

К. П. ПОМАЯ, Г. В. САМСОНОВ, Д. Л. ГАБУНИЯ,
академик АН ГрузССР Ф. Н. ТАВАДЗЕ

РАСТРОВОЕ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРГИРОВАННОГО БОРА

Превращения в кристаллическом боре при его механическом диспергировании обнаружены в работах ^(1, 2). Рентгенографическими исследованиями классифицированных по дисперсности порошков установлено снижение интенсивностей интерференционных линий и исчезновение линий, относящихся к дальнему порядку расположения атомов по мере увеличения дисперсности ⁽³⁾. Описанные эффекты весьма схожи с явлениями, наблюдавшимися Гордоном ⁽⁴⁾ в кварце, и указывают на аморфизацию кристаллического бора в процессе тонкого диспергирования. Для более полного понимания процесса, происходящего при диспергировании кристаллического бора, и его однозначного объяснения представлялось интересным провести электронно-микроскопическое исследование поверхности классифицированных по дисперсионности порошков диспергированного бора.

Электронно-микроскопические исследования измельченного бора проведены в работе ⁽⁵⁻⁷⁾, утоненные образцы кристаллического бора исследовались в ^(8, 9). Для исследования использовали образцы кристаллического β -ромбоэдрического бора, полученные бестигельной зонной плавкой электронным пучком в вакууме, а также плавкой индукционным нагревом в графитовых тиглях. Образцы измельчали в вихревом аппарате ВА-100, изготовленном в г. Полтаве.

Полученные порошки классифицировали по дисперсности в фракции. Методика измельчения и классификации бора описана в работе ⁽³⁾.

Исследование проводили на растровом электронном микроскопе модели JSM-50A (Япония). Ввиду высокого удельного сопротивления бора при комнатной температуре ($\sim 10^6$ ом·см) для отвода электрического заряда на исследуемый порошок напыляли золото. Сначала рассматривали общую картину порошков при малых увеличениях ($\times 100$). Затем соответствующей фокусировкой рассматривали поверхность отдельных зерен при больших увеличениях.

На рис. 1 представлены снимки порошков и поверхности отдельных зерен, которые характерны для порошка, полученного мгновенными ударными нагрузками (исходный порошок до диспергирования имел частицы размером > 100 мкм), и порошков I (14–7 мкм), II (7–2 мкм) и III (< 2 мкм) фракции диспергированных зонноплавленных образцов.

В процессе исследования микроструктуры поверхности порошков было обращено внимание на характер поверхности скола частиц, размер зерен и зависимость этих свойств от дисперсности фракции.

Характерной особенностью исходного порошка является его кристалличность. При больших увеличениях можно наблюдать раковистый скол. Поверхность зерен достаточно чистая, с хорошей огранкой, на ней пока не имеется следов разрушения поверхности.

Следы начала разрушения поверхности кристалликов первой фракции (14–17 мкм) хорошо можно наблюдать при $10\,000\times$ и больших увеличениях. Губчатая поверхность указывает на наличие в кристаллике аморфизированной части.

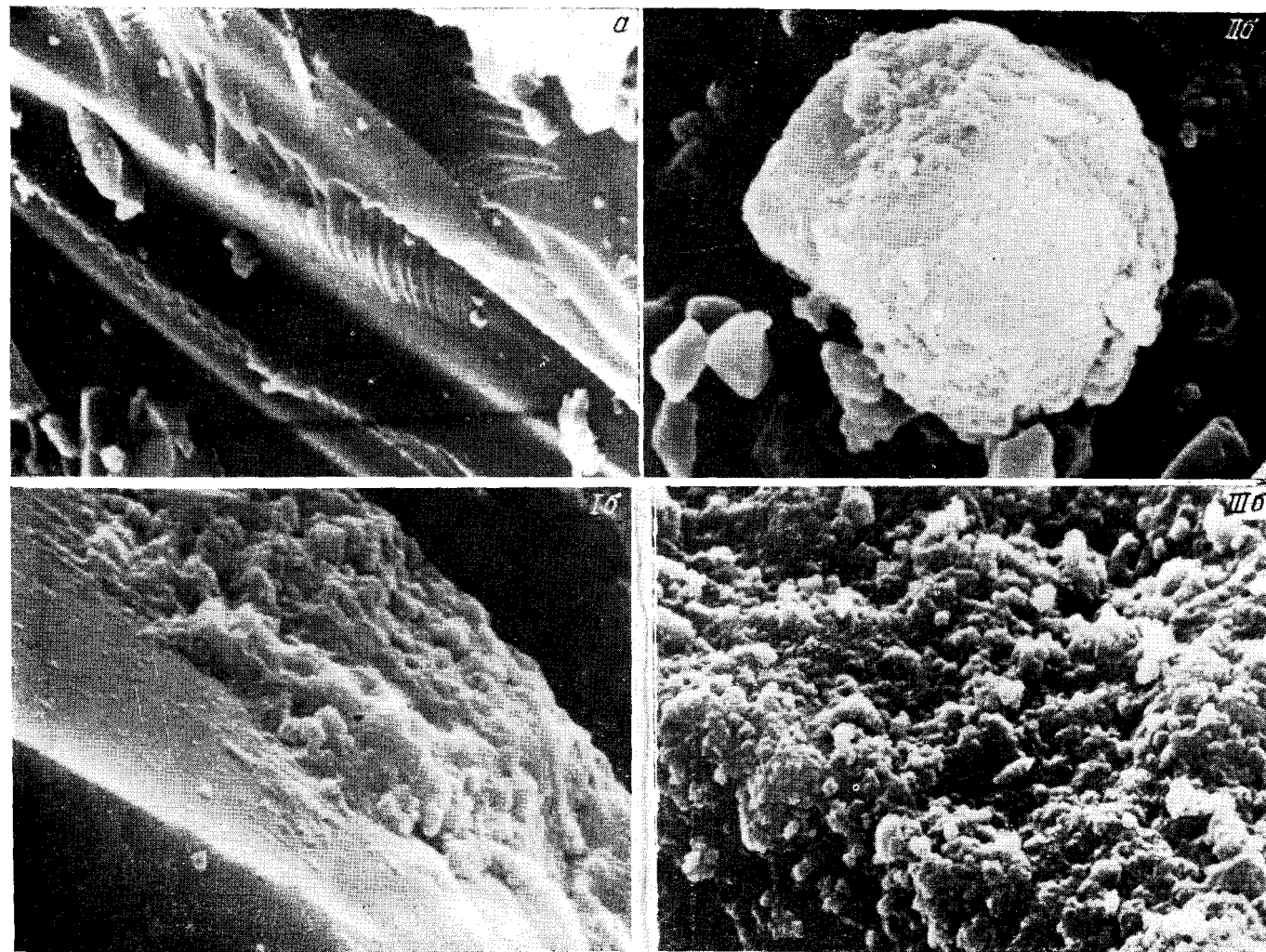


Рис. 1. Поверхность порошков диспергированных образцов кристаллического β -ромбоэдрического бора (растровый электронный микроскоп JSM-50A). *a* — порошок, полученный измельчением мгновенными ударными нагрузками; *б* — порошок, измельченный в вихревом аппарате ВА-100 и классифицированный в фракции (соответственно *I*, *II*, *III*)

В порошках II фракции (<7 мкм) при больших увеличениях видно, что произошло полное разрушение поверхности зерна. Далее, при рассмотрении порошков III фракции с размером зерна <2 мкм степень аморфизации еще более углубляется, видны коагулированные участки. Опыты показали, что дальнейшее измельчение порошка, однако, не влияет на степень аморфизации, а увеличивает размер зерна за счет коагуляции аморфных частиц.

Рассмотрение порошков диспергированного бора, полученного индукционным нагревом в графитовых тиглях, показало аналогичную картину поверхности порошка с ростом дисперсности.

Таким образом, рельеф поверхности частиц у всех диспергированных кристаллических образцов является тождественным и показывает аморфизированность в разной степени в зависимости от дисперсности. Тем самым подтверждается, что аморфизация в процессе механического диспергирования β -ромбоэдрического бора не зависит от способа получения и чистоты и характеризует природу процесса механического диспергирования.

Глубина образования аморфизированной части зависит от степени измельчения. Из-за существования нижнего предела измельчения для вещества $-0,7 \cdot 10^{-5}$ см ⁽¹⁰⁾ не подвергнутые измельчению зерна можно приписать кристаллам указанного размера, а возможно и большим.

Учитывая вышесказанное, а также данные, полученные при изучении поверхности диспергированных порошков растровым электронным микроскопом, можно предложить модель измельчения бора, основанную на следующем принципе: в процессе диспергирования деформируются и разрушаются поверхности кристалла, вокруг кристалла образуется своеобразная «аморфная подушка».

Размеры таких кристаллов, возможно, близки к пределу измельчения, они не подвергаются измельчению, следовательно аморфизации, и остаются в порошке в кристаллическом состоянии. В некоторых случаях возможно допустить, что кристаллы с «аморфной подушкой» могут служить центрами коагуляции подобных кристаллов, а также аморфных частиц. В этом случае возможно некоторое увеличение фактических размеров коагулированного зерна, что иногда наблюдается на практике (см. рис. 1, III фр., $100\times$).

Аморфизация бора, по-видимому, является следствием разрыва поверхностных связей, который приводит к смещению атомов и нарушению правильности их расположения. Подобное явление в той или иной мере наблюдается при дроблении и в других материалах ^(4, 11).

Однако в случае бора имеется ряд особенностей, в частности: 1) связи между атомами бора в основном ковалентные, что приводит к их разрыву при диспергировании без наклепа поверхностного слоя; 2) кристаллическая структура β -ромбоэдрического бора довольно сложная — 105 атомов в элементарной ячейке ⁽¹²⁾. Имеются атомы с различными координационными числами. Так, например, координационное число для 91 атома бора равно 6. Следовательно, каждый атом связан с большим числом соседних атомов. Поэтому любая секущая плоскость, или секущая поверхность, образующаяся в процессе деформации при диспергировании, приводит к одновременному разрыву многих связей и соответственно к смещению и нарушению расположения многих атомов. Наличие большого количества двойников и дислокации в структуре бора ⁽⁷⁾ способствует этому процессу.

Нарушение в расположении атомов поверхностного слоя проявляется в повышении диффузного фона на рентгенограммах порошков ⁽³⁾, а на электронограммах — в появлении диффузных гало ⁽¹⁾, поскольку электронография особенно чувствительна к поверхностному слою. Внутренняя часть частицы — «ядро», в котором сохранены связи, остается нетронутой в виде кристалла.

Поскольку при образовании кристаллической структуры бора происходит обобществление электронов и образование ковалентных связей, можно

считать, что в упорядоченном «ядре» имеются направленные sp^2 - и sp^2 -связи ⁽¹³⁾.

При разрыве связей на поверхности обобществленные p -электроны делокализуются, и в поверхностном «аморфном» слое степень локализации электронов в стабильные конфигурации будет меньше, чем в кристаллическом «ядре».

Институт металлургии
Академии наук ГрузССР
Тбилиси

Поступило
28 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. П. Цомая, Р. Р. Швангирадзе, Физ. мет. и металловед., т. 10, 791 (1960).
² К. П. Цомая, Г. В. Самсонов, Ф. Н. Тавадзе, Порошковая металлургия, № 3, 83 (1973). ³ К. П. Цомая, Ф. Н. Тавадзе и др., Порошковая металлургия, № 2 (1975).
⁴ R. L. Gordon, J. Appl. Phys., v. 7, 385 (1956). ⁵ P. F. Lingvist, M. D. Hammond, R. H. Bragg, Phys. Stat. Solidi, v. 17, № 1, K-25, K-23 (1966). ⁶ H. A. Lipsitt, H. M. Otte, Electron Microscopy, v. 1, Tokyo, 1966, p. 463. ⁷ H. M. Otte, H. A. Lipsitt, Phys. Stat. Solidi, v. 13, 439 (1966). ⁸ F. N. Tavazze, G. V. Tsagareishvili et al., Boron, v. 3, Warsaw, 1970. ⁹ М. Е. Антадзе, В. Н. Рожанский и др., Сб. Бор, т. 4, «Наука», 1974. ¹⁰ Т. Н. Какушадзе, Электронная теория металлов, Тбилиси, 1954. ¹¹ Л. А. Фейгин, ДАН, т. 127, 313 (1959). ¹² R. E. Hughes, C. H. J. Kennard et al., J. Am. Chem. Soc., v. 85, 361 (1963). ¹³ G. V. Samsonov, Boron, v. 3, Warsaw, 1970.