

## О природе упрочнения вюртцитного нитрида бора при высоких давлениях и температурах

Г. С. Олейник, В. Ф. Горбань, В. М. Волкогон, А. В. Котко,  
А. В. Степаненко, В. М. Верещака

*Представлены результаты исследования методами просвечивающей электронной микроскопии субструктуры частиц вюртцитного нитрида бора в поликристаллических образцах, полученных при высоких давлениях и температурах, а также данные о микротвердости образцов. Микротвердость определяли индентированием алмазной пирамидой Берковича ( $\alpha = 65^\circ$ ) на установке Микрон-гамма (нагрузка в пределах до  $F = 2$  Н) при комнатной температуре. Точность определения силы  $F$  составляла  $10^{-3}$  Н, глубины внедрения  $h$  индентора —  $\pm 2,5$  нм. Установлено, что повышение микротвердости образцов (от  $H_v = 11,7$  до  $34,0$  ГПа) определяется формированием в частицах микродоменной субструктуры. Ее образование — следствие развития послойного кристаллоориентированного превращения вюртцитной фазы в многослойные политипы и сдвойникованный сфалеритный нитрид бора. Максимум микротвердости в исследованных образцах наблюдается при содержании  $\sim 10$ — $15\%$  сфалеритной фазы.*

**Ключевые слова:** нитрид бора, субструктура, вюртцитный, сфалеритный BN, дефекты упаковки, превращение, микротвердость.

Вюртцитный нитрид бора ( $\text{BN}_v$ ), получаемый при высоких давлениях ударного и статического сжатия из исходной графитоподобной фазы, является основой для создания сверхтвердых материалов как монофазных, так и композитов [1—3]. Наиболее высокий уровень микромеханических свойств (микротвердость и вязкость разрушения) характерен для материалов торговых марок гексанит-Р и ПТНБ. Первый из них получают только на основе исходного  $\text{BN}_v$ , второй — из смеси  $\text{BN}_v$  и кубической фазы сфалеритного нитрида бора (сBN). Для этих материалов микротвердость  $H_v$  достигает 70—80 ГПа, а  $K_{1c} = 14$ —18 МПа·м<sup>1/2</sup> [1, 3]. Для материалов на основе  $\text{BN}_v$ , получаемого при ударном сжатии, выявлена зависимость указанных характеристик от количественного соотношения в их составе вюртцитной и сфалеритной фаз, а также от структурного состояния частиц исходного  $\text{BN}_v$ . Для образцов гексанита-Р серийного производства максимумы  $H_v$  и  $K_{1c}$  фиксируются для составов с содержанием  $\sim 40$ — $60\%$  фазы сBN [4], такая же зависимость выявлена и для прочности при сжатии [5]. По данным работы [6], образцы указанного состава, спеченные на основе исходного  $\text{BN}_v$ , который получен в условиях ударного сжатия без добавок воды, отличаются рекордно высокими значениями  $H_v$  и  $K_{1c}$ , которые приведены в уже цитированных работах [1, 3]. Особенность такого материала — нанозеренная структура (менее 100 нм).

В работе [7] сообщалось о создании нового сверхтвердого материала состава  $\text{BN}_v + \text{сBN}$ , полученного на основе исходного пиролитического графитоподобного  $\text{BN}_r$  при  $P = 18$  ГПа,  $T = 1800$ — $2200$  К. При размере

© Г. С. Олейник, В. Ф. Горбань, В. М. Волкогон, А. В. Котко,  
А. В. Степаненко, В. М. Верещака, 2012

зерен не более 14 нм  $H_v$  такого материала (полученного при  $T = 1870$  К) достигает 85 ГПа. Данные о количественном содержании составляющих фаз в таком материале в работе не приведены. Появление работы [7] инициировало теоретические исследования [8], направленные на оценку прочностных характеристик  $BN_v$  и его структурного аналога — гексагонального алмаза (лонсдейлита) — в условиях индентирования нормально базисной плотноупакованной плоскости (0001). Базовым положением работы [8] являлось то, что прочность индентирования (твердость) соответствует максимальному напряжению сдвига в плоскости совершенной спайности в направлении наиболее легкого скольжения. При этом такой сдвиг осуществляется под действием двухосного напряжения, содержащего две составляющие — сдвиг по плоскости (0001) и сжатие нормально этой плоскости. По результатам оценки величин напряжения растяжения (определяющего склонность кристаллов к сколу), в различных направлениях вюртцитной решетки BN ( $\sigma_{[100]} = 100$ ,  $\sigma_{[210]} = 80$ ,  $\sigma_{[001]} = 70$  ГПа) плоскостью наиболее легкого скола была выбрана плоскость (0001). При проведении оценок выделено две стадии деформации сдвига: первая — чистый (по терминологии авторов) сдвиг, вторая — сдвиг, приводящий к перестройке расположения атомов в плотноупакованных двухатомных слоях решетки таким образом, что мотив их упаковки становится подобным (по терминологии авторов) характерному для решетки сфалерита. По данным работы [8], при реализации первой стадии твердость  $BN_v$  составляла 64 ГПа, на второй — 114 ГПа, то есть имело место упрочнение непосредственно под индентором на 78%. Такой же подход был использован и для установления возможного упрочнения в таких же условиях лонсдейлита (гексагональный алмаз с решеткой вюртцита). Показано, что для этого вещества также наблюдается увеличение твердости до 152 ГПа в сравнении с исходной (97 ГПа), определенной на первой стадии индентирования. Последняя величина близка к экспериментальным данным  $H_v$ , сообщаемым чаще всего для плотноупакованной плоскости (111) кубического алмаза.

Для  $BN_v$  только в работе [9] приводится величина  $H_v = 50$ —70 ГПа. Однако после проверки оказалось, что это ошибочная информация. Имеются только данные, что для поликристаллического  $BN_v$   $H_v = 10$  ГПа (нагрузка на индентор 50 Н) [4], но характеристики субструктуры частиц материала в работе не приведены. Величина твердости лонсдейлита нам неизвестна. По данным исследования двухфазных образцов (алмаз + лонсдейлит) природного происхождения, с увеличением количественной доли  $C$  лонсдейлита в образцах твердость уменьшается: при  $C = \sim 5\%$   $H_v = 90,7$  ГПа, а при  $C = 35$ —50% — 81,4 ГПа [10]. Для нанодисперсного (10—30 нм) двухфазного алмазного материала, полученного из исходного графита при  $P = 15$  ГПа,  $T = 2300$  °С, твердость по Кнупу достигала 120—145 ГПа [11].

Данные работы [8] о возможности значительного упрочнения  $BN_v$  в результате пластических сдвигов по плоскости (0001) определили постановку исследования, направленного на изучение влияния деформационной субструктуры  $BN_v$  на его микротвердость. Первые результаты этого исследования представлены в настоящем сообщении.

Исследования проведены на модельных поликристаллических образцах на основе  $BN_v$ , спеченных при высоких давлениях и

отличающихся различной дефектностью. Образцы получены при высоких давлениях квазигидростатического сжатия. Использовали порошок исходного  $\text{BN}_v$ , синтезированного в ударных волнах. Частицы порошка имели форму пластин, развитые поверхности которых ограничены базисными плоскостями. Толщина частиц порошка составляла 150—300 нм, их размеры в развитой базисной поверхности — 3—5 мкм. Для спекания порошок предварительно уплотняли путем механической набивки. Частицы порошка в этом случае в поликристаллических образцах располагались параллельно друг другу развитыми поверхностями, что обуславливало формирование при спекании морфологической и кристаллографической [0001] текстур по высоте образцов.

В таблице приведены параметры спекания образцов, некоторые их характеристики, а также значения прочностных свойств, измеренных при комнатной температуре. Общий фазовый состав образцов определяли рентгеновским методом. Фазовый состав единичных частиц, а также их субструктуру в сечениях типа  $(11\bar{2}0)$  исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг в сочетании с микродифракцией. Анализ дифрактограмм проводили, используя известные методики исследований фазового состава и субструктурных характеристик материалов, получаемых на основе исходного  $\text{BN}_v$  [12, 13]. Для исследования микропрочностных характеристик применяли шлифы от поверхности образцов, составленной базисными сечениями частиц.

Микротвердость определяли индентированием на установке Микронгамма при комнатной температуре (нагрузка в пределах до  $F = 2$  Н) алмазной пирамидой Берковича ( $\alpha = 65^\circ$ ) с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 с. Установка позволяет проводить запись диаграммы нагружения, выдержки и разгрузки в координатах  $F-h$ . Точность определения силы  $F$  составляла  $10^{-3}$  Н, глубины внедрения  $h$  индентора —  $\pm 2,5$  нм. Значения показателей диаграммы фиксировались по данным двух тысяч точек на диаграмме индентирования. Такие характеристики материала, как твердость  $H_{IT}$ , контактный модуль упругости  $E^*$ , находили в соответствии с Международным стандартом ISO 14577-1:2002(E). Модуль упругости  $E$  не устанавливали в связи с отсутствием данных о коэффициенте Пуассона для исследуемых материалов. Величину внеконтактной упругой деформации  $\epsilon_{es}$  определяли по методике, описанной в работе [14].

Установлено, что все образцы, за исключением полученного при  $P = 7,7$  ГПа,  $T = 1400$  °С,  $\tau = 60$  с (образец № 6), содержали только  $\text{BN}_v$ . Эти данные подтверждены также микродифракционными исследованиями. На рис. 1 приведены дифрактограммы трех образцов с наиболее типичными субструктурными особенностями частиц, выявленными электронно-микроскопическими исследованиями, и для которых наблюдалось повышение  $H_{IT}$  (таблица). Из анализа данных интенсивности и формы линии 200 cBN можно заключить, что в образце № 6 содержание cBN не превышает  $\approx 10-15\%$ . С увеличением длительности  $\tau$  спекания при  $P = 4,3$  ГПа,  $T = 1200$  °С (образцы № 4, 5), а также повышения  $P$  и  $T$  спекания (образец № 6) имеет место уменьшение параметра текстуры образцов (таблица), определенного по отношению интенсивностей  $I_{100v}/(I_{002v} + I_{111c})$ .

### Условия получения образцов и их некоторые характеристики

Номер образца	$P$ , ГПа	$T$ , °С	$\tau_{\text{спек}}$ , с	Относительная плотность $\gamma$	Текстура	$H_{\text{Г}}$ , ГПа	$H/E^*$	$E^*$ , ГПа	$\varepsilon_{\text{св}}$
1	7,7	600	120						
2	4,3	900—1000	120	0,92		11,7	0,074	157	2,281
3	7,7	1200	0	0,92		13,3	0,082	161	2,530
4	4,3	1200	120	0,94	0,29	13,3	0,085	154	2,635
5	4,3	1200	600	0,96	0,33	15,7	0,090	173	2,772
6	7,7	1400	60	0,97	0,85	34,0	0,140	262	4,323

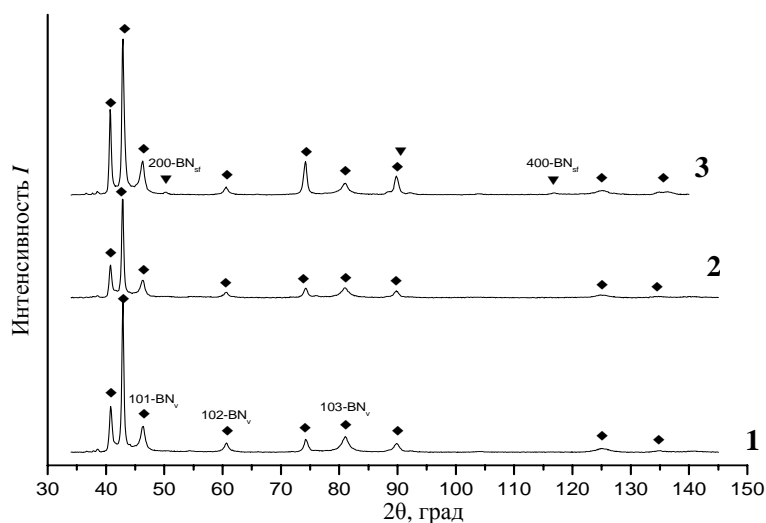


Рис. 1. Типичные дифрактограммы образцов на основе исходного  $\text{BN}_v$ , полученных при  $P = 4,3$  ГПа,  $T = 1200$  °С,  $\tau = 120$  с (1, обр. № 4),  $\tau = 600$  с (2, обр. № 5) и  $P = 7,7$  ГПа,  $T = 1400$  °С,  $\tau = 60$  с (3, обр. № 6);  $\blacklozenge$  —  $\text{BN}_v$ ;  $\blacktriangledown$  — cBN.

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что во всех исследованных образцах субструктура частиц  $\text{BN}_v$  является сильно неоднородной. Это проявляется в том, что по мере увеличения длительности спекания при постоянных значениях  $P$  и  $T$ , а также при их повышении наряду с образованием новых элементов субструктуры в отдельных участках образцов сохраняется субструктура, типичная для предыдущих стадий деформации, а также сформированная на этапе уплотнения при комнатной температуре. По характерным элементам субструктуры исследованные образцы можно разделить на три группы: I — № 2—4, II — № 5, III — № 6. В то же время имеются и общие особенности микроструктуры образцов, основные три из которых следующие.

I. Частицы  $\text{BN}_v$  в образцах, спрессованных при комнатной температуре, являются дефектными: в сечениях типа  $(11\bar{2}0)$  выявляются редкие базисные дефекты упаковки (ДУ), призматические дефекты (ПД), а также в локальных участках группы изгибных экстинкционных контуров (ИК).

II. На стадии уплотнения при комнатной температуре проходило разрушение частиц сколом. Это осуществлялось по призматическим плоскостям частиц типа  $(11\bar{2}0)$  и  $(1\bar{1}00)$ , что обуславливало уменьшение их размеров в развитой поверхности. Плоскости скола частиц были идентифицированы нами по наличию трещин, ортогональных базисной плоскости, а также в результате анализа микроэлектроннограмм (МЭГ) от тонких осколков разрушенных частиц. Такие осколки извлекаются обычно на угольных репликах от естественных изломов образцов. Заметим, что, по оценке работы [8], для кристаллов с решеткой вюртцита характерна совершенная спайность по  $(0001)$ . О возможности этой спайности в кристаллах с решеткой вюртцита отмечается и в работе [5]. Однако из анализа кристаллогеометрии решетки вюртцита следует, что совершенная спайность должна проходить по плоскости типа  $(10\bar{1}0)$ . По результатам наших исследований, скол частиц  $\text{BN}_v$  по  $(0001)$  осуществлялся редко, в основном по плоскостям типа  $(11\bar{2}0)$  и  $(1\bar{1}00)$ .

III. Во всех образцах не были сформированы физические границы между частицами. Поскольку частицы были огранены морфологически плоскими кристаллографическими поверхностями, при спекании между ними из-за плотной укладки под действием внешней нагрузки проходило частичное образование сплошных поверхностей сопряжения. Это наблюдалось главным образом для образцов № 5 и 6. Дифракционный контраст, типичный для физических границ, на таких поверхностях не выявлялся. В то же время в отдельных объемах образцов у границ сопряжения имел место дифракционный контраст в виде петелек экстинкционных контуров, что свидетельствует, согласно данным работы [16], о наличии напряжений.

Охарактеризуем субструктуру отдельных групп образцов. Для субструктуры частиц образцов группы I характерны два основных типа дефектов — базисные ДУ и ПД (рис. 2, а, I). Указанные дефекты чаще всего находятся одновременно в частицах. В этом случае имеет место разупорядочение структуры  $\text{BN}_v$  в базисном и призматическом направлениях (выявляются сплошные тяжи в направлении  $[0001]$  и фрагменты тяжей от всех узловых отражений в рядах *hol* в ортогональном направлении). По особенностям дифракционного контраста и геометрии МЭГ частиц с высокой плотностью ПД и основываясь на данных детального исследования призматических дефектов в частицах  $\text{BN}_v$  [17] и осадках вюртцитного GaN [18, 19], наблюдаемые нами ПД можно отнести к инверсионным доменам. В указанных работах установлено, что границы доменов расположены в плоскостях типа  $\{1\bar{1}00\}$  и  $\{11\bar{2}0\}$ . По данным работы [17], инверсионные домены в  $\text{BN}_v$  формируются на стадии его образования из  $\text{BN}_r$  по мартенситному механизму. Отметим, что на примере монокристаллов вюртцитного ZnS (выращенных при нормальном давлении) призматические дефекты наблюдали впервые в работах [20, 21], причем такие дефекты были обычно связаны с базисными ДУ, вплоть до образования замкнутых элементов структуры. По данным работы [22], такие дефекты располагались в плоскостях  $(11\bar{2}0)$  и  $(1\bar{2}10)$ .

В частицах образцов группы I имеются также элементы субструктуры в виде дислокационных скоплений, обуславливающих формирование

азимутально разориентированных областей (рис. 2, *a*, II), и ИК, пересекающие частицы по всей толщине. Такие ИК часто сопутствуют призматическим дефектам и имеют расположение, близкое к ортогональному по отношению к базисным плоскостям частиц (рис. 2, *a*, III). Призматические дефекты часто выявляются в группах сопряженных по базисным плоскостям частиц, причем их направление практически совпадает во всех частицах (рис. 2, *b*). Отмеченные особенности позволяют предположить, что такие дефекты имеют не только генетическое происхождение (то есть содержатся в исходных частицах  $VN_b$ ), но и образуются непосредственно в условиях деформации при спекании под действием высокого давления квазигидростатического сжатия. В этом случае из-за направленной укладки частиц компонента осевого сжатия является параллельной оси  $[0001]_b$ .

В частицах образцов группы II содержатся также описанные дефекты, однако выявляются и дефекты двух новых разновидностей. 1. Высокая плотность направленных и хаотических ИК (рис. 3, *a*). К особенностям таких дефектов можно отнести то, что на МЭГ от содержащих их участков в рядах *hol* отражения с четными значениями *l* часто полностью отсутствуют, а с нечетными — вытянуты в направлении оси “а”. 2. Субструктура “перестройки” в системе дефектов — базисные ДУ и ПД. Она формируется

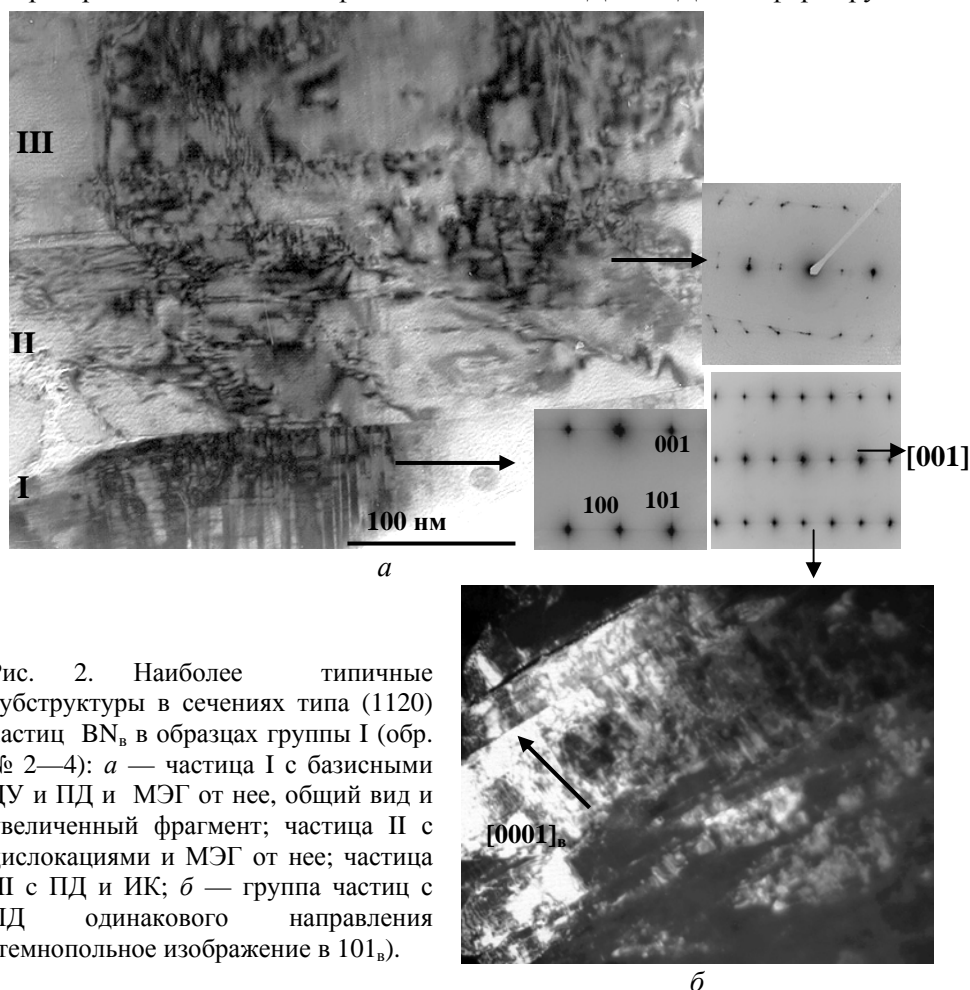


Рис. 2. Наиболее типичные субструктуры в сечениях типа (1120) частиц  $VN_b$  в образцах группы I (обр. № 2—4): *a* — частица I с базисными ДУ и ПД и МЭГ от нее, общий вид и увеличенный фрагмент; частица II с дислокациями и МЭГ от нее; частица III с ПД и ИК; *b* — группа частиц с ПД одинакового направления (темнопольное изображение в  $101_b$ ).

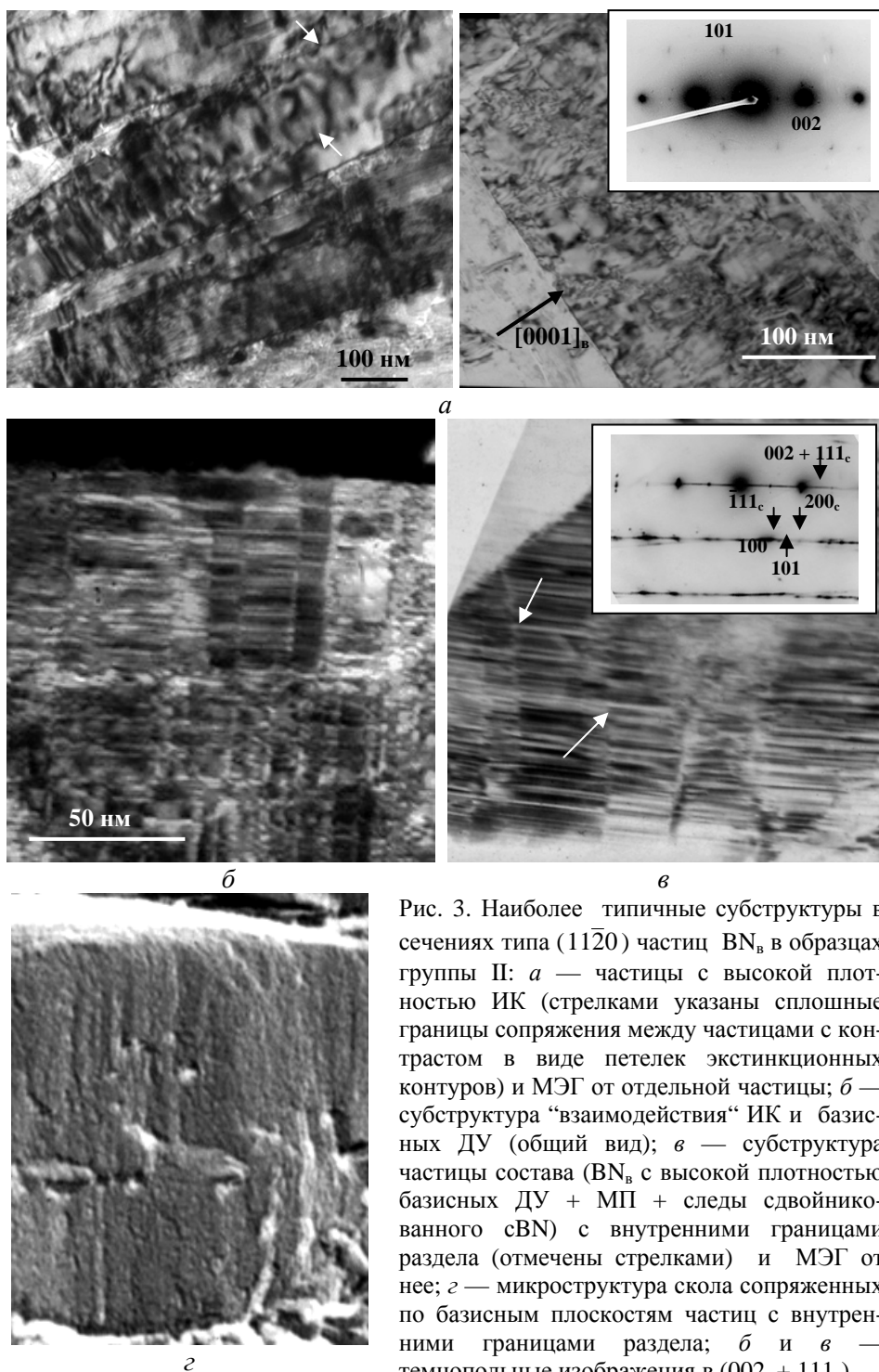


Рис. 3. Наиболее типичные субструктуры в сечениях типа  $(11\bar{2}0)$  частиц  $\text{BN}_b$  в образцах группы II: *a* — частицы с высокой плотностью ИК (стрелками указаны сплошные границы сопряжения между частицами с контрастом в виде петелек экстинкционных контуров) и МЭГ от отдельной частицы; *б* — субструктура “взаимодействия” ИК и базисных ДУ (общий вид); *в* — субструктура частицы состава  $(\text{BN}_b$  с высокой плотностью базисных ДУ + МП + следы сдвойникового  $\text{sBN}$ ) с внутренними границами раздела (отмечены стрелками) и МЭГ от нее; *г* — микроструктура скола сопряженных по базисным плоскостям частиц с внутренними границами раздела; *б* и *в* — темнопольные изображения в  $(002_b + 111_c)$ .

за счет взаимодействия в системе дефектов с разрушением ПД, что определяет дальнейшее развитие базисного скольжения. Вначале этот процесс проходит локально (рис. 3, б), а затем распространяется на все большие участки частиц. В результате этого образуются области с высокой плотностью базисных ДУ, имеющих микродоменное строение, а

по поперечным сечениям частиц формируются границы раздела, по которым проходит смещение разделенных ими фрагментов (рис. 3, в). Ступени скола близкой направленности выявляются и на микроструктурах разрушения частиц образцов с высокой плотностью указанных границ (рис. 3, з). Формирование ступеней может быть объяснено блокирующим действием границ на развитие трещин скола.

От областей с субструктурой “перестройки” чаще всего получали МЭГ с рядами отражений  $00l$  и  $hol$  в виде сплошных тяжей. При этом в рядах  $hol$  были усиления в местах узловых отражений  $BN_v$ , а в рядах  $00l$  — отдельные точечные отражения. Последнее свидетельствует о формировании многослойных политипов (МП). Имеются также частицы, на МЭГ от которых в сплошных тяжах  $hol$  выявляются также усиления в местах расположения отражений сдвойникового  $sBN$  (рис. 3, в). Отмеченные особенности МЭГ указывают на развитие перехода вюртцитной фазы в МП и  $sBN$ . Известно [23], что такие превращения осуществляются с участием дислокаций Шокли с вектором Бюргерса типа  $a/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle$ . Они являются кристаллоориентированными: базисные плоскости  $BN_v$ , многослойных политипов и плоскости (111) сфалеритной фазы параллельны между собой. Двойникование  $sBN$  проходит по плоскости  $(111)_c \parallel (0001)_v$  при параллельности осей  $[111]_c$  и  $[0001]_v$ . Таким образом, в частицах возникает высокая плотность межфазных границ, что и обуславливает формирование в них микродоменной субструктуры (рис. 3, в).

Отметим, что ранее в кристаллах вюртцитного  $ZnS$  наблюдали уменьшение плотности ПД при одновременном возрастании плотности ДУ в результате развития базисного скольжения с участием дислокаций Шокли как в условиях деформации при высоком давлении и комнатной температуре [20], так и непосредственно в электронном микроскопе [21].

Образцы группы III состоят главным образом из частиц гетерофазного состава ( $BN_v$  с высокой плотностью базисных ДУ + МП + сдвойнико-ванный  $sBN$ ) (рис. 4, а). В большинстве частиц наблюдается смещение их микрообластей по внутренним границам раздела и имеет место разориентировка таких областей. Смещение отчетливо выявляется не только на изображениях на просвет (рис. 4, б), но и на электронных микрофрактограммах образцов, где имеются отдельные группы частиц (рис. 4, в).

На основе изложенных результатов структурных исследований можно предложить следующее объяснение влияния субструктурных дефектов в частицах  $BN_v$ , образующихся в условиях деформации при квазигидростатическом сжатии при высоких  $P$  и  $T$ , на величину микротвердости исследованных образцов. Как уже указывалось, для исследования использовали модельные образцы на основе частиц  $BN_v$  большой толщины, механическое разрушение которых при уплотнении заторможено, а также в условиях существования направленной укладки частиц, а именно базисными плоскостями параллельно друг другу. Последнее обуславливало особенность нагружения образцов — составляющая одноосного сжатия при спекании образцов была практически параллельна направлению базисной оси. На примере вюртцитной модификации оксида цинка показано [24], что скольжение по плоскости (0001) реализуется при условии  $0^\circ < \alpha < 67^\circ$ , где  $\alpha$  — угол рассогласования между направлением



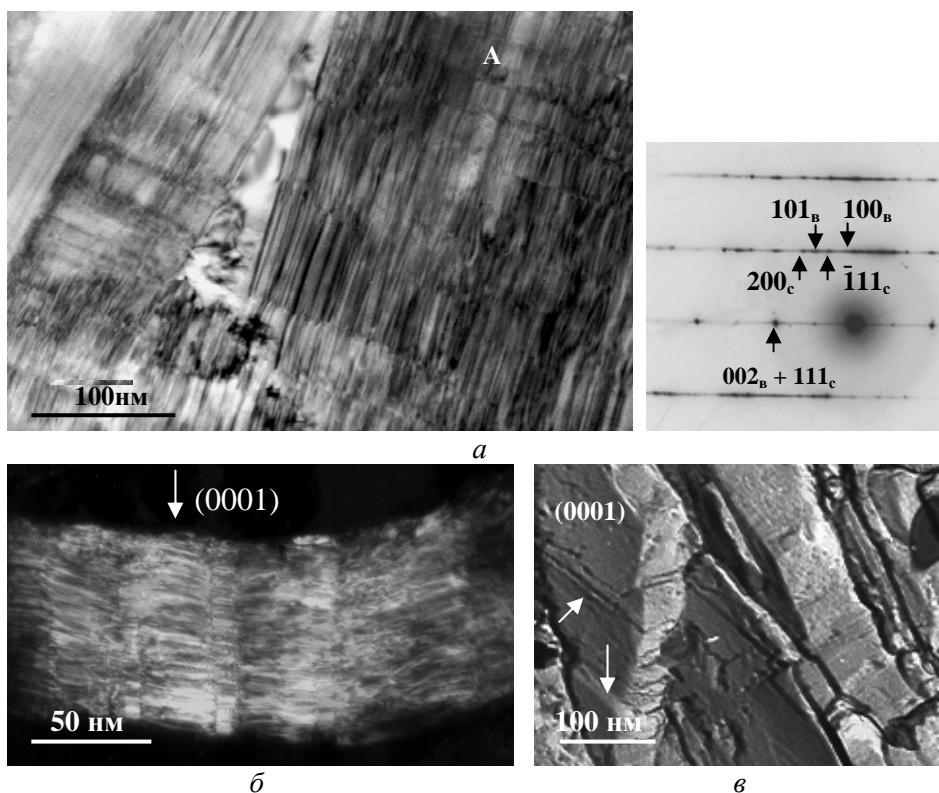


Рис. 4. Наиболее типичные субструктуры в сечениях типа  $(11\bar{2}0)$  частиц образцов группы III (обр. № 6): *a* — микродоменная субструктура частиц состава  $(\text{BN}_\text{в}$  с базисными ДУ + сдвойникованный  $\text{BN}_\text{сф}$  + МП) и типичная МЭГ от частицы А; *б* — частица, деформированная изгибом с формоизменением поверхностей огранки в результате смещения микрообъемов по внутренним границам раздела (темнопольное изображение в  $(002_\text{в} + 111_\text{с})$ ); *в* — фрагмент электронной микрофрактограммы образца (стрелками указан микрорельеф на базисной поверхности частицы, образованный вследствие указанного смещения).

приложенного напряжения и базисной осью. Таким образом, деформация частиц  $\text{BN}_\text{в}$  при спекании проходила в условиях, благоприятных для базисного скольжения, являющегося наиболее легким для кристаллов с решеткой вюртцита. Как следует из таблицы, все образцы группы I имели близкие характеристики микротвердости. Основные элементы субструктуры — плоские дефекты, обусловленные сочетанием призматического и базисного скольжения. Некоторое увеличение микротвердости образцов группы II и заметное в случае образцов группы III может быть объяснено влиянием двух факторов: возникновением при спекании напряжений в частицах, на что указывает высокая плотность ИК, и формированием микродоменной субструктуры, обусловленной высокой плотностью базисных ДУ в  $\text{BN}_\text{в}$  и развитием кристаллоориентированного превращения  $\text{BN}_\text{в}$  в МП и сдвойникованный сBN. В образцах группы II образование сBN проходит только в незначительной доле частиц и сBN рентгеновским методом не обнаруживается. Максимальное упрочнение характерно для образцов группы III, в которых практически все частицы являются гетерофазными ( $\text{BN}_\text{в}$  с базисными ДУ + сдвойникованный сBN + МП). Такие частицы имеют высокую плотность когерентных границ

сопряжения по плотноупакованным плоскостям фазовых составляющих. Эти особенности субструктуры позволяют объяснить упрочнение таких образцов главным образом наличием напряжений, возникающих при кристаллоориентированном превращении  $\text{BN}_v \rightarrow \text{сBN}$ . Это обусловлено тем, что образуется новая фаза при сжатии решетки исходной фазы в направлении базисной оси (ось “с”) и растяжении в ортогональном направлении (ось “а”). Это превращение проходит также с увеличением ковалентной составляющей химической связи: по данным работы [25], степень ковалентности сBN составляет 78%, а по данным [26] — для  $\text{BN}_v$  она не превышает 55%. Этот процесс должен сопровождаться также перестройкой электронных оболочек атомов, что определяет изменение эффективных размеров атомов бора и азота. Подтверждением определяющей роли напряжений фазовой перестройки в упрочнении могут служить данные о структурном состоянии материалов на основе исходного  $\text{BN}_v$  с максимальными величинами твердости и вязкости разрушения [27, 28]. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что в таких материалах фаза сBN является сдвойникованной и содержится главным образом в форме пластинчатых прослоек в гетерофазных зернах, а в остаточной вюртцитной фазе имеется высокая плотность базисных ДУ. Наличие прослоек сBN в частицах базового состава ( $\text{BN}_v$ ) будет оказывать влияние и на характеристики их скола, а также на микротвердость, как это показано на примере кристаллов ZnS. По данным работы [29], при высокой плотности базисных ДУ (как прослоек сфалеритной фазы) скол таких прослоек проходит только по плоскости типа (110), которая параллельна оси  $[111]_c$ , совпадающей с осью  $[0001]_v$ . Таким образом, склонность к сколу кристаллов будет уменьшаться. Кроме того, плоскости (111) когерентного сопряжения сфалеритной фазы с вюртцитной имеют более высокую твердость по сравнению с остальными плоскостями типа (111) [30], что можно объяснить присутствием анизотропных напряжений размерного несоответствия, обусловленного различиями параметров решеток вюртцитной и сфалеритной фаз.

Результаты исследований данной работы позволяют заключить, что заметное упрочнение  $\text{BN}_v$  в условиях пластической деформации при высоких давлениях и температурах имеет место только в случае развития начальной стадии превращения  $\text{BN}_v \rightarrow \text{сBN}$  и формирования частиц гетерофазного состава. Характерной особенностью субструктуры частиц является микродоменное строение вследствие формирования внутренних кристаллографически обусловленных межфазных границ. Для объяснения механизма столь значительного упрочнения  $\text{BN}_v$  под индентором (114 ГПа), по данным расчета [8], необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования. В последнем случае необходимо использование независимых монокристаллических частиц.

1. *Сверхтвердые материалы* / Под ред. И. Н. Францевича. — К.: Наук. думка, 1980. — 291 с.
2. Карюк Г. Г., Бочко А. В., Моисеенко О. И., Сидоренко В. К. Сверхтвердые инструментальные материалы и изделия на их основе. — К.: Наук. думка, 1980. — 167 с.
3. Карюк Г. Г., Бочко А. В., Моисеенко О. И., Сидоренко В. К. Высокопроизводительный инструмент из гексаниа-Р. — К.: Наук. думка, 1986. — 134 с.

4. Григорьев О. Н. Исследование пластических и прочностных свойств сверхтвердых материалов методами микровдавливания // Порошковая металлургия. — 1982. — № 1. — С. 74—84.
5. Созин Ю. И., Белянкина А. В., Прихна А. И., Герасименко В. К. Влияние фазового состава на прочность поликристаллических сверхтвердых материалов // Синтетические алмазы. — 1978. — № 5. — С. 3—8.
6. Коновалов Л. Л. Режущие свойства и области применения нового сверхтвердого материала на основе нитрида бора для тонкой лезвийной обработки: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — К., 1986. — 19 с.
7. Dubrovinsraja N., Solozhenko V. L., Miyajima N. et al. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: noncarbon material has reached diamond hardness // Appl. Phys. Lett. — 2007. — **90**. — 101912.
8. Zicheng Pan, Hong Sun, Yi Zhang, Changfeng Chen. Harder than diamond: superior indentation strength of wurtzite BN and lonsdaleite // Phys. Rev. Lett. — 2009. — **102**. — 055503.
9. Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Hemley R. J. Harder than diamond: dreams and reality // J. Phil. Mag. A. — 2002. — **82**, No. 2. — P. 231—250.
10. Епишина Н. И., Надеждина Е. Д., Клюев Ю. А. и др. Твердость и вязкость разрушения природных лонсдейлитсодержащих поликристаллических алмазов // Докл. АН СССР. — 1982. — **276**, № 1. — С. 232—234.
11. Sumiya H., Irifune T. Formation mechanism and some properties of super-hard nanopolycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering // J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy. — 2006. — **53**, No. 5. — P. 452—458.
12. Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. — К.: Наук. думка, 1979. — 186 с.
13. Палатник Л. С., Гладких Л. И., Фукс М. Я. и др. Изменение субструктуры при фазовых превращениях нитрида бора // Порошковая металлургия. — 1978. — № 12. — С. 76—80.
14. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А. Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования // Материаловедение. — 2007. — № 11. — С. 26—31.
15. Белов Н. В., Классен-Неклюдова М. В. О характере разрушения кристаллов (явление спайности и отдельности) // Журн. техн. физики. — 1948. — **18**, № 3. — С. 265—278.
16. Фирстов С. А. Закономерности структурообразования и изменения механических свойств при пластической деформации ОЦК-металлов // Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации. — К.: Наук. думка, 1989. — С. 196—225.
17. Бритун В. Ф., Курдюмов А. В., Даниленко А. И. Инверсионные домены в вюрцитном нитриде бора // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2008. — Вып. 15. — С. 114—119.
18. Черкашин Н. А., Берт Н. А., Мусихин Ю. Г. и др. Структурные исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии нелегированного и легированного кремнием GaN, выращенного на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Физика и техника полупроводников. — 2000. — **34**, № 8. — С. 903—908.
19. Мамутин В. В., Черкашин Н. А., Векишин В. А. и др. Просвечивающая электронная микроскопия колончатых наноструктур GaN, полученных методом молекулярно-пучковой эпитаксии // Физика тв. тела. — 2001. — **43**, № 1. — С. 146—151.
20. Chadderton L. T., Fitzgerald A. G., Yofee A. D. Pressure induced stacking faults in zinc sulphide crystals // J. of Phys. and Chem. of Solids. — 1963. — **24**, No. 3. — P. 592—593.
21. Secco Daragona F., Delavignette P., Amelinckx S. Direct evidence for the mechanism of the phase transition wurtzite-sphalerite // Phys. Stat. Solid. — 1966. — No. 2. — K115—118.
22. Chadderton L. T., Fitzgerald A. G., Yofee A. D. Stacking faults in zinc sulphide // Phil. Mag. — 1963. — **8**, No. 85. — P. 167—173.
23. Пилянкевич А. Н., Олейник Г. С., Бритун В. Ф. Электронно-микроскопическое исследование перехода 2H→3C в нитриде бора // Сверхтвердые материалы. — 1988. — № 1. — С. 18—24.

24. Funk W., Sochel Y. G. Glide systems in the wurtzite structure and their interaction in high temperature deformation studied with ZnO single // Sci. Ceram. — 1977. — 9, No. 1. — P. 519—526.
25. Синтетические сверхтвердые материалы: В 3-х т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Под ред. Н. В. Новикова. — К.: Наук. думка, 1986. — 280 с.
26. Пилянкевич А. Н. Характер химической связи в нитридах элементов III В подгруппы // Докл. АН УССР. — 1975. — № 2. — С. 170—173.
27. Олейник Г. С. Природа высокой прочности гексанита-Р. Роль микроструктуры в ее формировании // Сверхтвердые материалы. — 1994. — № 2. — С. 3—7.
28. Олейник Г. С. Структурные превращения при формировании сверхтвердых материалов на основе исходных порошков вюртцитного нитрида бора // Там же. — 2012. — № 12. — С. 3—26.
29. Сысов Л. А., Атрощенко Л. В. Совершенство структуры и механическая прочность монокристаллов типа  $A^{II} B^{VI}$ , выращенных из расплава и паровой фазы // Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. — Новосибирск: Наука, 1975. — Т. II. — С. 412—418.
30. Атрощенко Л. В., Федоренко О. А. Анизотропия механических и оптических свойств монокристаллов ZnS, содержащих дефекты упаковки // Монокристаллы и техника. — 1975. — Вып. 12. — С. 92—97.

### **Про природу зміцнення вюртцитного нітриду бору при високих тисках та температурах**

Г. С. Олейник, В. Ф. Горбань, В. М. Волкогон, А. В. Котко,  
А. В. Степаненко, В. М. Верещака

*Представлено результати дослідження методами просвічуючої електронної мікроскопії субструктури частинок вюртцитного нітриду бору в полікристалічних зразках, одержаних при високих тисках та температурах, а також дані про мікротвердість зразків. Мікротвердість визначали інденуванням алмазною пірамідю Берковича ( $\alpha = 65^\circ$ ) на установці Микрон-гамма (нагрузка в межах до  $F = 2$  Н) при кімнатній температурі. Точність визначення сили  $F$  складала  $10^{-3}$  Н, глибини впровадження  $h$  індентора —  $\pm 2,5$  нм. Встановлено, що підвищення мікротвердості зразків (від  $H_v = 11,7$  до  $34,0$  ГПа) визначається формуванням в частинках мікродоменної субструктури. Її утворення — наслідок розвитку поширеного кристаллоорієнтованого перетворення вюртцитної фази в багатшарові політипи та здвійникований сфалеритний нітрид бору. Максимум мікротвердості в досліджених зразках спостерігається при вмісті  $\sim 10$ — $15\%$  сфалеритної фази.*

**Ключові слова:** нітрид бору, субструктура, вюртцитний, сфалеритний BN, дефекти пакування, перетворення, мікротвердість.

### **On the nature of wurtzite boron nitride hardening under high pressure and temperature**

H. S. Oleynik, V. F. Horban, V. M. Volkohon, A.V. Kotko, A.V. Stepanenko,  
V. M. Vereshchaka

*The results of TEM microscopy examination of the substructure of wurtzite boron nitride particles in polycrystalline samples fabricated under high temperature and pressure are presented along with the data on microhardness of the samples. Microhardness was determined by indentation on a "Micron-gamma" unit at room temperature under loading to  $F = 2$  N using the Berkovich diamond pyramid ( $\alpha = 65^\circ$ ).*

*The accuracy of the force  $F$  determination was  $10^{-3}$  N; the depth of indentation was  $\pm 2,5$  nm. The increase in the microhardness of samples from  $H_v = 11,7$  to  $34,0$  GPa was established to be related to the formation of a microdomain substructure in particles due to the evolution of layer-by-layer crystal-oriented transformation of the wurtzite phase into multilayered polytypes and twinned sphalerite boron nitride. The samples containing  $\sim 10$ – $15\%$  sphalerite phase exhibited the highest microhardness.*

**Keywords:** *wurtzite BN, substructure, packing defects, transformation, microhardness.*