

Особенности структурно-фазовых превращений турбостратного BN при высоких давлениях и температурах

Г. С. Олейник, И. А. Петруша*, А. В. Котко, М. В. Никишина*

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, e-mail: oleynik@ipms.kiev.ua

*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Киев

Исследованиями методами ПЭМ по тонким фольгам и откольным частицам в сочетании с микродифракцией установлено, что превращение турбостратного нитрида бора BN_m в сфалеритную фазу $BN_{сф}$ в условиях квазигидростатического сжатия при $P = 7$ ГПа начинается при $T = 1200$ °С, а при $P = 11$ ГПа — уже при 900 – 1000 °С. В обоих случаях этому процессу предшествует формирование упорядоченной графитоподобной фазы BN_z . На основе анализа особенностей структуры образующегося $BN_{сф}$ сделано предположение, что превращение $BN_z \rightarrow BN_{сф}$ осуществляется деформационным механизмом.

Ключевые слова: нитрид бора, давление, упорядочение, формирование, турбостратный, графитоподобный, сфалеритный, микроэлектронограмма.

Имеется ряд работ, посвященных исследованию турбостратного нитрида бора BN_t при высоких температурах без внешней нагрузки, а также в условиях действия высоких давлений и температур. Работы выполнены методами рентгенографии [1–5], а работа [6] — с использованием просвечивающей электронной микроскопии. Из анализа этих работ можно сделать три заключения.

1. Характер структурных превращений в BN_t и начальные параметры (температура и давление) его перехода в сфалеритную фазу $BN_{сф}$ зависят от природы исходного материала. В частности, в случае BN_t , полученного методом пиролитического осаждения, при $P = 3$ – 5 ГПа и нагреве в интервале 1000 – 1550 К проходит только упорядочение нитрида бора. При $P = 6$ ГПа и $T = 1250$ К имеет место начальная стадия фазового превращения [2]. Предполагается, что формирование сфалеритной фазы в этом случае осуществляется из промежуточной мезоструктуры, образованной при упорядочении BN_t . В случае BN_t другой разновидности (полученного азотированием исходного оксида бора) начало фазового перехода при $P = 7,7$ ГПа реализуется только при $T = 1550$ К [3].

2. С ростом давления начальная температура образования сфалеритной фазы из BN_t уменьшается, снижается также температура упорядочения (графитации) BN_t . Подтверждением этому служат также данные работы [1], в которой установлено, что температура графитации BN_t в отсутствие внешней нагрузки составляет 2000 °С. По данным работы [4], при $P = 11$ ГПа превращение $BN_t \rightarrow BN_{сф}$ начинается уже при $T = 500$ °С.

3. Структурные особенности указанных превращений BN_t не исследованы.

© Г. С. Олейник, И. А. Петруша, А. В. Котко, М. В. Никишина, 2015

В данной работе представлены результаты исследования структурных превращений турбостратного нитрида бора промышленного производства при высоких P и T . Цель работы — установить влияние величины давления на начальную температуру и особенности структурно-морфологических превращений BN_T (одинакового структурного состояния) в сфалеритную фазу.

Исходный порошок нитрида бора состоял из монолитных агрегатов размерами 5—20 мкм, имеющих осколочную форму. На микроэлектроннограммах (МЭГ) агрегатов содержались широкие, сильно размытые кольцевые отражения 002, 100, отражения 110 выделялись в виде очень широкого гало (рис. 1). В порошке содержались следующие примеси (% (мас.)): Ca — ~0,02, Al — <0,01, Fe — <0,01, Mg — <0,01, Si — ~0,3.

Образцы для исследований на основе BN_T получали при $P = 7$ ГПа в интервале $T = 600$ —1800 °С и длительности выдержки при каждой температуре 60—80 с (образцы группы BN-1), а также при $P \cong 10$ —11 ГПа в интервале 600—1200 °С и с той же длительностью изотермической выдержки (образцы группы BN-2). Спекание при высоких давлениях проводили в камере типа "тороид".

Структуру и фазовый состав полученных образцов изучали методами просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией. Объектами исследования были тонкие фольги, полученные методом ионного распыления, тонкие откольные частицы, извлекаемые на реплику с естественных поверхностей изломов спеченных образцов, угольные реплики с изломов. Аттестацию структурного состояния исходного нитрида бора и исследование эволюции его субструктуры и фазового состава с ростом температуры нагрева при высоком давлении проводили методом микродифракции (по анализу набора кольцевых отражений и их особенностей на МЭГ).

В табл. 1 и 2 приведены данные об изменении набора кольцевых отражений на МЭГ (далее именуемых как отражения) нитрида бора (его исходной и образующейся фаз) и их особенностей с ростом температуры спекания при высоких давлениях. На рис. 2 и 3 представлены типичные микроструктуры и МЭГ образцов, иллюстрирующие эволюцию их структуры и фазового состава с ростом температуры спекания.

На основании анализа приведенных в таблицах и на рисунках данных можно сделать заключение о последовательности структурных и фазовых

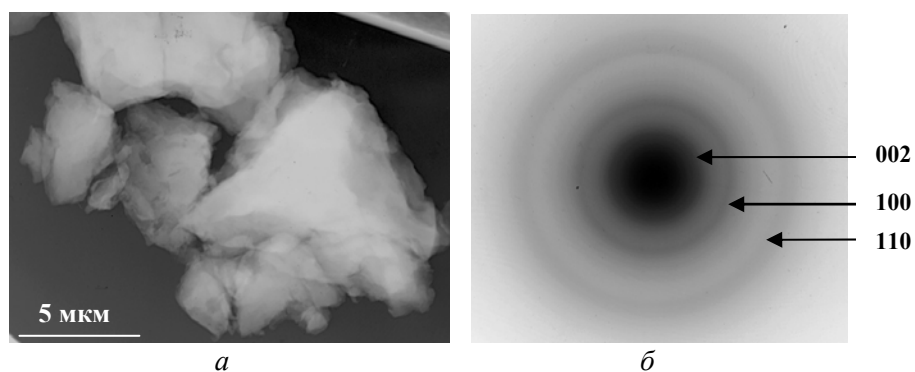


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение группы частиц исходного турбостратного BN_T (а) и типичная МЭГ единичных частиц (б).

Т а б л и ц а 1. Типичный набор кольцевых отражений на МЭГ участков образцов BN-1, обработанных при $P = 7$ ГПа в интервале температур 600—1800 °С

Исх.	600	800	1000		1200		1500		1800	
BN _Г	BN _Г + + BN _Г	BN _Г + + BN _Г	BN _Г + + BN _Г	BN _{сф}	BN _Г	BN _{сф}	BN _Г	BN _{сф}	BN _Г	BN _{сф}
002	002	002	002		002		002		002	
100	100	100	100	111	100	111	100	111		111
110	004	004	102	220	101	220	101	220		220
	110	110	110	311	102	311	102	311		311
	112	112	112		110		110			
	006	006			112		112			

Т а б л и ц а 2. Типичный набор кольцевых отражений на МЭГ участков образцов BN-2, обработанных при $P \cong 10$ —11 ГПа в интервале 600—1200 °С

Температура отжига, °С									
Исх.	600		800		1000		1200		
BN _Г	BN _Г + BN _Г	BN _{сф}	BN _Г + + BN _Г	BN _{сф}	BN _Г + + BN _Г	BN _{сф}	BN _Г	BN _{сф}	
002	002		002		002				
100	100		100		100	111		111	
110	004		102		102	220		220	
	110		110		110	311		311	
			112		112				

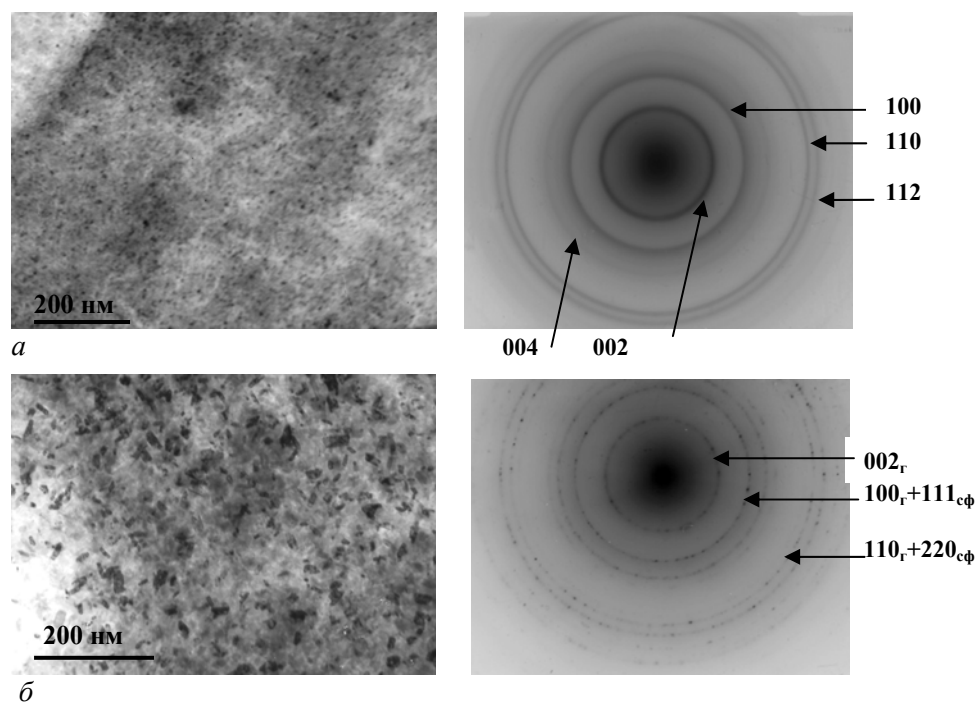


Рис. 2, а, б.

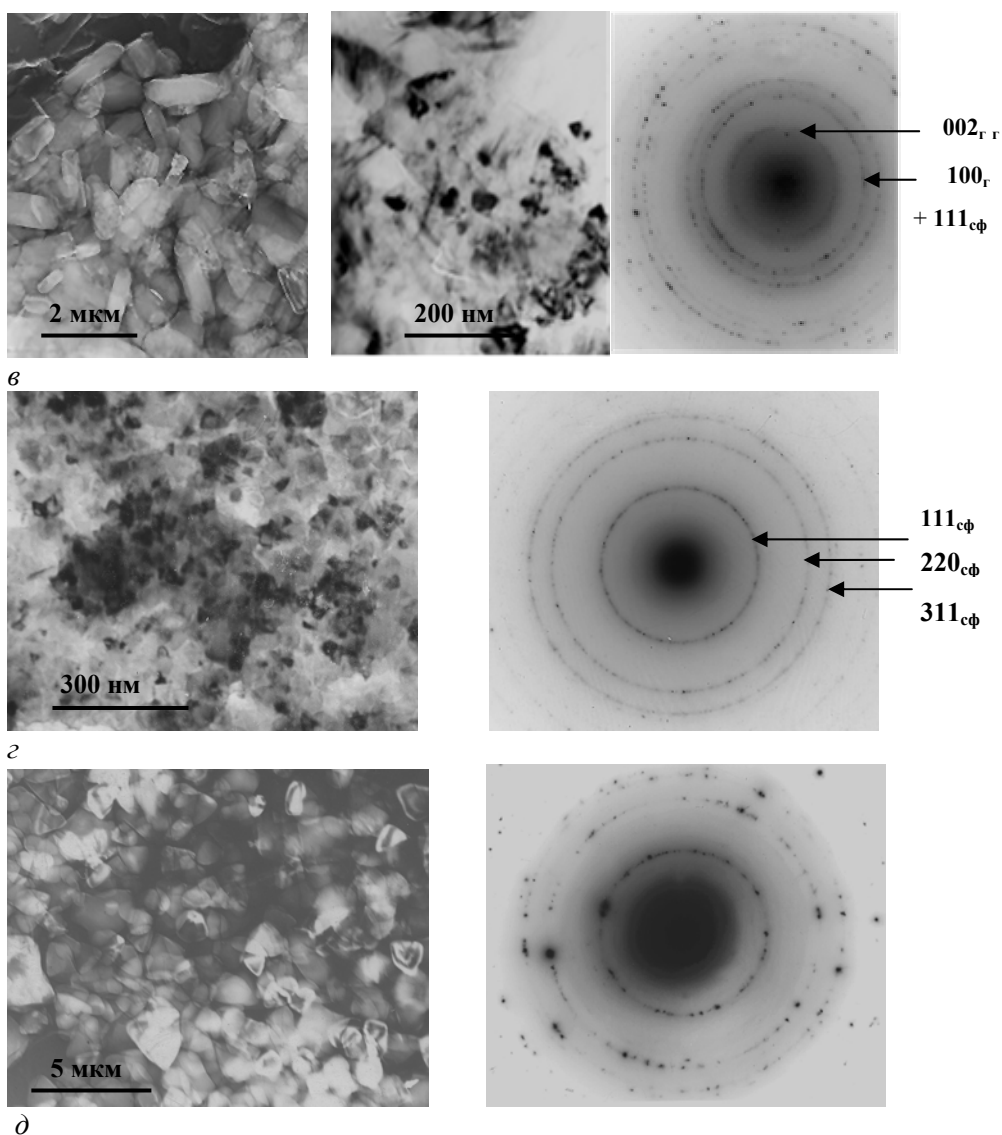


Рис. 2. Типичные электронно-микроскопические изображения структуры и МЭГ образцов группы BN-1, полученных при температурах спекания 600 (а), 1200 (б), 1500 (в — общий вид и фрагмент увеличенного изображения области sdвойникового BN_r с кристаллами тетраэдрической формы образующегося BN_{cf}) и 1800 °С (з, д).

превращений в исследованном нами BN_r с ростом температуры и изменением давления.

При $P = 7$ ГПа, уже начиная с $T = 600$ °С, проходит упорядочение турбостратного нитрида бора: об этом свидетельствует появление на МЭГ отчетливых отражений 110 и 112 (ср. рис. 1 и 2, а), а также формирование текстуры, что подтверждается наличием отражений 002, 004 и 006. При $T = 800$ — 1000 °С выявляется слабая тенденция к уширению отражений 100 и 110, а при $T = 1200$ °С на МЭГ отдельных микрообъемов наблюдается расщепление отражений 100 с появлением слабого отражения 111 сфалеритного нитрида бора (рис. 2, б). Наряду с этим при этой температуре

изменяется характер кольцевых отражений исходного нитрида бора — они сформированы из набора точечных отражений. Последнее свидетельствует об упорядочении (графитации) турбостратного BN. При $T = 1500$ °C все отражения графитоподобного нитрида бора составлены кольцами из хорошо разделяемых независимых точек, что указывает на его хорошо упорядоченное структурное состояние (рис. 2, в). При этом выявляются также кольцевые отражения 111, 220 и 311 сфалеритной фазы. При $T = 1800$ °C образцы состоят только из сфалеритного нитрида бора различной дисперсности (рис. 2, з, д).

Анализ субструктуры образцов этой группы показал, что уже при $T = 600$ °C в объеме исходного нитрида бора появляются наноразмерные (~10—15 нм) кристаллы (на электронно-микроскопических изображениях они видны в форме точечных образований — рис. 2, а), размеры которых увеличиваются с ростом температуры отжига и упорядочения BN_т, а также изменяется их кристалломорфология. При 800 °C диапазон размеров кристаллов составляет ~10—20 нм, а при 1000—1200 °C кристаллы имеют преимущественно анизометричную форму: это пластины с плоскопараллельными плоскостями огранки, длина которых составляет $l \sim 60$ —100 нм, а поперечное сечение $d \sim 10$ —30 нм (рис. 2, б). При $T = 1500$ °C основная доля кристаллов упорядоченного графитоподобного нитрида бора имеет хорошо выраженную пластинчатую форму. Поперечные сечения кристаллов составляют ~0,3—0,5 мкм, а длина достигает 1—2 мкм и более (рис. 2, в). В отдельных объемах образцов, полученных при $T = 1500$ °C, имеет место фрагментация таких кристаллов, изменение их кристалломорфологии и двойникование по пересекающимся плоскостям. Именно в таких областях и происходит образование сфалеритного нитрида бора. При этом на начальном этапе размеры формирующихся кристаллов BN_{сф} не превышают 100 нм и имеют преимущественно форму тетраэдров. На такую морфологию кристаллов указывают их двумерные изображения в виде правильных треугольников на электронно-микроскопических снимках микроструктуры образцов (рис. 2, в, з). На стадии полного завершения фазового перехода (при $T = 1800$ °C) кристаллы сфалеритного нитрида бора укрупняются до размеров 0,5—3 мкм и более. Этот процесс проходит сильно неоднородно по объему образцов. При этом в образцах сохраняется также некоторая доля зерен в форме тетраэдров (рис. 2, з, д).

В образцах нитрида бора, полученных при $P \cong 10$ —11 ГПа, структурные превращения имеют иной характер логики развития. При $T = 600$ °C слабо проявляется некоторая тенденция к упорядочению BN_т — это выражается в появлении на МЭГ более четкого отражения 100, а также хорошо выявляемого широкого отражения 110. При $T = 800$ °C в некоторых микрообъемах образцов указанные отражения становятся более отчетливыми и появляется отражение 112 (рис. 3, а). Однако уже при $T = 900$ —1000 °C на МЭГ различных объемов образцов наблюдаются следующие эффекты: уширение отражений 100 и 110, их расщепление с появлением слабых отражений 111 и 220 сфалеритного нитрида бора и области, на МЭГ которых имеются только кольцевые отражения BN_{сф} (рис. 3, б). При $T = 1200$ °C образцы составлены только монофазными областями сфалеритного нитрида бора с различными размерами зерен (рис. 3, в).

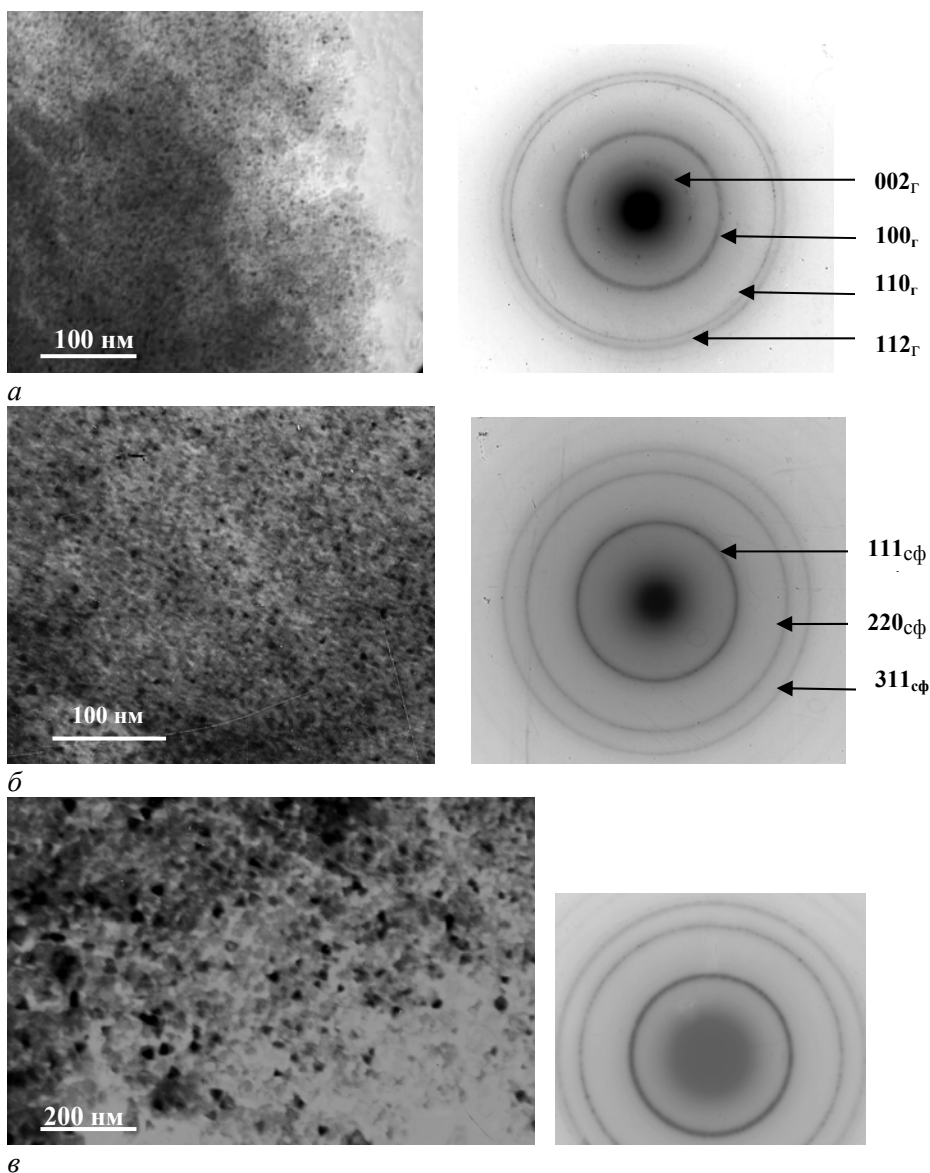


Рис. 3. Типичные электронно-микроскопические изображения структуры и МЭГ образцов группы BN-2 ($P = 11$ ГПа), полученных при температурах спекания 800 (а), 1000 (б), 1200 °С (в).

Имеются также особенности и в эволюции субструктуры в образцах рассматриваемой группы по мере повышения температуры спекания. На начальной стадии появления сфалеритного BN (при $T = 900\text{—}1000$ °С) в матрице исходного материала формируются нанодисперсные (~5—15 нм) кристаллы (рис. 3, б), а при $T = 1200$ °С размеры кристаллов возрастают до 20—40 нм и большая часть из них имеют форму тетраэдров (рис. 3, в).

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы. На основании анализа особенностей эволюции структурных превращений в исследованном материале можно заключить, что при $P\text{—}T$ -обработке в BN_T проходит два процесса: упорядочение исходной структуры (графитация нитрида бора) и фазовое превращение в

сфалеритную фазу. С ростом давления начальная температура превращения турбостратного нитрида бора в сфалеритную фазу понижается: при $P = 7$ ГПа и $T = 1200$ °С имеет место только начальная стадия появления сфалеритной фазы, в то время как при $P \cong 10\text{—}11$ ГПа в таких же температурных условиях реализуется полное превращение. Общей характеристикой структуры сфалеритной фазы в образцах обеих групп является образование кристаллов в форме тетраэдров. Такие особенности структуры наблюдаются при формировании этой фазы деформационным кристаллоориентированным механизмом из хорошо упорядоченного графитоподобного нитрида бора [7]. Как следует из изложенного, в данном исследовании формированию сфалеритной фазы предшествует упорядочение турбостратной фазы BN_T . Это может служить основанием для предположения о деформационной природе образования $\text{BN}_{\text{сф}}$ на основе исследованного нами исходного нитрида бора. Именно развитие такого механизма формирования сфалеритного нитрида бора в исследованных образцах позволяет объяснить различие в степени превращения при $T = 1200$ °С с увеличением давления. Как было отмечено, упорядочение BN_T при $P = 7,7$ ГПа проходит с хорошо выраженным текстурообразованием, а при $P \cong 10\text{—}11$ ГПа этот процесс не выявляется. Такая особенность структурного состояния BN_T будет оказывать влияние на развитие деформационного перехода $\text{BN}_T \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$, что вызывается различной ориентацией кристаллов BN_T в поликристаллических образцах по отношению к осевой составляющей в условиях сжатия при высоком давлении: ортогональная ориентация плоскостей (0001) из-за текстуры при $P = 7,7$ ГПа и хаотическая — при $P \cong 10\text{—}11$ ГПа. В последнем случае имеет место развитие более высокой степени негидростатического сжатия, что обуславливает активацию фазового превращения. Непосредственное подтверждение такой зависимости получено в работе [8]: мартенситное превращение ромбоэдрического нитрида бора, полученного пиролитическим осаждением, в сфалеритную фазу $\text{BN}_{\text{сф}}$ в условиях высокой негидростатичности (при одноосном сжатии) проходит уже при $P = 5,6$ ГПа, в то время как при гидростатическом сжатии только при $P = 55$ ГПа.

1. *Thomas J.* Turbostratic boron nitride thermal transformation to ordered-layer-lattice boron nitride / J. Thomas, N. Weston, T. O'Connor // J. Amer. Chem. Soc. — 1963. — **84**, No. 24. — P. 4619—4622.
2. *Гладкая И. С.* Влияние высоких давлений и температур на пиролитический нитрид бора / И. С. Гладкая, Г. Н. Кремкова, В. Н. Слесарев // Изв. АН Неорган. материалы. — 1981. — № 9. — С. 1603—1607.
3. *Гладкая И. С.* Турбостратный нитрид бора при высоких давлениях и температурах / И. С. Гладкая, Г. Н. Кремкова, В. Н. Слесарев // Там же. — 1986. — № 5. — С. 767—770.
4. *Курдюмов А. В.* Полиморфные превращения графитоподобного нитрида бора различной степени кристаллического совершенства при высоких давлениях / [А. В. Курдюмов, И. С. Гладкая, А. С. Голубев и др.] // Там же. — 1982. — № 11. — С. 1835—1838.
5. *Гладкая И. С.* Структурные превращения разных форм нитрида бора в условиях высоких давлений и температур / И. С. Гладкая, Г. Н. Кремкова, В. Н. Слесарев // Сверхтвердые материалы. — 1988. — № 3. — С. 38—39.

6. Боровиков Н. Ф. Исследование морфологии фаз, возникающих при термобарической обработке турбостратного нитрида бора / Н. Ф. Боровиков, Е. В. Татьяна // Сверхтвердые материалы. — 1991. — № 6. — С. 22—25.
7. Курдюмов А. В. О начальных стадиях превращения графитоподобной модификации нитрида бора в сфалеритную / [А. В. Курдюмов, Г. С. Олейник, А. Н. Пилянкевич и др.] // Там же. — 1984. — № 2. — С. 1—16.
8. Novikov N. V. Abrupt irreversible transformation of rhombohedral BN to a dense form in uniaxial compression of CVD materials / [N. V. Novikov, I. A. Petrusha, L. K. Shwedov et al.] // Diamond and Related Materials. — 1999. — 8, No. 2. — P. 361—363.

Особенности структурно-фазовых перетворень турбостратного BN при высоких тисках і температурах

Г. С. Олейник, І. А. Петруша, А. В. Котко, М. В. Никишина

Дослідженнями методами ПЕМ по тонких фольгах і відкольних частках в поєднанні з мікродифракцією встановлено, що перетворення турбостратного BN_m в сфалеритну фазу $BN_{сф}$ в умовах квазігідростатичного стиснення при $P = 7$ ГПа починається при $T = 1200$ °С, а при $P = 11$ ГПа — уже при $T = 900—1000$ °С. В обох випадках цьому процесу передуює формування впорядкованої графітоподібної фази BN. На основі особливостей структури утвореного $BN_{сф}$ зроблено припущення, що перетворення проходить деформаційним механізмом.

Ключові слова: нітрид бору, тиск, впорядкування, формування, турбостратний, графітоподібний, сфалеритний нітрид бору, мікроелектронограма.

Peculiarities of structure and phase transformations of turbostratic BN under high pressure and temperature

H. S. Oleinik, I. A. Petrusha, A. V. Kotko, and M. V. Nikishina

The transformation of turbostratic BN_t into the sphalerite phase BN_s has been studied using TEM procedures on thin foils and split-off particles combined with microelectron diffraction. It was established that under the conditions for a quasihydrostatic compression under a pressure of 7 GPa the transformation starts at 1200 °C, whereas under 11 GPa it does at 900—1000 °C. In both cases, this process is anticipated by the formation of the ordered graphite-like phase BN_g . On the basis of the peculiarities of the formed BN_s structure, it was assumed that the $BN_g—BN_s$ transformation occurs through a deformation mechanism.

Keywords: boron nitride, pressure, ordering, formation, turbostratic, graphite-like, sphalerite boron nitride, microelectron diffraction pattern.