюминия была получена авторами этой работы при значительно меньшем давлении - около 8,8 ГПа, сдвиговой деформации и комнатной температуре при исследовании керамики TiN - AlN с использованием методики алмазных наковален [15].

В [16] структурные изменения в образце  $\beta$ -сиалона при гидростатическом давлении до 3 ГПа изучали методом time-of-flight нейтронной дифракции. После воздействия давления в сиалоне были выявлены фазы  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O и определено их структурное состояние, пространственные группы кристаллической решетки и позиции атомов. Было определено неравномерное изменение параметров  $a$  и  $c$  гексагональной кристаллической решетки  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с увеличением гидростатического давления.

Исследование спектров люминесценции  $\beta$ -сиалона, активированного ионами празеодима (Pr<sub>3+0,016</sub>) при высоком гидростатическом давлении до 26,0 ГПа выполнено в [17]. Определено, что интенсивность доминирующей красной эмиссии  $^1D_2$  не зависит от давления и остается высокой во всем диапазоне ее изменения, а более слабая синяя эмиссия  $^3P_0$  постепенно уменьшается при увеличении давления. Это может быть связано с ковалентной природой сильных Pr-N связей и конкретного местоположения Pr<sub>3+</sub> ионов, занимающих пустые ячейки решетки в  $\beta$ -сиалоне.

Почти при аналогичном гидростатическом давлении до 25 ГПа изучено его воздействие при комнатной температуре на образец wAlN, помещенный в DAC с помощью рамановского спектрометра [18]. Из анализа рамановских спектров, представленных в этой работе, видно, что при давлении около 10 ГПа колебательные линии  $E_{2(\text{high})}$  и  $E_{1(\text{TO})}$  образца wAlN сливаются в одну линию, общая полуширина которой не превышает 20 см<sup>-1</sup>, а ее смещение в сторону больших частот не превышает 25 см<sup>-1</sup> по сравнению с исходным положением этих линий. Получен ФП wAlN→rsAlN в условиях гидростатического сжатия при давлении около 20 ГПа.

Однако в литературе отсутствуют сведения о совместном воздействии высоких давлений и сдвиговой деформации на керамику типа сиалона, кроме ранее упоминавшейся работы [15] авторов этой статьи.

В настоящей работе сообщается о результатах изучения влияния высокого давления и больших сдвиговых деформаций при комнатной температуре на  $\beta$ -сиалоновую керамику с использованием сдвигового аппарата высокого давления с алмазными наковальнями (shear diamond anvil cell – SDAC). Порошкообразный образец сиалоновой керамики устанавливали в пластиковую гasketку с отверстием диаметром около 0,5 мм, которую помещали в SDAC между алмазными наковальнями (АН) с рабочей площадкой около 0,6 мм. Методика исследований и конструкция аппарата описаны в [19; 20].

В образце создавали статическое давление и сдвиговые деформации за счет поворота одной АН относительно другой неподвижной.

Образец сжимали между АН до давления 8 ГПа и подвергали вращательной сдвиговой деформации поворотом подвижной АН на угол около 100 град. После извлечения образца из SDAC выявили следы новой фазы сиалона на рабочих поверхностях обеих АН, в кольцевой зоне наибольшей величины вращательной сдвиговой деформации, отстоящей от центра АН на расстоянии 0,045–0,235 мм. При отсутствии вращательной сдвиговой деформации при давлении в образце 8 ГПа новой фазы не было получено.

Вращательная сдвиговая деформация вызывает более сильную пластическую деформацию образца, чем без нее при свободном осевом сжатии. Результаты оценки накопленной пластической деформации при свободном осевом сжатии согласно выражению  $g = \ln(h_0/h_k)$  и при сдвиговой деформации за счет вращения согласно выражению  $e = \ln(1 + (\varphi (R / h_k))^2)^{1/2}$  показывают, что свободное осевое сжатие вызывает накопленную пластическую деформацию в образце почти в три раза меньше, чем за счет вращения, соответственно  $g = 3,6$  и  $e = 8,32$  о. е. Где:  $g$  и  $e$  – соответственно

накопленная пластическая деформация при свободном осевом сжатии и за счет вращения;  $h_0$  и  $h_k$  – соответственно начальная и конечная толщина образца;  $\varphi$  – угол поворота подвижной АН в радианах;  $R$  – радиус вращения, расстояние от оси вращения до данной точки на поверхности образца.

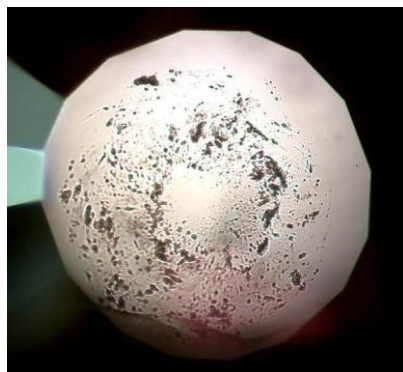


Рис. 1. Внешний вид алмазной наковальни со следами новой фазы после воздействия на образец сиалона давления 8,8 ГПа и сдвиговой деформации при его исследовании в SDAC

Новая фаза имела сильную адгезию с поверхностью АН и не могла быть удалена протиркой ватным тампоном со спиртом, наждачной бумагой или керамическим лезвием из оксида циркония.

Фотография АН со следами полученной фазы показана на рис. 1. Размер пятен этой фазы составляет от 20 микрон до единиц микрон. Такого количества вещества недостаточно для его структурной идентификации на рентгеновском дифрактометре по методу Добровольского–Шведова, который обычно используют для исследования образцов в SDAC in situ [21]. В этой связи полученную фазу на АН изучали с помощью рамановской и ИК-спектроскопии.

Использовали тройной рамановский спектрометр T-64000 Horiba Jobin-Yvon с охлаждаемым ПЗС (прибор с зарядовой связью) детектором. Спектры микро-КРС регистрировали в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре.

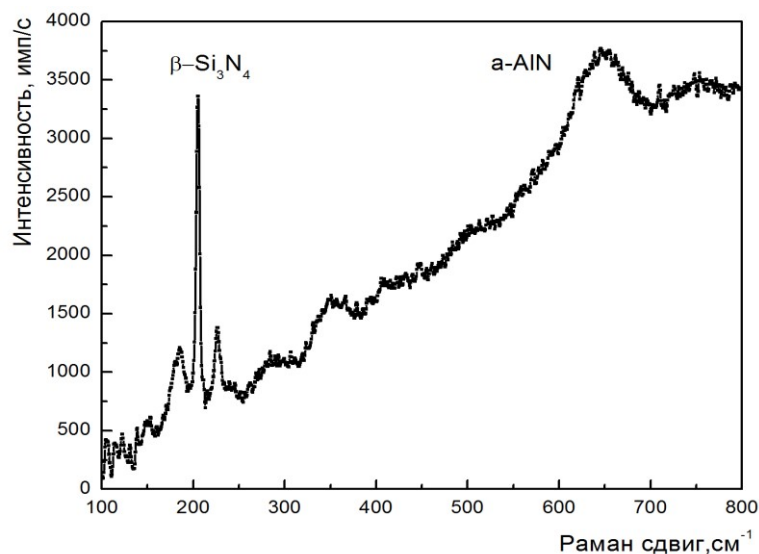


Рис. 2. Спектр КРС новой фазы обнаруженной на алмазной наковальне после воздействия на образец сиалона давления 8.8 ГПа и сдвиговой деформации при его исследовании в SDAC

Наиболее характерный из них показан на рис. 2. Интенсивные полосы в низкочастотной области (184, 205 и 226  $\text{cm}^{-1}$ ) соответствуют  $E_{2g}$ ,  $A_g$ ,  $E_{1g}$  оптическим колебательным модам  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [22; 23]. В спектре также регистрируется довольно широкая полоса (FWHM = 80  $\text{cm}^{-1}$ ) на частоте приблизительно 646  $\text{cm}^{-1}$ . Хорошо известно, что для нитрида алюминия вюрцитной структуры в спектрах КРС активны следующие моды:  $E_2(\text{low})$  248,6 $\pm$ 0,2  $\text{cm}^{-1}$ ,  $A_1(\text{TO})$  611,0 $\pm$ 0,2  $\text{cm}^{-1}$ ,  $E_2(\text{high})$  657,4 $\pm$ 0,2  $\text{cm}^{-1}$ ,  $E_1(\text{TO})$  670,8 $\pm$ 0,2  $\text{cm}^{-1}$  [24]. Наиболее интенсивная из них  $E_2(\text{high})$ , полуширина которой для вюрцитной модификации поликристаллического нитрида алюминия не превышает 10  $\text{cm}^{-1}$ . В этой связи широкая полоса в диапазоне энергий 600–700  $\text{cm}^{-1}$  может быть результатом размытия трех мод  $A_1(\text{TO})$ ,  $E_2(\text{high})$ ,  $E_1(\text{TO})$  вследствие сильного разупорядочения и перехода в аморфное состояние кристаллической структуры AlN. Кроме того, некоторые авторы отмечают, что размытие этих мод как результат приложения высокого давления и вращательных сдвиговых деформаций при комнатной температуре наблюдается при превращении вюрцитной структуры нитрида алюминия (wurtzite AlN) в нитрид алюминия со структурой каменной соли (rocksalt AlN) [25] или при превращении  $\beta$ -сиалона с гексагональной структурой кристаллической решетки в сиалон с кубической кристаллической решеткой типа шпинель с образованием большого количества аморфной фазы (см. [11–14]).

ИК-исследования проводили с использованием комплекса ИК-Фурье спектроскопии Nicolet Instrument Corporation – Nexus, методика работы на котором подробно описана в [26]. Комплекс состоит из ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700 и сопряженного с ним ИК-микроскопа Nicolet Continuum. В качестве эталона для полученных спектров коэффициентов зеркального отражения в ИК-микроскопе использовали алюминиевое зеркало. Для сравнения были получены ИК-спектры зеркального отражения исходного образца, образца после воздействия сдвиговой деформации и полученной новой фазы на АН, а также спектры свободно спеченной керамики из w-AlN, все они показаны на рис. 3. Широкая полоса на спектре отражения от новой фазы на алмазных наковальнях в области 1200–600 см<sup>-1</sup> является суперпозицией колебаний двух типов межатомных связей. Первый тип – это характеристические колебания, типичные для w-AlN в области 650-925 см<sup>-1</sup>. Другой тип – полоса в области 950-1200 см<sup>-1</sup> обусловлена колебаниями Al-O-Si и Si-O-Si связями. Эти колебательные моды проявляются при достаточно близких частотах по сравнению с Al-O-Al связями, из-за близких значений величин массы атомов Al и Si. Во второй области также имеются характеристические колебания Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### Выводы

1. Получена новая фаза β-сиалоновой керамики при относительно малом давлении около 8,8 ГПа, вращательной сдвиговой деформации и комнатной температуре.
2. Основной причиной полученного фазового перехода является вращательная сдвиговая деформация, вызывающая пластическую деформацию образца, почти в три раза большую, чем при его свободном осевом сжатии, соответственно 8,32 и 3,6 о. е.
3. Новая фаза сиалоновой керамики имеет сильную адгезию к поверхности АН и значительную твердость. Ее нельзя было удалить с поверхности АН с помощью керамического лезвия на основе оксида циркония.
4. Из-за малого размера полученной новой фазы на поверхности АН не удалось измерить ее твердость и провести рентгеновские исследования на имеющемся в нашем распоряжении оборудовании для полной ее идентификации. Необходимы дополнительные исследования, очевидно, с использованием синхротронного источника излучения.
5. Результаты исследования новой фазы с использованием рамановской и ИК-спектроскопии однозначно свидетельствуют о присутствии в новой фазе большого количества аморфных фаз сиалона и нитрида алюминия, а так же, возможно, некоторое количество их кубических модификаций.

*Вивчено вплив високого тиску і зсувної деформації при кімнатній температурі на β-сіалонову кераміку з використанням зсувного апарату високого тиску з алмазними ковадлами. Отримано нову фазу цієї кераміки з сильною адгезією до поверхні алмазних ковадл і значною твердістю. Визначено, що ця фаза складається з великої кількості аморфної фази сіалону і нітриду алюмінію, а також, можливо, деякої кількості їх кубічних модифікацій.*

**Ключові слова:** кераміка, сіалон, зсувна алмазна комірка, DAC, зсув, високий тиск, раманівська спектроскопія.

*The influence of high pressure and shear deformation on β-sialon ceramics using a shear diamond anvil cell at room temperature was studied. A new phase of this ceramic which has a strong adhesion with the culet's diamond anvils and high hardness was obtained. It is determined that the phase is composed of a large amount of amorphous phases sialon and aluminum nitride, as well as possibly some amount theirs cubic modification.*

**Key words:** ceramics, sialon, shear diamond cell, DAC, shear, high-pressure, Raman spectroscopy.

### Литература

1. Riley F.L. Silicon nitride and related materials // J. Am. Ceram. Soc.–2000. – **83**, N 2.– P.10–30.
2. Jiang X., Baek Y.K., Lee S.M., Kang S.J.L. Formation of an α-SiAlON layer on β-SiAlON and its effect on Mechanical properties // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – **81**, N 7.– P. 1907–1912.
3. Rosenflanz A., I-Wei-Chen. Phase Relationships and Stability of α-SiAlON // J. Am. Ceram. Soc. – 1999.– **82**, N4.– P. 25–28.

4. Thommy Ekström and Mats Nygren. Sialon Ceramics. // J. Am. Ceram. Soc. – 2005.– **75**. – P. 259–276.
5. Jack K.H. Review: SiAlONs and Related Nitrogen Ceramics // J. Mater. Sci. – 1976,– N 11.– P. 1135–1158.
6. Анциферов В.Н., Гилев В.Г. Мембранно–пористые материалы из сialона. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001.– №2.– С. 2–8.
7. Jack K.H. SiAlON Ceramics: Retrospect and prospect. // Mater. Res. Soc. Sympos. Proc. – 1993.– **287**. – P. 16–27.
8. Naviar M., Herbertsson H. The pressure stability of  $\beta$ -SIALON. // J. Mater. Sci. Let. – 1992. – v. 11. – P. 179–180.
9. Naviar M., Herbertsson H. The stability of yttrium  $\alpha$ -SIALON under high pressure. // J. Mater. Sci. Let. – 1993. – v. 12. – P. 1888–1890.
10. Naviar M., Lences Z., Herbertsson H. The stability of yttrium  $\alpha$ -SIALON and  $\beta$ -SIALON at high pressure and high temperature. // J. Mater. Sci. Let. – 1997. – v. 16. – P. 236–238.
11. He H.L., Sekine T., Kobayashi T., Hirosaki H. Shock-induced phase transition of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to  $\epsilon$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. // Phys. Rev. B. – 2000. – 62(17). – P. 11412 – 11471.
12. Toshimori Sekine, Takamichi Kobayashi, Xijun Li. Hugoniot of beta-SiAlON and high-pressure phase transitions. // J. Appl. Phys. – 2006. – v. 99. – Is. 5. – P. 053501.
13. Sekine T., He H., Kobayashi T. et al. New high pressure phase of SIALON. // Key Engineering Mater. – 2003. – v. 237. – P. 49–52.
14. Schwarz M.R., Antlauf M., Schmerler S. et al. Formation and properties of rocksalt-type AlN and implications for high pressure phase relations in the system Si–Al–O–N. // High Pres. Res. – 2014. – v. 34. – N. 1. – P. 22–38.
15. Новіков М.В., Шведов Л.К., Кривошея Ю.М. та ін. Вплив деформацій на структурні перетворення в AlN–TiN при навантаженні в алмазних ковадлах. // Сверхтвердые матер. – 2009. – № 4. – С. 92 – 95.
16. Roullet G., Brossard M., Labbe J.C., Goursat P. Structural Evolution under High Pressure and at High Temperature of a  $\beta'$ -Sialon Phase. // Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics. – 1986. – P. 191–202.
17. Sebastian Mahlik, Agata Lazarowska, Marek Grinberg et al. Luminescence Spectra of  $\beta$ -SiAlON/Pr<sup>3+</sup> Under High Hydrostatic Pressure. // J. Phys. Chem. C. – 2013. – v. 117. – P. 13181–13186.
18. Francisco Javier Manjon, Daniel Errandonea, Aldo Humberto Romero et al. Lattice dynamics of wurtzite and rocksalt AlN under high pressure: Effect of compression on the crystal anisotropy of wurtzite-type semiconductors. // Phys. Rev. B. – 2008. – v. 77. – P. 205204–12.
19. Пат. 75283 Україна, МПК В30В11/00. Апарат для створення високого тиску / Л.К. Шведов, М.В. Новіков, В.І. Левітас, Ю.М. Кривошея – Заявл. 14.09.2004; Опубл. 15.03.2006, Бюл. № 3.
20. Новіков Н.В., Шведов Л.К., Кривошея Ю.Н. Левітас В.И. Новая автоматическая сдвиговая ячейка с алмазными наковальнями для in situ исследований материалов с использованием рентгеновской дифракции. // Сверхтвердые матер. – 2015. – №1.– С. 3–12.
21. Пат. 78018 Україна, МПК G01N23/20. Спосіб рентгеноструктурного аналізу за Добровольським – Шведовим / В.Д. Добровольський, Л.К. Шведов, М.В. Новіков. – Заявл. 14.09.2004; Опубл. 15.02.2007, Бюл. № 2.
22. Honda K., Yokoyama S., and Tanaka S. Assignment of the Raman active vibration modes of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> using micro-Raman scattering // J. App. Phys. – 1999. – **85**. – P. 73–80.
23. Orlovskaya N., Kuebler J., Subbotin V. Design of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramic laminates by the residual stresses // J. Mater. Sci. – 2005. – **40**. – P. 5443–5450.
24. Wang J., Chen D., Xu Y., et al. Influence of the crystal texture on Raman Spectroscopy of the AlN films prepared by pulse laser deposition // J. Spec. – 2013. – **2013**. – P. 1–6.
25. Manjon F.J., Errandonea D., Romero A.H. et al. Effect of compression on the crystal anisotropy of wurtzite-type semiconductors // Phys. Rev. B. – 2008. – **77**. – P. 205204.

26. Куцай О.М. Лінійне спектральне картографування полікристалічних алмазних плівок // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 370–376.

Поступила 15.06.15

УДК 546.26-162:620.22-419.8

**В. Г. Полторацкий**, канд. техн. наук<sup>1</sup>; **Н. Т. Картель**, академик НАН Украины<sup>2</sup>;  
**А. А. Бочечка**, **В. И. Лавриненко**, доктора технических наук,  
**А. А. Девицкий**, канд. техн. наук, **О. В. Лещенко**, **В. А. Билоченко**,  
**А. Н. Панова**, канд. техн. наук, **Г. С. Грищенко**, **В. С. Шамраева**,  
**А. В. Смирнова**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

<sup>2</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, г. Киев

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНО- И ДЕРИВАТОГРАФИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА, $B_4C$ , $cBN$ , СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗКОЙ. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВ В АБРАЗИВНОМ ИНСТРУМЕНТЕ И ПАСТАХ

*Представлены результаты рентгено- и дериватографических исследований композиционного материала на основе синтетического алмаза, карбида бора и кубического нитрида бора, созданного газофазным методом при низких давлениях. Показано наличие соединения  $B_{13}C_2$  – икосаэдрического субкарбида бора. Испытания композиционного материала в инструменте показали повышение работоспособности инструмента: шлифовальных кругов – в 1,7–2,0 раза – за счет стойкости к нагреву термостабильных соединений  $B_{13}C_2$  и  $cBN$ , шлифовальных паст – в 1,7–1,9 раза.*

**Ключевые слова:** алмаз, карбид бора, икосаэдрический субкарбид бора, кубический нитрид бора, компакты, композиционный порошок, рентгенография, дериватография, шлифовальный инструмент и пасты.

### Введение

В целях создания инструментального абразивного композиционного материала на основе синтетического алмаза, карбида бора и кубического нитрида бора, обладающего повышенной термостойкостью, предназначенного для шлифовального инструмента и паст, были проведены исследования по определению термохимических и эксплуатационных свойств порошков композиционных материалов, полученных методом физико-химического синтеза при низких давлениях [1–3].

Рентгенофазовый и термогравиметрический методы исследования материала, являющиеся одними из наиболее точных методов анализа, позволили определить наличие в композиционном материале икосаэдрического субкарбида бора  $B_{13}C_2$  и оксида бора  $B_2O_3$ , наряду с имеющимся кубическим нитридом бора  $cBN$ .

Наличие в составе композиционного материала синтетического алмаза, кубического нитрида бора и карбида бора  $B_4C$ <sup>1</sup> в виде икосаэдров субкарбида бора  $B_{12}C_2$  и  $B_{13}C_2$  (рис. 1, а–в), которые

---

<sup>1</sup> Карбид бора: эмпирическая формула –  $B_4C$ . По сравнению с этой формулой реальный материал всегда дефицитен по углероду. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что структура карбида бора является очень сложной – со смесью цепочек  $C-B-C$  и икоса-эдров  $B_{12}$ , что свидетельствует против простой формулы  $B_4C$  [4]. Из-за структурного элемента  $B_{12}$  химическую формулу «идеального» карбида бора часто записывают не как  $B_4C$ , а  $B_{12}C_3$ , и дефицит углерода описывают сочетанием элементов  $B_{12}C_3$  и  $B_{12}C_4$  [5].