

PACS: 81.05.Mh, 81.20.Ev, 81.40.Vw, 61.10.Nz

Н.П. Беженар<sup>1</sup>, С.М. Коновал<sup>1</sup>, Т.А. Гарбуз<sup>1</sup>, С.А. Божко<sup>1</sup>, Н.Н. Белявина<sup>2</sup>

## ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМАХ $cBN-Al$ И $cBN-Al-TiB_2$ , ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины  
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина  
E-mail: bezhenar@ukr.net

<sup>2</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко  
пр. Глушкова, 6, г. Киев, 03127, Украина

*Основные фазы в составе композитов систем  $cBN-Al$  и  $cBN-Al-TiB_2$ , получаемых реакционным спеканием при высоком давлении, исследовали методом рентгеноструктурного анализа с уточнением коэффициентов заполнения правильных позиций атомов в кристаллических решетках. Анализ двух моделей размещения атомов бора в кристаллической решетке  $AlN$ -вюрцит показал, что в процессе спекания происходит изменение состава и типа твердого раствора бора на базе  $AlN$ : от замещения бором алюминия в правильных позициях до внедрения бора в междоузлия при незаполненных позициях алюминия. Повышение содержания диборида титана и алюминия в шихте приводит к увеличению периода кристаллической решетки сферического нитрида бора.*

**Ключевые слова:** высокое давление, кубический нитрид бора, диборид титана, алюминий, твердый раствор, рентгеноструктурный анализ

### Введение

Ранее в процессе структурных исследований композитов кубического нитрида бора, получаемых реакционным спеканием  $cBN$  с  $Al$  при высоких давлениях (4.2–7.7 GPa) и температуре (1750–2300 K), было установлено образование на базе кристаллической решетки  $AlN$ -вюрцит твердого раствора бора, атомы которого располагаются преимущественно в междоузлиях, при этом в правильных позициях алюминия формируются вакансии. Было показано, что альтернативой образованию диборида алюминия является повышение концентрации бора в таком твердом растворе, что приводит к увеличению объема кристаллической решетки  $AlN$ . Содержание бора в твердом растворе уменьшалось, а содержание  $AlB_2$  в продуктах реакции возрастало при увеличении концентрации  $Al$  в исходной шихте от 10 до 30% [1].

Исследованием композита, полученного в таких же условиях из шихты  $cBN-5\% TiB_2-10\% Al$ , с уточнением кристаллической структуры отдельных

фаз было установлено, что в его составе, кроме  $c\text{BN}$ , твердого раствора бора в  $\text{AlN}$  и твердого раствора диборидов титана и алюминия  $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$ , в приповерхностных слоях зерен  $c\text{BN}$  расположены выделения фазы  $\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}$ , что предположительно связано с образованием твердых растворов  $\text{B-N-Ti}$  или  $\text{B-N-Ti-Al}$  на базе кристаллической решетки  $c\text{BN}$  [2].

Об образовании твердого раствора алюминия на базе сфалеритного  $\text{BN}$  с увеличением периода решетки последнего впервые сообщалось в [3], где высоким давлением воздействовали на интеркалированный алюминием графитоподобный  $\text{BN}$ . В [4–6] твердый раствор  $c\text{BN}(\text{Al})$  получали при реакционном спекании в аппарате высокого давления (АВД) смеси порошков  $c\text{BN}$  и  $\text{Al}$ , при этом была учтена оценка таких факторов влияния на период решетки  $c\text{BN}$ , как остаточные термоупругие деформации [5] и диффузия углерода из графитового нагревателя [6]. В [7] сообщалось о результатах рентгенодифракционных исследований твердого раствора алюминия в кристаллической решетке  $c\text{BN}$  с расчетом коэффициентов заполнения атомами правильных позиций, которые показали, что атомы алюминия могут быть расположены в тетраэдрических порах кристаллической решетки сфалеритного нитрида бора (коэффициент заполнения пор близок к 0.01) только при некомплектной подрешетке бора.

В настоящей работе представлены данные рентгеноструктурных исследований реакционного взаимодействия в указанных выше системах в развитие подходов, изложенных в [1,2]. В частности, выполнен анализ двух моделей размещения атомов бора в кристаллической решетке  $\text{AlN}$ -вюрцит и приведены результаты изучения периода решетки  $c\text{BN}$  при реакционном взаимодействии в системах  $c\text{BN-Al}$  и  $c\text{BN-Al-TiB}_2$  в условиях спекания при высоком давлении.

### Методика исследования

Для спекания образцов при высоком давлении использовали порошки  $c\text{BN}$  марок КМ 3/2 и КМ 14/10 ( $d_{\text{med}} \approx 2.5$  и  $12 \mu\text{m}$  соответственно);  $\text{TiB}_2$  (химически чистый,  $2.2 \mu\text{m}$  после размола);  $\text{Al}$  марки АСД-1 ( $30 \mu\text{m}$ ). При варьировании содержания  $\text{Al}$  в шихте от 10 до 20% использовали КМ 3/2, добавка  $\text{TiB}_2$  составляла 5% или отсутствовала; при варьировании содержания  $\text{TiB}_2$  от 5 до 15% – КМ 14/10 и 10%  $\text{Al}$ . Спекали в АВД «наковальня с углублением» двух типоразмеров: тороид-20 (7.7 GPa) и КЗ-35 (4.2 GPa). Температуру спекания изменяли в интервале 1300–2300 К. Детали режима двухстадийного реакционного спекания изложены в [1,2]. Очистку поверхности образцов после спекания выполняли алмазной обработкой. Дифрактограммы от плоских поверхностей шлифованных образцов записывали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (медное фильтрованное излучение) в дискретном режиме: шаг сканирования  $0.05^\circ$ , время экспозиции в каждой точке 4 с, интервал углов  $2\theta = (24-140)^\circ$ . Первичную обработку дифракционных данных (положения центров тяжести  $K_{\alpha_1}$ -пиков и значения их

интегральных интенсивностей) осуществляли методом полнопрофильного анализа. Фазовый анализ (с уточнением по методу наименьших квадратов периодов кристаллических решеток каждой из идентифицированных фазовых составляющих), а также уточнение параметров кристаллических структур фаз (коэффициентов заполнения атомами компонентов соответствующих правильных систем точек, координатных параметров, изотропных температурных поправок  $B$ ) выполняли по комплексу программ [8]. Обработку результатов по периодам решетки AlN и cBN проводили с использованием методов математической статистики.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

*Уточнение кристаллической структуры твердого раствора бора в AlN с решеткой вюрцита ( $P6_3mc$ , тип ZnS) в образцах с разным содержанием Al в шихте cBN–Al (по 3 образца с разной продолжительностью спекания) выполняли для двух возможных вариантов: 1) замещения алюминия бором в позиции  $2(b)$  (0.333 0.667 0); 2) внедрения бора в междоузлия – позицию  $12(h)$  (0.333 0  $z \approx 0.56$ ) с образованием вакансий в правильной системе точек  $2(b)$ . В обеих моделях правильная система точек, занятая атомами азота  $2(a)$  (0.333 0.667  $z \approx 0.385$ ), комплектна. В табл. 1 приведены результаты расчета по двум моделям – содержание бора и фактор расходимости  $R_w$  между интенсивностью 23 независимых отражений расчетных  $I_c$  и экспериментальной  $I_0$  дифрактограмм:*

$$R_w = \frac{\sum_{hkl} |I_0(hkl) - I_c(hkl)|}{\sum_{hkl} I_0(hkl)}$$

Из общих представлений об образовании твердых растворов с учетом атомных радиусов элементов высокое давление должно стабилизировать твердый раствор замещения бором алюминия. Отметим, что при изучении электронной энергетической структуры и рентгеновских спектров эмиссии

Таблица 1

**Результаты модельных оценок содержания бора в кристаллической решетке AlN после спекания шихты cBN–Al при 4.2 GPa, 1750 K**

Al, mass%	Твердый раствор замещения $Al_xB_{1-x}N$		Твердый раствор внедрения $Al_xB_yN$ ( $x < 1, x + y > 1$ )	
	B, at.%	$R_w$	B, at.%	$R_w$
10	5.8	0.044	18.9	0.031
	6.1	0.048	25.6	0.033
	2.2	0.052	26.7	0.024
20	8.9	0.051	13.9	0.044
	6.1	0.058	9.2	0.043
	2.6	0.049	16.6	0.033

и поглощения алюминия в кристаллах с вюрцитной решеткой бинарного AlN и твердого раствора Al–N–B в [9] также указывают на образование  $B_xAl_{1-x}N$ . Факторы расхожимости в табл. 1 свидетельствуют в пользу модели внедрения. Поэтому мы допускаем вариант суперпозиции двух механизмов образования твердых растворов в экспериментальных образцах с определенным преимуществом того или иного механизма в зависимости от содержания алюминия либо продолжительности спекания. Установлена тенденция изменения состава и типа твердого раствора при увеличении продолжительности спекания – от  $Al_xB_{1-x}N$  до  $Al_xB_yN$  ( $x + y > 1$ ) при росте общего количества бора в кристаллической решетке AlN (рис. 1).

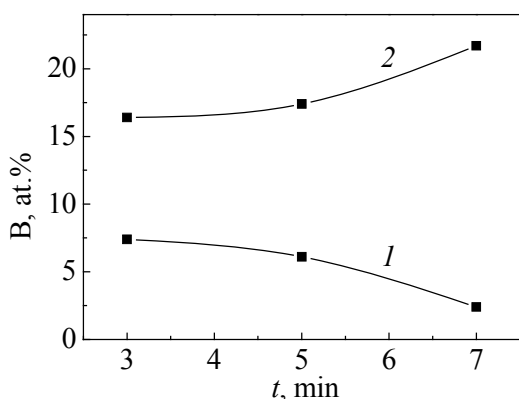


Рис. 1. Содержание бора в кристаллической решетке AlN в зависимости от времени спекания (4.2 GPa, 1750 K) шихты cBN–Al в соответствии с моделью замещения (1) и внедрения (2)

Отметим, что речь идет о конкуренции двух механизмов, поэтому общее количество бора не определяется аддитивными по двум механизмам значениями табл. 1 или рис. 1.

В [10] металлографическими исследованиями и изучением твердости композитов из шихты cBN–10% Al было установлено увеличение микротвердости тройной фазы AlN(B) до HV = 16.5 GPa по сравнению с известными результатами для бинарной фазы, получаемой при горячем прессовании порошка AlN (9 GPa) и при спекании нанопорошка AlN (12–14 GPa). Учитывая, что степень ионности AlN и cBN составляет соответственно 0.40–0.60 [11] и 0.22–0.42 [12], можно предположить, что растворение бора в кристаллической решетке AlN будет увеличивать долю ковалентной связи за счет образования связей B–N, а высокое давление – стабилизировать процесс, что вносит определенный вклад в повышение твердости.

**Период решетки cBN при спекании под давлением шихты cBN–Al.** Исследование образцов, полученных в результате экспериментов, в которых реакция не проходила до конца и оставалось некоторое количество алюминия (обычно при содержании 18–20% Al в шихте), показало, что при длительном спекании значительно увеличивались периоды кристаллических решеток cBN и Al, что могло быть результатом образования двух твердых растворов – внедрения бора в октаэдрические поры решетки Al и замещения алюминием бора в кристаллической решетке cBN (рис. 2).

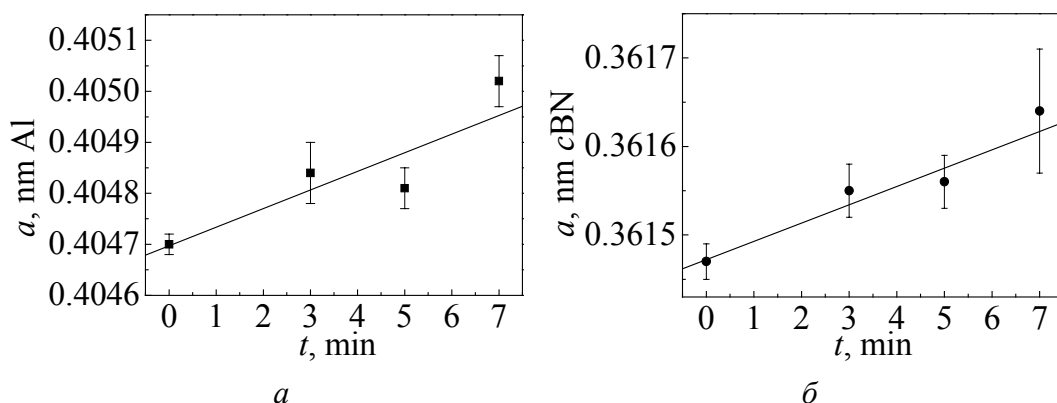


Рис. 2. Зависимости периодов кристаллических решеток Al (а) и cBN (б) от продолжительности спекания шихты cBN–Al при  $p = 4.2$  GPa,  $T = 1750$  K

Зависимости периода решетки cBN изучали, варьируя содержание Al в шихте (10, 12, 15, 18 и 20%) и температуру спекания (1300, 1750, 2100 и 2300 K) под давлением 7.7 GPa. В табл. 2 представлены результаты статистической обработки – средние значения периода решетки cBN и доверительные интервалы (в скобках – последняя значащая цифра) при доверительной вероятности 0.68 и количестве образцов  $N$ , коэффициент заполнения правильных позиций бора  $G_B$  в кристаллической решетке cBN, изотропная температурная поправка  $B$  и фактор расхождения  $R_w$ .

Таблица 2

Условия получения под давлением 7.7 GPa композитов cBN–Al и параметры кристаллической структуры cBN

$N$	Al, %	$T$ , K	$a$ , nm	$G_B$	$B$ , nm <sup>2</sup>	$R_w$
2	10	2100–2300	0.36154(2)	0.983	0.51	0.029
2	12–15	1300	0.36144(3)	0.968	0.61	0.036
6	12–15	1750	0.36152(1)	0.960	0.48	0.021
4	12–15	2100–2300	0.36156(2)	0.969	0.53	0.021
4	18–20	2100–2300	0.36158(3)	0.985	0.53	0.022
Средние значения для 18 образцов			0.36153(1)	0.968(2)	0.53	0.024

При содержании 12–15% Al в шихте период решетки cBN значительно увеличивался с ростом температуры спекания от 1300 до 2300 K. При высоких (2100–2300 K) температурах наблюдалась тенденция роста периода решетки с увеличением содержания в шихте от 10 до 20% Al. В кристаллической решетке cBN всех образцов правильные позиции атомов бора содержали вакансии, но значимая зависимость коэффициента заполнения от параметров спекания, так же как и корреляция с периодом решетки, не была установлена, а среднее значение  $G_B$  составило  $0.97 \pm 0.01$ .

Такие данные не противоречат результатам моделирования структуры твердого раствора алюминия в cBN [7], где в образцах, полученных из шихты cBN–10% Al, значение  $G_B$  изменялось в небольших (0.93–0.97) пределах,

а заполнение атомами алюминия тетраэдрических пор возрастало с уменьшением  $G_B$ , составляя 0.04–0.09.

Наиболее низкие значения  $G_B$  были получены при спекании шихты с 12–15% Al (см. табл. 2), когда обеспечивается максимальная поверхность контакта расплава алюминия с *c*BN [13]. Это поясняется тем, что образование твердого раствора алюминия происходит в приповерхностном слое нитрида бора, а в создании рентгенодифракционной структуры принимает участие и зона внутри зерна. Поэтому указанные выше параметры кристаллической структуры *c*BN являются эффективными значениями, существенно зависящими от кинетики процесса, в том числе от величины контактной поверхности, определяемой зернистостью *c*BN.

**Период решетки *c*BN при спекании под давлением шихты *c*BN–Al–TiB<sub>2</sub>** исследовали в двух группах образцов, варьируя: I) температуру и содержание Al в шихте при стабильном содержании 5% TiB<sub>2</sub>; II) температуру и содержание TiB<sub>2</sub> в шихте при стабильном содержании 10% Al (табл. 3).

Таблица 3

**Период кристаллической решетки *c*BN в зависимости от температуры спекания под давлением 7.7 GPa и состава исходной шихты TiB<sub>2</sub>**

Вариант	TiB <sub>2</sub> , %	<i>N</i>	<i>T</i> , К	<i>a</i> <sub><i>c</i>BN</sub> , nm
I	5	5	1300	0.36148(2)
			1750	0.36158(3)
			2100	0.36157(2)
			2300	0.36155(2)
		<i>N</i>	Al, %	<i>a</i> <sub><i>c</i>BN</sub> , nm
		4	10	0.36155(2)
			12	0.36155(4)
			15	0.36157(3)
			18	0.36159(5)
			20	0.36160(5)
II	10	<i>N</i>	<i>T</i> , К	<i>a</i> <sub><i>c</i>BN</sub> , nm
		4	1750	0.36161(3)
		1	2100	0.36163(8)
		1	2300	0.36168(8)
	15	3	2300	0.36164(8)

Увеличение содержания диборида титана в шихте до 10–15% и алюминия от 10 до 20% приводило к увеличению периода кристаллической решетки *c*BN, причем указанные добавки действовали аддитивно. Эти результаты с учетом подтвержденного экспериментально массопереноса титана в расплаве алюминия [14] являются еще одним доводом в пользу предположения об образовании твердого раствора B–N–Al–Ti на базе кристаллической решетки *c*BN с последующим его распадом [2]. Согласно балансу масс в реакции с

образованием  $Ti_xAl_{1-x}B_2$ , близкого к эквимольному составу, при 10% Al в шихте должно быть 8.6%  $TiB_2$ . Поэтому 10%  $TiB_2$  в шихте было той концентрацией, начиная с которой влияние диборида титана на период решетки cBN было значимым.

### Выводы

1. Изменение состава и типа твердого раствора бора в кристаллической решетке AlN вюрцитного типа при увеличении продолжительности спекания в условиях высокого давления шихты cBN–Al происходит в направлении от замещения бором алюминия ( $Al_xB_{1-x}N$ ) до внедрения бора в междоузлие с незаполненными позициями алюминия ( $Al_xB_yN$ ;  $x < 1$ ;  $x + y > 1$ ).

2. Увеличение содержания диборида титана в шихте до 10–15% и алюминия от 10 до 20% приводит к увеличению периода кристаллической решетки cBN, причем указанные добавки действуют аддитивно.

1. *Н.П. Беженар, С.М. Коновал, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив*, ФТВД **19**, № 2, 41 (2009).
2. *Н.П. Беженар, С.А. Божко, Т.А. Гарбуз, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Г.С. Олейник*, ФТВД **19**, № 1, 102 (2009).
3. *А.К. Бутыленко, И.И. Тимофеева, Т.С. Бартницкая и др.*, Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение, Наукова думка, Киев (1983).
4. *N.P. Bezhenar, S.A. Bozhko, S.A. Klimenko, A.A. Shulzhenko*, 14<sup>th</sup> International Plansee Seminar, Reuttel, Tyrol, Austria (1997), vol. 2, p. 315.
5. *Н.П. Беженар, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив*, Сверхтвердые материалы № 2, 17 (1996).
6. *М.П. Беженар, С.А. Божко, П.А. Нагорний, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив*, Сверхтвердые материалы № 4, 36 (2000).
7. *В.Я. Маркив, Н.М. Белявина, М.П. Беженар, С.А. Божко*, Вісник Київського університету. Серія: фіз.-мат. науки вип. 2, 423 (1998).
8. *В.Я. Маркив, Н.М. Белявина*, Тез. доп. Другої міжнар. конф. «Конструкційні та функціональні матеріали», Львів (1997), с. 260.
9. *В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров*, ФТТ **48**, 199 (2006).
10. *М.П. Беженар, С.М. Коновал, С.А. Божко, М.Г. Лошак, Л.І. Александрова, М.І. Заїка, П.А. Нагорний, Н.М. Белявина*, Сверхтвердые материалы № 1, 3 (2010).
11. *M. Mura, H. Murata*, J. Phys. Chem. Solids No.10, 931 (1981).
12. *А.В. Курдюмов, В.Г. Малоголовец, Н.В. Новиков, А.Н. Пилянкевич, Л.А. Шульман*, Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: справочник, Металлургия, Москва (1994).
13. *С.М. Коновал, Т.О. Гарбуз, М.П. Беженар, С.А. Божко, П.А. Нагорний, Н.М. Белявина, В.Я. Маркив*, в сб.: Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения, ИСМ им. В.Н. Бакуля, Киев (2009), вып. 12, с. 235.
14. *Н.П. Беженар, С.А. Божко, Т.А. Гарбуз, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив*, Сверхтвердые материалы № 3, 92 (2008).

*М.П. Беженар, С.М. Коновал, Т.О. Гарбуз, С.А. Божко, Н.М. Білявіна*

## ТВЕРДІ РОЗЧИНИ В СИСТЕМАХ $c\text{BN-Al}$ І $c\text{BN-Al-TiB}_2$ , ОТРИМАНІ ПРИ ВИСОКИХ ТИСКАХ І ТЕМПЕРАТУРАХ

Основні фази в складі композитів систем  $c\text{BN-Al}$  і  $c\text{BN-Al-TiB}_2$ , отриманих реакційним спіканням при високому тиску, досліджували методом рентгеноструктурного аналізу з уточненням коефіцієнтів заповнення правильних позицій атомів в кристалічних ґратках. Аналіз двох моделей розміщення атомів бору в кристалічній ґратці  $\text{AlN}$ -вюрцит показав, що в процесі спікання змінюються склад і тип твердого розчину бору на базі  $\text{AlN}$ : від заміщення бором алюмінію в правильних позиціях до втілення бору в міжвузля при незаповнених позиціях алюмінію. Зростання вмісту дибориду титану і алюмінію в шихті призводить до зростання періоду кристалічної ґратки сфалеритного нітриду бору.

**Ключові слова:** високий тиск, кубічний нітрид бору, диборид титану, алюміній, твердий розчин, рентгеноструктурний аналіз

*N.P. Bezhenar, S.M. Konoval, T.A. Garbuz, S.A. Bozhko, N.N. Beljavina*

## SOLID SOLUTIONS IN SYSTEMS $c\text{BN-Al}$ AND $c\text{BN-Al-TiB}_2$ OBTAINED AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES

The main phases in the structures of composites of  $c\text{BN-Al}$  and  $c\text{BN-Al-TiB}_2$  systems, obtained by reaction sintering under high pressure, were studied by X-ray analysis specifying the fill factor of correct positions of atoms in crystal lattices. Analysis of two models of the boron atoms placement in the crystal lattice of  $\text{AlN}$ -wurtzite has shown that during sintering there is a change of composition and type of solid solution of boron on the basis of  $\text{AlN}$ : from the substitution of aluminum by boron in the correct position prior to the implantation of boron in the interstice with unfilled aluminum positions. The increase of titanium diboride and aluminum content in the charge leads to an increase of the lattice constant of sphalerite boron nitride.

**Keywords:** high pressure, cubic nitride of boron, titanium diboride, aluminium, solid solution, X-ray structure analysis

**Fig. 1.** The content of boron in the crystal lattice of  $\text{AlN}$  as a function of sintering time (4.2 GPa, 1750 K) of  $c\text{BN-Al}$  charge, in accordance with the model of substitution (1) and implantation (2)

**Fig. 2.** Dependences of the crystal lattice constants of Al ( $a$ ) and  $c\text{BN}$  ( $b$ ) on the duration of  $c\text{BN-Al}$  charge sintering for  $p = 4.2$  GPa,  $T = 1750$  K