

PACS: 81.40.Vw

Н.В. Новиков¹, Л.К. Шведов¹, Ю.Н. Кривошея¹, В.Ф. Бритун², В.Н. Ткач¹

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО w BN,
ПОЛУЧЕННОГО В АППАРАТЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ
И СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ

¹Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина
E-mail: shvedov@ kv.chereda.net

²Институт проблем материаловедения НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев-142, 03680, Украина

Получен фазовый переход (ФП) h BN \rightarrow w BN при комнатной температуре, давлении около 10 GPa и сдвиговой деформации с использованием сдвигового аппарата высокого давления с алмазными наковальнями (SDAC). Проведены исследования с помощью просвечивающего и отражательного электронных микроскопов. Анализ показал почти полное превращение графитоподобного гексагонального образца нитрида бора в твердую вюрцитную фазу с размером отдельных кристаллов 5–50 нм. На поверхности алмазных наковален (АН) в зоне наиболее сильной сдвиговой деформации образовались отдельные следы нового вещества с очень сильной связью с АН. Их не удалось убрать с поверхности АН обычными механическими (наждачная шкурка, лезвие бритвы, иголка) или химическими (спирт, растворители) способами. Исследование элементного состава этого вещества с помощью электронного микроскопа на отражение показало наличие только углерода, бора и азота. Рамановский спектрометр зарегистрировал лишь мощную линию алмаза на длине волны 1337 см^{-1} , что может указывать на аморфную структуру этого соединения.

Ключевые слова: аппарат высокого давления, алмазные наковальни, фазовые превращения, одноосное сжатие, сдвиговая деформация

1. Введение

Вюрцитный нитрид бора w BN является метастабильной фазой нитрида бора BN и в настоящее время получается в основном методом высокотемпературного ударного сжатия из гексагонального графитоподобного BN (h BN) в количествах, достаточных для его практического использования [1–6]. На его основе получен ряд высокопрочных сверхтвердых материалов, например гексанит-Р, поэтому он обладает высокой практической ценностью [7]. Од-

нако метод высокотемпературного ударного сжатия имеет ряд существенных недостатков, таких как сложность проведения экспериментов, большое количество затратных материалов, довольно высокая стоимость и некоторые другие. Поэтому представляет интерес разработка новых методов синтеза $w\text{BN}$, которые позволяли бы получать его более простым методом с использованием меньшего количества затратных материалов.

Одним из таких методов, как нам кажется, является использование одноосного сжатия при негидростатических условиях нагружения. При этом в образце создаются большие сдвиговые деформации, которые, как хорошо известно, приводят к: уменьшению давления ФП; формированию новых фаз, которые не могут быть получены без сдвига; замене обратимого ФП на необратимый; формированию аморфных или наноструктурных материалов и др. [8–10].

При одноосном сжатии сдвиговые деформации в образце могут быть получены с помощью обычного пресса. Кроме того, практически без затрат дополнительной энергии, а только за счет конструктивных особенностей нагружения можно создать дополнительную вращательную сдвиговую деформацию, которая вызывает более интенсивное перемещение и перемешивание материала образца. При этом ФП появляются в основном путем зародышеобразования на новых дефектах (концентраторах напряженности), которые возникают в процессе пластического течения без стадии роста. Поэтому существенно улучшаются условия ФП по сравнению с простым одноосным сжатием, когда ФП начинаются преимущественно на заранее существующих дефектах при внешних напряжениях, не превышающих макроскопического предела текучести [11].

В настоящей работе мы представляем результат получения $w\text{BN}$ при комнатной температуре, относительно невысоком давлении и сдвиговой деформации.

2. Методика проведения эксперимента

Нами получен ФП $h\text{BN} \rightarrow w\text{BN}$ при комнатной температуре, давлении около 10 GPa и сдвиговой деформации с использованием SDAC.

Исследуемый порошкообразный образец графитоподобного $h\text{BN}$ Запорожского абразивного завода со степенью 3-мерной упорядоченности порядка 90% и размером зерен в диапазоне от 5 до 100 μm устанавливали в пластиковую гasketку с диаметром отверстия около 500 μm между АН с диаметром калет около 600 μm в SDAC. Пластиковую гasketку использовали для начальной боковой поддержки образца при сжатии, чтобы предотвратить его полное выдавливание из зоны сжатия. Образец нагружали до давления 10 GPa, и в нем создавали вращательные сдвиговые деформации путем вращения подвижной АН вокруг оси приложения нагрузки на угол около 100°. Кроме того, на нижнюю АН наносился слой мелкодисперсного рубина размером 1–3 μm для измерения давления в образце по рубиновой

шкале. Более подробно конструкция аппарата и методика измерения давления представлены в работах [12,13].

3. Обсуждение полученных результатов

Образец исследовали после снятия нагружения и извлечения из SDAC, т.е. изучали необратимые ФП. Образец изменил свой цвет – из исходного светлого порошка он превратился в черный (рис. 1).

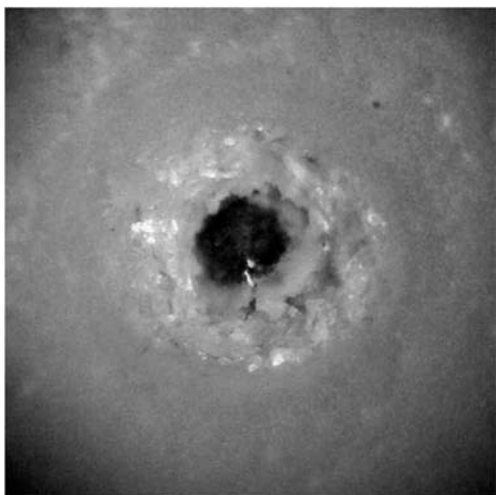


Рис. 1. Черный образец в пластиковой гasketке после нагружения и сдвига

Извлеченный образец исследовали на электронном просвечивающем микроскопе JEM-100CX. Образец наклеивали на медную фольгу с отверстием и подвергали распылению ионным пучком до образования тонких участков толщиной около 0.1–0.2 мкм.

Так как образец сжимался практически без боковой поддержки, распределение давления в нем было сильно неоднородно. Поэтому фазовый состав образца по его площади существенно отличался. На краю образца имелись участки, которые не испытали превращения. Рефлексы на электронограмме от них точечные и не размыты в дуги (рис. 2). Кольца из слабых рефлексов соответствуют меди от медного кольца-держателя, на которое был наклеен образец. Если на самом краю зоны нагружения наблюдаются только деформированные зерна графитоподобного BN (рис. 3), то ближе к центру появляются следы BN ϵ (рис. 4).

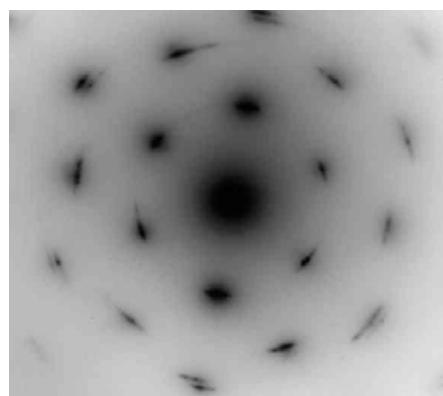
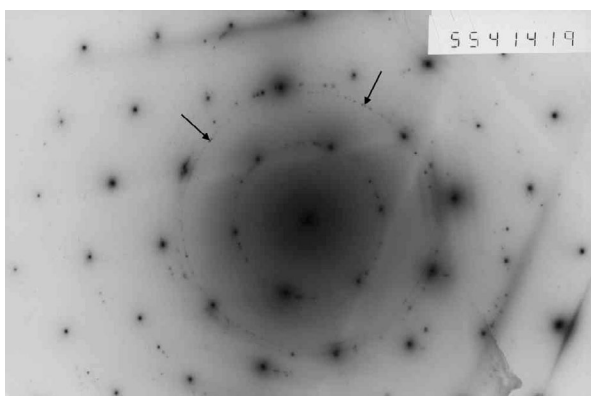


Рис. 2. Электронограмма (ось зоны [001]) зерна *h*BN на краю образца за пределами нагружения. Слабые рефлексы (указаны стрелками) от медного держателя

Рис. 3. Электронограмма от зерна *h*BN на краю зоны нагружения. Зерно деформировано (точечные рефлексы размыты в дуги), но не испытало фазового превращения

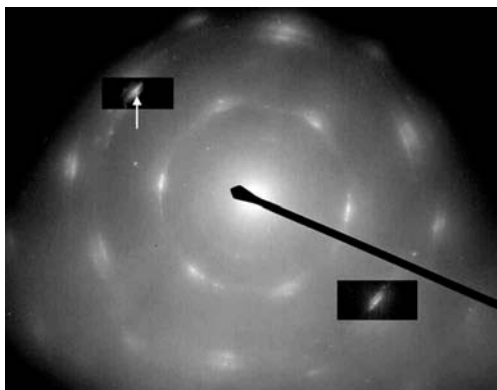


Рис. 4. Электронограмма от участка образца ближе к его центру со следами ФП $hBN \rightarrow wBN$. (Стрелкой показан слабый рефлекс (110) wBN)

Начиная с некоторого расстояния (приблизительно $1/3$ радиуса АН – это около $100 \mu m$ от ее края), степень превращения резко возрастает. Например, электронограмма на рис. 5 от области диаметром около $5 \mu m$ на расстоянии порядка $200 \mu m$ от края АН, около ее центра показывает почти 100%-ный ФП $hBN \rightarrow wBN$. Остались лишь следы исходной графитоподобной фазы hBN (5-я от центра слабая линия в виде отдельных дуг соответствует линии (104) hBN). Линии, соответствующие wBN , почти сплошные, т.е. состояние изображен-

ной области близко к поликристаллическому. То, что линии состоят из размытых дуг, указывает на то, что зерна в этой области фрагментированы и в них много дефектов. Вторая линия на электронограмме (см. рис. 4) соответствует линии (002) wBN . Эта линия значительно слабее первой и третьей линий, что говорит о текстуре области, так как у большинства частиц плоскости базиса (001) ориентированы параллельно поверхности образца. Характер текстуры определяется как исходным состоянием образца, так и процессами при его сжатии между плоскими поверхностями АН.

На рис. 6 показано увеличенное светлопольное изображение участка образца, характер изображения которого позволяет предположить, что в его

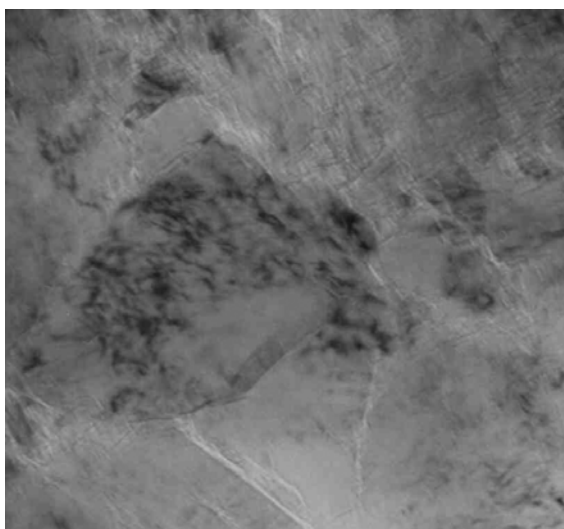
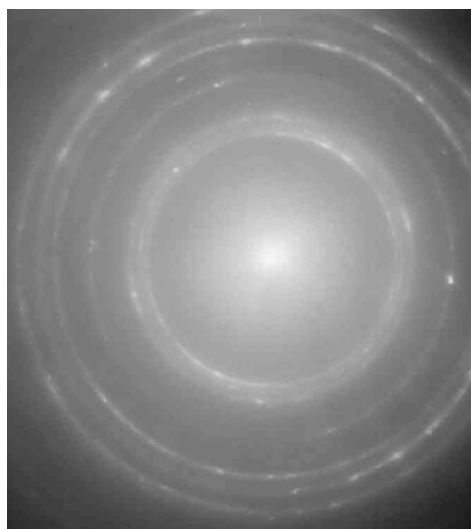


Рис. 5. Электронограмма от участка образца на расстоянии около $200 \mu m$ от его края почти со 100%-ным ФП $hBN \rightarrow wBN$

Рис. 6. Светлопольное изображение участка, испытавшего почти полное превращение и состоящего из блоков размером $10\text{--}20 \text{ nm}$. На участке видны микротрещины; $\times 72000$

центральной области представлено разрушенное при сжатии единичное зерно w BN, имеющее многочисленные микротрещины. При нагружении исходное зерно приобрело блочную структуру с размером блоков 10–20 нм.

По электронограммам была зафиксирована разориентация отдельных блоков, когда их плоскости (001) становились перпендикулярными поверхности образца, т.е. в процессе деформации осуществлялся поворот этих плоскостей на 90° , если считать, что при начальном сжатии все зерна исходного h BN были ориентированы плоскостями (001) параллельно поверхности АН. Такие блоки видны на темнопольном изображении этого же участка, показанного на рис. 7. Светящиеся области соответствуют отдельным блокам w BN размером 10–20 нм, которые можно считать монокристаллическими, с ориентацией плоскости (001) перпендикулярно поверхности образца.

Особо отметим, что на ряде электронограмм наблюдается четкая взаимная ориентация фаз h BN и w BN. Рефлексы (в виде дуг) обеих фаз расположены на одном радиусе, т.е. плоскости (110) обеих фаз параллельны (см. рис. 4) при параллельности плоскостей (001). Следовательно, образование вюрцитной фазы проходило по механизму гофрировки.

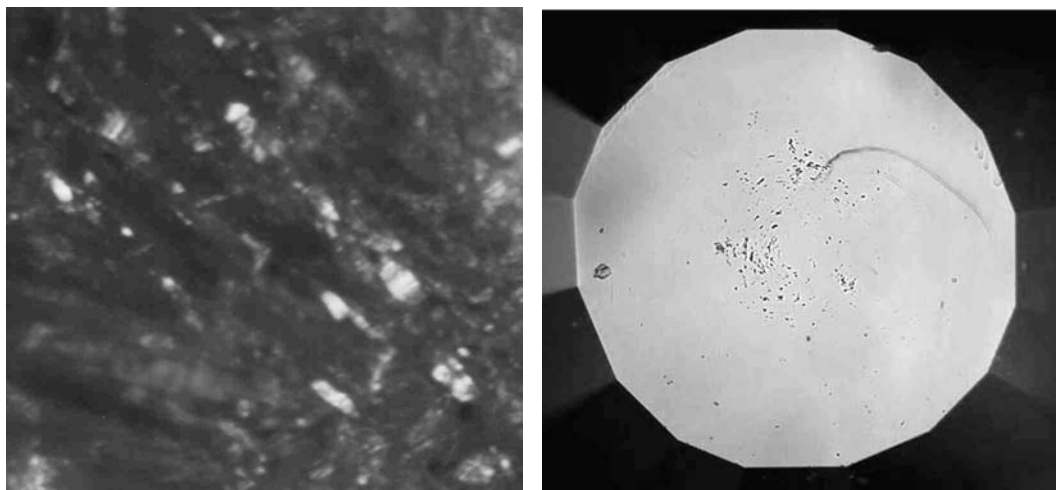


Рис. 7. Темнопольное изображение блочной структуры w BN. Светлые участки соответствуют блокам, у которых плоскость (001) при нагружении испытала поворот на 90° относительно исходной плоскости (001) h BN; $\times 72000$

Рис. 8. Отдельные дефекты на поверхности калет АН после ФП h BN \rightarrow w BN

Кроме того, на поверхности обеих АН в зоне наиболее сильной сдвиговой деформации образовались отдельные дефекты, которые в начале мы приняли за частичное разрушение поверхности этих АН (рис. 8). Однако более детальное исследование с помощью электронного микроскопа на отражение показало, что эти дефекты представляют собой следы нового вещества с очень сильной связью с поверхностью АН (рис. 9). Их не удалось полностью убрать с поверхности АН обычными механическими (наждачная шкурка, лезвие бритвы, иголка) или химическими (спирт, растворители) способами.

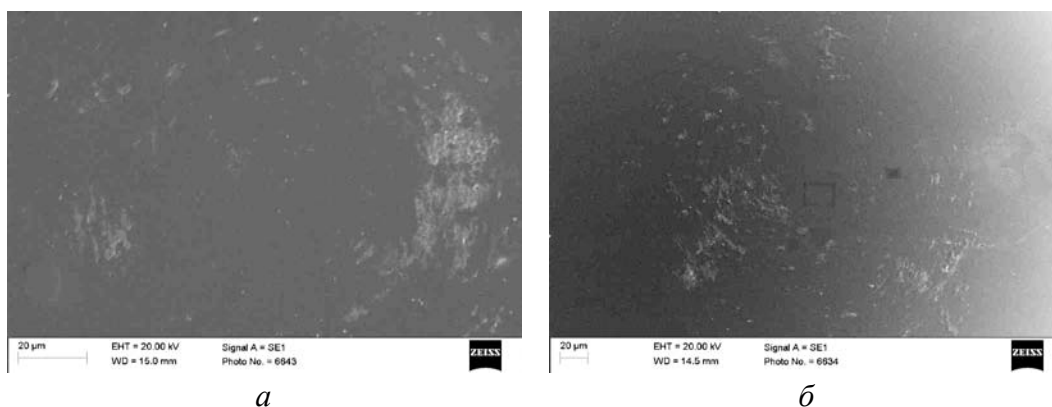


Рис. 9. Следы вещества с очень сильной связью с алмазом в зоне наибольших сдвиговых деформаций на поверхности калет верхней (*a*) и нижней (*б*) АН

Исследование элементного состава этого вещества с помощью электронного микроскопа на отражение показало наличие только углерода, бора и азота с соотношением BN_3 . Рамановский спектрометр зарегистрировал лишь мощную линию алмаза на длине волны 1337 см^{-1} , что может указывать на аморфную структуру этого вещества. В работе [14] сообщается о возможности получения аморфной фазы BN с твердостью выше, чем у алмаза. Предложена ее структурная модель в виде «клеточной» системы из усеченных B-N -октаэдров, случайным образом распределенных по 4- или 6-членным кольцам, что дает картину аморфного вещества при исследованиях. Модель позволяет объяснить ее высокую твердость и возможность дальнейшего увеличения путем внедрения в клетки других атомов. Возможно, мы получили именно такое вещество.

4. Выводы

1. Получен необратимый мартенситный фазовый переход $h\text{BN} \rightarrow w\text{BN}$ при комнатной температуре и сдвиговых деформациях, протекающий по механизму гофрировки.

2. Изучены структурные особенности полученной фазы $w\text{BN}$, указывающие на то, что она очень похожа по своей структуре на фазу $w\text{BN}$, которая создается методом высокотемпературного ударного сжатия. Однако способ ее получения одноосным сжатием, основанный на атермическом мартенситном ФП, как нам кажется, более простой и связан с меньшими затратами.

3. Мы полагаем, что давление начала ФП в дальнейшем можно будет уменьшить, например, за счет: 1) изменения условий и величины сдвиговых деформаций, 2) использования более высокоупорядоченного исходного $h\text{BN}$, 3) использования небольшого нагрева, т.е. применения термически активированного мартенситного ФП.

4. Получена полностью не идентифицированная фаза BN . Сделано предположение, что это новая аморфная фаза BN либо очень мелкодисперсная фаза $w\text{BN}$ с размером частиц около 1 nm или меньше, которая не может быть идентифицирована с помощью применяемых нами рентгеновских методов и рамановской спектроскопии.

1. *А.В. Курдюмов, В.Г. Малоголовец, Н.В. Новиков, А.Н. Пилянкевич, Л.А. Шульман*, Полиморфные модификации углерода и нитрида бора, *Металлургия, Москва* (1994).
2. *Г.А. Ададуров, З.Г. Алиев*, Докл. АН СССР **172**, 1066 (1967).
3. *И.Н. Дулин, Л.В. Альтиулер, В.Я. Ващенко, В.Н. Зубарев*, ФТТ **11**, 1252 (1969).
4. *В.В. Ярош*, в сб.: Гексанит и гексанит-Р и изделия на их основе инструментального назначения, Ин-т проблем материаловедения АН УССР, Киев (1975), с. 14–17.
5. *Н.И. Боримчук, А.В. Курдюмов, В.В. Ярош*, V Всесоюзное совещание по детонации, Красноярск **1**, 43 (1991).
6. *В.П. Алексеевский, Н.И. Боримчук, Н.А. Фот, В.В. Ярош*, в сб.: Гексанит и гексанит-Р и изделия на их основе инструментального назначения, Ин-т проблем материаловедения АН УССР, Киев (1975), с. 7–13.
7. *И.Н. Францевич, Г.Г. Гнесин, А.В. Курдюмов*, Сверхтвердые материалы, Наука думка, Киев (1980).
8. *P. W. Bridgman*, *Studies in large plastic flow and fracture*, New York (1952).
9. *М.М. Александрова, В.Д. Бланк, А.Э. Голобоков, Ю.С. Коняев*, ФТТ **30**, 577 (1988).
10. *Н.В. Новиков, С.Б. Полотняк, Л.К. Шведов, В.И. Левитас*, Сверхтвердые материалы **21**, № 3, 36 (1999).
11. *V.F. Britun, A.V. Kurdyumov*, High Press. Res. **17**, 101 (2000).
12. *Н.В. Новиков, Л.К. Шведов, Ю.Н. Кривошея*, ФТВД **17**, № 1, 7 (2007).
13. *Н.В. Новиков, Л.К. Шведов, С.Б. Полотняк, В.И. Левитас*, Сверхтвердые материалы № 3, 39 (1999).
14. *G. Will, P. G. Perkins*, Diamond and Relat. Mater. **10**, 2010 (2001).

М.В. Новіков, Л.К. Шведов, Ю.М. Кривошея, В.Ф. Брітун, В.М. Ткач

ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОДИСПЕРСНОГО w BN, ОТРИМАНОВОГО В АПАРАТІ ВИСОКОГО ТИСКУ ПРИ КІМНАТНІЙ ТЕМПЕРАТУРІ ТА ЗСУВНІЙ ДЕФОРМАЦІЇ

Отримано фазовий перехід (ФП) h BN \rightarrow w BN при кімнатній температурі, тиску близько 10 GPa та зсувній деформації з використанням зсувного апарату високого тиску з алмазними ковадлами (SDAC). Проведено дослідження отриманого зразка з використанням електронних мікроскопів на просвіт та відбиття. Аналіз показав майже повне перетворення графітоподібного гексагонального зразка нітриду бора в тверду вюрцитну фазу з розміром окремих кристалів 5–50 nm. На поверхні алмазних ковадл в зоні найбільш сильної зсувної деформації утворились окремі сліди нової речовини з дуже сильним зв'язком з алмазом. Їх вдалося видалити з поверхні алмазних ковадел звичайними механічними (наждачна шкурка, лезо бритви, голка) або хімічними (спирт, розчинники) способами. Дослідження елементного складу цієї речовини за допомогою електронного мікроскопу на відбиття показало наявність тільки вуглецю, бору та азоту. Раманівський спектрометр зареєстрував лише сильну лінію алмазу на довжині хвилі 1337 cm^{-1} , що може вказувати на аморфну структуру цього з'єднання.

Ключові слова: апарат високого тиску, алмазні ковадла, фазові перетворення, одноосне стискання, зсувна деформація

N.V. Novikov, L.K. Shvedov, Yu.N. Krivosheya, V.F. Britun, V.N. Tkach

THE RESEARCH OF DISPERSED *w*BN
OBTAINED IN HIGH-PRESSURE APPARATUS
AT ROOM TEMPERATURE AND SHEAR DEFORMATION

The *h*BN → *w*BN phase transition (PT) at a room temperature, pressure about 10 GPa and shear deformation using the shear diamond anvil cell (SDAC) has been obtained. The analysis was done by transmission and reflective electron microscopes. The analysis has shown almost full transformation of graphitic hexagonal boron nitride to hard wurtzite phase with the size of separate crystals in the range of 5–50 nm. On the surface of diamond anvils (DA) in the zone of the strongest shear deformation a substance with very strong binding with diamond was formed. The traces of this substance were failed to clean completely off the surfaces of diamond anvils using usual mechanical (an emery paper, a keen razor) or chemical (spirit and solvents) way. Studying of its element structure using a reflective electron microscope has shown the presence of only carbon, boron and nitrogen. The Raman spectroscopy has registered only a powerful line of diamond on the wave length of 1337 cm^{-1} that can indicate amorphous structure of this substance.

Keywords: high-pressure apparatus, diamond anvils, phase transformations, uniaxial compression, shear deformation

Fig. 1. Dark sample in the plastic gasket after pressure application and shear

Fig. 2. Electron diffraction pattern (axis of the [001] zone) of the *h*BN grain on the sample border outside loading. The weak reflections (shown by arrows) are from the copper holder

Fig. 3. The electron diffraction pattern of the *h*BN grain on the border of loading region. The grain is deformed (the point reflections are diffused to arcs), but no phase transformation has happened

Fig. 4. The electron diffraction pattern of the sample region closer to its center with traces of *h*BN → *w*BN PT. (The weak reflection of (110) *w*BN is shown by arrow)

Fig. 5. The electron diffraction pattern of the sample region at a distance of ~ 200 μm from its border with almost 100% *h*BN → *w*BN PT

Fig. 6. The bright-field image of the sample region with almost complete phase transformation and consisting of segments are 10–20 nm in size; the microcracks are well seen, ×72000

Fig. 7. The dark-field image of the *w*BN block structure. The light regions are blocks with (001) plane turned by 90 degrees relative to the initial (001) *h*BN plane under loading; ×72000

Fig. 8. Some defects on DA culet after *h*BN → *w*BN PT

Fig. 9. Traces of the substance with very strong binding with diamond in the zone of the strongest shear deformation on culet surface of top (*a*) and bottom (*b*) DA