

УДК 536.421.1:620.187:661.057.5

І. А. Петруша, д-р техн. наук, **В. З. Туркевич**, чл.-кор. НАН України,
О. С. Осіпов, **О. М. Соколов**, **Т. І. Смірнова**, **Д. А. Стратійчук**, кандидати технічних наук,
К. В. Сліпченко, **В. М. Ткач**, д-р фіз.-мат. наук; ¹**В. М. Бушля**², канд. техн. наук;
Н. М. Білявина³, канд. фіз.-мат. наук; **А. Ю. Ошовська**⁴

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

²Лундський університет, Швеція

³Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

⁴Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені
Ігоря Сікорського», м. Київ

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ПОЛІКРИСТАЛІВ КУБІЧНОГО BN, ОДЕРЖАНИХ ПРЯМИМ КОНВЕРСІЙНИМ СПІКАННЯМ

Вивчено особливості структури полікристалів кубічного нітриду бору (PcBN), отриманих прямим конверсійним спіканням (ПКС) порошкових і масивних CVD матеріалів графітоподібного BN при тисках 7,7 і 10,5 ГПа у температурному діапазоні 1300–2600 °С. Показано, що при тиску $p_0 = 10,5$ ГПа і температурі $T = 2200$ – 2300 °С утворюється полікристалічна структура cBN без залишкової материнської фази незалежно від її генезису і специфіки структурного стану. З подальшим підвищенням температури до 2250–2600 °С структурні зміни PcBN зумовлені розвитком рекристалізації. Наведено градацію структурних станів полікристалів за розмірами зерен у діапазоні 0,01–100 мкм.

Ключові слова: гексагональний графітоподібний нітрид бору, високий тиск, конверсійне спікання, кубічний нітрид бору, полікристал, структура.

Вступ

У практичному плані значущим досягненням останніх років у сфері алмазних технологій, безумовно, є одержання нанокристалічного алмазу (NPD) японськими дослідниками [1]. Високочисті компакти з графіту (вміст вуглецю не менше 99,99 мас. %) перетворювали на NPD шляхом прямої твердофазної трансформації, в іншому випадку – прямого конверсійного спікання (ПКС) за екстремально високих параметрів термобаричної дії ($p = 16$ – 17 ГПа; $T = 2200$ – 2300 °С; $t = 20$ хв). Для створення високого тиску і високої температури використовували двоступеневий багатоуансонний апарат типу Kawai. Зауважимо, що розмір зерен у структурі NPD в результаті збиральної рекристалізації збільшувався лише за температури понад 2700 °С.

Найбільш вражаючим результатом виконаних досліджень було встановлення наявного факту надзвичайно високої жароміцності NPD. Так, міцність при згині (TRS) становила ~3 ГПа навіть за температури 1200 °С, вище якої міцність посилювалась на схилі зубу плинності [1]. За цими показниками NPD кардинально перевищує комерційний стандарт матеріалу PCD, що, безперечно, пов'язано з чистотою міжзеренних границь в ультра-твердому нанокристалічному алмазі. Оптична прозорість матеріалу свідчила про гранично високу густину та чистоту NPD.

Н. Sumiya так само продемонстрував залежності TRS від температури для полікристалічного cBN високої чистоти порівняно з комерційно доступним матеріалом PcBN зі зв'язкою [1]. Полікристалічний матеріал без зв'язки (BL-cBN), так само синтезували

методом ПКС з компактованого до густини $1,75 \text{ г/см}^3$ високочистого порошку hBN, що містив менше 0,03 мас. % домішки B_2O_3 [2]. Дослідники використовували модернізовану конструкцію апарату високого тиску (АВТ) типу «белт» з метою досягнення підвищеного тиску і підвищеної температури. Компакт hBN розміщували в танталовій капсулі комірки високого тиску (КВТ). Перетворення hBN→cBN вивчали за тиску $p \approx 7,7 \text{ ГПа}$ в температурному діапазоні $T = 1900\text{--}2700 \text{ }^\circ\text{C}$, тривалість термобаричної обробки $t = 15 \text{ хв}$. Розмір зерен у полікристалічних зразках cBN, одержаних при температурі нижче $2300 \text{ }^\circ\text{C}$, не перевищував 0,5 мкм. При $T > 2400 \text{ }^\circ\text{C}$ зерна cBN зростали швидко, досягаючи 5 мкм і більше у зразках, отриманих за температури $2700 \text{ }^\circ\text{C}$. Показано, що комерційний PcBN починає втрачати міцність за температури понад $600 \text{ }^\circ\text{C}$, у той час як для чистого VL-cBN TRS зростала майже вдвічі при нагріванні матеріалу до температури $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ [1].

Особливості структурних та фазових перетворень графітоподібного BN при ПКС залежать від реальної структури і чистоти вихідних матеріалів. Японські вчені [3] порівнювали поведінку зразків піролітичного (CVD) BN різного ступеня «графітизації» структури (густина $d = 1,9\text{--}2,1 \text{ г/см}^3$) з компактами високочистого hBN ($d = 1,8 \text{ г/см}^3$), одержаними пресуванням порошку з частинками розміром 1–3 мкм. Експерименти виконували в широкому діапазоні параметрів термобаричної дії ($p = 8\text{--}20 \text{ ГПа}$, $T = 1300\text{--}2400 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ хв}$) з використанням багатофазного апарату типу Kawai. Одержані в результаті ПКС зразки VL-PcBN діаметром 6–11 мм та товщиною 8–11 мм, успішно пройшли тестування при їх використанні в різальному інструменті для прецизійного точіння загартованих сталей.

На суттєві розбіжності поведінки ущільненого до густини $d = 1,83 \text{ г/см}^3$ компакту з порошку кристалічного hBN (далі hBN(cr)), та піролітичного матеріалу (p-BN) з неупорядкованою структурою ($d \approx 2 \text{ г/см}^3$) звертали увагу й раніше після виконання аналогічних експериментів з використанням АВТ типу «тороїд» ($p \approx 7,7 \text{ ГПа}$; $T = 1000\text{--}1900 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 40 \text{ с}$) [4]. Розвиток процесу ПКС у hBN(cr) з підвищенням температури до $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ включав етапи утворення проміжної вюртцитної структури (wBN): hBN→(МП б-б)→wBN→(ПП б-б)→cBN, де в дужках позначено МП б-б – мартенситне перетворення типу базис-базис (гофрування шарів гексагонів hBN); ПП б-б – пошарове перебудування зі зберіганням текстури в межах частинок hBN (розмноження політипних дефектів упакування у структурі wBN). У разі p-BN ПКС відбувається послідовно: p-BN→(УС)→hBN→(МП б-б)→wBN (віртуально)→(ПП б-б)→cBN, де УС – упорядкування структури, результатом якого є утворення hBN. Швидке перетворення wBN→cBN, детерміноване як віртуальність стану wBN, зумовлене відсутністю термічної стійкості структури метастабільного wBN за температури понад $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ [5].

Дослідники [4] дійшли також висновку, що p-BN має вищу термічну стабільність щодо структурних і фазових змін порівняно з hBN(cr). Монофазний продукт cBN при ПКС p-BN не утворювався навіть за максимальної температури експерименту. Так, за 40 с термобаричної дії при температурі $T = 1900 \text{ }^\circ\text{C}$ ступінь конверсії p-BN→cBN становить лише $\alpha \approx 87,8 \text{ об. \%}$. Високий рівень термічної стійкості p-BN в області термодинамічної метастабільності пов'язаний з неможливістю кооперативних мартенситних перебудов через неупорядкованість вихідної мезографітної структури. Разом з тим, реконструктивні механізми не діють через слабку дифузійну рухливість атомів при температурі $T < 1900 \text{ }^\circ\text{C}$. Імовірність каталітичних ефектів за вмісту домішок і флюїдних фаз, що можуть впливати на швидкість ПКС, так само зведена до мінімуму у високочистому вихідному матеріалі.

Пропонована робота фактично є продовженням дослідження [4], що передбачає вивчення ПКС як у температурному діапазоні $T = 1300\text{--}1900 \text{ }^\circ\text{C}$ ($p \approx 7,7 \text{ ГПа}$; $t = 40 \text{ с}$), так і $T = 2000\text{--}2600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($p \approx 10,5 \text{ ГПа}$; $t = 40 \text{ с}$). Характеризацію структур монофазного продукту cBN виконували переважно для зразків, одержаних з вихідного p-BN. У разі hBN(cr)

експерименти у високотемпературній області обмежувались лише пошуком граничних температур повного завершення ПКС з утворенням полікристалів cBN.

Вихідні матеріали та методика термобаричного експерименту

Порошки hBN(cr) виробництва Запорізького абразивного комбінату (ТУ 2-036-707-77) використовували після термохімічного очищення до рівня вимог косметичного продукту (BN-P Cosmetic Grade) у UK Abrasives Inc. (Industrial Supply, Inc.). Густина насипної маси порошку становила $\approx 0,4$ г/см³. Вміст домішок O₂, B₂O₃ і Fe у вихідному дисперсному продукті не перевищував відповідно 0,05; 0,15 і 0,01 мас. %. Шляхом компактування у сталевій прес-формі при тиску 0,4 ГПа одержували циліндричні зразки hBN(cr) густиною $\sim 1,85$ г/см³ для розміщення в комірці високого тиску (КВТ).

Вихідний p-BN поєднує синтетично структури різних рівнів організації на основі композицій кристалічних та паракристалічних графітоподібних форм, що характерно для методу хімічного газофазного осадження [6, 7]. Кристалічні компоненти утворені модифікаціями як гексагонального hBN, так і ромбоєдричного rBN. Паракристалічна компонента включає пакети атомних сіток гексагонів з чергуванням ADAD, AAAA та з турбостратним укладанням шарів (tBN). У роботі використано p-BN(1) з мезографітною структурою на основі hBN і tBN. Інтервал розмірів кристалітів p-BN(1) у базисній площині становив 5–80 нм і вздовж осі *c* – 5–50 нм; кристаліти розмежовані турбостратними прошарками товщиною до 8 нм; значний об'єм матеріалу займали ділянки аморфізованого BN [7]. Мармурово-подібні пластини p-BN(1) мали густина $d = 1,98$ г/см³. При товщині пластин 1,5–2,2 мм матеріал непрозорий, але при інтенсивному білому підсвічуванні наявне прохідне розсіяне світло, зазвичай жовтого кольору. За даними мас-спектрометрії сумарний вміст домішок C, O, F, K, Mg, Mn, Al, Si, Ca, Cu, Fe у матеріалі становив 0,041 мас. %.

Окремі експерименти виконано з p-BN(2), густина якого досягала граничних значень $d = 2,28$ г/см³. У фазовому складі p-BN(2) домінувала ромбоєдрична компонента rBN, вміст якої становив 90 об. %. Матеріал на вигляд склоподібний блідого жовто-зеленого забарвлення, мав значну прозорість при товщині пластини $\sim 1,5$ мм. За даними мас-спектрометрії в цьому матеріалі сумарний вміст мікродомішок, які так само спостерігались у p-BN(1), не перевищував 0,011 мас. %.

У термобаричних експериментах застосовували тороїдальні системи АВТ (АВТТ-20 і АВТТ-30), які експлуатували на пресовому устаткуванні моделі ДО-043. Тип складання КВТ відповідав наведеному у [8]. Після створення у КВТ тиску 7,7 ГПа зразок розігрівали в динамічному режимі за 15–20 с до температури 1300, 1600, 1750 і 1900 °С з витриманням 40 с на кожній з них та подальшим загартуванням структури швидким охолодженням (~ 400 °С/с) до $T = 30$ –50 °С. Експерименти з ПКС за температури понад 2000 °С виконували тільки в АВТТ-20 при підвищеному тиску $p = 10,5$ ГПа з метою придушення перколяційної активності розплавів та флюїдів, що виникають у «гарячих» зонах деталей КВТ з пірофіліту та кальциту.

Вивчення морфологічних характеристик, фазовий і структурний аналізи вихідних матеріалів і зразків після ПКС здійснювали методами електронної растрової мікроскопії (СЕМ, мікроскопи Zeiss EVO 50 XVP, SEM – LEO 1560) та рентгенівської дифрактометрії (РФА; устаткування STADI MP Stoe & Cie. Ltd., ДРОН-3м з камерою РКД-57,3). Використовували як відфільтроване CuK _{α} -випромінювання з реєстрацією дифракційного спектру в покроковому режимі через 0,015° з експозицією 10 с, так і невідфільтроване в разі ДРОН-3м (реєстрація через 0,05° з експозицією 5 с).

У розрахунках співвідношень інтегральних інтенсивностей ліній щільних і графітоподібних фаз BN враховували відбивну здатність відповідних кристалографічних площин. Подрібнення зразків до порошкового стану фактично усереднювало концентрації фаз в об'ємі зразка, що сприяло коректному співвіднесенню результатів із середньою

температурою ПКС з урахуванням температурних градієнтів у КВТ.

Результати досліджень та їх обговорення

Вихідні матеріали. За зовнішньою морфологією частинкам порошку hBN(cr) притаманна лускоподібна кругляста форма (пластинчастий габітус). Їх розмір у базовій площині становив 1–7 мкм при товщині 0,1–0,5 мкм (рис. 1, а).

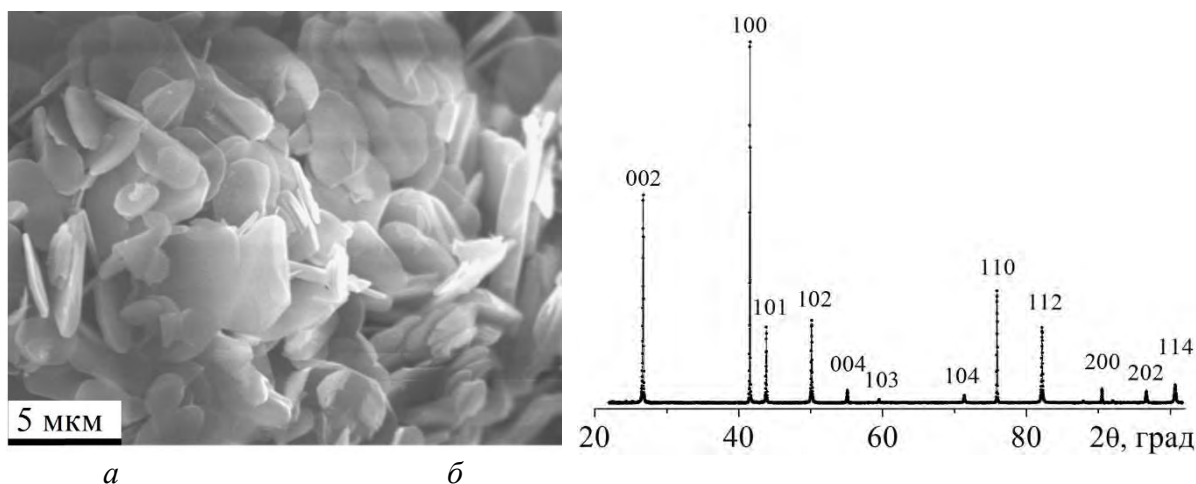


Рис. 1. Вихідний порошок hBN(cr): а – зовнішня морфологія частинок (зображення в електронному мікроскопі Zeiss EVO 50 XVP); б – дифракційний рентгенівський спектр зразка (дифрактометр STADI MP; геометрія Дебая–Шеррера, модифікована Гіньє на проходження)

Надзвичайно вузькі дифракційні піки свідчать про виняткову впорядкованість структури hBN(cr). Ступінь тривимірного впорядкування графітоподібних шарів досягав $P_3 = 0,985$ за визначенням [9, 10]. Зазначимо, що співвідношення інтенсивності відбиттів не відповідають розрахунковим і спотворені через наявність текстури у зразку (рис. 1, б). В аналізі рентгенівського дифракційного спектру розраховано періоди ґратки hBN(cr), які становили $a = 0,25037(1)$ нм, $b = 0,25037(1)$ нм і $c = 0,66551(5)$ нм (просторова група $P6_3/mmc$). Об'єм елементарної комірки становив $V = 36,1277 \text{ \AA}^3$, $d = 2,281 \text{ г/см}^3$.

Ступінь тривимірного впорядкування структури мезографітного p-BN(1) становив 0,26–0,28. Крім того для цього різновиду p-BN характерна відсутність переважних орієнтацій структурних елементів, тобто структура повністю ізотропна. Для прозорого p-BN(2) характерна необмежена текстура з віссю [001], перпендикулярною до площини осадження, та кристалічний стан структури з $P_3 = 0,86$.

Пряме конверсійне спікання на етапі незавершених твердофазних перетворень. У разі hBN(cr) внаслідок базисних зсувів гексагональних шарів в умовах термобаричної дії вихідна кристалічна структура hBN дещо розупорядковується, на що вказує зменшення значення P_3 з 0,985 до 0,81 і 0,75 для температури відповідно 1300 і 1600 °С. Формування кубічної алмазоподібної структури починається з утворення невпорядкованої цільної фази BN, яка вже після ПКС при температурі 1300 °С надійно фіксується у зразку і її вміст при цьому становить ~ 11,5 об. %. Профіль і положення максимуму рентгенівського відбиття (знімання за геометрією Бреґґо–Брентано), яке займає перехідне положення між позиціями інтенсивних піків 002w і 111c BN, свідчать про те, що щільну фазу можна вважати гомогенно розупорядкованою вюртцитною структурою (2H, чергування щільноупакованих площин $aa'bb'aa'bb'$) з вмістом політипних дефектів упакування (ДУ) $aa'bb'cc'aa'bb'cc'$ за типом сфалериту.

При підвищенні температури ПКС інтенсивність відбиття цільної фази посилюється, форма піку стає симетричнішою, а положення його максимуму наближається до кута $2\theta = 43,32^\circ$, характерного для 111с (рис. 2). З позицій квазі-рівноважного термодинамічного підходу перетворення $hBN \rightarrow wBN \rightarrow cBN$ на першому етапі відповідає принципу альтернативної метастабільної поведінки (правило Оствальда [11]). Кооперативній атермічній перебудові ґратки hBN у ґратку wBN сприяє впорядкованість структури $hBN(cr)$ з високим P_3 .

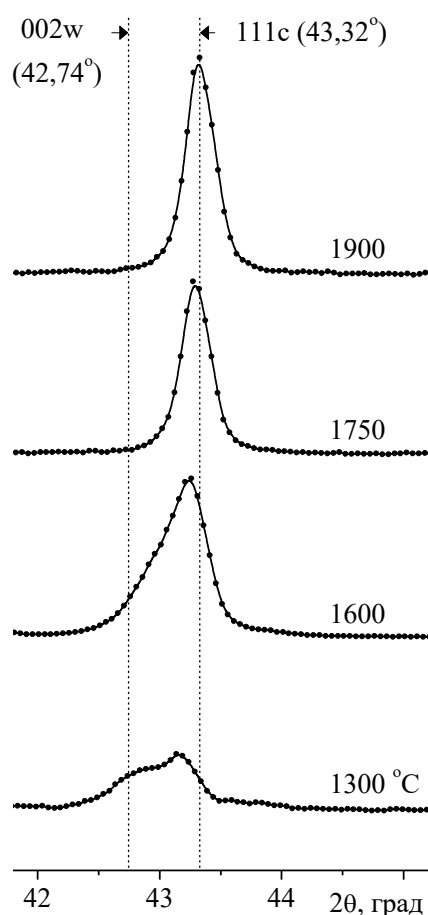


Рис. 2. Зміна профілю і положення максимуму рентгенівського відбиття гомогенно розупорядкованої цільної фази зразка в районі інтенсивних ліній 002w і 111с BN за підвищення температури ПКС ($p = 7,7$ ГПа) у разі використання вихідного $hBN(cr)$

При використанні $hBN(cr)$ процес утворення cBN наближається до завершення при температурі $T = 1900^\circ C$ ($p \approx 7,7$ ГПа; $t = 40$ с), але залишки стиснутої невпорядкованої компоненти графітоподібного BN фіксували навіть після експерименту при температурі $2100^\circ C$, а її вміст оцінювався рівнем кількох десятків часток відсотка за об'ємом.

Пряме конверсійне спікання на етапі завершених фазових перетворень. Полікристали cBN . Відомо, що при використанні технологічно прийнятних варіантів конструкцій КВТ можливість отримання чистого матеріалу cBN шляхом високотемпературного ПКС ($p = 7-8$ ГПа) ускладнюється доволі різкою зміною динаміки проникаючої перколяції [13]. Рухомі компоненти інфільтруються у зразок з навколишнього середовища (перколяти на основі пірофіліту та кальциту). Підвищення вихідного тиску до $p \approx 10,5$ ГПа значно стабілізує

Зауважимо, що особливості структурних і фазових змін у дисперсному $hBN(cr)$ мають багато спільного з поведінкою квазі-монокристалу hBN –масивного матеріалу з $P_3 \approx 1$, характер перетворень якого вивчали в широкому температурному діапазоні при тиску 7,7 ГПа [12]. Зокрема, було показано, що wBN формується за механізмом гофрування шарів гексагонів hBN . Вюртцитна структура успадковує від hBN високу концентрацію політипних дефектів упакування, які утворюють прошарки $aa'bb'cc'$ (cBN) у структурі wBN , що сприяє подальшому перетворенню у cBN шляхом пошарової перебудови.

За цими самими даними при температурі $1600^\circ C$ розупорядкування цільної фази wBN значно посилюється, її рефлекси на електроннограмах розмиваються і зникають на фоні відповідного дифузійного тяжу. Одночасно з'являються і підсилюються рефлекси cBN . Така перебудова може відбуватись бездифузійно шляхом генерування деформаційних дефектів упакування (типу виключення) за відносно невисокої температури. Утворення невпорядкованого cBN є результатом такої пошарової перебудови, у процесі якої зберігаються розміри зерен і текстура (одна з площин $\{111\}$ cBN паралельна базовій площині wBN).

роботу КВТ. Крім того, з позицій одержання монофазної структури cBN потребується не тільки підвищення температури ПКС, а й бажані більш високі тиски.

У разі вихідного hBN(cr) чистий полікристалічний матеріал cBN утворювався починаючи з температури $T \approx 2200$ °С (АВТТ-20; $p \approx 10,5$ ГПа; $t = 40$ с). Будь-які залишки графітоподібної фази VN методом РФА не виявлялись. Одержані зразки мали форму циліндрів діаметром і висотою відповідно до 8 і 4,5 мм (рис. 3, а).

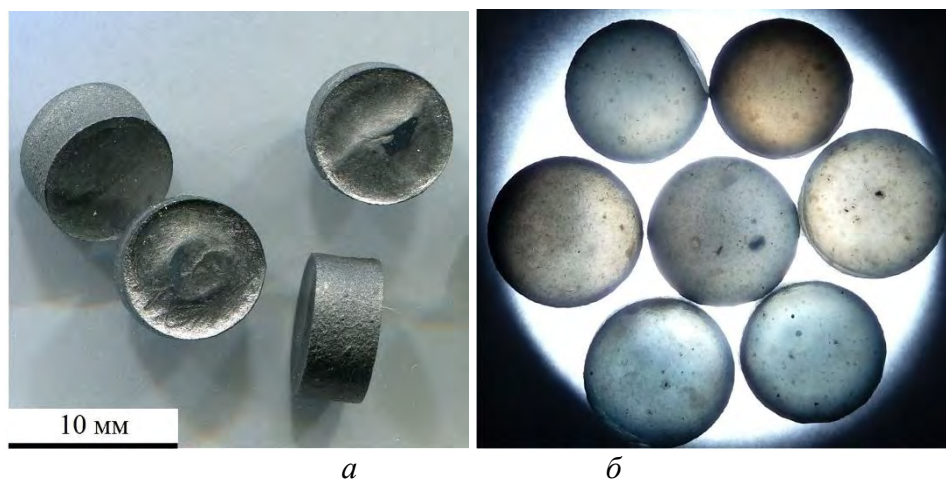


Рис. 3. Полікристали cBN, одержані методом ПКС з високочистих кристалічних порошків hBN(cr): а – зовнішній вигляд зразків, вийнятих з КВТ; б – прозорість зразків при товщині $\sim 4,5$ мм, що виявляється після хімічного очищення поверхні від графіту (зображення у прохідному випромінюванні світлодіоду)

Аналогічні дослідження виконали Т. Taniguchi та М. Akaishi зі співавторами з використанням деоксидизованого висококристалічного hBN (вміст кисню $\alpha = 0,06$ – $0,07$ мас. %) [14, 15]. Найбільший інтерес з наведених результатів становить відтворне одержання прозорих полікристалів cBN (товщина зразка 0,7 мм) у результаті ПКС при температурі 2150 °С ($p = 7$ ГПа, але краще 7,7 ГПа; $t = 30$ хв), яке реалізоване в модернізованій конструкції АВТ типу «белт».

За нетривалої термобаричної обробки ($t = 40$ с) прискорення ПКС, вочевидь, можливе за рахунок підвищення параметрів інтенсивної дії, таких як температура і тиск. Так, за нашими даними, прозорі полікристалічні матеріали cBN при ПКС високочистих порошків hBN одержані за 40 с p, T -дії при $p = 10,5$ ГПа і $T = 2200$ – 2300 °С (рис. 3, б).

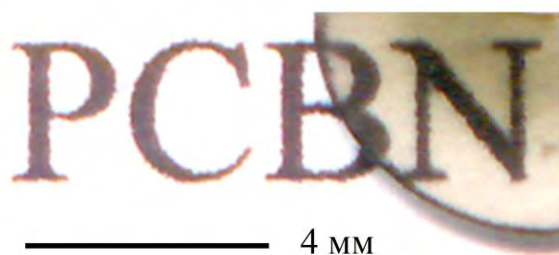


Рис. 4. Прозорий полікристалічний cBN (товщина зразка 1,2 мм), одержаний з високотекстурованого p -BN(2) на основі r BN методом ПКС при тиску 8 ГПа і температурі 2300 °С ($t = 40$ с)

Прозорий полікристалічний cBN на стадії завершення фазових перетворень так само утворювався в експериментах при використанні вихідного прозорого p -BN(2) (рис. 4).

Особливості структурних і фазових перетворень p -BN(2) з вмістом переважно ромбоєдричної фази r BN, детально вивчали раніше порівняно з поведінкою масивного кристалічного hBN при тиску $p = 7,7$ – 8 ГПа в температурному діапазоні $T = 20$ – 2600 °С [12, 16–18].

І hBN, і rBN перетворюються кристалоорієнтовано, але за різними механізмами, з чим пов'язані особливості структурного стану як wBN, так і залишкових графітоподібних фаз BN. Одержаний з rBN вюрцитний BN термічно стабільніший, ніж wBN, утворений з hBN. Таким чином, сBN отримувати легше при використанні hBN як вихідної графітоподібної структури.

Особливість структур усіх високотекстурованих полікристалів на основі щільних фаз BN полягала у вмісті в них домішок залишкової графітоподібної фази, що зберігаються аж до температури ~ 2300 °С (2–3 об. %) і зникають лише з початком дифузійних процесів рекристалізації сBN. З підвищенням температури і ступеня перетворення у щільні фази rBN поступово переходив до стиснутого стану, тоді як hBN, починаючи з температури 1400 °С, утворював дві компоненти – стиснуту і практично пружно недеформовану. Відповідно на дифрактограмах спостерігались два максимуми лінії 002, що відповідають різній міжплощинній відстані. Текстура в результаті рекристалізації руйнувалась тільки при дуже високій температурі *p, T*-обробки (≥ 2500 °С), хоча процеси відпалу і зменшення дефектності помітні вже при температурі 1500–2000 °С.

Поведінка p-BN (I). На відміну від hBN(cr) у мезографітному *p*-BN(1) поява щільної фази спостерігалась починаючи з 1600–1700 °С. Пряме конверсійне спікання супроводжувалось частковим упорядкуванням мезографітної структури, що збігається з даними [4]. Як зазначалось, при тиску $p = 7,7$ ГПа температури $T = 1900$ °С недостатньо для завершення ПКС з утворенням монофазного продукту сBN ($\alpha \approx 87,8$ об. %). З підвищенням температури до $T = 2000$ °С при тиску $p = 10,5$ ГПа ($t = 40$ с) помітно збільшився ступінь конверсії *p*-BN (1)→сBN до $\alpha \approx 97,9$ об. %. При цьому залишковий hBN перебував у стані стиснутої графітоподібної компоненти з розупорядкованою структурою, яку позначимо BN(*gl-dis*) (рис. 5).

Міжплощинна відстань вздовж гексагональної осі у BN(*gl-dis*) становить $\sim 0,315$ нм, що значно менше нормального значення (0,3331 нм) між шарами 002(h) нестиснутої структури. «Затиснена» у високомодульній полікристалічній матриці сBN неупорядкована фаза hBN часто виявляється у зразках після подібних термобаричних експериментів [19]. BN(*gl-dis*) зникає у матеріалі лише з початком активних дифузійних процесів. Практично повне завершення трансформації досягалось лише при температурі $T \geq 2200$ °С.

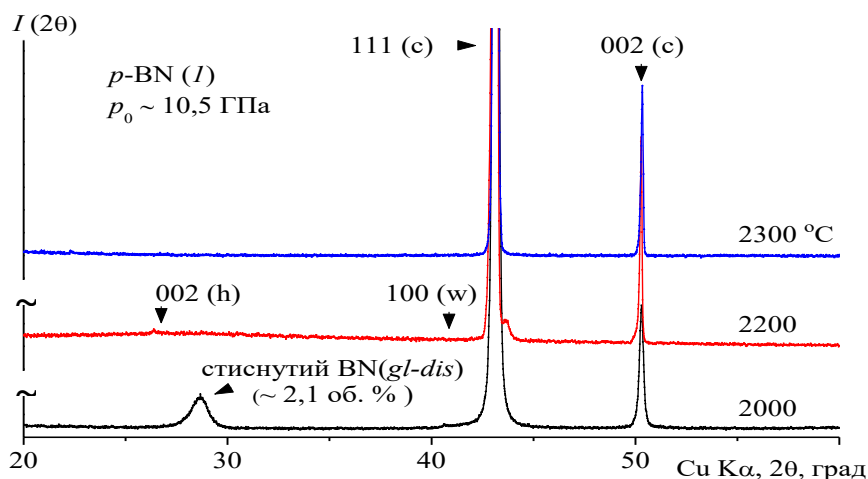


Рис. 5. Завершальні стадії перетворення *p*-BN (1)→сBN при $p \approx 10,5$ ГПа (витримання 40 с): $T = 2000$ °С – неповне перетворення з наявністю в матриці сBN залишкової стиснутої графітоподібної фази BN(*gl-dis*); $T = 2200$ °С – найінтенсивніші лінії проміжних фаз 002h та 100w повністю зникли; $T = 2300$ °С – утворення монофазного продукту сBN з ізотропною полікристалічною структурою

Мікроструктура полікристалічних матеріалів *cBN*, одержаних в умовах високотемпературного ПКС. Використання вихідного *p-BN(1)* актуальне щодо можливості одержання полікристалічного *cBN* з високочистою ізотропною структурою (*PsBN*). Як встановлено, твердофазне перетворення *p-BN(1)→cBN* повністю завершується внаслідок активізації дифузійних механізмів ПКС ($T \geq 2200$ °С; $p = 10,5$ ГПа; $t = 40$ с). Зазначимо, що гранична температура утворення монофазного продукту *cBN* при ПКС практично не залежить від тиску, що підтверджується результатами експериментів *in situ*, виконаних до 20 ГПа [20].

З підвищенням температури *PsBN* зазнає еволюційних структурних змін через розвиток процесів рекристалізації. Зеренна структура з внутрішніми границями рекристалізаційного походження формується в суцільному безперервному середовищі за відсутності вільних поверхонь. Існує припущення, що *p-BN(1)* у процесі ПКС спочатку утворює надзвичайно нестійку квазіаморфну структуру *cBN*, в якій ще на етапах незавершеної конверсії відбувається «низькотемпературна» стадія рекристалізації. Рухлива сила процесу визначається спільною дією зовнішнього навантаження і фазового наклепу. Квазіаморфна структура через нанокристалічний стан швидко трансформується у стійкішу субмікроструктуру на стадії завершеного перетворення *p-BN(1)→cBN* при температурі $T \cong 2200\text{--}2300$ °С, а потім у дрібно- і грубозернисту за вищої температури (див. таблицю).

Зауважимо, що нанорозмірний *PsBN* включає також термодинамічно особливі наноструктурні стани [20]. Наноструктурні області існують тільки в оточенні квазіаморфних прошарків, що характеризуються додатним знаком потенціалу Гіббса (F) [21]. Специфіка термодинамічного стану наноструктурних матеріалів, що пов'язана з наближенням їх потенціалу до нульового рівня і виникненням передперехідних квазіаморфних станів, обумовлює добре відому аномалію поведінки параметрів рівняння Холла–Петча при розмірах нанозерен $d < 40$ нм за даними [20], або так само при $d < 100$ нм за даними [22] (падіння твердості *PsBN(нр)*).

**Зеренна структура *PsBN*, що формується при ПКС *p-BN(1)*
з підвищенням температури спікання ($p_0 = 10,5$ ГПа; $t = 40$ с)**

Структурний стан <i>PsBN</i>	Приблизний температурний діапазон ПКС, °С	Масштабний стан <i>PsBN</i> за розміром зерна d , мкм
<i>PsBN(ка)</i> – квазіаморфний	1700–1900	Практично не досліджено (припускається існування)
<i>PsBN(нр)</i> – нанорозмірний (нанокристалічний)	2000–2200	0,01–0,1 (одержано у спеціальних експериментах [20])
<i>PsBN(смк)</i> – субмікроструктурний	2200–2300	0,1–1 (первинна рекристалізація)
<i>PsBN(дз)</i> – дрібнозернистий	2350–2450	1–10 (нормальна рекристалізація)
<i>PsBN(гз)</i> – грубозернистий	≥ 2500	10–100 (динамічна рекристалізація)

Зафіксувати експериментально структури *PsBN(ка)* і *PsBN(нр)*, особливо першу, неможливо через їх віртуальність, пов'язану зі значною нетривкістю їх стану в області структурно-фазового переходу $(ка) \rightarrow (нр)$, де $F \approx 0$. Останні три структури *PsBN(смк, дз, гз)*

надійно ідентифікували методами електронної мікроскопії.

Особенности структуры ПсBN(смк). Полікристалічні матеріали ПсBN(смк, дз, гз), одержані з *p*-tBN(1) у високотемпературному діапазоні ПКС ($p = 10,5$ ГПа; $t = 40$ с), відображають різні стадії збиральної рекристалізації. Так, при температурі $T \cong 2250$ °С формується структура ПсBN(смк) із зернами розміром $d = 0,1-0,4$ мкм (рис. 6, а, б).

Густина ПсBN(смк) становить $3,476$ г/см³, що відповідає пористості $\sim 0,46$ %. Це доволі умовно, оскільки зменшення густини, ймовірно, пов'язане з величезною площею поверхні міжзеренних границь, що «розрихляють» структуру. У світлопольному зображенні оптичного мікроскопу поверхня зламу матеріалу виглядає дзеркально гладкою склоподібною. У товстих шарах зразок непрозорий. Значна прозорість з'являється лише в тонких аншліфах (50–100 мкм) з полірованими поверхнями.

Особенности структуры ПсBN(дз). При температурі $T \cong 2400$ °С ($p \approx 10,5$ ГПа) за однакової тривалості ПКС розміри зерен десятикратно збільшуються до $d = 1-4$ мкм, тобто за структурним рівнем матеріал відповідає ПсBN(дз) (див. таблицю). Дрібнозерниста структура полікристалів в основному однорідна і складається з ізометричних кутастих зерен (рис. 6, в). У полірованих аншліфах товщиною 100–300 мкм спостерігається оптична прозорість структури ПсBN(дз) із забарвленням матеріалу в червонуватий, оранжевий до жовтого кольори. Структуру ПсBN(дз) з огляду на відсутність фізичного розмиття профілю ліній 002с і 004с можна вважати еталоном досконалої структури сBN.

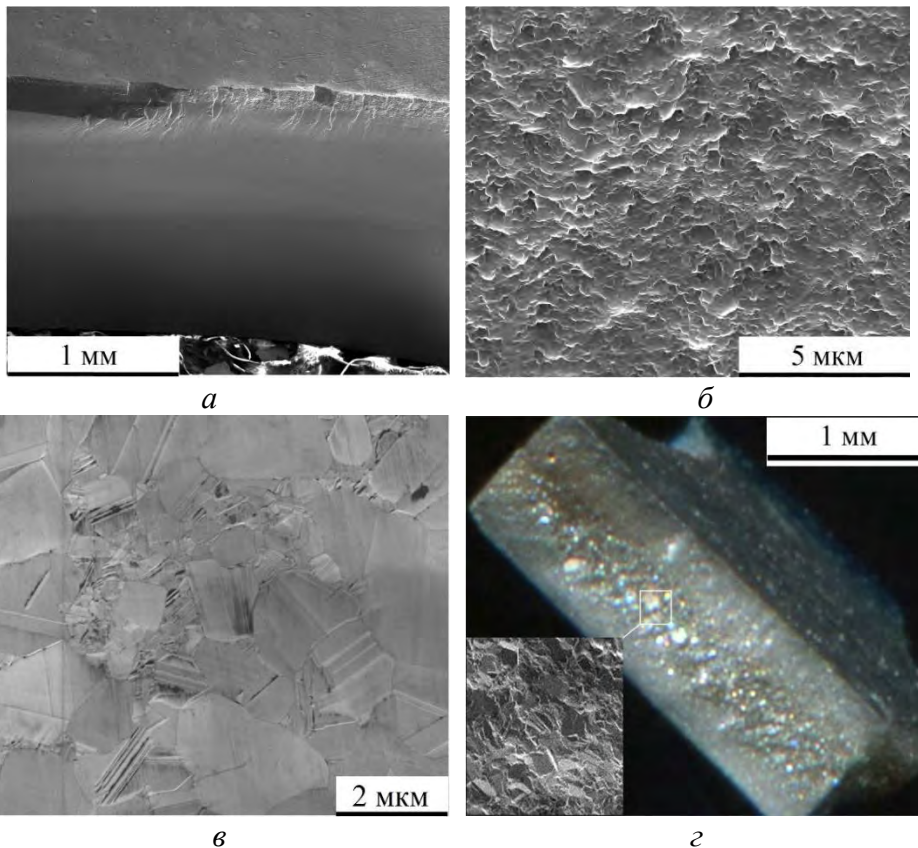


Рис. 6. Структурні стани полікристалів сBN, одержаних ПКС з *p*-BN(1) ($p_0 = 10,5$ ГПа, $t = 40$ с) при різній температурі за результатами ЕМ досліджень: а, б – $T \cong 2250$ °С, морфологія поверхні поперечного зламу ПсBN(смк); в – $T = 2400$ °С, формування ПсBN(дз) із зернами розміром 1–4 мкм; г – $T = 2550$ °С, утворення ПсBN(гз) при інтенсивній збиральній рекристалізації – компіляція оптичного і ЕМ зображення (вставка)

Особенности структуры $PcBN(\zeta z)$. Грубозерниста структура $PcBN(\zeta z)$ формується на етапах інтенсивної збиральної рекристалізації. Так, при температурі $T \cong 2550$ °С ($p \approx 10,5$ ГПа; $t = 40$ с) спостерігалось приблизно 100-кратне збільшення середнього розміру зерен порівняно зі структурою зразка $PcBN(\text{смк})$, одержаного при температурі $T \cong 2250$ °С. За даними ПЕМ зерна різняться як розмірами, так і морфологією. Близько 70 % об'єму становлять матричні зерна розміром 20–30 мкм. Між ними часто спостерігаються дрібніші зерна розміром 3–5 мкм. В обох випадках зерна мають як рівновісну форму, так і різко виражену кутасту. Фіксуються також дисперсні зерна розміром 0,1–1 мкм переважно рівновісної форми, які розташовані у стиках великих матричних зерен. Середній розмір зерен, розрахований приблизно як середньозважене значення, становить ~ 20 мкм. Густина $PcBN(\zeta z)$, як і у $PcBN(\text{дз})$, наближається до теоретичної. Відповідно незначна пористість $P \approx 0,5$ %, найімовірніше, зумовлена дисперсним пороутворенням на границях.

Формування масивних двійників на непаралельних площинах типу $\{111\}$ cBN і пороутворення характерні для розвитку збиральної рекристалізації. Мікропори мають кутасту

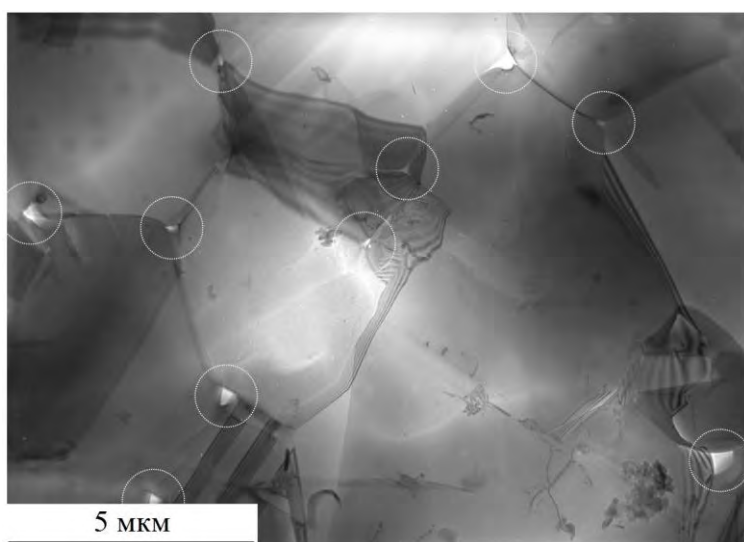


Рис. 7. Субмікронні пори у структурі $PcBN(\zeta z)$, одержаного при $T \cong 2500$ °С ($p \approx 10,5$ ГПа; $t = 40$ с): пунктирні кола оточують пори (результати надані Г. С. Олейник з Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України)

форму, що є діагностичною ознакою повзучості за механізмом міжзеренного прослизання (рис. 7).

Наявність дисперсних зерен, розташованих у стиках зерен і приграничних зонах, а також вміст у зернах фрагментів різного ступеня дезорієнтації, засвідчують, що збиральна рекристалізація в умовах повзучості супроводжується розвитком первинної рекристалізації.

Додатково слід зазначити, що у зразках $PcBN(\zeta z)$ спостерігалось, як правило, слабке фізичне розмиття профілю дифракційних ліній, пов'язане зі зменшенням розмірів областей когерентного розсіяння, незважаючи на загальну

тенденцію до збільшення розміру зерен. Ця обставина свідчить про динамічний характер рекристалізації в умовах p, T -дії і те, що визрівання Оствальда в умовах повзучості супроводжується розвитком первинної рекристалізації. Іноді у зразках $PcBN(\zeta z)$ фіксується незначна кількість графітоподібної фази BN , поява якої, ймовірно, супроводжує процес дисперсного пороутворення. У дослідженнях методами ПЕМ м'який hBN частково або повністю видаляється зі зразка при препаруванні тонких зрізів шляхом механічно-абразивної обробки та іонного травлення.

Неоднорідність структури $cBN(\zeta z)$. При одержанні $PcBN(\zeta z)$ в умовах гранично високої температури ПКС зеренна структура полікристалів доволі часто виявляється неоднорідною в результаті суттєво різної швидкості визрівання в різних зонах зразка. Так, при температурі $T \cong 2600$ °С ($p \approx 10,5$ ГПа; $t = 40$ с) швидкість збиральної рекристалізації в

серцевинній зоні зразка приблизно на порядок вища порівняно з периферією, внаслідок чого розміри зерен у центральній частині становлять 30–50 мкм (рис. 6, з).

Передбачається, що уповільнення збільшення зерен відбувається через інфільтраційне забруднення приповерхневої зони PcBN , вірогідність якого в КВТ посилюється з підвищенням температури ПКС [13]. З наявністю домішок-стопорів, які переважно сегреговані на міжзеренних границях, пов'язане гальмування руху та зниження швидкості їх пересування. У чистішій центральній зоні зразка визрівання Оствальда, що відбувається за механізмом коалесценції, рухливість границь визначається лише фактором термічної активації процесу.

Перспективи практичного застосування PcBN , одержаних методом ПКС. Практичний аспект дослідження процесів високотемпературного ПКС пов'язаний з вивченням властивостей насамперед монофазних ізотропних PcBN , одержаних з $p\text{-BN}(1)$ при температурі $T \geq 2200$ °С (рис. 8).

Серед досліджених матеріалів PcBN (див. таблицю) субмікросталічному $\text{PcBN}(\text{смк})$ притаманні надзвичайно висока мікротвердість $HV_{0,5} = 66 \pm 3$ ГПа, значна тріщиностійкість $K_{IC} = 9,1 \pm 2,1$ МПа·м^{1/2}, модуль Юнга $E = 923 \pm 20$ ГПа, параметр

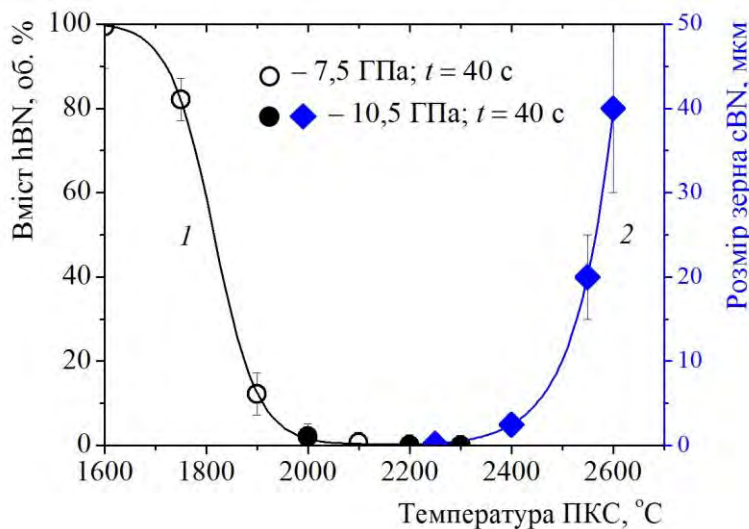


Рис. 8. Температурні умови одержання монофазного ізотропного PcBN у процесах ПКС з вихідного масивного піролітичного матеріалу в результаті твердофазного перетворення $p\text{-BN}(1) \rightarrow \text{cBN}$

пластичності $\delta_H = 0,313$ та рівень теплопровідності (фононний тип) $\lambda = 180 \pm 20$ Вт/(м·К) [23, 24]. Зазначимо, що для широкої гами сучасних різальних матеріалів на основі cBN , включаючи композити груп BL і BH , за численними даними значення відповідних технічних характеристик суттєво різняться: $HV_{0,5} = 25\text{--}38$ ГПа, $K_{IC} = 4,5\text{--}13$ МПа·м^{1/2}, $E = 520\text{--}890$ ГПа, $\lambda = 50\text{--}120$ Вт/(м·К).

Можливість використання $\text{PcBN}(\text{смк})$ як різального матеріалу видається очевидним передбаченням, що має певні перспективи [25]. Не так давно японські дослідники продемонстрували високу ефективність застосування аналогічних PcBN з ультратонкою структурою в різальному інструменті для прецизійного точіння та надтонкого високошвидкісного фрезерування деталей з нержавіючої сталі та інших залістистих матеріалів [3, 26]. Робоча частина інструменту для фрезерування містила трикутну вставку з полікристалу cBN , яка була припаяна на підкладку з твердого сплаву [26]. Вісім трикутних вставок вирізались з одного полікристала круглої форми діаметром 7 мм і товщиною 0,7 мм. Т. Taniguchi з співавторами одержував полікристали за методом ПКС з використанням АВТ типу «белт» і модернізованої конструкції КВТ при тиску $p_0 = 10$ ГПа і температурі $T = 1800$ °С.

Як засвідчили результати пошукових досліджень, адаптація технології ПКС до можливостей апарату АВТТ-30 дає низку переваг, зокрема, високу продуктивність одержання пластин $\text{PcBN}(\text{смк})$ діаметром до 12 мм (одночасно по три-чотири залежно від їх товщини). Іншими словами, приблизно за 10 хв загальної тривалості термобаричної обробки отримують заготовки матеріалу для виготовлення від 72 до 128 різних трикутних елементів (вставок для

паяного інструменту) шляхом розкроювання пластин за технологіями алмазообразивного або лазерного різання.

Високий рівень фізико-механічних властивостей ПсBN(смк) і його хімічна інертність щодо заліза свідчать також про можливість використання полікристалів як інденторного матеріалу, зокрема, для діагностики високотемпературних властивостей сталей і сплавів. Передбачається, що ПсBN(смк), як інденторний матеріал, матиме певні переваги порівняно не тільки із сапфіром, а й алмазом.

Висновки

Особливості структурних та фазових перетворень графітоподібного BN при прямому конверсійному спіканні значно залежать від реальної структури та чистоти вихідних матеріалів, а також параметрів термобаричної дії. При використанні кристалічних порошків hBN(cr) твердофазне перетворення у cBN відбувається відносно легко порівняно з невпорядкованою структурою вихідного CVD BN, але залишки графітоподібної компоненти BN фіксуються в обох випадках навіть після експерименту при температурі 2100 °С.

За нетривалої термобаричної обробки ($t = 40$ с) прискорення ПКС можливе внаслідок підвищення параметрів p, T -дії. При $p = 10,5$ ГПа і $T = 2200\text{--}2300$ °С формується полікристалічна структура cBN без залишкової материнської фази незважаючи на її генезис та специфіку структурного стану. У низці випадків з високочистими кристалічними порошками hBN та CVD матеріалами можливе одержання з відтворенням прозорих полікристалів cBN.

З подальшим підвищенням температури в діапазоні 2250–2600 °С ПсBN зазнає еволюційних структурних змін через розвиток рекристалізації. У разі одержання полікристалів шляхом ПКС з p -BN(1) ($p_0 = 10,5$ ГПа, $t = 40$ с) умовно відокремлені п'ять масштабних станів структури за розміром зерна: квазіаморфний (припускається існування); нанорозмірний (0,01–0,1 мкм, одержано у спеціальних експериментах [20]); субмікрокристалічний (0,1–1 мкм, утворюється при первинній рекристалізації); дрібнозернистий (1–10 мкм, нормальна рекристалізація); грубозернистий (10–100 мкм, динамічна рекристалізація).

Дослідження виконували згідно з науковою роботою Ш-1-17 (0135) № ДР 0117U000386 за рахунок загального фонду бюджетного фінансування НАН України.

Изучены особенности структуры поликристаллов кубического нитрида бора (ПсBN), полученных прямым конверсионным спеканием (ПКС) порошковых и массивных CVD материалов графитоподобного BN при высоком давлении 7,7 и 10,5 ГПа в температурном диапазоне 1300–2600 °С. Показано, что при $p = 10,5$ ГПа и $T = 2200\text{--}2300$ °С образуется поликристаллическая структура cBN без остаточной материнской фазы независимо от ее генезиса и специфики структурного состояния. При дальнейшем повышении температуры в диапазоне 2250–2600 °С структурные изменения ПсBN обусловлены развитием рекристаллизации. Приведена градация структурных состояний ПсBN, отличающихся размерами зерен в диапазоне 0,01–100 мкм.

Ключевые слова: гексагональный графитоподобный нитрид бора, высокое давление, конверсионное спекание, кубический нитрид бора, поликристалл, структура.

STRUCTURE PECULIARITIES OF CUBIC BORON NITRIDE POLYCRYSTALS MANUFACTURED BY DIRECT CONVERSION SINTERING

The structure peculiarities of cubic boron nitride polycrystals (PCBN) manufactured by direct conversion sintering (DCS) of powdery and massive CVD graphite-like BN materials at high pressure of 7.7 and 10.5 GPa in the temperature range 1300–2600 °C have been studied. It is shown that at 10.5 GPa and 2200–2300 °C a polycrystalline structure of cBN is formed without a residual maternal phase, regardless of its genesis and the specific structural state. With further temperature increasing in the range of 2250–2600 °C

the structural changes of PcBN are caused by the recrystallization. The gradation of the structural states of PcBN dependent on grain sizes in the range 0.01-100 μm has been given.

Key words: *hexagonal graphite-like boron nitride, high pressure, conversion sintering, cubic boron nitride, polycrystal, structure.*

Література

1. Sumiya H. Novel Development of High-Pressure Synthetic Diamonds "Ultra-hard Nanopolycrystalline Diamonds" // SEI Techn. Rev. – 2012. – N 74. – P. 74–23.
2. Sumiya H., Uesaka S., Satoh S. Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method // J. Mater. Sci. – 2000. – 35. – P. 1181–1186.
3. Sumiya H., Harano K., Ishida Y. Mechanical properties of nano-polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering under HPHT // Diamond Relat. Mater. – 2014. – 41. – P. 14–19.
4. Никишина М. В., Иценко П. П. Устойчивость наноструктуры пиролитического BN в условиях термобарического воздействия // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2009. – 7. – № 2. – С. 505–516.
5. Solozhenko V. L., Petrusha I. A., Svirid A. A. Thermal phase stability of rhombohedral boron nitride // High Press. Res. – 1996. – 15. – P. 95–103.
6. Анализ структуры пиролитического нитрида бора / Б. Н. Шарупин, А. Е. Кравчик, М. М. Ефременко и др. // ЖПХ. – 1990. – 63. – № 8. – С. 1698–1701.
7. Дедков В.С. Структурная иерархия нитрида бора и ее связь со свойствами: автореф. дис...канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / НИИ ВН при Томск. политех. ун-те. – Томск, 1996. – 16 с.
8. Crystal-oriented mechanism of dynamic recrystallization nucleation in cubic boron nitride / G. S. Oleinik, I. A. Petrusha, N. V. Danilenko et al. // Diamond Relat. Mater. – 1998. – 7. – P. 1684–1692.
9. Курдюмов А.В. О дефектах упаковки в графитоподобном нитриде бора // Кристаллография. – 1975. – 20. – № 5. – С. 969–973.
10. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: справоч. изд. / А. В. Курдюмов, В. Г. Малоголовец, Н. В. Новиков и др. – М.: Металлургия, 1994. – 318 с.
11. Патнис А., Мак-Коннелл Дж. Основные черты поведения минералов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 304 с.
12. Transformations of highly ordered graphite-like phases of pyrolytic boron nitride at high pressures of static compression / V. F. Britun, A. V. Kurdyumov, T. Taniguchi, et al. // J. Superhard Mater. – 2003. – 25. – N 2. – P. 11–22.
13. Preventive Action of Silicon Nitride at HT-HP Sintering of Cubic Boron Nitride / I. A. Petrusha, A. S. Osipov, M. V. Nikishina, et al. // J. Superhard Mater. – 2015. – 37. – N 4. – P. 222–233.
14. Synthesis of translucent sintered cubic boron nitride / M. Akaishi, T. Satoh, M. Ishii, et al. // J. Mater. Sci. Lett. – 1993. – 12. – P. 1883–1485.
15. Taniguchi T., Akaishi M., Yamaoka S. Mechanical Properties of Polycrystalline Translucent Cubic Boron Nitride as Characterized by the Vickers Indentation Method // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – 79. – N 2. – P. 547–549.
16. Kurdyumov A. V., Britun V. F., Petrusha I. A. Structural mechanisms of rhombohedral BN transformations into diamondlike phases // Diamond Relat. Mater. – 1996. – N 5. – P. 1229–1235.
17. Britun V. F., Kurdyumov A. V., Petrusha I. A. The rBN-hBN-wBN-cBN crystal-oriented transformations in pyrolytic BN // J. Superhard Mater. – 2000. – 22. – N 2. – P. 3–7.

18. X-ray examination of the CVD BN texture evolution during phase transformations of rhombohedral modification at high pressures and temperatures / V. F. Britun, A. V. Kurdumov, V. B. Zelyavskii, I. A. Petrusha // J. Superhard Mater. – 2001. – 23. – N 4. – P. 5–12.
19. Corrigan F. R., Bundy F. P. Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperatures // J. Chem. Phys. – 1975. – V. 63, N 9. – P. 3812–3820.
20. 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 1–3.
21. Панин В. Е., Егорушкин В. Е. Физическая мезомеханика и неравновесная термодинамика как методологическая основа наноматериаловедения // Физ. мезомеханика. – 2009. – 12. – № 4. – С. 7–26.
22. Synthesis of coarse-grain-dispersed nano-polycrystalline cubic boron nitride by direct transformation under ultrahigh pressure / Y. Ichida, H. Ohfuji, T. Irifune, et al. // Diamond Relat. Mater. – 2017. – 77. – P. 25–34.
23. Залежність твердості чистих полікристалічних матеріалів кубічного нітриду бору від структурних параметрів / М. В. Нікішина, Н. М. Білявина, Т. П. Барсукова та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 299–304.
24. 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. / отв. ред. Н. В. Новиков, А. А. Шульженко; Ин-т сверхтвердых матер. им. В.Н. Бакуля НАН Украины. – К., 2011. – С. 187–191. – Сер. «Материаловедение».
25. Theoretical shear strength and the onset of plasticity in nanodeformation of cubic boron nitride / S. N. Dub, I. A. Petrusha, V. M. Bushlya, et al. // J. Superhard Mater. – 2017. – 39. – N 2. – P. 88–98.
26. Development of ultra-fine-grain binderless cBN tool for precision cutting of ferrous materials / K. Fujisaki, H. Yokota, N. Furushiro, et al. // J. Mater. Proc. Technol. – 2009. – 209. – P. 5646–5652.

Надійшла 11.07.17