

УДК 621.762.5:661.657.5

Н. П. Беженар¹, докт. техн. наук; С. А. Божко¹, канд. техн. наук;
А. А. Шульженко¹, чл.-корр. НАН Украины; Л. К. Шведов¹, канд.
техн. наук; Н. Н. Белявина², канд. физ.-мат. наук

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН
Украины, г. Киев, Украина

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
г. Киев, Украина

ФАЗОВОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ $cBN \rightarrow hBN$ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ПОРОШКАХ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИИ НАНОДИАПАЗОНА

Phase transitions in cubic boron nitride at high pressure and ambient temperature investigated by X-ray analysis method in two ways. According to the first way XRD spectrums obtained from samples after operation of pressing in the device of high pressure with cemented carbide anvils. According to the second way XRD spectrums obtained «in situ» from samples under loading in the shear diamond anvil cell (SDAC) and transparent of X-ray. Objects of research were cBN powders, containing different quantity of fractions in the nano range. It is shown, that the powder of cubic boron nitride with particle size in the nano range shows the behavior different from a massive material. Influence of high pressure at ambient temperature initiates $cBN \rightarrow hBN$ phase transition. At unloading this phase transition happens as reversable in full or in part.

Нитрид бора имеет две стабильные аллотропные модификации: кубический (сфалеритный) нитрид бора – cBN ($F\bar{4}3m$) и графитоподобный – hBN ($P63/mmc$), а также их поли-

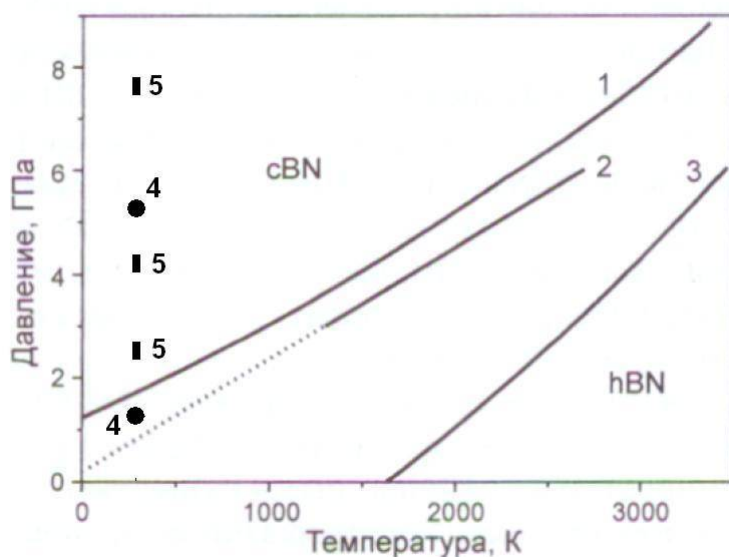


Рис. 1. Положение линии равновесия $cBN \leftrightarrow hBN$ на фазовой диаграмме нитрида бора по данным Corrigan F. R., Bundy F. R. – 1975 (1), Fukunaga O – 2000 (2), Solozhenko V. L., Turkevich V. Z., Holzappel W. – 1999 (3) и фазовый переход $cBN \rightarrow hBN$ в нанопорошке cBN по результатам настоящей работы: под давлением «in situ» (4), остаточный hBN после снятия давления (5).

типы, являющиеся метастабильными фазами. Согласно термодинамическим расчетам и экспериментам разных исследователей положение линии равновесия между областями термодинамической стабильности cBN и hBN несколько отличается, но общей закономерностью является направление перехода к области стабильности cBN с ростом давления (рис. 1) [1]. На основе результатов многочисленных экспериментальных исследований процессов синтеза сфалеритного нитрида бора из графитоподобной модификации, а также получения поликристаллов спеканием порошков cBN , зафиксирован фактор термической активации фазовых переходов $hBN \leftrightarrow cBN$, а также указано в координатах p, T положение линии термической активации таких процессов [2].

В наших экспериментах по прессованию в АВТ при 2,5–7,7 ГПа и комнатной температуре монофазных порошков $c\text{BN}$ микронного диапазона зернистостей с последующим анализом их рентгенодифракционных (XRD) спектров не установлено признаков фазового превращения $c\text{BN} \rightarrow h\text{BN}$ или значимого изменения периода решетки $c\text{BN}$, несмотря на большой массив экспериментальных результатов. При тех же условиях в порошках $c\text{BN}$ с размером частиц в нанодиапазоне под влиянием давления без термической активации возможен фазовый переход $c\text{BN} \rightarrow h\text{BN}$. При этом наблюдалась тенденция увеличения содержания $h\text{BN}$ с ростом давления [3].

Исследование эволюции реальной структуры $c\text{BN}$ показало, что обжатие высоким давлением при комнатной температуре крупных порошков (30–40 мкм) вызывало в основном разрушение частиц. В микронных и близких к субмикронным порошках методом электронной микроскопии были обнаружены изменения в поверхностном слое частиц, свидетельствующие о пластической деформации и релаксации поверхностных трещин. По данным XRD рост плотности дислокаций в таких порошках был обнаружен только после 7,7 ГПа [4]. В субмикронном порошке КМ 1/0 генерация дислокаций существенно тормозилась, вероятно, за счет стабилизации поверхности примесными атомами легких элементов и их комплексами. А в порошке нанодиапазона особое энергетическое состояние кристаллической решетки $c\text{BN}$ инициировало генерацию дислокаций при холодном прессовании в большей степени, чем это происходило в порошках всех других диапазонов зернистости [5].

В рассмотренных выше работах констатировали особое состояние кристаллической решетки нанопорошка $c\text{BN}$ как фактор инициирования процессов генерации дислокаций и процесса фазового превращения. В связи с этим была поставлена задача изучить эти процессы в порошках КНБ с разным содержанием фракций нанодиапазона.

Методика исследования

Объектами исследования был нанопорошок, в котором $>95\%$ составляли частицы размером ≤ 100 нм, и субмикронные порошки КНБ, содержавшие $\leq 5\%$, 15% и 30% фракций нанодиапазона. Метод исследования – рентгеноструктурный анализ. Эксперименты проводили двумя способами.

По первому способу прессование указанных выше порошков при комнатной температуре и давлениях 2,5, 4,2 и 7,7 ГПа осуществляли в твердосплавном АД типа наковальня с углублением (тороид) на прессе усилием 10 МН. После снятия давления образцы извлекали из АД и выполняли рентгеноструктурное исследование. Съёмку спектров XRD проводили с использованием автоматизированной системы, включающей ДРОН-3 (излучение $\text{Cu-K}\alpha$) и пакет прикладных программ, обеспечивающий корректное определение периодов решетки всех фаз, а также характеристик реальной структуры (ОКР, $\Delta d/d$) основной фазы — $c\text{BN}$. По параметрам реальной структуры рассчитывали плотность дислокаций [6]. Количественное содержание $h\text{BN}$ определяли по соотношению интенсивности отражений $002_{h\text{BN}}$ и $111_{c\text{BN}}$ в спектрах XRD [7, 8].

По второму способу фазовое превращение в нанопорошке $c\text{BN}$ исследовали в условиях «in situ» в АД с алмазными наковальнями типа SDAC. Эти аппараты обеспечивают давления до 100 ГПа и дополнительные пластические деформации сдвига за счет поворота одной из наковален на угол 360° и более [9]. Они используются, в частности, для изучения механизмов атермических превращений, инициируемых дислокационными механизмами. Установка позволяет поэтапно нагружать алмазную наковальню с образцом, создавая сверхвысокие давления, а прозрачность алмазных наковален для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн дает возможность выполнения рентгенодифракционных исследований. Спектры XRD снимали от образца в исходном состоянии при атмосферном давлении без SDAC (далее – 0 ГПа) и в SDAC «in situ» после увеличения давления до 1,6; 5,2; 11,3; 15 и 17 ГПа, снижения до 3 ГПа и при полном снятии давления (0 ГПа). SDAC использовался

в комплекте с автоматическим дифрактометром типа ДРОН и монохроматическим излучением Mo [10].

Согласно [11] при холодном прессовании в АД типа тороид порошков cBN микронного диапазона условия в рабочем объеме близки к осевой схеме уплотнения: коэффициент изостатичности (согласно определению это отношение бокового давления к осевому) $\varepsilon \approx 0,1$. В табл. 1 приведен параметр ε , который был определен в наших экспериментах по геометрии образцов как отношение боковой усадки к осевой, происходящим при повышении давления. Из таблицы видно, что по условиям уплотнения порошки, содержащие 5–15 % нанодиапазон, приближаются к микропорошкам, а 30% – к нанопорошкам.

Таблица 1. Коэффициенты изостатичности в рабочем объеме АД типа тороид при холодном прессовании порошков cBN, содержащих фракции нанодиапазона

Содержание нанодиапазона, %	>95	30	15	≤5	0
ε (0–2,5 ГПа)	0,22	0,20	0,12	0,12	0,12
ε (0–4,2 ГПа)	0,25	0,20	0,12	0,13	0,15
ε (0–7,7 ГПа)	0,12	0,12	0,15	0,15	0,15

Таким образом, сравнивая условия нагружения в разных аппаратах, можно констатировать, что при экспериментах, осуществлявшихся в твердосплавном АД при комнатной температуре, сдвиговая компонента напряжений также присутствовала.

Результаты и обсуждение

В табл. 2 приведены результаты фазового анализа компактов после холодного прессования в АД типа тороид. Период решетки фазы cBN ($F43m$) определен путем корректной математической обработки экспериментального профиля дифракционного отражения методом полнопрофильного анализа. Угловую поправку, учитывающую смещение образца относительно плоскости устройства для его закрепления, уточняли методом наименьших квадратов по полному массиву отражений (количество – 6) одновременно с уточнением периода решетки (в табл. 2 ошибка определения периода решетки cBN в последней значащей цифре приведена в скобках). Периоды решетки фазы hBN ($P63/mmc$) соответствовали справочным значениям $a = 0,25040$ нм, $c = 0,66610$ нм. Приведенные в таблице значения содержания hBN получены статистической обработкой результатов нескольких экспериментов. Учитывая приведенный выше факт о том, что фазовое превращение cBN → hBN не наблюдали при холодном прессовании порошков микронного диапазона, на основе данных табл. 2 можно сделать заключение, что оно инициируется присутствием в порошках cBN фракций нанодиапазона и этот эффект становится значимее с ростом давления прессования.

Таблица 2. Период кристаллической решетки cBN и содержание фазы hBN в порошках cBN с разным содержанием фракций нанодиапазона до и после прессования в АД типа тороид (300 К, 0 ГПа)

Характеристики	Давление прессования, ГПа	Содержание фракций нанодиапазона, %			
		>95	30	15	≤5
a , нм	Исходный порошок	0,36164(1)	0,36160(2)	0,36145(2)	0,36148(1)
hBN, %(по массе)		0	0	0	0
a , нм	2,5	0,36150(4)	0,36150(2)	0,34141(2)	0,36148(2)
hBN, %(по массе)		0,25±0,2	0,25±0,25	0	0

Продолжение табл. 2

a , нм	4,2	0,36158(1)	0,36151(2)	0,36142(2)	0,36151(1)
h BN, % (по массе)		0,5±0,1	0,5±0,2	1±0,1	0
a , нм	7,7	0,36160(1)	0,36152(2)	0,36146(1)	0,36149(1)
h BN, % (по массе)		1,5±0,1	0,5±0,1	1±0,2	0

В табл. 3 приведены параметры реальной структуры s BN. Сравнивая их с результатами табл. 2, следует отметить, что активация давлением при комнатной температуре процессов пластической деформации также в большей степени присуща порошкам, содержащим фракции нанодиапазона.

Таблица 3. Характеристики реальной структуры в порошках s BN с разным содержанием фракций нанодиапазона до и после прессования в АД тороид при комнатной температуре (в скобках – ошибка в последней значащей цифре)

Характеристики	Давление прессования, ГПа	Содержание фракций нанодиапазона, %			
		>95	30	15	≤5
ОКР, нм	0	11(0,6)	18(1)	19(1)	28(2)
$\Delta d/d$, 10 ⁻³		0,1(1)	0,2(1)	0,64(7)	0,49(3)
ОКР, нм	2,5	11(0,6)	19(1)	20(1)	26(1)
$\Delta d/d$, 10 ⁻³		0,4(3)	0,2(1)	0,43(2)	0,36(3)
ОКР, нм	4,2	10(1)	16(1)	25(1)	21,6(8)
$\Delta d/d$, 10 ⁻³		0,65(5)	0,2(1)	0,60(5)	0,45(4)
ОКР, нм	7,7	7,0(3)	12(1)	16(1)	18,7(5)
$\Delta d/d$, 10 ⁻³		1,3(1)	1,0(1)	0,44(5)	0,68(8)

По параметрам реальной структуры была рассчитана плотность дислокаций в исходных порошках и компактах после холодного прессования. Следует отметить, что в спектрах XRD от нанопорошка s BN соотношение физических уширений отражений 004 и 002 указывало на более высокую точность определения ОКР (областей когерентного рассеивания) и большую ошибку определения микроискажений кристаллической решетки $\Delta d/d$.

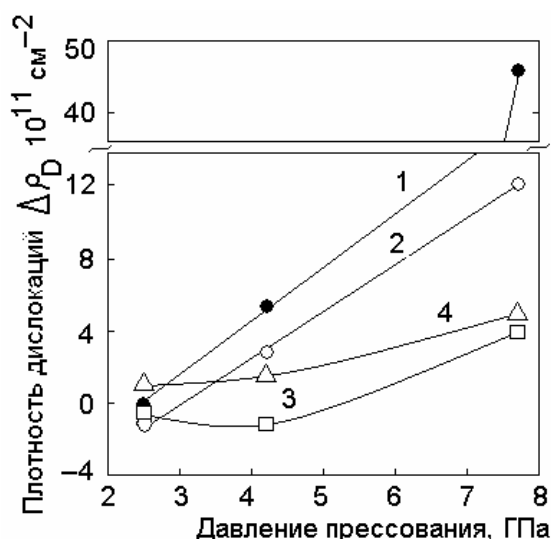


Рис. 2. Изменение плотности дислокаций в кристаллической решетке s BN при холодном прессовании в АД наноразмерного порошка (1) и субмикронных порошков, содержащих фракции нанодиапазона в количестве – 30 % (2), 15 % (3), ≤5 % (4).

Поэтому расчет плотности дислокаций выполняли с использованием величины ОКР. На рис. 2 показано изменение плотности дислокаций в результате холодного прессования. Эта статья не содержит достаточного материала для обсуждения возможных механизмов генерации дислокаций в наноразмерном порошке. Необходимо отметить, что в результате прессова-

ния при 2,5 и 4,2 ГПа плотность дислокаций изменилась незначительно. После 7,7 ГПа она возрастает на порядок в порошке, содержащем 30 % фракций нанодиапазона, и в 50 раз – в нанопорошке.

Сопоставляя эволюцию реальной структуры, в том числе плотности дислокаций, и изменение фазового состава в результате холодного прессования нанопорошка при высоком давлении, можно предположить, что механизмы генерации дислокаций и фазового превращения $cBN \rightarrow hBN$ взаимосвязаны, поскольку оба процесса интенсифицируются в результате роста давления и увеличения объема наноразмерных фракций в порошке.

При экспериментах в алмазной наковальне SDAC ставилась задача исследовать фазовый переход в нанопорошке cBN в более широком диапазоне давлений и, учитывая при этом, что переход осуществляется от стабильной к метастабильной фазе, определить границы этого процесса по величине давления. На рис. 3 показаны полученные в дискретном режиме и приведенные в графическую форму спектры XRD в диапазоне углов отражения 2θ (Мо) между 10 и 40 градусами.

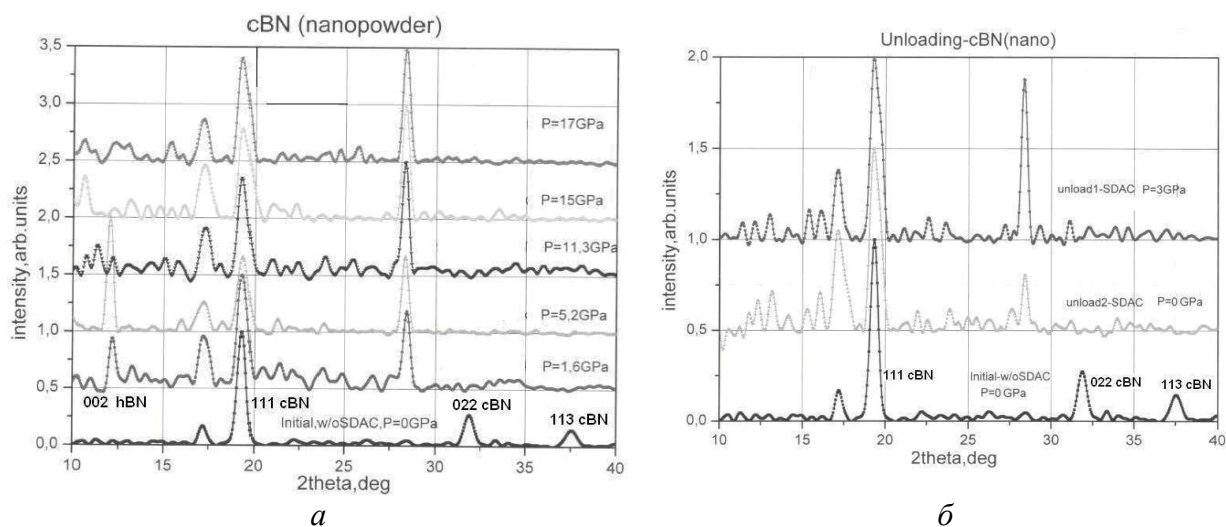


Рис. 3. Рентгенодифракционные спектры от нанопорошка cBN , полученные «in situ» в алмазной наковальне типа SDAC (давление с поворотом) на этапах последовательного повышения давления от атмосферного до 17 ГПа (а), снижения до 3 ГПа и полной разгрузки (б).

Не анализируя ряд особенностей регистрации спектров XRD в алмазных наковальнях, следует отметить, что в диапазоне указанных углов участки спектров экспериментальных образцов включали из сильных отражений: $2\theta = 19,20-19,27$ ($F\bar{4}3m$, 111 cBN), $2\theta = 11,98-12,15$ ($P\ 63/mmc$, 002 hBN), остальные – сильные и слабые отражения неидентифицированных фаз от элементов оснастки SDAC.

Результаты фазового анализа образцов после воздействия давления в твердосплавном АВД и АВД с алмазными наковальнями приведены в табл. 4. Использовался идентичный нанопорошок cBN при комнатной температуре.

Фазовое превращение $cBN \rightarrow hBN$ в SDAC корректно идентифицировано «in situ» при давлениях 1,6 и 5,2 ГПа, причем рост давления в этом интервале его активирует (интенсивность отражения 002 $_{hBN}$ растет). Соотношение интенсивности отражений 002 $_{hBN}$ и 111 $_{cBN}$ соответствует примерно содержанию 30 % (по массе) hBN [8], что значительно больше, чем получено при экспериментах с аппаратом типа тороид, вероятно, потому, что наблюдаемое фазовое превращение $cBN \rightarrow hBN$ частично обратимо при снятии давления. Это доказывают результаты исследования разными способами при давлениях в перекрывающихся интервалах 1,6–5,4 ГПа и 2,5–7,7 ГПа. Отсутствие фазы hBN при увеличении давления до 11,3 и 17 ГПа, а также последующем снижении и полном снятии давления свидетельствует о том, что cBN в состоянии наноразмерного порошка обладало термодинамическими характеристиками, отличавшимися от массивного материала (см. рис.1, точки 4 и 5). Воздействие высокого давле-

ния 17 ГПа изменило структурное состояние наноразмерного порошка *c*BN, таким образом, что на этапе разгрузки при 3 ГПа «in situ» фаза *h*BN не была идентифицирована.

Таблица 4. Интенсивность отражения 002_{*h*BN} в спектрах XRD исходного нанопорошка *c*BN, под давлением и после разгрузки (нормированная на интенсивность отражения 111_{*c*BN} = 100)

Давление, ГПа	Интенсивность 002 _{<i>h</i>BN}			
	SDAC «in situ», излучение Mo- α , β		АВД тороид, излучение Cu-K α	
Метод	На этапах увеличения давления	На этапах снижения давления	Исходное состояние	После снятия давления
0 (исходный)	0 (без SDAC)	–	0	–
1,6	31	–	–	–
2,5	–	–	0	1
4,2	–	–	0	2
5,2	143	–	–	–
7,7	–	–	0	6
11,3	0	–	–	–
15,0	0	–	–	–
17,0	0	0	–	–
3,0	–	0	–	–
0	–	0	–	–

Выводы

1. Экспериментально установлена возможность фазового перехода *c*BN→*h*BN в монофазном наноразмерном порошке *c*BN под давлениями, относящимися к интервалу 1,6–7,7 ГПа, т. е. в области термодинамической стабильности сфалеритной модификации нитрида бора, установленной исследованиями массивных (не наноразмерных) образцов. Переход происходит при комнатной температуре согласно атермическому механизму и коррелирует с повышенной интенсивностью генерирования дислокаций в наноразмерном порошке.

2. С повышением давления до ~11–17 ГПа направление фазового перехода изменяется на обратное *h*BN→*c*BN. При давлении 11, 15 и 17 ГПа "in situ" фаза *h*BN не была обнаружена.

3. Тенденция реализации фазового превращения *c*BN→*h*BN под влиянием высокого давления при комнатной температуре отмечается также в субмикронном порошке, содержащем 15–30 % фракций нанодиапазона.

Авторы выражают благодарность докт. техн. наук Богатыревой Г. П. за предоставление для исследования наноразмерного порошка *c*BN.

Работа выполнена при частичном финансировании по комплексной программе фундаментальных исследований НАН Украины на 2006 г. «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології» согласно распоряжению Президиума НАН Украины от 26.04.06 № 253, проект 118/06–Н.

Литература

- Петруша И. А. Полиморфные модификации и равновесие фаз нитрида бора // Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах. Под общей ред. Н. В. Новикова. Том 1. Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А. А. Шульженко. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2003. – С. 120–122.

2. Corrigan F. R., Bundy F. P. Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperatures // J. Chem. Phys. – 1975. – **63**, N 9. – P. 3812–3820.
3. Беженар Н. П., Божко С. А., Белявина Н. Н., Маркив В. Я. Фазовое превращение $\text{BN}_{\text{сф}} \rightarrow \text{BN}_{\text{г}}$ при спекании порошков кубического нитрида бора с размером частиц в нанодиапазоне // Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике. – Киев: ИПМ НАН Украины, 2003. – С. 292–293.
4. Беженар М. П., Божко С. А., Білявина Н. М., Марків В. Я. Рентгеноструктурне дослідження порошків КНБ після обробки високим тиском при кімнатній температурі // Сверхтв. материалы. – 2001. – № 1. – С. 23–28.
5. Новиков Н. В., Шульженко А. А., Беженар Н. П. и др. Особенности спекания при высоком давлении порошка кубического нитрида бора, содержащего фракции микро-, субмикро- и нанодиапазонов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 8. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 107–110.
6. Беженар Н. П., Шульженко А. А., Божко С. А. и др. Перестройка деформационной субструктуры поликристаллов при спекании в условиях высоких давлений микронных и субмикронных порошков КНБ // Сверхтв. материалы. – 2002. – № 4. – С. 24–34.
7. Голубев А. С., Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н. Нитрид бора. Структура, свойства, получение. – Киев: Наук. думка, 1987. – 200 с.
8. Беженар Н. П., Божко С. А., Белявина Н. Н. и др. Фазовый состав поликристаллов, полученных при реакционном спекании кубического нитрида бора с алюминием // Сверхтв. материалы. – 2002. – № 1. – С. 37–48.
9. Новиков Н. В., Полотняк С. Б., Левитас В. И., Шведов Л. К. Исследование поведения материалов в аппаратах высокого давления с алмазными наковальнями // Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах / Под общей ред. Н. В. Новикова. Том 2. Структура и свойства СТМ, методы исследования.— Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2004. – С. 13–31.
10. Novikov N. V., Shvedov L. K., Dobrovolsky V. D., Krivosheya Y. N. The apparatus for carrying out of x-ray diffraction analysis of different materials at high pressures in DAS in situ. J. Radiation Physics and Chemistry – **71**. – 2004. – P. 741–742.
11. Беженар Н. П., Божко С. А. Квазиизостатические условия холодного прессования и спекания порошков кубического нитрида бора в аппаратах высокого давления типа тороид // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов. – Киев: ИСМ НАН Украины, 2000. – С. 112–119.

Поступила 02.06.2006 г.