

УДК 536.421.1:620.187:661.057.5

М. В. Нікішина¹, асп.; Н. М. Білявіна², канд. фіз.-мат. наук; Т. П. Барсукова³, асп.; В. Ф. Бритун⁴,
канд. фіз.-мат. наук; І. А. Петруша¹, д-р техн. наук

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

³Інститут неорганічної хімії Гірничої академії, м. Фрайберг, Німеччина

⁴Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ

ЗАЛЕЖНІСТЬ ТВЕРДОСТІ ЧИСТИХ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ ВІД СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ

У результаті твердофазного перетворення вихідного квазікристалічного піролітичного нітриду бору CVD BN отримано чистий полікристалічний кубічний BN (сBN) під дією тиску 9–10 ГПа і температури ≥ 2250 °С протягом 40 с. Відповідно до результатів просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) структура сBN однорідна та ізотропна, а розміри зерен у ній збільшуються від 0,1–0,4 до 1–4 і ~ 20 мкм при зростанні температури процесу відповідно від 2250 до 2400 і 2550 °С. Встановлено, що твердість полікристалів за Віккерсом і Кнупом (HV і НК, навантаження на індентори 4,9 Н) значно підвищується зі зменшенням розмірів зерен у структурі. Отримані залежності відповідають співвідношенням Холла - Петча HV (ГПа) = $43,13 + 11,55/\langle d \rangle^{1/2}$ і НК (ГПа) = $39,28 + 6,10/\langle d \rangle^{1/2}$, де $\langle d \rangle$ – середній розмір зерна, мкм.

Ключові слова: полікристал, кубічний нітрид бору, структурні параметри, твердість.

Вступ

Квазікристалічний піролітичний нітрид бору (CVD BN), який одержують хімічним газофазним осадженням, має мезографітну або змішану (бімодальну) структуру на основі гексагональної і турбостратної форм BN (hBN і tBN) за ТУ 6-02-669-83, рідше повністю одновимірно неупорядковану, характерну для tBN [1]. Масивному стану CVD BN притаманна наноструктурованість: загальний інтервал розмірів кристалітів у базисній площині 5–80 нм, вздовж осі с – 5–50 нм. Кристаліти розділені турбостратними прошарками товщиною до 8 нм; значний об'єм матеріалу займають ділянки аморфізованого нітриду бору [2].

На відміну від дисперсних продуктів синтезу hBN і tBN для піролітичного матеріалу характерна відсутність значного забруднення, що створює певні передумови для одержання високочистих полікристалічних матеріалів кубічного нітриду бору (сBN) шляхом твердофазного поліморфного перетворення їх структури при високому тиску і температурі та вивчення, зокрема, їх механічних властивостей виключно залежно від структурних параметрів, наприклад розмірів зерен у структурі, що сформувалась на різних етапах рекристалізації.

Бімодальний CVD BN (щільністю $\sim 2,0$ г/см³) складається переважно з неупорядкованої компоненти (~ 70 об. %), тобто в структурному відношенні матеріал є ближчий до мезографітного, ніж до кристалічного [3, 4]. Висока термічна стійкість таких матеріалів при утворенні щільних фаз BN в умовах термобаричної дії обумовлена неможливістю кооперативних перебудов структури через її неупорядкованість. Дифузійна рухливість бору і азоту в нітриді недостатня для фазового перетворення навіть за температури близько 2000 °С. Крім того ймовірність каталітичних ефектів, пов'язаних з наявністю домішок і флюїдних фаз, що впливають на швидкість структурних і фазових перетворень, очевидно, зведена до мінімуму в разі чистого вихідного CVD BN.

При тиску $\sim 7,7$ ГПа поява сBN в CVD BN фіксується починаючи з 1600–1700 °С [3, 4]. Утворення сBN супроводжується «графітизацією» неупорядкованої компоненти структури зразка, про що свідчить посилення інтенсивності рентгенівського дифракційного піку, який відповідає нормальній відстані між шарами гексагонів hBN ($d_{002} = 0,333$ нм). Після дії температури 1750 °С у зразку утворюється ~ 18 об. % сBN. Графітоподібна складова гетерогенна і містить hBN (~ 50 об. %) у полісинтетичній суміші з неупорядкованим BN ($d_{002} = 0,341$ нм). При температурі 1900 °С повного перетворення на сBN не відбувається і для його завершення необхідна не лише вища температура, а й вищий тиск з метою блокування інфільтрації карбонату кальцію в реакційну зону комірки високого тиску [5].

Одержання полікристалів cBN при підвищеному тиску

Для повного перетворення CVD BN на PcBN застосовували апарат високого тиску типу торойд (АВТТ-20) і спосіб складання комірки (КВТ), наведений у [5]. Як відомо з технічних характеристик апарату, залежність тиску при кімнатній температурі від зусилля його стискання (F - p -крива) має певну динаміку змін після кожного циклу термобаричного навантаження з нагріванням зразка в КВТ до високої температури (~ 2000 °С), що пов'язано зі зміною геометричного профілю твердосплавних вставок АВТТ внаслідок їх пластичного деформування. З кожним циклом навантаження ефективність створення тиску в КВТ знижується, що потребує постійної корекції зусилля стискання, щоб досягти одного і того ж тиску (наприклад реперного значення 7,7 ГПа за вісмутом). Тиск 7,7 ГПа вважається оптимальним для роботи АВТТ-20. Проте, як свідчать F - p -криві, при перших 20–30 циклах навантажень цілком можливе досягнення тиску в КВТ 10–11 ГПа. У цьому зв'язку існує певна можливість виконання спеціальних експериментів за підвищеного тиску, коли значно загальмована інфільтрація карбонату кальцію з контейнера в реакційну зону і цілком вірогідне одержання чистих полікристалів cBN.

Враховуючи, що температура плавлення BN $T_{пл} \sim 3230$ °С (за координатами потрійної точки [6]), можна очікувати, що дифузійні процеси будуть активізуватися за температури вище граничної ($T_{гр} \approx 2250$ °С), яка визначається як $T_{гр} \approx 0,7 \cdot T_{пл}$. У виконаних експериментах при тиску 9–10 ГПа тривалість дії високої температури (2250–2550 °С) становила 40 с. Вихідні розміри зразка CVD BN становили: діаметр – 9 мм, товщина – 5 мм (пакет з двох дисків товщиною близько 2,5 мм кожний).

Структура полікристалів PcBN

Зеренна структура PcBN з границями рекристалізаційного походження формується в суцільному безперервному середовищі CVD BN без вільних поверхонь, на відміну від формування при спіканні частинок «готової» фази. За тиску 9–10 ГПа і температури 2250 °С фазове перетворення в cBN відбувається з великою швидкістю і завершується приблизно за 20–30 с завдяки активізації самодифузії і виключно високій швидкості зародкоутворення щільної фази. Переохолодження метастабільної фази (наприклад, по відношенню до умов рівноваги $hBN \leftrightarrow cBN$ за даними [7]) складає понад 1300 °С.

Внаслідок значної швидкості зародкоутворення формується тонкозерниста субмікронна структура PcBN(тз) з розміром зерна $d = 0,1$ – $0,4$ мкм (рис. 1).

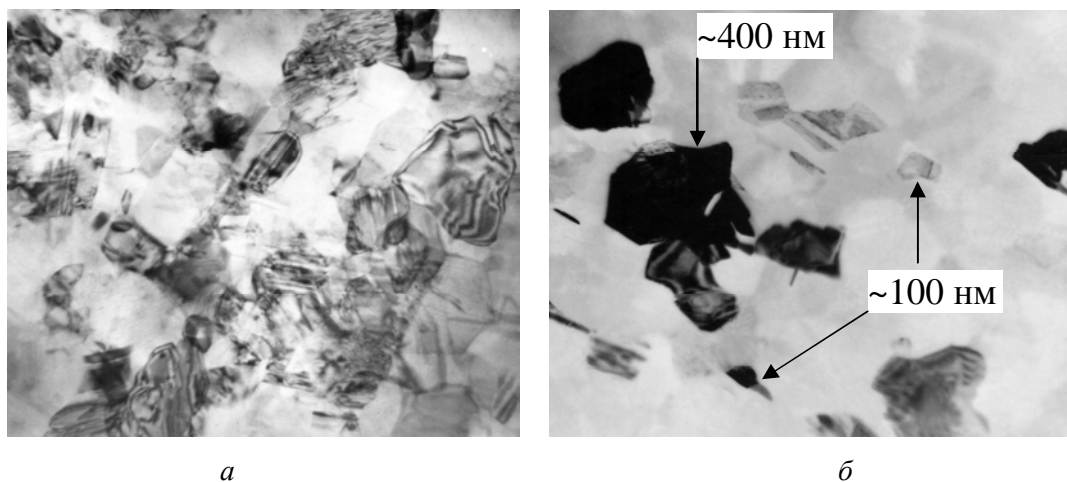


Рис. 1. Зображення типової структури PcBN(тз) за даними просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ): а – у світлому полі; б – у темному полі у фрагменті кільця 111

Низькотемпературна рекристалізація спостерігається ще на етапі незавершеного фазового переходу і її рушійна сила визначається спільною дією зовнішнього навантаження і фазового наклепу. Щільність PcBN(тз) становить $3,476$ г/см³, що відповідає пористості близько 0,46 %, яка певною мірою пов'язана з величезною питомою поверхнею міжзеренних границь, що «розрихлюють» структуру полікристалу.

При температурі >2250 °С за зростаючої дифузійної активності тонкозернисті структури PcBN втрачають стійкість внаслідок розвитку процесу збиральної рекристалізації (ЗР). При температурі 2400 °С за 40 с термобаричної дії розмір зерен збільшується до 10 разів. За даними ПЕМ дрібно-

зернистій структурі одержаних полікристалів $PcBN(дз)$ притаманні однорідність і рівновісність зерен розміром 1–4 мкм (рис. 2, а).

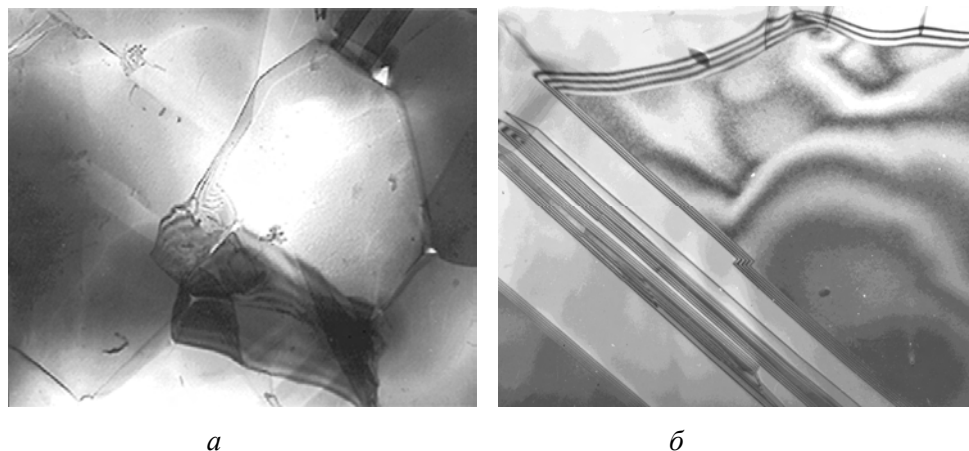


Рис. 2. Зображення типової структури полікристалів cBN за даними ПЕМ: а – $PcBN(дз)$ з розміром зерен 1–4 мкм; б – $PcBN(гз)$ з розміром зерен ~ 20 мкм

Грубозерниста структура $PcBN(гз)$ формується на етапі інтенсивної збиральної рекристалізації при температурі близько $2550^\circ C$. У зразках цього типу зерна різняться як розмірами, так і морфологією. Близько 70 % об'єму становлять матричні зерна розміром 20–30 мкм (рис. 2, б). Між матричними зернами часто містяться дрібні зерна розміром 3–5 мкм. В обох областях зерна мають як рівновісну форму, так і різко виражену кутасту. Спостерігаються також рівновісні дисперсніші зерна (0,1–1 мкм), що розміщуються в стиках великих матричних зерен. Середній розмір зерен зразків цієї групи, що приблизно розрахований як середньозважене значення, становить ~ 20 мкм.

Специфічність структури $PcBN(гз)$ пов'язана з подальшим розвитком ЗР, що супроводжується формуванням масивних двійників по непаралельних площинах типу $\{111\}$, дисперсним пороутворенням в границях та повторною первинною рекристалізацією (ПР) [8]. Мікропори мають кутасту форму, що є діагностичною ознакою повзучості за механізмом міжзеренного прослизання. Саме такі особливості структурного стану зразків, як наявність дисперсних зерен, розміщених у стиках зерен і приграничних зонах, а також вміст у зернах фрагментів з різним ступенем розорієнтації, свідчать про те, що ЗР в умовах повзучості супроводжується розвитком ПР. Щільність $PcBN(гз)$ наближається до теоретичної і становить $3,49 \text{ г/см}^3$, що відповідає пористості матеріалу близько 0,06 %, яка, ймовірно, зумовлена дисперсним пороутворенням у границях.

Результати аналізу рентгенівських даних свідчать про відсутність у полікристалах побічних фаз реакційного походження, що можуть з'являтися в разі інфільтрації розплавів на основі пірофіліту та карбонату кальцію. Мікрорентгеноспектральні дослідження також не виявили у структурі зразків хімічних елементів, що входять до їх складу.

Мікροструктурні параметри $PcBN$ встановили за результатами гармонічного аналізу і методами апроксимації напівширини фізичного профілю рентгенівських піків (табл.1).

Таблиця 1. Мікροструктурні параметри полікристалів cBN , одержаних твердофазним перетворенням з $CVD BN$

Тип структури $PcBN$	Мікроспотворення гратки, $\delta d/d$	Мікронапруження, σ , ГПа	Розмір ОКР, нм	Густина дислокацій
$PcBN(гз)$	0,00045(2)	0,39(2)	23,1(0,8)	0,582E+12
$PcBN(дз)$	Фізичного розширення ліній 002, 004 не виявлено		> 140	–
$PcBN(гз)$	0,00027(5)	0,23(4)	45,5(4)	0,156E+12

Полікристали $PcBN(гз)$ і $PcBN(дз)$ мають слабку текстуру, що, ймовірно, є наслідком кристаллоорієнтованого перетворення впорядкованої компоненти $CVD BN$, яка з'являється при термобарич-

ній дії. У структурному відношенні $PcBN$ (дз) ідеальний – фізичного розширення ліній 002, 004 не виникає, що дозволяє використовувати такі полікристали як еталон досконалої структури cBN . У $PcBN$ (гз), незважаючи на значний розмір матричних зерен за даними ПЕМ, відбувається зменшення розмірів областей когерентного розсіяння (ОКР), що узгоджується з попереднім висновком про перебіг ЗР в умовах повзучості, яка супроводжується повторною ПР.

Вплив розміру зерна на фізичні властивості та твердість $PcBN$

Одержані матеріали з чистими міжзеренними границями рекристалізаційного походження (істинні полікристали cBN) є найкращими об'єктами для дослідження їх фізичних і фізико-механічних властивостей залежно від суто структурних параметрів. Процеси переносу чутливі до розміру зерен структури, щільності дефектів, мікронапруження і мікроспотворення кристалічної ґратки. Впливаючи на розсіяння акустичних та теплових фононів, вони зрештою визначають швидкість поширення звуку в полікристалах та їх теплопровідність [9] (табл. 2).

Таблиця 2. Швидкість поширення ультразвукових (УЗ) коливань і теплопровідність полікристалів cBN , одержаних твердофазним перетворенням з $CVD BN$

Тип структури $PcBN$	Розмір зерен, мкм	Поздовжня швидкість УЗ v_l , м/с	Поперечна швидкість УЗ v_t , м/с	Теплопровідність, Вт(м·К)
$PcBN$ (гз)	0,1–0,4	17037	10584	180–200
$PcBN$ (дз)	1–4	16091	10490	400–600
$PcBN$ (гз)	~ 20	15549	9917.9	300–400

За результатами вимірювання v_l та v_t для полікристалів $PcBN$ (дз) найдосконалішої структури (див. табл. 1) розрахована температура Дебая кубічного нітриду бору за співвідношенням [10]

$$\theta_D = (\hbar/k_B) [6\pi^2 n(N_A \rho/M)]^{1/3} [1/3(2/v_l^3 + 1/v_t^3)]^{-1/3}, \quad (1)$$

де n – кількість атомів у формульній одиниці, N_A – число Авогадро, k_B – константа Больцмана, M – молекулярна маса, ρ – щільність. Розраховане значення $\theta_D = 1892$ К. Пружні модулі одержаних $PcBN$ наведено в [11].

Твердість $PcBN$ за Віккерсом (HV) виміряли твердомером *LECO M-400-G3* (навантаження $P = 4,9$ Н з тривалістю $t = 10$ с). Вивчали по три зразки кожного типу структури (див. табл. 1, 2). Принаймні по 8 індентувань було зроблено на кожному зі зразків (рис. 3).

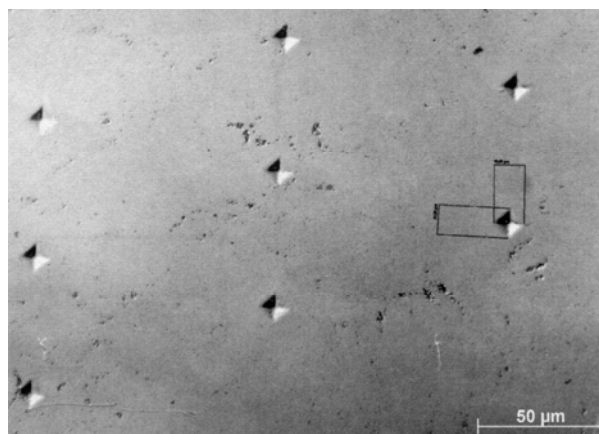


Рис. 3. Відбитки від індентора Віккерса на одному зі зразків $PcBN$ (мз): зображення в диференційно-інтерференційному контрасті (оптичний мікроскоп Axio Vision)

Твердість розраховували за формулою HV (ГПа) = $1,8544 P/a^2$, де P – навантаження на індентор, Н; a – середнє значення діагоналей відбитку індентора, мкм. Твердість за Кнупом (HK) так само

визначали за стандартною методикою і такого самого навантаження на індентор. Тріщиностійкість розраховували за формулою Шетті: $K_{IC} (\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}) = 0,0889 \{ \text{HVP} / [4(c-a)] \}^{1/2}$, де HV – твердість за Віккерсом, ГПа; P – навантаження на індентор, Н; (c – a) – середня довжина тріщин від кутів відбитку, м.

Результати вимірювань свідчать про збільшення твердості PcBN при зменшенні розміру зерен полікристалічної структури (рис. 4, а). Залежно від середнього розміру зерна ($\langle d \rangle$) зміна твердості відповідає співвідношенню Холла - Петча: $\text{HV} = 43,13 + 11,55/\langle d \rangle^{1/2}$; $\text{HK} = 39,28 + 6,10/\langle d \rangle^{1/2}$, де одиниці HV і HK – ГПа; d – мкм (рис. 4, б).

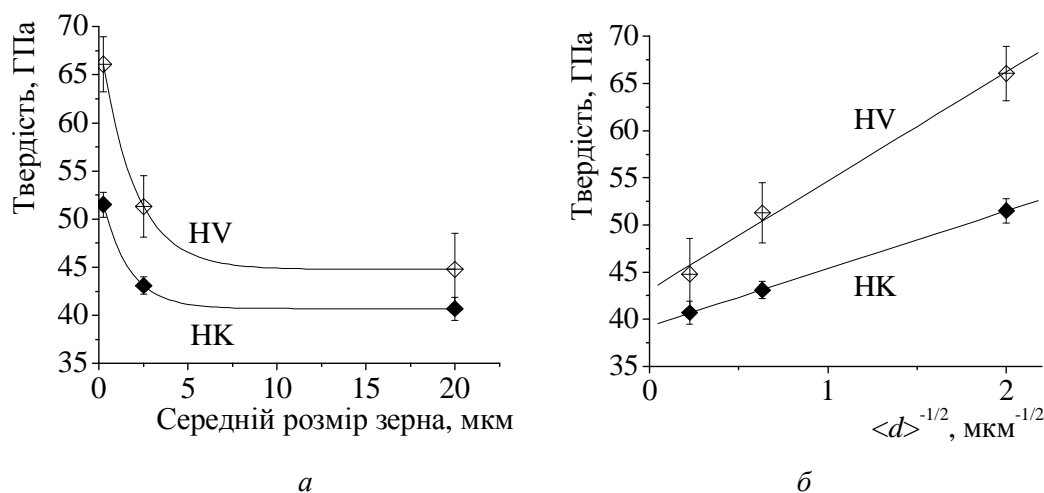


Рис. 4. Залежності твердості полікристалів cBN, одержаних твердофазним перетворенням з CVD BN, від розміру зерна: а – лінійного; б – у координатах $H - \langle d \rangle^{-1/2}$

Полікристалічна структура cBN зміцнюється і за подальшого зменшення розмірів зерен до ~40 нм, після чого її різке зниження зумовлене зміною фізичних механізмів деформації (зворотне співвідношення Холла - Петча) [12]. У діапазоні $d = 0,04-2$ мкм спостерігається нормальний закон за співвідношенням $\text{HV} = 38 + 4/\langle d \rangle^{1/2}$, що значно відрізняється від одержаної залежності $\text{HV} = 43,13 + 11,55/\langle d \rangle^{1/2}$ у діапазоні $d = 0,25-20$ мкм. Певною мірою це пов'язано з використанням інших вихідних матеріалів і специфікою субструктурного стану одержаних полікристалів, а також відмінностями методики вимірювання розмірів зерен та твердості.

Розраховані значення K_{IC} полікристалів PcBN(тз) і PcBN(гз) збігаються в межах похибки визначення і становлять відповідно $9,1 \pm 2,1$ і $7,5 \pm 1,6$ МПа \cdot м^{1/2}. Зауважимо, що при цьому одержано лише попередні результати, оскільки за вибраних умов індентування довжини тріщин від кутів відбитку близькі до його розміру і для коректнішого розгляду необхідні експерименти з підвищеним навантаженням на індентор.

В результате твердофазного превращения исходного квазикристаллического пиролитического нитрида бора CVD BN получен чистый поликристаллический кубический BN (PcBN) под действием давления 9–10 ГПа и температуры ≥ 2250 °C в течение 40 с. Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) структура PcBN однородна и изотропна, а размеры зерен в ней увеличиваются от 0,1–0,4 до 1–4 и ~20 мкм при повышении температуры процесса термобарического воздействия соответственно от 2250 до 2400 и 2550 °C. Установлено, что твердость поликристаллов по Виккерсу и Кнупу (HV и HK, нагрузка на инденторы 4,9 Н) существенно повышается с уменьшением размеров зерен в структуре. Полученные зависимости отвечают соотношениям Холла - Петча $\text{HV} (\text{ГПа}) = 43,13 + 11,55/\langle d \rangle^{1/2}$ и $\text{HK} (\text{ГПа}) = 39,28 + 6,10/\langle d \rangle^{1/2}$, где $\langle d \rangle$ – средний размер зерна, мкм.

Ключевые слова: поликристалл, кубический нитрид бора, структурные параметры, твердость.

Pure polycrystalline cubic BN (PcBN) was produced as a result of solid phase transformation at 9–10 GPa and a temperature higher than 2250 °C for 40 s using initial quasi-crystalline bulk CVD BN. According to TEM study the grain sizes of the isotropic PcBN structure increases from 0.1–0.4 to 1–4 and ~20 μm with increasing the temperature of the thermobaric action from 2250 to 2400 and 2550 °C. It is established that the hardness of polycrystals by Vickers and Knoop (HV and HK, load on indentors 4.9 N) significantly increases with decreasing the grain sizes in the structure. The obtained dependencies correspond to the Hall-Petch relationships $\text{HV} (\text{GPa}) = 43,13 + 11,55/\langle d \rangle^{1/2}$ and $\text{HK} (\text{GPa}) = 39,28 + 6,10/\langle d \rangle^{1/2}$, where $\langle d \rangle$ is the average grain size, μm.

$\sim 20 \mu\text{m}$ as the temperature increases from 2250 to 2400 and 2550 °C, respectively. It was found that the Vickers and Knoop hardnesses (HV and HK at a normal indenter load of 4.9 N) of polycrystals increase essentially with decreasing grain sizes in the structure. The derived dependences correspond to the Hall - Petch relations HV (GPa) = $43.1 + 11.6/d^{1/2}$ and HK (GPa) = $39.28 + 6.10/d^{1/2}$, where d (μm) is the mean grain size.

Key words: polycrystal, cubic boron nitride, structural parameters, hardness.

Література

1. Анализ структуры пиролитического нитрида бора / Б. Н. Шарупин, А. Е. Кравчик, М. М. Ефременко и др. // ЖПХ. – 1990. – 63, № 8. – С. 1698–1701.
2. Дедков В. С. Структурная иерархия нитрида бора и ее связь со свойствами: Автореф. Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / НИИ высоких напряжений при Томск. политех. ун-те. – Томск, 1996. – 16 с.
3. Никишина М.В., Иценко П.П. Устойчивость наноструктуры пиролитического BN в условиях термобарического воздействия // Наноструктурное материаловедение: междунар. науч.-техн. журн. – Подано до друку.
4. Наноструктурний піролітичний BN як проникна матриця для інфільтрації розплавів під дією високого тиску / І. А. Петруша, М. В. Нікішина, П. П. Іценко та ін. // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. (Сер. «Материаловедение») / Ин-т сверхтвердых матер. им. В. Н. Бакуля НАН Украины; Н. В. Новиков (гл. ред.). – К.: Логос, 2010. – С. 183.
5. Инфильтрационные явления в условиях высокого давления при спекании кубического нитрида бора / И. А. Петруша, М. В. Никишина, И. А. Боримский и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12 – С. 265–270.
6. Melting of Cubic and Hexagonal BN / M. Eremets, K. Takemura, H. Yusa et al. // Proceedings of the 3d NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM'96): Advanced Materials '96 – New Trends in High Pressure Research, Tsukuba, Japan, 4–8 March, 1996. – P. 169–174.
7. Will G., Nover G., von der Gönna J. New experimental results on the phase diagram of boron nitride // J. Sol. State Chem. – 2000. – V. 154. – P. 280–285.
8. Высокотемпературная рекристаллизация сфалеритного нитрида бора Г. С. Олейник, И. А. Петруша, Ю. И. Лежненко, Н. В. Даниленко // Сверхтв. матер. – 1995. – № 2 – С. 24–34.
9. Дослідження фізичних і фізико-хімічних закономірностей інфільтрації розплавів в нано- (матричні) і капілярно-пористі (дисперсні) матеріали BN під дією високого тиску // Звіт про НДР за темою № 1.6.7.0128 III-73-08, № держресстрації 0107U010336. – К.: Вид-во ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України. – 2010. – 175 с.
10. Упругие параметры моно- и поликристаллических вюрцитоподобных BeO и ZnO: *ab initio* расчеты / И. Р. Шеин, В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин и др. // Физика твердого тела. – 2007. – 49, вып. 6. – С. 1015–1020.
11. Сравнение поликристаллических и композиционных материалов кубического BN по параметру пластичности / М. В. Никишина, И. А. Петруша, О. И. Запорожец, В. А. Котенко // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: сб. науч. тр. Серия «Материаловедение» / Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины; редкол. Н. В. Новиков (гл. ред.). – К.: Логос, 2011. – С. 187–191.
12. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness / N. Dubrovinskaia, V. L. Solozhenko, N. Miyajima et al. // Appl. Phys. Lett. – 2007. – 90. – P. 101912-1–101912-3.

Надійшла 15.06.11