

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

Н.П. Беженар<sup>1</sup>, Т.А. Гарбуз<sup>1</sup>, С.А. Божко<sup>1</sup>, Н.Н. Белявина<sup>2</sup>, В.Я. Маркив<sup>2</sup>,  
Г.С. Олейник<sup>3</sup>

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ $cBN-TiB_2-Al$ , ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКАНИЕМ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины  
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина

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

<sup>3</sup>Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины  
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина  
E-mail: bezhenar@ukr.net

*Методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии исследованы фазовый состав и структура образцов композита, полученного реакционным спеканием при высоком давлении шихты  $cBN-5\% TiB_2-10\% Al$ . Установлено, что в его составе содержатся  $cBN$  и твердые растворы на базе кристаллических решеток  $TiB_2$  (структурного типа  $AlB_2$ ) и  $AlN$  (вюрцит). В структуре композитов по границам зерен  $cBN$  обнаружены сплошные прослойки и выделения (размерами от 50 до 200 нм), идентифицированные методом микродифракции как боронитрид титана состава  $Ti_{68}B_{10}N_{22}$ .*

### Введение

Ранее было установлено [1], что в композитах, получаемых при высоких давлении и температуре на основе порошковой смеси состава  $cBN + Al + TiB_2$ , изменяется количественное соотношение  $cBN$  и  $TiB_2$  по сравнению с имеющимся в исходной смеси: содержание  $cBN$  уменьшается, а  $TiB_2$ , наоборот, возрастает. Причем с ростом содержания  $TiB_2$  в исходной смеси уменьшение доли  $cBN$  проходит в большей степени. Этот факт является свидетельством того, что в процессе спекания с участием  $cBN$  и  $TiB_2$  и в присутствии алюминия формируется твердый раствор с сохранением решетки диборида титана (структурного типа  $AlB_2$ ). Такой раствор состава  $Ti-Al-B$  действительно был идентифицирован методами рентгенографии на примере исследования модельных образцов системы  $cBN + Al + TiB_2$  [2], а также композита, полученного на основе исходной смеси состава  $cBN + Al + TiC$  [3].

В данной работе приведены некоторые результаты структурных исследований композитов системы  $c\text{BN} + \text{Al} + \text{TiB}_2$ , проведенных с целью выяснения природы межфазных взаимодействий в системе, в том числе и возможности образования твердых растворов.

Следует отметить, что изучение процессов фазообразования при спекании композиций состава  $c\text{BN} + \text{Al} + \text{TiB}_2$  при высоких давлениях представляет сложную задачу. К настоящему времени фактически отсутствуют сведения по этому вопросу. Известно только о возможном разнообразии соединений и твердых растворов, которые могут быть образованы при нормальном давлении в этой системе. Имеются данные об образовании в ней твердых растворов с решеткой вюрцита (на основе  $\text{AlN}$ ) –  $\text{AlN-B}$  [4], с решеткой сфалерита (на основе  $c\text{BN}$ ) –  $\text{BN-Al}$  [5], а также целого ряда тройных соединений с решеткой перовскита в системе  $\text{Ti-Al-N}$  ( $\text{Ti}_3\text{AlN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_3$ ) [6], нескольких интерметаллидов состава  $\text{Ti-Al}$  ( $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ ), боридов алюминия ( $\text{AlB}_2$ ,  $\text{AlB}_{12}$ ), известны также твердые растворы бора и титана в алюминии. На примере пленок показана возможность формирования соединений переменного состава в системах  $\text{Ti-B-N}$  и  $\text{Ti-Al-B-N}$  [7]. Безусловно, на процессы фазообразования при спекании будет оказывать радикальное влияние высокое давление. Кроме того, спекание в таких условиях реализуется практически с закалкой, что также будет влиять на эти процессы. Известно и то, что, несмотря на общие закономерности фазообразования при высоких давлениях (действие фактора формирования веществ с высокосимметричными решетками, принципа Ле-Шателье), часто формируются так называемые «странные структуры», не подчиняющиеся этим закономерностям [8]. Прогнозировать образование твердых растворов при высоких давлениях затруднительно из-за отсутствия данных об изменении сжимаемости элементарных веществ в композициях.

### Получение образцов и методики исследования

Образцы композита получали реакционным спеканием в аппарате высокого давления типа «чечевица» шихты  $c\text{BN}-5\% \text{TiB}_2-10\% \text{Al}$ , которую готовили сухим смешиванием порошков  $c\text{BN}$  марки КМ 14/10 (размер зерен  $d_{\text{med}} = 12 \mu\text{m}$ ), диборида титана (химически чистый, после размола  $d_{\text{med}} = 2.2 \mu\text{m}$ ) и алюминия марки АСД-1 ( $d_{\text{med}} = 30 \mu\text{m}$ ).

Выбор режима двухстадийного спекания в области стабильности  $c\text{BN}$  проводили при режимах, отвечающих технологическому процессу получения композитов  $c\text{BN}$  [9]. На первой стадии процесса шихта под давлением просачивалась алюминием ( $p = 2.5 \text{ GPa}$ ,  $T = 1300 \text{ K}$ ), в результате чего происходило его распределение в шихте (при таких  $p$ ,  $T$ -параметрах жидкий алюминий не смачивает  $c\text{BN}$  и  $\text{TiB}_2$ ). На второй стадии процесса ( $p = 4.2 \text{ GPa}$ ,  $T = 1750 \text{ K}$ ) осуществлялись реакционное взаимодействие компонентов шихты и уплотнение образцов до 0.996–0.998 от теоретической плотности композита. Длительность спекания образцов составляла от 60 до 300 с.

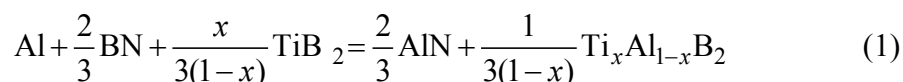
Очистку поверхности образцов после спекания и их подготовку в соответствии с требованиями дальнейших исследований выполняли алмазной обработкой.

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 s, интервал углов  $2\theta = 24-140^\circ$ . Первичную обработку дифракционных данных (положения центров тяжести  $K_{\alpha_1}$  пиков и значения их интегральных интенсивностей) проводили методом полнопрофильного анализа. Качественный и количественный 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  $B$ ) проводили по комплексу программ [10]. Корректность проведенных расчетов контролировали графически и по значению фактора расходимости  $R$ .

Микроструктуру образцов изучали методами просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией. Для исследования использовали тонкие фольги композитов, полученные методом ионного травления, и угольные реплики от изломов образцов. Изломы образцов изучали также на растровом электронном микроскопе, в том числе их наблюдали в характеристическом излучении титана, алюминия, бора и азота. Исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100CX и растровом микроскопе с микроанализатором CAMECA SX-50.

### Результаты исследования

**Рентгеноструктурные исследования.** По результатам рентгеновского фазового анализа большинство исследованных композитов были трехфазными и содержали:  $c\text{BN}$ ,  $\text{AlN}$  и твердый раствор  $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$  со структурой типа  $\text{AlB}_2$ . В случае прохождения до конца реакции



содержание указанных фаз согласно балансу массы составляло, vol.%: 77.7  $c\text{BN}$ , 11.2  $\text{AlN}$  и 11.1  $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2$  (при  $x = 0.4$ ). Некоторые образцы, кроме того, содержали небольшое количество остаточного алюминия (до 1 vol.%). Состав образца, выбранного для дальнейшего уточнения кристаллической структуры диборида, по данным рентгенофазового анализа, vol.%:  $c\text{BN} - 77$ ,  $\text{AlN} - 11$ ,  $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2 - 12$ .

Уточнение кристаллической структуры диборида проводили по 14 отражениям дифрактограммы (табл. 1).

В качестве стартовой модели, как и в работах [2,3], была взята модель структуры типа  $\text{AlB}_2$ , в которой правильная система точек  $2d$  полностью за-

нята атомами бора, а атомы титана и алюминия статистически размещены в правильной системе точек  $1a$  пространственной группы  $R\bar{6}/mmm$ . Проведенный расчет показал, что правильная система точек  $1a$  бездефектна, а состав диборида отвечает формуле  $Ti_{0.67}Al_{0.33}B_2$  (фактор расходимости равен 0.060) (табл. 2).

Таблица 1

Результаты расчета дифрактограмм фазы структурного типа  $AlB_2$  в композите, полученном спеканием шихты  $cBN-5\% TiB_2-10\% Al$  при  $p = 4.2$  ГПа,  $T = 1750$  К в  $Cu K\alpha$ -излучении

$d, nm$		$I$		$hkl$	$d, nm$		$I$		$hkl$
Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент		Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	
0.3233	0.3233	158	157	0 0 1	0.1313	–	44	34	0 2 0
0.2626	0.2625	513	482	0 1 0	0.1217	0.1217	130	131	0 2 1
0.2038	0.2038	980	1000	0 1 1	0.1106	0.1106	122	118	1 1 2
0.1616	0.1616	90	86	0 0 2	0.1078	–	4	–	0 0 3
0.1516	0.1516	208	160	1 1 0	0.1019	0.1019	35	34	0 2 2
0.1377	0.1375	107	184	0 1 2	0.0997	0.0997	70	119	0 1 3
0.1373		67		1 1 1	0.0993		32		1 2 0

Таблица 2

Результаты определения кристаллографических характеристик для соединения структурного типа  $AlB_2$

Атом	Позиция	$x$	$y$	$z$
Ti (0.67), Al (0.33)	$1a$	0	0	0
B	$2d$	0.333	0.667	0.5
Пространственная группа		$R\bar{6}/mmm$ (191)		
Периоды решетки, nm		$a = 0.30325(5)$ , $c = 0.32330(6)$		
Независимые отражения		14		
Изотропная температурная поправка $B, 10^2 nm^2$		$B = 0.89(2)$		
Фактор расходимости		$R = 0.060$		

Примечание. Состав соединения: 22.2 at.% Ti, 11.1 at.% Al, 66.7 at.% B.

Параметры  $p$ ,  $T$ -синтеза композитов, а также литературные и экспериментально полученные в данной работе значения объемов кристаллической решетки исходного порошка диборида титана и фазы  $Ti_xAl_{1-x}B_2$  сведены в табл. 3.

Прежде всего следует отметить, что спекание при высоком давлении исходного порошка  $TiB_2$  не изменяло комплектность его кристаллической решетки – вакансии в позиции  $1a$  сохранялись (см. № 1 и 4 в табл. 3). В [11] было показано, что синтезированный под высоким давлением диборид алюминия также имеет некомплектную решетку. Приведенные в табл. 3 результаты данного исследования показали, что в кристаллической решетке твер-

дого раствора  $Ti_{0.67}Al_{0.33}B_2$ , образующегося при высоком давлении, как и в [2], позиции 1a полностью укомплектованы атомами титана и алюминия.

Таблица 3

Условия синтеза композитов и объем кристаллической решетки фазовых составляющих со структурой типа  $AlB_2$

№ п/п	Система	$p$ , GPa	$T$ , К	Фаза	$V$ , $nm^3$	Источник
1	Исходный $TiB_2$	–	–	$Ti_{0.97}B_2$	0.02565(1)	Данная работа
2	$cBN-Al-TiB_2$	4.2	1750	$Ti_{0.67}Al_{0.33}B_2$	0.02575(1)	Данная работа
3	$cBN-Al-TiB_2$	7.7	2300	$Ti_{0.76}Al_{0.24}B_2$	0.02565(1)	[2]
4	$TiB_2$	7.7	2300	$Ti_{0.94}B_2$	0.02566(1)	[2]
5	$cBN-Al-TiC$	4.2	1750	$Ti_{0.46}Al_{0.54}B_2$	0.02575(2)	[3]
6	$TiB_2$	–	–	$Ti_{0.94-0.97}B_2$	0.02563	[12]
7	$cBN-Al$	4.2	1750	$Al_{0.9}B_2$	0.02567(5)	[11]

Примечание. В скобках – ошибка в последней цифре.

Из табл. 3 видно, что количественное соотношение  $Ti$  и  $Al$  в твердом растворе  $Ti-Al-B$  зависит от состава исходной шихты. В композитах системы  $cBN-Al-TiB_2$  в твердом растворе преобладает титан ( $x = 0.67-0.76$ ), в композитах системы  $cBN-Al-TiC$  соотношение титана и алюминия эквимольное. Это, по-видимому, можно объяснить различной растворимостью титана в расплаве алюминия, что обусловлено влиянием на этот процесс углерода.

Из представленных в табл. 3 данных видно также, что на объем кристаллической решетки твердого раствора  $Ti_xAl_{1-x}B_2$  влияют  $p$ ,  $T$ -параметры реакционного взаимодействия. Существенное увеличение объема кристаллической решетки твердого раствора наблюдали в образцах, полученных при  $p = 4.2$  GPa,  $T = 1750$  К.

Если исходить из баланса масс реакции (1), то в композитах, полученных спеканием шихты  $cBN + 10\% Al + 5\% TiB_2$ , образование наряду с нитридом алюминия фазы  $Ti_{0.67}Al_{0.33}B_2$  привело бы к наличию в продуктах реакции несвязанных  $B$  и  $Al$ . Однако, поскольку других боридных фаз в продуктах синтеза выявлено не было, можно было предположить, что  $AlN$  растворяет бор и образует твердый раствор с решеткой вюрцита.

Для проверки этого предположения было проведено уточнение кристаллической структуры  $AlN$ , содержащегося в исследуемом композите. При этом моделировали возможные варианты размещения бора по правильным системам точек  $2a$  и  $2b$  пространственной группы  $R\bar{6}3mc$ . В результате проведенных расчетов наилучшее соответствие между экспериментальными и рассчитанными значениями интенсивностей отражений дифрактограммы было достигнуто для модели, предполагающей внедрение бора в междуузлия структуры типа  $ZnS$ -вюрцит (частичное заполнение атомами бора пра-

вильной системы точек  $12h$ ). Результаты расчета дифрактограммы фазы AlN и кристаллографические параметры его кристаллической структуры приведены в табл. 4.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях реакционного спекания композита на основе шихты  $cBN-Al-TiB_2$  при указанных выше значениях параметров синтеза может образоваться твердый раствор на основе нитрида алюминия состава  $Al_{0.9}NB_{0.42}$ .

Таблица 4

Результаты определения кристаллографических характеристик для соединения AlN с решеткой типа вюрцита, полученного спеканием шихты  $cBN-5\% TiB_2-10\% Al$  при  $p = 4.2 \text{ GPa}$ ,  $T = 1750 \text{ K}$

Атом	Позиция	Коэффициент заполнения позиции	$x$	$y$	$z$
Al	$2a$	0.90(2)	0.333	0.667	0
N	$2b$	1.00(1)	0.333	0.667	0.386(2)
B	$12h$	0.07(1)	0.333	0	0.588(9)
Пространственная группа			$R\bar{6}_3mc$ (186)		
Периоды решетки, nm			$a = 0.31099(3)$ , $c = 0.49728(5)$		
Независимые отражения			22		
Изотропная температурная поправка $B$ , $10^2 \text{ nm}^2$			$B = 3.22(3)$		
Фактор расхожимости			$R = 0.045$		

Примечание. Состав соединения: 38.8 at.% Al, 43.0 at.% N, 18.2 at.% B.

**Электронно-микроскопические исследования.** Изучение поверхностей изломов образцов на растровом электронном микроскопе показало, что структура их состоит из крупных (диапазон размеров 5–10  $\mu\text{m}$ ) зерен матричной фазы  $cBN$  и мелкозернистой связки, которая достаточно однородно распределена вокруг зерен  $cBN$  (рис. 1).

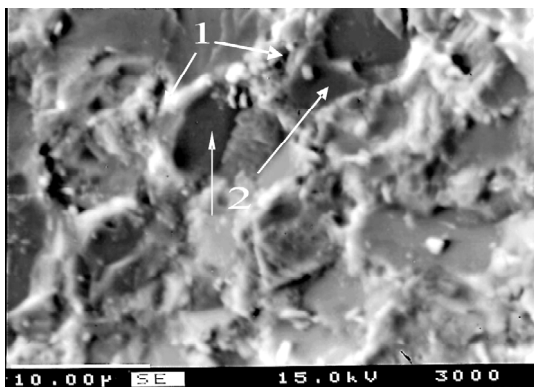


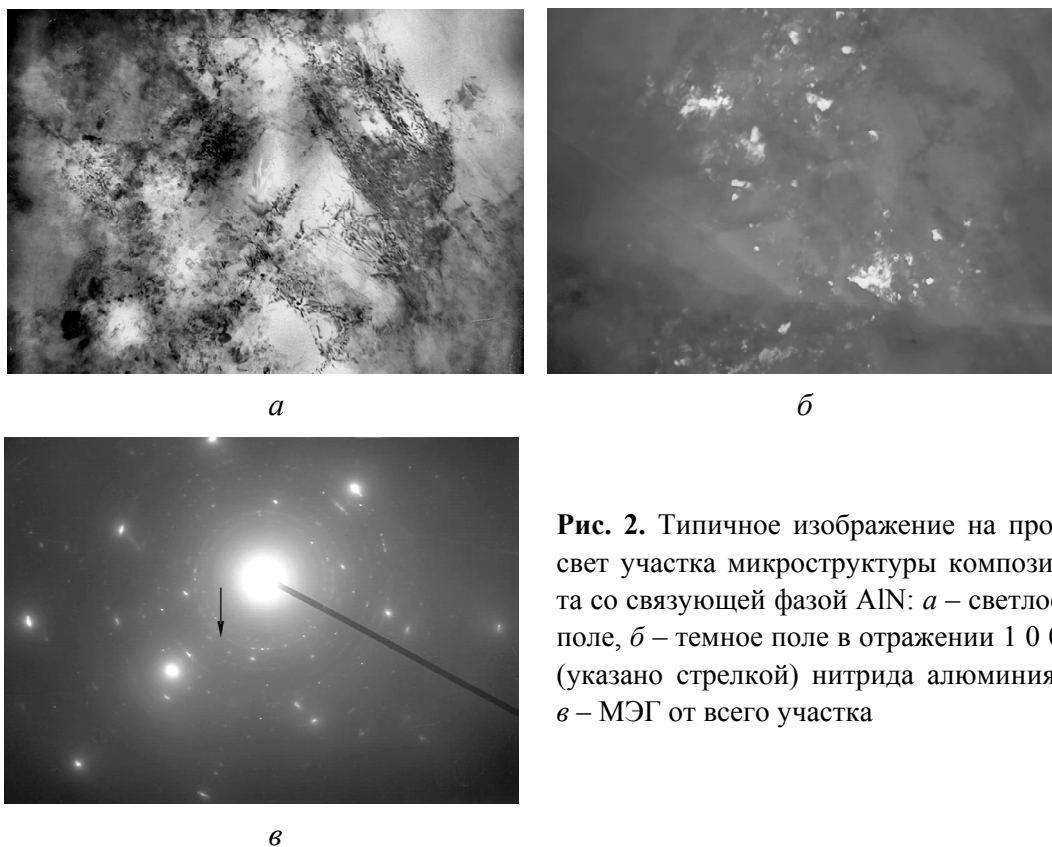
Рис. 1. Типичное изображение на растровом электронном микроскопе микроструктуры поверхности излома композита из шихты  $cBN-5\% TiB_2-10\% Al$  после спекания при  $p = 7.7 \text{ GPa}$ ,  $T = 1750 \text{ K}$ : 1 – связка, 2 – поверхности скола зерен  $cBN$

Исследование поверхности образца в характеристическом излучении титана, алюминия, бора и азота показало, что элементы в связке иногда распределены автономно, а иногда перекрываются. Можно выделить четыре

типичных случая сочетания элементов в связке: Al–B–N; Ti–B–N; Al–Ti–B–N с различным содержанием алюминия.

Исследованиями методами просвечивающей электронной микроскопии подтверждено, что связка во всех изученных композициях распределена достаточно однородно, а ее состав и микроструктура отличаются по объему образцов. В целом по результатам исследований, проведенных в рамках данной работы, можно выделить несколько структурных типов связующей составляющей.

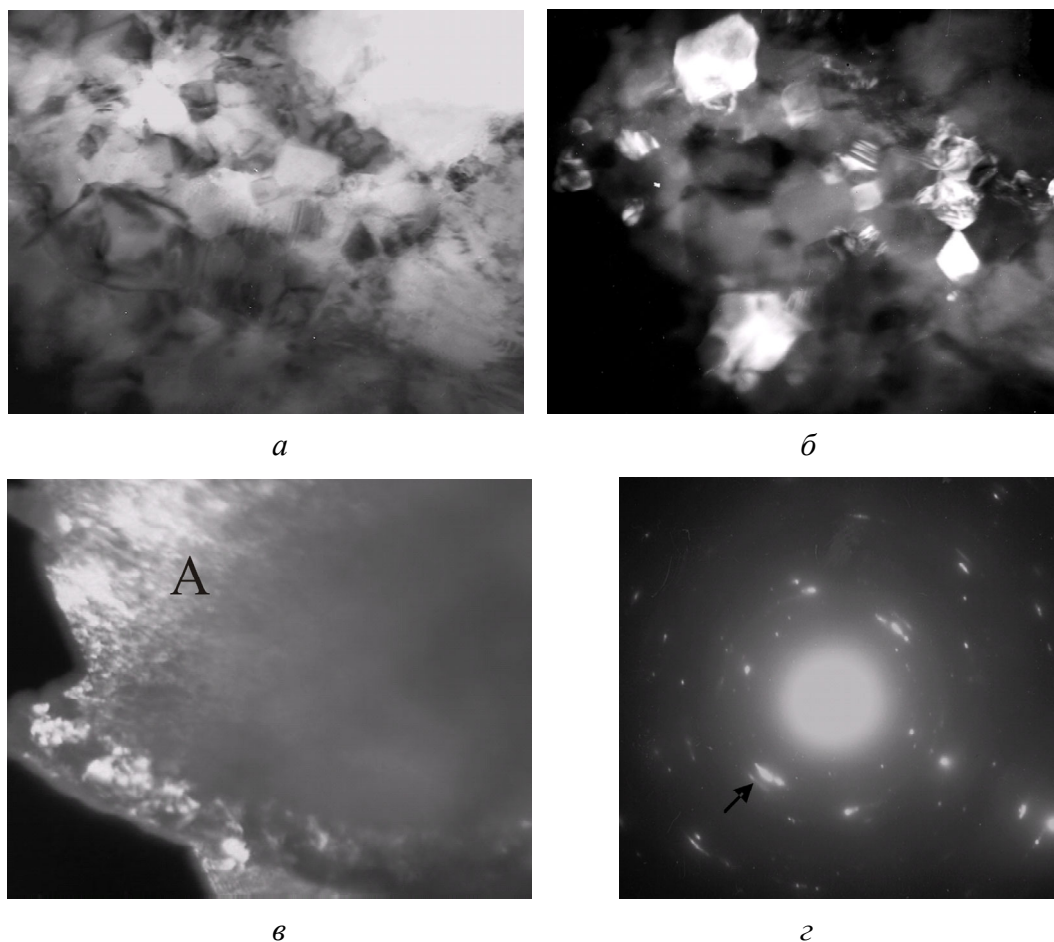
1. Связка представлена полностью нанодисперсным (размеры зерен  $\leq 100$  nm) нитридом алюминия. Зерна *c*BN являются сильнодеформированными, в них содержатся тонкие микродвойники и группы дислокаций. Типичный фрагмент микроструктуры и его микроэлектроннограмма (МЭГ) приведены на рис. 2. Среди исследованных композитов наибольшая доля такой связки характерна для образцов с длительностью спекания не более 60 с.



**Рис. 2.** Типичное изображение на просвет участка микроструктуры композита со связующей фазой AlN: *a* – светлое поле, *б* – темное поле в отражении 1 0 0 (указано стрелкой) нитрида алюминия, *в* – МЭГ от всего участка

2. Связка на основе субдисперсного (диапазон размеров 5–200 nm) диборида титана, контактирующая с зернами *c*BN через слой нанодисперсной (размеры зерен  $\leq 30$  nm) промежуточной фазы. Типичная микроструктура такой связки приведена на рис. 3*а,б*. По данным микродифракционных исследований, отражения от промежуточной фазы часто сопутствуют отражениям диборида титана. Наиболее типичный случай – это их закономерное расположение (на одном радиусе) по отношению к отражениям 1 0 1 дибо-

рида титана и отражениям  $1\ 1\ 1$   $c\text{BN}$  (рис. 3, *г*). Наблюдаемое межплоскостное расстояние промежуточной фазы составляет  $\sim 0.233$  нм. Исходя из того, что при контактировании  $\text{TiB}_2$ – $c\text{BN}$  наиболее вероятно образование тройной фазы, а также на основании известного факта существования единственного соединения такого состава, определенное расстояние  $d \sim 0.233$  нм может быть приписано отражению  $1\ 0\ 1$  тройной фазы  $\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}$ .



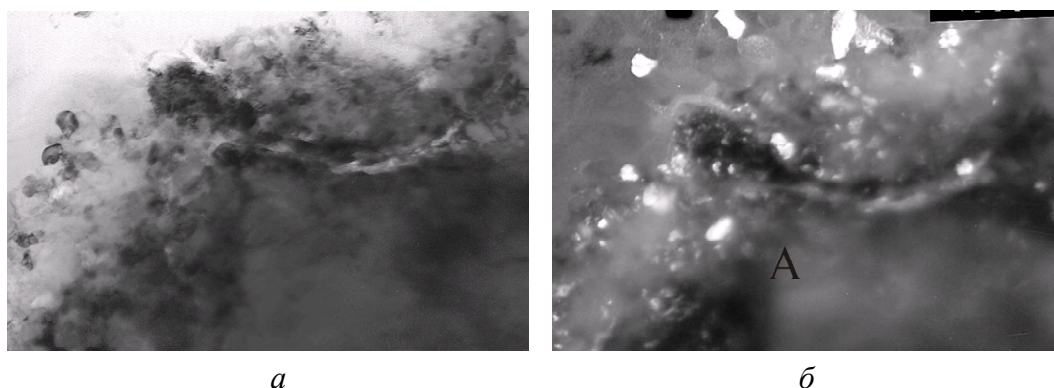
**Рис. 3.** Типичное электронно-микроскопическое изображение фрагмента микро-структуры со связкой на основе  $\text{TiB}_2$ , контактирующей с зернами  $c\text{BN}$  через прослойку промежуточной фазы: *а* – светлое поле; *б*, *в* – темное поле в отражениях соответственно  $(101_{\text{TiB}_2} + 101_{\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}})$  и  $101_{\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}}$ ; *г* – МЭГ от всего участка, стрелкой указано сочетание отражений  $(111_{c\text{BN}} + 101_{\text{TiB}_2} + 101_{\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}})$

При сравнении светло- и темнопольного изображений фрагмента микро-структуры (зерно  $c\text{BN}$  + связка) видно, что нанодисперсные образования формируются по периметру монолитного зерна  $c\text{BN}$ . Темнопольное изображение участка с такими образованиями в спутниковом отражении приведено на рис. 3, *в*.

На рис. 3 выявляется еще одна особенность микроструктуры промежуточного слоя между  $c\text{BN}$  и слоем поликристаллического  $\text{TiB}_2$ . Видно, что в



области *A* поверхность раздела между зерном *c*BN и веществом промежуточного слоя не выявляется, т.е. фактически зона промежуточного слоя формируется путем продвижения ее в глубь зерна *c*BN. Подобная особенность чаще всего наблюдается для композитов, полученных при длительности спекания 300 с. Характерная микроструктура для такого композита приведена на рис. 4.

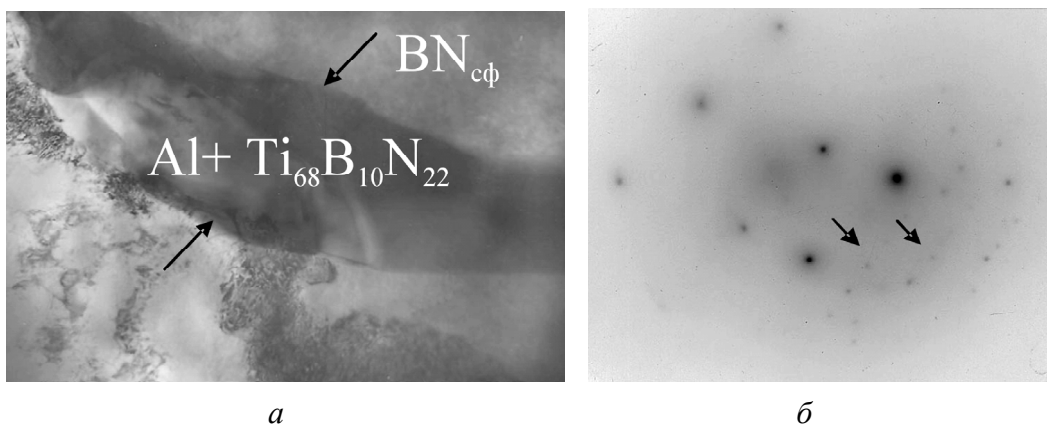


**Рис. 4.** Электронно-микроскопическое изображение области связки на основе диборида титана на зерне *c*BN: *a* – светлопольное, *б* – темнопольное

Отмеченные особенности структурного состояния рассматриваемого типа связки позволяют предполагать, что в процессе спекания при контактировании *c*BN и  $TiB_2$  (в отсутствие алюминия или же при его незначительном содержании) происходит образование твердого раствора, на основе которого и формируется нанодисперсный промежуточный слой между *c*BN и  $TiB_2$ . Формирование такого раствора является возможным за счет поатомной диффузии или же с участием реакции образования нитрида титана при взаимодействии *c*BN и  $TiB_2$ .

3. Связка, представляющая собой монолитные прослойки между зёрнами *c*BN. Судя по морфологическим признакам, такая связка образована на основе жидкой фазы. По структурному состоянию можно выделить два ее типа.

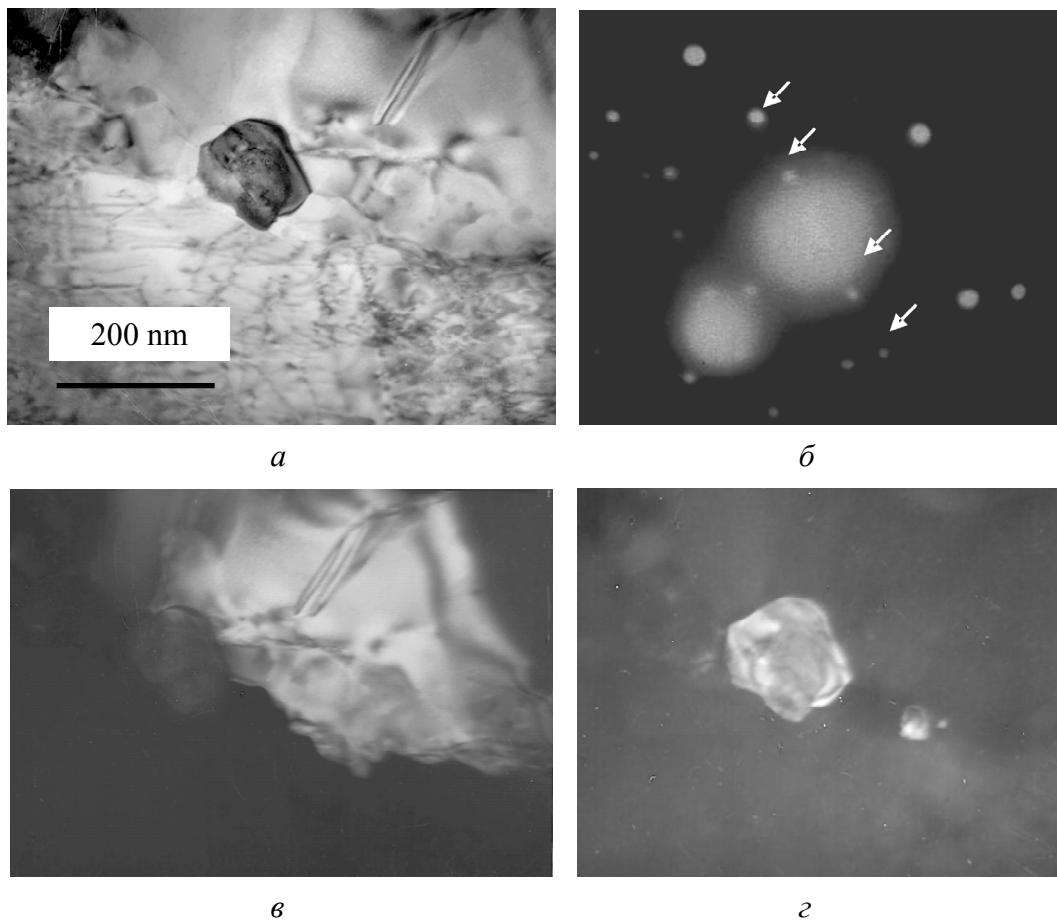
Первый тип является характерным для композитов, полученных при длительности спекания не более 60 с. Связка обычно имеет сплошные морфологически плоские поверхности сопряжения с зёрнами *c*BN (рис. 5). Анализ МЭГ от таких прослоек позволяет предполагать наличие в последних твердых растворов на основе алюминия, а также выделений состава  $Ti_{68}B_{10}N_{22}$ . Наличие растворов подтверждается присутствием сильно размытых отражений алюминия, а наличие отмеченного выделения – присутствием сетки рефлексов с межплоскостными расстояниями  $d \sim 5.04$  nm и  $d \sim 2.3$  nm. Такое сочетание  $d$  является характерным только для соединения  $Ti_{68}B_{10}N_{22}$  из всех возможных фаз, которые могут быть образованы в этой системе. Формирование подобного соединения может указывать на то, что раствор на основе алюминия в процессе спекания композитов был обогащен титаном или же, возможно, имело место сплавообразование в системе Al– $TiB_2$ –BN.



**Рис. 5.** Изображение участка микроструктуры (*a*), имеющего слой связки (выделен стрелками), в котором содержатся алюминий и борнитрид титана, и МЭГ (*б*) от участка, включающего ( $Al + Ti_{68}B_{10}N_{22}$ ); для алюминия характерны отражения с диффузными ореолами, для борнитрида – слабые отражения, на основе которых сформирована сетка (отмечено стрелками)

Второй тип связки является характерным для композитов, полученных при длительности спекания 300 с. Связка представлена в виде монолитных сильнодеформированных слоев, контактирующих с зернами *cBN* через слой мелких зерен. На рис. 6 приведен типичный участок, где имеется зерно *cBN* (с тонким двойником) с выделениями (размерами от 50 до 200 нм) борнитрида титана состава  $Ti_{68}B_{10}N_{22}$ , расположенными по границе зерна. Состав выделений идентифицирован при анализе МЭГ по присутствию сильных отражений с межплоскостным расстоянием, близким к  $d = 0.505$  нм, которые могут быть приписаны отражениям 0 0 1 указанного борнитрида титана. На рис. 6,б показан ряд отражений от видимого на рис. 6,а,г выделения. Граница сопряжения как прослойки, так и выделений с зернами сфалеритного нитрида бора является сплошной, но сильно рельефной. Что касается механизма образования фазы состава  $Ti_{68}B_{10}N_{22}$  в этом случае, то ее формирование при спекании, наиболее вероятно, проходит, как и в случае связки первого типа, с участием расплава на основе алюминия, содержащего растворенные титан и бор и контактирующего с зернами *cBN*. Учитывая значительную рельефность поверхности сопряжения *cBN* с выделениями, можно предполагать формирование последних в приповерхностных слоях зерен *cBN*, представляющих собой скорее всего твердый раствор состава  $Ti-B-N$ .

Результаты электронной микроскопии свидетельствуют о значительной неоднородности состава связки в композициях системы *cBN-Al-TiB<sub>2</sub>*. Они позволяют предполагать, что спекание таких композиций при высоком давлении проходит с участием нескольких процессов структурных превращений, механизмы протекания которых определяются природой контактирования основной фазовой составляющей *cBN* с активирующими добавками Al и  $TiB_2$ . Полученные данные могут служить основой для заключения, что к началу спекания в исследованных композитах имеются разнородные контакты:



**Рис. 6.** Электронно-микроскопическое изображение связки на основе Al и выделения  $Ti_{68}B_{10}N_{22}$ : *а* – светлое поле; *б* – МЭГ; *в*, *г* – темное поле *cBN* и  $Ti_{68}B_{10}N_{22}$  соответственно

(*cBN* + Al) – в поверхности их сопряжения образуется нитрид алюминия (см. рис. 2);

(*cBN* +  $TiB_2$ ) – при их контактировании имеет место образование твердых растворов, на основе которых формируются нанодисперсные прослойки между зернами нитрида бора и диборида титана (рис. 3, 4);

(*cBN* +  $TiB_2$  + Al) – совместное их взаимодействие проходит с образованием твердых растворов состава B–N–Ti–Al, способных быть основой для выделения из них зерен составов B–N–Ti (см. рис. 6).

По результатам микродифракционных исследований можно предполагать возможность образования твердого раствора состава  $Ti_{68}B_{10}N_{22}$ .

Сравнение результатов рентгеновского анализа, указывающих на образование в исследованных композитах твердых растворов составов  $Ti_{0.67}Al_{0.33}B_2$  и  $Al_{0.76}N_{0.85}B_{0.36}$ , с результатами электронной микроскопии позволяет представить, что именно образованием твердых растворов с участием *cBN* и  $TiB_2$  можно объяснить экспериментальные данные по уменьшению количественной доли *cBN* и увеличению  $TiB_2$  в композитах по срав-

нению с их содержанием в исходной шихте [1]. Этим же обусловлен и факт большего уменьшения  $cBN$  с возрастанием количества  $TiB_2$  вследствие увеличения протяженности контактов между этими фазами.

### Выводы

1. Методом рентгеноструктурного анализа образцов композита, полученного реакционным спеканием при высоком давлении шихты  $cBN-5\% TiB_2-10\% Al$ , установлено, что в его составе содержатся  $cBN$  и твердые растворы на базе кристаллических решеток  $TiB_2$  (структурного типа  $AlB_2$ ) и  $AlN$  (вюрцита). В результате расчета дифрактограмм для уточнения правильных позиций атомов в кристаллической решетке обнаруженных твердых растворов установлено, что первый из них ( $Ti_{0.67}Al_{0.33}B_2$ ) наиболее соответствует модели комплектной решетки со статистически распределенными атомами титана и алюминия в позиции  $2a$ . Кристаллическая решетка второго ( $Al_{0.9}NB_{0.42}$ ) наиболее соответствует модели, предполагающей внедрение бора в междоузлия структуры типа  $ZnS$ -вюрцит (частичное заполнение атомами бора правильной системы точек  $12h$ ), а также наличие вакансий в правильной позиции алюминия  $2a$ .

2. Результаты исследований методами электронной микроскопии позволяют заключить, что реакционное спекание в системе  $cBN-TiB_2-Al$  при высоком давлении определяется совокупным действием таких процессов: контактного независимого взаимодействия алюминия и диборида титана с нитридом бора, растворения титана, бора и азота в расплаве алюминия, кристаллизации из растворов. Неоднородная концентрация этих элементов в расплаве, вызванная прежде всего недостаточной степенью гомогенности шихты, приводит к тому, что помимо основного взаимодействия в системе  $Al-Ti-B-N$ , приводящего к образованию фаз, идентифицированных методом рентгеновской дифрактометрии, в отдельных локальных объемах реакционное взаимодействие может происходить в системах  $Al-B-N$  и  $Al-Ti-B$ .

3. В структуре композитов по границам зерен  $cBN$  обнаружены сплошные прослойки и выделения (размерами от 50 до 200 nm), идентифицированные методом микродифракции как боронитрид титана состава  $Ti_{68}B_{10}N_{22}$ . Однако представляется, что для окончательного заключения о формировании этой фазы необходимы дополнительные исследования с использованием модельных экспериментов.

1. Т.А. Гарбуз, Н.П. Беженар, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, в сб.: Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения, вып. 9, 271 (2006).
2. Н.П. Беженар, С.А. Божко, Т.А. Гарбуз, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Сверхтвердые материалы № 3, 92 (2008).

3. *Н.П. Беженар, С.А. Божко, Т.А. Гарбуз, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив*, Сверхтвердые материалы № 5, 25 (2008).
4. *В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров*, Журнал структурной химии **46**, 822 (2005).
5. *В.В. Илясов, Т.П. Жданова, И.Я. Никифоров и др.*, Журнал структурной химии **42**, 120 (2001).
6. *А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, Д.Л. Новиков*, ФТТ **39**, 1035 (1997).
7. *Д.В. Штанский*, Российский химический журнал **46**, № 5, 81 (2002).
8. *Т.Н. Колобянина*, УФН **172**, 1361 (2002).
9. *Н.П. Беженар*, Сверхтвердые материалы, Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов, Н.В. Новиков (ред.), ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, Киев (2003), с. 234.
10. *В.Я. Маркив, Н.М. Белявина*, Тез. доп. II Міжнар. конф. «Конструкційні та функціональні матеріали», Львів (1997), с. 260–261.
11. *Н.П. Беженар, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, А.А. Шульженко*, Доп. НАН України № 9, 76 (2007).
12. *Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев*, Высокотемпературные бориды, Металлургия, Москва (1991).

*Н.П. Беженар, Т.А. Гарбуз, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Г.С. Олійник*

#### ФАЗОВИЙ СКЛАД І СТРУКТУРА КОМПОЗИТІВ cBN–TiB<sub>2</sub>–Al, ОТРИМАНИХ СПІКАННЯМ ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ

Методами рентгеноструктурного аналізу і електронної мікроскопії досліджено фазовий склад і структуру зразків композиту, отриманого реакційним спіканням при високому тиску шихти cBN–5% TiB<sub>2</sub>–10% Al. Встановлено, що в його складі містяться cBN і тверді розчини на базі кристалічних решіток TiB<sub>2</sub> (структурного типу AlB<sub>2</sub>) і AlN (вюрціта). В структурі композитів по межах зерен cBN виявлено суцільні прошарки і виділення (розмірами від 50 до 200 nm), ідентифіковані методом мікродифракції як боронітрид титана складу Ti<sub>68</sub>B<sub>10</sub>N<sub>22</sub>.

*N.P. Bezhenar, T.A. Garbuz, S.A. Bozhko, N.N. Beljavina, V. Ja. Markiv, G.S. Olejnik*

#### PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE OF cBN–TiB<sub>2</sub>–Al OBTAINED BY HIGH-PRESSURE SINTERING

By X-ray diffraction analysis and electron microscopy methods it has been investigated phase composition and structure of samples of composites obtained by high-pressure sintering of a charge cBN–5% TiB<sub>2</sub>–10% Al. It is shown that cBN and solid solutions based on TiB<sub>2</sub> (structural type AlB<sub>2</sub>) and AlN (blende) crystal lattices are contained in its composition. In structure of the composites, at the cBN grain boundaries continuous layers and precipitates (50 to 200 nm in size), identified by the method the microdiffraction as Ti<sub>68</sub>B<sub>10</sub>N<sub>22</sub> have been detected.

**Fig. 1.** A typical picture of the microstructure of composite fracture surface from a charge  $c\text{BN}$ -5 %  $\text{TiB}_2$ -10% Al after sintering at  $p = 7.7$  GPa,  $T = 1750$  K taken by scanning electron microscope: 1 – binding phase, 2 – cleaved surfaces of  $c\text{BN}$  grains

**Fig. 2.** A typical transmission picture of the composite microstructure section with binding phase AlN:  $a$  – bright-field image,  $b$  – dark-field in reflection 1 0 0 (shown by arrow) of AlN,  $c$  – microelectron-diffraction (MED) pattern from the whole section

**Fig. 3.** A typical electron-microscopic picture of the microstructure fragment with  $\text{TiB}_2$ -based binding phase contacting with  $c\text{BN}$  grains through intermediate phase layer:  $a$  – bright-field image;  $b$ ,  $c$  – dark-field in reflections ( $101_{\text{TiB}_2} + 101_{\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}}$ ) and  $101_{\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}}$ ;  $d$  – MED from the whole section, combination of reflections ( $111_{c\text{BN}} + 101_{\text{TiB}_2} + 101_{\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}}$ ) is shown by arrow

**Fig. 4.** Electron-microscopic picture of the  $\text{TiB}_2$ -based binding phase area on grain  $c\text{BN}$ :  $a$  – bright-field image,  $b$  – dark-field

**Fig. 5.** A picture of the microstructure section ( $a$ ) containing the binding phase layer (shown by arrows) ( $\text{Al} + \text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}$ ) and MED ( $b$ ) from the section containing  $\text{Al} + \text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}$ ; aluminium is typical of reflections with diffuse halo, boronitride – weak reflections with network formed (shown by arrows)

**Fig. 6.** Electron-microscopic picture of Al-based binding layer and  $\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}$  precipitations:  $a$  – bright field;  $b$  – MED;  $c$ ,  $d$  –  $c\text{BN}$  and  $\text{Ti}_{68}\text{B}_{10}\text{N}_{22}$ , dark field