

05

## К вопросу о получении и свойствах сверхтвердых кристаллических материалов в системе бор—углерод—азот

© С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов, В.М. Давиденко, В.А. Яшин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: Shakhov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 ноября 2010 г.

Представлены экспериментальные данные по исследованию возможности создания монокристаллических материалов в системе бор—углерод—азот и измерению теплопроводности композитов, полученных спеканием при высоком давлении до 7 GPa и температуре до 2600°C природного микроалмаза с кубическим нитридом бора. Методом дифракции рентгеновских лучей показано, что в рамках чувствительности метода на границе раздела фаз не происходит образования новых двойных C—N или тройных B—C—N соединений.

Система бор—углерод—азот привлекает исследователей теоретически предсказанной возможностью получения монокристаллических тройных соединений B—C—N, имеющих кубическую решетку, твердость которых приближается к алмазу (100 GPa) и превышает твердость кубического нитрида бора (*c*-BN) (40 GPa) [1].

В одной из первых работ [2], посвященных исследованию композита, полученного спеканием при давлении 7–7.5 GPa гексагонального нитрида бора с алмазом, было показано, что, несмотря на то что при температуре 1700°C происходит практически полное превращение гексагонального нитрида бора в кубический, образования новых кристаллических соединений в системе B—C—N не происходит, а разрушение такого композита происходит по границам алмазных зерен.

В работе [3] сделана попытка синтеза сверхтвердых кристаллов из гексагональной фазы BC<sub>2</sub>N в присутствии Co при давлении 5.5 GPa и температуре 1400–1600°C. Спектроскопией характеристических потерь электронов и дифракцией рентгеновских лучей показано, что образцы состоят только из кристаллов алмаза и *c*-BN.

Прямой переход из гексагональной фазы  $BC_2N$  в кубическую с периодом кристаллической решетки  $3.642 \text{ \AA}$  был получен в [4] при давлении 18 GPa и температуре более  $2200^\circ\text{C}$ .

В [5] показано, что образование плотных компактов с полным превращением гексагонального нитрида бора в кубический происходит при давлении 7 GPa и температуре  $1700^\circ\text{C}$  в течение 30 min в результате спекания смеси порошков алмаза и гексагонального нитрида бора в присутствии таких катализаторов, как  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4Cl$  или  $NH_2NH_2$ , концентрация которых 1–5 wt.%.

Особенности смачивания алмаза и *c*-BN металлами при получении компактов на металлической связке для абразивной промышленности описаны в работе [6,7].

Цель данной работы заключалась в попытке получения тройных соединений в системе B–C–N и исследовании теплопроводности созданных композиционных материалов, полученных спеканием алмаза и нитрида бора при высоком давлении до 7 GPa и температуре до  $2600^\circ\text{C}$ .

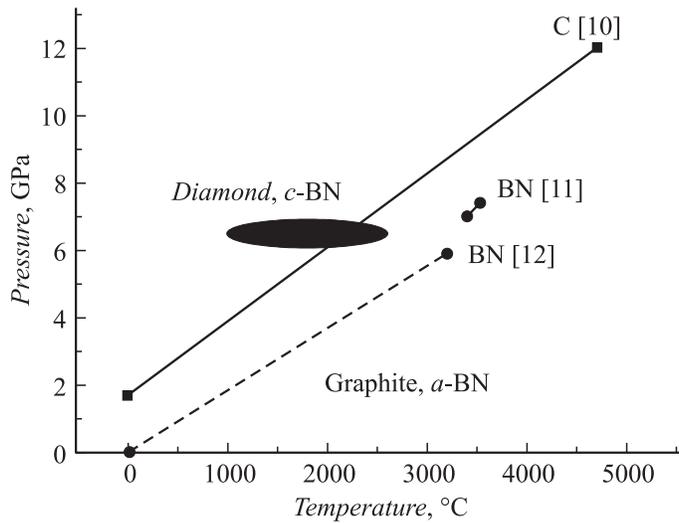
В качестве исходных материалов использовались порошок природного микроалмаза с размером кристаллов  $10\text{--}14 \mu\text{m}$ , полученный дроблением, и порошок *c*-BN с размером кристаллов  $7\text{--}10 \mu\text{m}$ .

Спекание проводилось в камере высокого давления „тороид“ при давлении  $6.5\text{--}7 \text{ GPa}$  в диапазоне температур от  $1000$  до  $2600^\circ\text{C}$ . Нагрев образца производился пропусканием переменного электрического тока через графитовую втулку, в которую помещался образец. Методика спекания подробно описана в [8,9].

В качестве характеристики, определяющей состав и совершенство полученных композитов, было проведено исследование спектров дифракции рентгеновских лучей и их теплопроводности. Для исследования спектров дифракции рентгеновских лучей использовалась установка Rigaku, а образец дробился в закаленной металлической форме. Теплопроводность измерялась методом стационарного теплового потока, градиент температур на образце определялся двумя прижимными термомпарами. Точность измерения теплопроводности была не хуже 10%.

Фазовые диаграммы углерода [10] и нитрида бора [11,12] представлены на рис. 1.

Согласно представленным фазовым диаграммам, при давлении 6 GPa переход алмаза в графит происходит при температуре  $\sim 2000^\circ\text{C}$ , а переход кубического нитрида бора в гексагональную фазу при  $\sim 3200^\circ\text{C}$ .

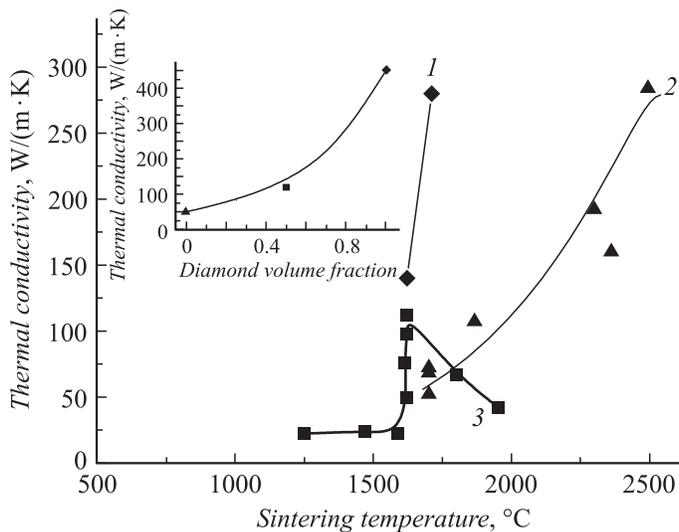


**Рис. 1.** Фазовая диаграмма углерода и нитрида бора. В скобках указаны ссылки на соответствующие работы. Эллипс — область проведения спекания в данной работе.

В [9] мы показали, что максимальные значения теплопроводности композитов (до  $500 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ), полученных спеканием микрокристаллического алмаза размером  $10\text{--}14 \mu\text{m}$ , достигаются при давлениях и температурах, соответствующих линии фазового перехода со стороны алмаза.

На рис. 2 представлена зависимость теплопроводности композитов, полученных спеканием алмаза, *c*-BN и их смеси при давлении  $6.5\text{--}7 \text{ GPa}$  и различных температурах.

Для *c*-BN образцов максимальная теплопроводность до  $250 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  достигается при температуре спекания  $2500^\circ\text{C}$  (рис. 2, кривая 2), т. е. для образцов, полученных в условиях термодинамической стабильности *c*-BN, приближающихся к условиям фазового равновесия кубической и гексагональной фаз со стороны кубической фазы. При дальнейшем повышении температуры спекания кубическая фаза переходит в гексагональную. Такое поведение теплопроводности композитов из *c*-BN согласуется с полученным нами для алмазных микропорошков размером  $10\text{--}14 \mu\text{m}$  [8]. Кривая 1 на рис. 2 для



**Рис. 2.** Теплопроводность композитов из алмаза (1), *c*-BN (2) и смеси порошков алмаза с *c*-BN (3), полученных при различных температурах спекания. На вставке показана расчетная зависимость (кривая) теплопроводности композитов алмаз–кубический нитрид бора от соотношения компонентов по модели Максвелла и экспериментальные данные (точки) для образцов, полученных спеканием при 1700°C.

теплопроводности алмазных образцов также подтверждает, что при давлении 6.5–7 GPa максимальная температура спекания микроалмаза ~ 1700–1800°C, а при дальнейшем повышении температуры алмаз переходит в графит.

Измерения теплопроводности композитов из алмаза и из *c*-BN, полученных при различных температурах, показывают, что для этих двух сверхтвердых кристаллов требуются разные температуры спекания, при которых получают образцы с максимальными значениями теплопроводности.

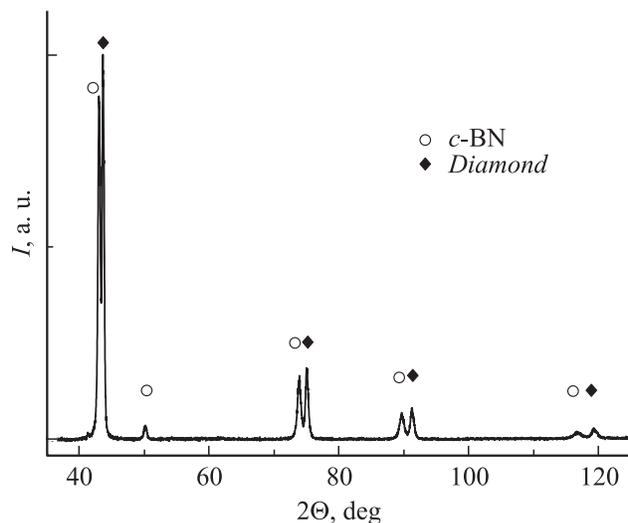
Интересной является возможность провести спекание смеси алмаза и *c*-BN, когда должны происходить спекание и взаимная диффузия одного материала в другой. Было проведено спекание смеси микропорошков алмаза и *c*-BN в соотношении 50/50 по массе в температурном

диапазоне от 1000 до 2600°С. Зависимость теплопроводности для этих композитов от температуры спекания представлена на рис. 2, кривая 3. При температуре спекания от 1500 до 1700°С теплопроводность композитов возрастает с 20 до 100 W/(m·K). При повышении температуры, дальнейшего роста теплопроводности на кривой 3 за счет спекания *c*-BN не наблюдается из-за значительной графитизации алмаза и разрушения образцов из-за существенно большего расширения графита при снятии давления, чем расширения спеченного *c*-BN. Образование сверхтвердого соединения при температуре выше 2000°С из графита в системе В–С–N также представляется маловероятным.

Используем для описания такой системы модель теплопроводности Максвелла, положив, что теплопроводность композитов из алмаза достигает 450 W/(m·K) аналогично полученному в [9], а теплопроводность композита из *c*-BN достигает 250 W/(m·K). Для соотношения 50 wt.% алмаза и 50 wt.% *c*-BN мы получаем значение теплопроводности композита равным 338 W/(m·K). Полученные экспериментально существенно более низкие значения теплопроводности композита (около 100 W/(m·K)) можно объяснить тем, что при температуре 1800°С происходит спекание алмаза, приводящее к увеличению теплопроводности, но еще не происходит спекания *c*-BN.

Оценка теплопроводности композита по модели Максвелла показала (рис. 2, вставка), что эта модель хорошо описывает полученные значения теплопроводности композита, если принять, что теплопроводность алмазной матрицы 450 W/(m·K), а теплопроводность наполнителя *c*-BN 50 W/(m·K), т.е. соответствует значениям образцов из *c*-BN, полученных при температуре спекания 1700°С. Фактически, такое совпадение экспериментальных данных с расчетной моделью Максвелла, которая не учитывает теплового сопротивления границ, означает, что тепловое сопротивление границы в двухфазном композите достаточно мало.

На рис. 3 представлен типичный спектр дифракции рентгеновских лучей, полученный на спеченных образцах. Параметры кристаллической решетки алмаза  $a = 3.56699 \text{ \AA}$ , *c*-BN  $a = 3.61620 \text{ \AA}$  и тройного соединения  $\text{BC}_2\text{N}$  ( $(\text{C}_2)_{0.429}(\text{BN})_{0.571}$ )  $a = 3.59600 \text{ \AA}$  [13] близки, поэтому идентифицировать это соединение достаточно сложно, однако очевидно, что присутствуют только линии, характерные для алмаза и *c*-BN. Каких-либо других линий, соответствующих тройным соединениям в системе В–С–N, при данной чувствительности рентгеновских измерений не обнаружено.



**Рис. 3.** Типичный спектр дифракции рентгеновских лучей на полученных композитах.

Таким образом, в работе экспериментально показано, что при спекании при высоком давлении и температуре смеси порошков алмаза и *c*-BN не происходит существенной взаимной диффузии углерода и азота или бора в другой компонент композита, которая не позволила обнаружить образования новых кристаллических фаз в системе B–C–N, а теплопроводность таких композитов существенно ниже теплопроводности композитов, состоящих из одного компонента.

Так, теплопроводность композита из *c*-BN с размером кристаллитов 7–10 μm достигает 250 W/(m · K). При этом максимум теплопроводности наблюдается в образцах, полученных при температуре спекания, соответствующей линии равновесия на фазовой диаграмме нитрида бора. Это согласуется с результатами [8,9], показавшими, что теплопроводность композитов из алмаза с размером 10–14 μm ведет себя аналогичным образом, но при этом достигает величин 500 W/(m · K).

Теплопроводность композитов, состоящих из 50% алмаза и 50% *c*-BN, не превышает 120 W/(m · K). Это объясняется различными температурными диапазонами спекания составляющих композит материалов.

Авторы благодарят М.А. Яговкину за проведение измерений по дифракции рентгеновских лучей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию (государственный контракт П2569), Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-08-01200-ф) и Министерства образования и науки РФ (государственный контракт 16.740.11.0216).

## Список литературы

- [1] *Kurakevych O.O.* // *J. Hard Mater.* 2009. V. 31. N 3. P. 139–157.
- [2] *Itoh H., Takao H., Iwahara H.* // *J. Mater. Sci.* 1991. V. 26. P. 3848–3852.
- [3] *Sasaki T., Akaishi M., Yamaoka S., Fujiki Y., Oikawa T.* // *Chem. Mater.* 1993. V. 5. P. 695–699.
- [4] *Solozhenko V.L., Andrault D., Fiquet G., Mezouar M., Rubie D.C.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. N 10. P. 1385–1387.
- [5] *Itoh H., Takao H., Iwahara H.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. N 11. 2889–2895.
- [6] *Найдич Ю.В., Лавриненко И.А., Колесниченко Г.А., Волк Г.П., Уманский В.П.* // Порошковая металлургия. 1993. Т. 6. № 366. С. 16–19. (*Naidich Yu.V., Lavrinenko I.A., Kolesnichenko G.A., Volk G.P., Umanskiy V.P.* // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 1993. V. 32. N 6. P. 476–479).
- [7] *Kidalov S.V., Shakhov F.M.* // *Materials.* 2009. V. 2. P. 2467–2495.
- [8] *Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul'A.Ya.* // *Diamond Relat. Mater.* 2007. V. 16. P. 2063–2066.
- [9] *Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul'A.Ya.* // *Diamond Relat. Mater.* 2008. V. 17. P. 844–847.
- [10] *Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.K., Goncharov A.F.* // *Carbon.* 1996. V. 34. P. 141–153.
- [11] *Solozhenko V.L.* // *J. Hard Mater.* 1995. V. 6. P. 51–65.
- [12] *Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Holzapfel W.B.* // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. P. 2903–2905.
- [13] *Knittle E., Kaner R.B., Jeanloz R., Cohen M.L.* // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. P. 12149–12156.