

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ cBN И АЛМАЗА МЕТОДОМ ЯГР-СПЕКТРОСКОПИИ

Ю.А.Федотова<sup>1</sup>, Н.А.Шишонок<sup>2</sup>, А.В.Залесский<sup>1</sup>, А.А.Леусенко<sup>2</sup>  
НЦ ФЧВЭ БГУ, 220050 Минск, ул. М.Богдановича, 153  
ИФТТП НАН Б, 220072 Минск, ул. П.Бровки, 17

В настоящее время изучение структуры и физико-механических свойств композиционных материалов на основе сверхтвердых cBN и алмаза является весьма актуальной научной задачей. Это обусловлено тем, что подобные материалы используются для создания защитных покрытий, режущих инструментов, а также весьма перспективны для применения в электронной и оптоэлектронной промышленности.

Настоящая работа посвящена исследованию методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГР-спектроскопии) сверхтонких параметров взаимодействия  $^{57}\text{Fe}$  в структуре упомянутых композитов при различных условиях синтеза материалов, а также в результате последующей термобарической обработки. Анализ изменения локализации и зарядового состояния ионов железа в структуре образцов, а также относительного вклада формирующихся железосодержащих комплексов позволяет изучать трансформацию дефектной структуры и микроструктуры композитов.

## Получение образцов и методика исследований

В качестве объекта исследования в настоящей работе выступали образцы поликристаллических композитов на основе cBN (серия 1) и алмаза (серия 2). Образцы серии 1 и 2 получены каталитическим синтезом с добавлением 3 мас. % железа. Образцы серии 1 синтезированы при  $P=7-7,5$  ГПа и  $T=2000-2500$  °С, после чего подвергнуты термобарической обработке при  $T = 1800$  °С и  $P = 7,0$  ГПа в течение 3, 5 и 7 минут. Образцы серии 2 получены при  $P = 6,0$  ГПа в диапазоне температур 1200-1850 °С.

Исследование железосодержащих комплексов, формирующихся в структуре образцов, проводилось методом ЯГР-спектроскопии. Спектры получены в трансмиссионной геометрии при комнатной температуре на изотопе  $^{57}\text{Co/Rh}$ . Обработка спектров проводилась с помощью программы MOSMOD [1], учитывающей распределение значений эффективного магнитного поля на ядрах железа ( $H_{\text{эфф}}$ ) и квадрупольного расщепления ( $\Delta E$ ). Значения изомерного сдвига ( $\delta$ ) приведены относительно  $\alpha$ -железа. Толщина образцов составляла не более 1 мм, что соответствует оптимальному рассчитанному соотношению сигнал-фон [2].

## Результаты эксперимента

ЯГР-спектры композитов на основе cBN в исходном состоянии и после термобарической обработки приведены на рис. 1а. В результате программной обработки спектра исходного образца удалось выделить 4 следующих подспектра: 2 дублета ( $\Delta E = 0.49$  мм/с,  $\delta = 0.27$  мм/с;  $\Delta E = 1.95$  мм/с,  $\delta = 0.99$  мм/с) и два секстета со значениями  $H_{\text{эфф}} = 30.9$  и 9.4 Тл. Очевидно, что сверхтонкие параметры указанных дублетов характеризуют ионы железа в зарядовом состоянии  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , соответственно. Наблюдаемые секстеты могут свидетельствовать о формировании боридов, либо нитридов железа нестехиометрического состава. В результате термобарической обработки на спектрах появляется дополнительная синглетная линия с  $\delta \approx 0$ , свидетельствующая о формировании фазы высокого давления  $\epsilon$ -Fe.

Ранее проведенные исследования [3] показали, что ионы  $Fe^{3+}$  вероятнее всего локализируются внутри зерен cBN, в то время как ионы  $Fe^{2+}$  - на границах зерен. Таким образом, анализ изменения параметров, соответствующих ионам  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , позволяет изучать состояние зерна и межзеренных границ в структуре композитов. С увеличением времени обработки наблюдается рост значений  $\delta$  и  $\Delta E$  дублета, характеризующего  $Fe^{3+}$ . Это свидетельствует об увеличении дефектности зерен cBN, а также о снижении электронной плотности вблизи атомов железа, по сравнению с исходным образцом.

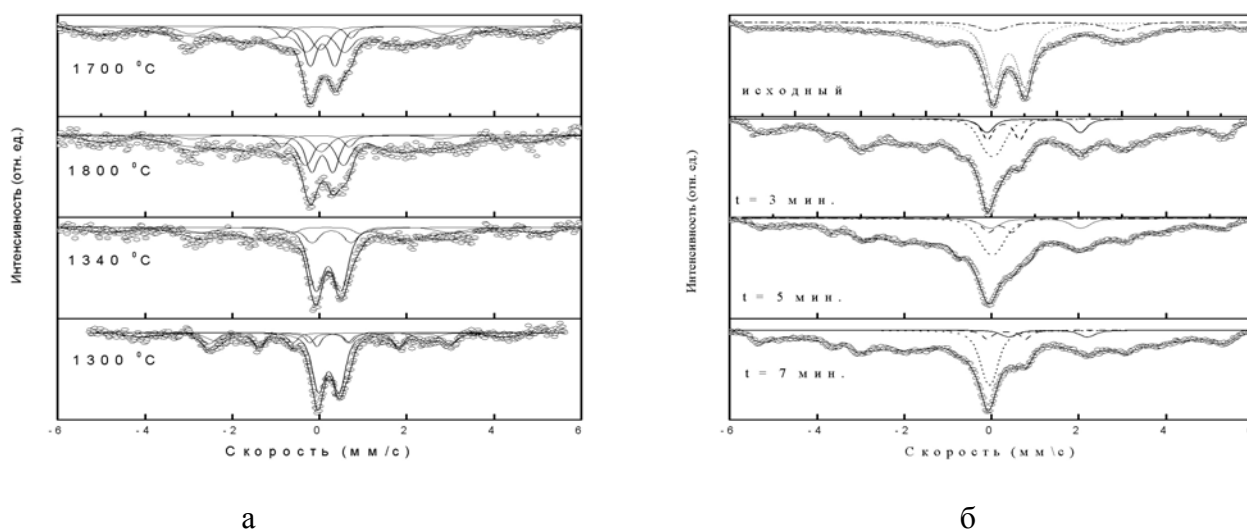


Рис. 1.

ЯГР-спектры композитов на основе cBN (а) в исходном состоянии и после термобарической обработки различной длительности и композитов на основе алмаза (б), синтезированных при различных температурах.

Последнее может быть связано с образованием вакансий и вакансионных комплексов вблизи атомов железа. Следует отметить, что резкое снижение вклада конфигурации, содержащей  $Fe^{3+}$ , с ростом времени обработки указывает на то, что ионы железа вытесняются из решетки cBN существенно более эффективно, чем в случае обычного отжига [3]. Снижение фракции  $Fe^{3+}$  позволяет также сделать вывод о том, что формирование дефектов не связано с присутствием в решетке ионов железа, а отражает процессы, происходящие в самой решетке при термобарической обработке.

Зависимость параметров дублета, характеризующего  $Fe^{2+}$ , от времени обработки имеет сложный характер. При временах обработки 3 и 5 мин. наблюдается увеличение  $\Delta E$ , по сравнению с исходным образцом, и далее при 7 мин. обработки - снижение  $\Delta E$  до значения, меньшего, чем в случае исходного образца. С другой стороны, при времени воздействия 3 мин. наблюдается снижение  $\delta$ , а затем, после 7 мин. обработки - очень заметный рост. Такие изменения  $\delta$  и  $\Delta E$  конфигурации, содержащей  $Fe^{2+}$ , указывают на то, что при малых временах обработки (примерно до 5 мин.) происходят процессы упорядочения структуры в ближайшем окружении ионов железа. Это может быть связано с формированием в результате термобарического воздействия более упорядоченных границ зерен, то есть границ зерен специального типа. При дальнейшем увеличении времени воздействия (до 7 мин.) наблюдается разупорядочение границ зерен, превышающее даже дефектность границ зерен в исходном образце. Обработка ЯГР-спектров показала, что с ростом времени воздействия

происходит быстрое увеличение содержания  $\epsilon$ -Fe и других железосодержащих фаз. Это может объяснить предполагаемое разупорядочение границ зерен, поскольку наблюдаемое фазообразование возможно препятствует формированию границ зерен определенной ориентации (то есть, специальных границ зерен).

ЯГР-спектры композитов на основе алмаза, синтезированные при различных температурах приведены на рис. 1б. Обработка спектров показала, что при всех температурах синтеза алмазных композитов ионы железа локализуются как минимум в четырех типах конфигураций в структуре образцов. Данным конфигурациям соответствуют парамагнитный дублет, характерный для  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\delta \approx 0.50$  мм/с и  $\Delta E \approx 0.1$  мм/с, синглетная линия ( $\delta \approx 0$  мм/с) и два магнитных секстета ( $H_{\text{эфф}} \approx 30.0$  и  $17.0$  Т). Формирование различных конфигураций свидетельствует о неоднородном распределении ионов железа в структуре при синтезе. В обогащенных железом областях формируются магнитоупорядоченные фазы, предположительно карбиды железа. Высокие температуры синтеза приводят к образованию немагнитной ГЦК-модификации  $\gamma$ -Fe. Обнаруженный дублет свидетельствует о возможном внедрении  $\text{Fe}^{3+}$  в решетку алмазных зерен (как в случае композитов на основе cBN), приводящем к существенной деформации последних. С увеличением температуры синтеза наблюдалось снижение вклада  $\text{Fe}^{3+}$ , характеризующего взаимодействие ионов железа с зерном алмаза и, соответственно, увеличение вклада магнитных фаз, вероятнее всего локализующихся на межзеренных границах композита [3].

### Выводы

1. В композитах на основе cBN и алмаза, полученных методом каталитического синтеза, доминируют ионы железа в зарядовом состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ , вероятнее всего локализующиеся в структуре зерен cBN и алмаза.
2. Увеличение температуры синтеза композитов на основе алмаза, а также времени термобарической обработки композитов на основе cBN приводит к снижению доли ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$ , локализующихся в зернах данных композитов.
3. Термобарическая обработка композитов на основе cBN приводит к увеличению дефектности зерен cBN, возможно связанной с образованием вакансий и вакансионных комплексов.
4. При малых временах термобарической обработки может происходить упорядочение границ зерен (формирование границ специального типа). При увеличении времени обработки наблюдается разупорядочение межзеренных границ cBN, которое может быть обусловлено интенсивным фазообразованием на границах, инициированным высокой температурой обработки.

### Литература

1. D.G. Rancourt. Nucl. Instrum. Meth. **B44**, 199 (1989).
2. G.J.Long, T.E.Cranshaw, G.Longworth. Moss. Eff. Ref. Data J. **6**, 2, 42 (1983).
3. J.A.Fedotova, A.K.Fedotov, N.A.Shishonok, J.Stanek. J.Phys. C: Cond. Matter. **14**, 48, 12855 (2002).

Исследования выполнены в рамках ГПОФИ «Кристаллофизика» и ГППИ «Приборостроение».