

# Получение, структура, свойства

УДК 539.2.669.0176:669.018

Г. С. Олейник (г. Киев)

## **Структурные превращения при формировании сверхтвердых материалов на основе исходных порошков вюртцитного нитрида бора**

*Рассмотрены механизмы структурных превращений, которые осуществляются при спекании материалов, получаемых при высоких давлениях и температурах на основе вюртцитного нитрида бора. В зависимости от условий спекания в материале может быть сформировано несколько типов микроструктуры, отличающихся количественным содержанием полиморфных модификаций BN, размером и субструктурой зерен, структурным состоянием границ раздела. Сделано заключение, что сочетание высокой твердости (60–80 ГПа) и вязкости разрушения ( $14\text{--}22 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) материала на основе  $\text{BN}_6$  (торговая марка гексанит-Р) реализуется в случае формирования микроструктуры с высокой долей зерен особого структурного состояния. Его особенности определяют наличие в материале внутризеренных межфазных границ, межфазных границ композиционного типа, а также высокий уровень напряжений, обусловленный этими границами.*

**Ключевые слова:** вюртцитный, сфалеритный, нитрид бора, скольжение, полиморфное превращение, спекание.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования (как экспериментальные, так и теоретические) по поиску новых сверхтвердых веществ. Такие исследования имеют главным образом практическую направленность, т. е. создание новых материалов, служебной характеристикой которых является твердость. В то же время во многих странах имеются организованные производства традиционных сверхтвердых веществ (вюртцитного  $\text{BN}_6$  и сфалеритного cBN, кубического алмаза и алмаза, представляющего собой смесь кубической и гексагональной фаз). Создано множество технологий получения материалов на основе этих веществ как монофазных, так и композитов, которые применяют в самых различных областях техники [1]. Это указывает на то, что необходимы дальнейшие исследования традиционных сверхтвердых фаз и материалов на их основе с целью выявления их ресурсных возможностей, оптимизации и регулирования их свойств, а также

определения новых областей применения. В связи с этим представляется, что актуальной проблемой материаловедения сверхтвердых керамик является обобщение и анализ накопленных знаний об этих материалах и, прежде всего, о механизмах структурных и фазовых превращений при их формировании. Эти данные являются базовой составляющей нового подхода при разработке керамических материалов, а именно целевого проектирования материалов с заранее запланированными микроструктурами, которые могут обеспечить повышение служебных свойств.

Среди поликристаллических сверхтвердых керамик на основе плотных фаз  $\text{BN}$  можно выделить отдельную группу материалов на основе вюртцитной модификации. В настоящее время известны следующие материалы. Это, прежде всего, материалы, имеющие торговые марки гексанит-Р [2, 3] и ПТНБ (поликристаллический твердый нитрид бора). Материал последнего типа получают на основе исходных порошков сфалеритной и вюртцитной фаз как в состоянии поставки [2], так и после их предварительного диспергирования, что позволяет получать нанодисперсный материал [4]. В зарубежной практике известны материалы на основе исходного  $\text{BN}_v$ , созданные в Японии [5, 6]. Один из них имеет торговую марку вюртцит [5], на основе которого также создан композит, содержащий диборид титана. В [7] сообщалось о разработке на основе  $\text{BN}_v$  нанодисперсного материала, отличающегося высокой вязкостью разрушения (при содержании сBN-фазы 20–60 % (по массе) она составляла 16–20 МПа·м<sup>1/2</sup>). Недавно получена новая разновидность материала типа гексанита-Р с использованием деформационной предобработки прокаткой исходных порошков  $\text{BN}_v$  [8].

Среди указанных материалов особый интерес представляют гексанит-Р и ПТНБ. Это обусловлено тремя обстоятельствами. Первое заключается в том, что эти материалы отличаются сочетанием высокой твердости и вязкости разрушения. По [2, 3] для первого из них  $H_V = 55\text{--}80$  ГПа,  $K_{Ic} = 15,8\text{--}17,4$  МПа·м<sup>1/2</sup>, прочность на сжатие – 4,2 ГПа, для второго –  $H_V = 57\text{--}62$  ГПа,  $K_{Ic} = 14,9\text{--}17,4$  МПа·м<sup>1/2</sup>. Второе связано с тем, что гексанит-Р может эффективно использоваться для обработки черных и цветных металлов как в условиях прерывистого, так и непрерывного резания. Третье – это представленные в [9] результаты расчетов, свидетельствующих о возможности упрочнения  $\text{BN}_v$  и реализации твердости  $H_V = 114$  ГПа, т. е. выше, чем у алмаза.

С учетом отмеченного важным представляется анализ процессов структурообразования указанных материалов и, прежде всего, гексанита-Р как уникального керамического материала, для которого характерно сочетание высоких значений твердости, вязкости разрушения и прочности на сжатие. Этот вопрос частично обсуждался в ряде работ [10–13]. В данном сообщении рассмотрены процессы и механизмы структурных превращений в системе частиц  $\text{BN}_v$  при формировании материалов типа гексанита-Р, начиная с этапа уплотнения порошка при комнатной температуре и заканчивая полным превращением  $\text{BN}_v \rightarrow \text{sBN}$ . Были использованы результаты электронно-микроскопических исследований, выполненных на различных объектах: тонких фольгах, полученных методом ионного травления; тонких откольных частицах, извлекаемых с поверхности изломов компактных образцов, разрушенных ударом при комнатной температуре; угольных репликах от таких поверхностей изломов. Исследования выполнены главным образом на образцах, полученных на основе  $\text{BN}_v$ , синтезированного в ударных волнах в присутствии добавки воды. Диапазон размеров исходных частиц-пластин в разбитой базисной поверхности составлял 0,5–5 мкм, а их толщина не превыша-

ла 0,5 мкм. Для исследования использовали образцы, спеченные при  $p = 7,7\text{--}8$  ГПа в диапазоне температур  $T = 600\text{--}2000$  °С при длительности изотермической выдержки 60 с. Образцы были получены по технологии, предусматривающей операцию сепарирования исходного порошка с целью удаления наиболее крупных частиц, а также предобработку порошка при высоком давлении при комнатной температуре [10]. Последнее позволяло исключить формирование морфологической текстуры в образцах, что всегда является неизбежным при уплотнении частиц пластинчатой формы.

В [10–13] показано, что основными процессами структурных превращений при спекании порошков  $\text{BN}_b$  при  $p = 7,7\text{--}8$  ГПа с ростом температуры спекания от 600 до 2000 °С являются следующие: в независимых частицах – это механическое измельчение на стадии уплотнения при комнатной температуре, решетчатая пластическая деформация, ротационная деформация (или деформация незакономерным поворотом) в сочетании с проскальзыванием образующихся разориентированных фрагментов по границам их сопряжения без нарушения сплошности частиц, полиморфное превращение  $\text{BN}_b$  в сфалеритную фазу  $\text{cBN}$ ; в системе фрагментированных частиц – это формирование границ сопряжения, первичная и собирательная рекристаллизация, развитие деформации путем ползучести. Далее рассмотрим структурные механизмы реализации указанных превращений.

### МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ

Основной тип разрушения частиц  $\text{BN}_b$  в условиях уплотнения при комнатной температуре – это скол по призматическим плоскостям типа  $(10\bar{1}0)$ , которые являются плоскостями совершенной спайности в кристаллах с решеткой типа “вюртцит”. Судя по морфологии обломочных частиц в порошковых прессовках и наличию трещин в частицах, проходят также сколы и по плоскостям, наклонным к указанной плоскости скола. В целом на этом этапе формирования материала проходит уменьшение размеров частиц в развитой поверхности в 3–5 раз по сравнению с исходными, имеет место и некоторое уменьшение толщины частиц, а также формирование осколков частиц толщиной 70–100 нм.

### ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ

На основе результатов электронно-микроскопических исследований призматических сечений типа  $(11\bar{2}0)$  частиц  $\text{BN}_b$  можно выделить четыре механизма развития пластических сдвигов в них.

1. *Пластические сдвиги по плоскостям типа  $(01\bar{1}0)$  и  $(11\bar{2}0)$ .* Они осуществляются по границам инверсионных доменов, которые имеются в исходных частицах. Доменная субструктура является характерной для кристаллов с решеткой вюртцита. Детальное электронно-микроскопическое изучение такой субструктуры в частицах  $\text{BN}_b$ , синтезированного из графита при ударно-волновой обработке, а также в пленках нитрида галлия проведено в [14] и [15] соответственно. Выявлено, что домены имеют морфологически плоские поверхности огранки, залегающие в плоскостях  $(01\bar{1}0)$  и  $(11\bar{2}0)$ . Ширина доменов изменяется от единиц до 10–20 нм и больше (рис. 1, а). Сдвиги по границам доменов в частицах  $\text{BN}_b$  под действием высокого давления осуществляются уже начиная с  $T = 600$  °С, при этом имеет место формоизменение базисной поверхности частиц (см. рис. 1, б, в).

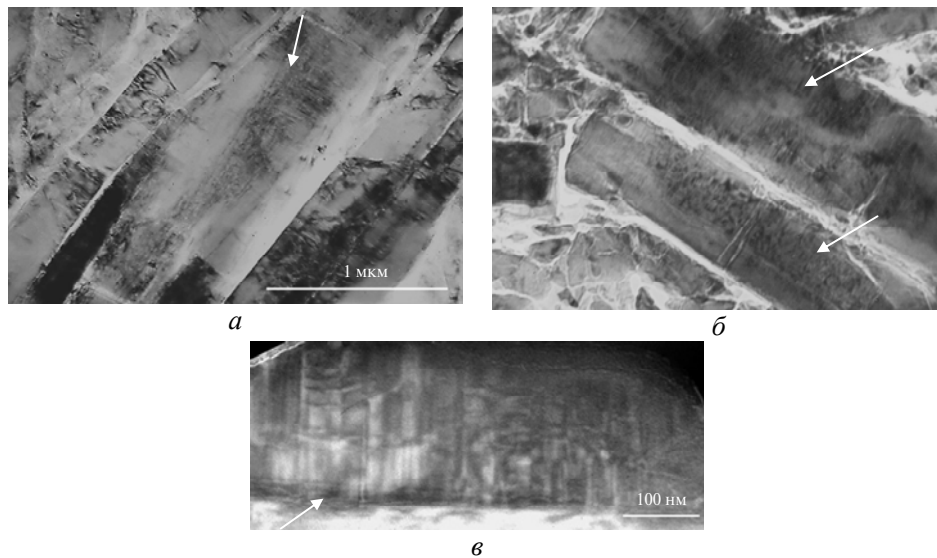


Рис. 1. Типичная субструктура частиц  $\text{BN}_v$  в сечениях типа  $(11\bar{2}0)$  после обработки при  $p = 8$  ГПа,  $T = 20$  (а),  $900$  (б, в) °С (б – общий вид, в – фрагмент увеличенного изображения доменов с участком их смещения по границам); на а и б стрелками указаны инверсионные домены, на в – формоизменение поверхности, обусловленное смещением по границам доменов.

*II. Пластические сдвиги по базисным плоскостям.* Эта деформация обуславливает формирование дефектов упаковки (ДУ) в базисных слоях частиц. Они выявляются при деформации уже при комнатной температуре, а с ростом температуры выше  $600$  °С этот процесс в значительной мере интенсифицируется. В частицах поликристаллов, полученных при  $T = 1200$  °С, выявляется высокая плотность указанных ДУ, а анализ контраста на них с помощью методики темного поля позволил заключить, что пластические сдвиги реализуются с помощью частичных дислокаций Шокли с вектором Бюргера типа  $a/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle$  [16]. Последнее, согласно [17], указывает на то, что сдвиги осуществляются между близкорасположенными базисными слоями, состоящими из разноразных атомов.

*III. Сочетание сдвигов по призматическим (границы доменов) и базисным плоскостям.* По результатам анализа микроэлектроннограмм (МЭГ) от субструктуры в частицах, сформированной при прохождении этих сдвигов, можно выделить условно два этапа их развития. На первом этапе имеет место разупорядочение в частицах  $\text{BN}_v$  в направлениях  $[10\bar{1}0]$  и  $[0001]$ , о чем свидетельствует присутствие сплошных тяжей на МЭГ. На втором этапе в таких частицах осуществляются следующие перестройки:

- превращение  $\text{BN}_v$  в многослойные политипы и сдвойникованный по плоскости  $(111)_c \parallel (0001)_v$  сBN. Это сопровождается уменьшением плотности и изменением кристалломорфологии границ доменов. Указанные процессы осуществляются неоднородно по объему частиц (рис. 2);

- на основе границ доменов возникают поверхности сопряжения между фрагментами сдвойникового  $\text{BN}_{сф}$  или состава  $\text{BN}_v + \text{BN}_{сф}$  + многослойные политипы (МП), выявляемые по смещению микрополосчатого контраста, характерного для фрагментов указанного состава (ср. субструктуру областей I и II на рис. 2, а и МЭГ от них – рис. 2, б, в). По таким границам проходит смещение фрагментов;

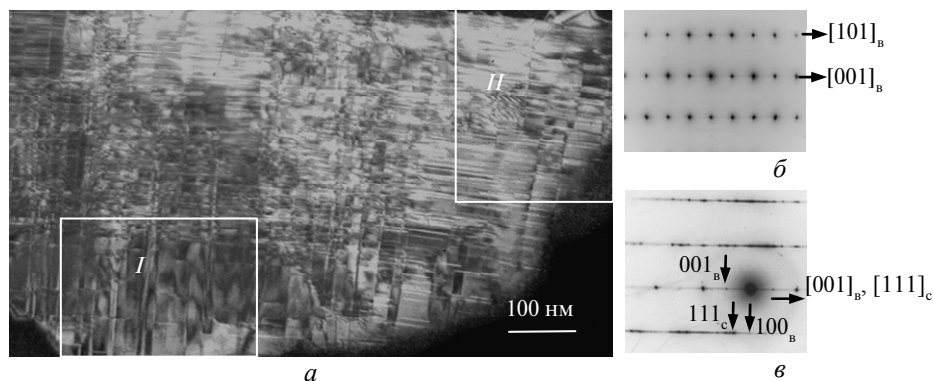


Рис. 2. Типичная субструктура частиц  $\text{BN}_b$  (сечение  $(11\bar{2}0)$ , темное поле в  $101_b$ , деформированных пластическим сдвигом по базисной и призматической плоскостях (а), микроэлектроннограммы от участка  $\text{BN}_b$ , где имеются исходные доменные границы (I) (б) и участка состава  $\text{BN}_b + \text{BN}_{\text{сф}} + \text{МП}$  с перестроенными границами (II) (в).

– перестройки второго вида сопровождаются формоизменением базисной поверхности частиц с образованием выступов размерами 10–50 нм и больше, в том числе и в форме правильных тетраэдров (рис. 3). Образование последних свидетельствует о кристаллографическом характере деформации. Можно предположить, что их образование связано с процессами двойникования  $\text{BN}_b$ . Известно, что при одноосном сжатии кристаллов бериллия (для которого характерна ГПУ-решетка) с двойниками по трем системам  $(10\bar{1}2)$   $[10\bar{1}1]$  на их базисной поверхности в результате раздвойникования образуются выступы тетраэдрической формы [18]. По данным [19], формоизменение базисной поверхности характерно также для двойникования кристаллов  $2\text{H SiC}$ , имеющих решетку вюрцита.

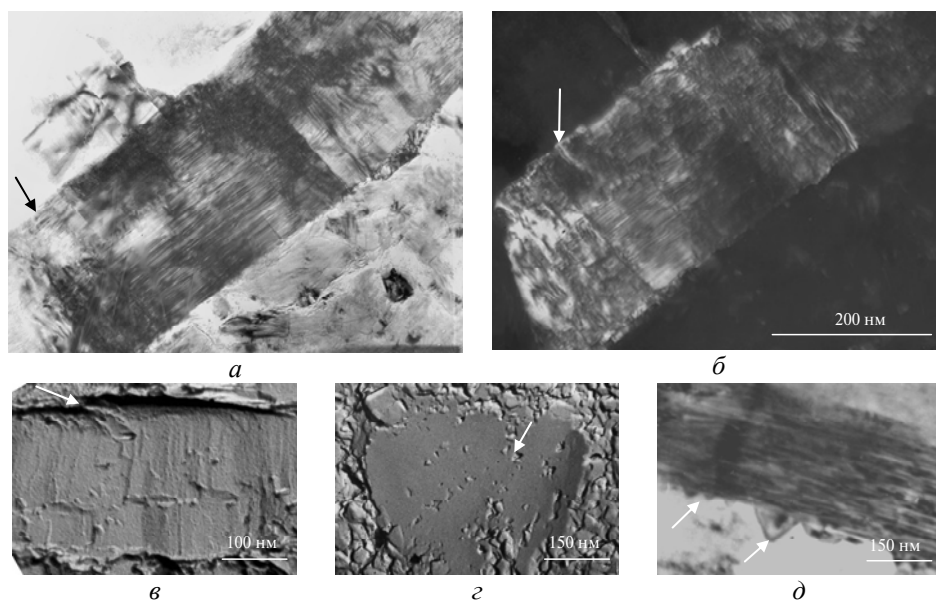


Рис. 3. Формоизменение базисной поверхности частиц  $\text{BN}_b$ : изображения светлопольное (а) и темнопольное (б) в общем отражении  $002_b + 111_c$ ; фрагмент электронной микрофрактограммы кристалла с выступами на базисной поверхности и следами смещения по границам (в); изображение рельефа базисной поверхности с выступами в форме тетраэдров (г) и изображение на просвет фрагмента частицы в сечении типа  $(11\bar{2}0)$  (д); стрелками указаны выступы.

*IV. Деформация частиц путем пластических поворотов.* В кристаллах с решеткой вюртцита, как и в веществах с гексагональными плотноупакованными решетками, базисная плоскость является основной плоскостью скольжения. В условиях подавления скольжения по этой плоскости при действии внешней нагрузки дальнейшая деформация таких веществ проходит за счет незакономерных пластических поворотов отдельных микрообъемов. В целом в случае металлических кристаллов такую деформацию рассматривают как кооперативную или ротационную [20]. Ее наблюдают также и для неметаллических кристаллов, в том числе и с преимущественно ковалентным типом химической связи, например SiC [21, 22], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23], алмаз, cBN [22]. По нашим исследованиям такая деформация в частицах BN<sub>v</sub> осуществляется на двух структурных уровнях. Первый уровень реализуется на стадии незначительной плотности базисных ДУ в частицах и ее проявление – это макро- и микроформоизменения частиц в целом, обусловленные изгибами, изломами и их сочетанием относительно базисной оси (рис. 4).

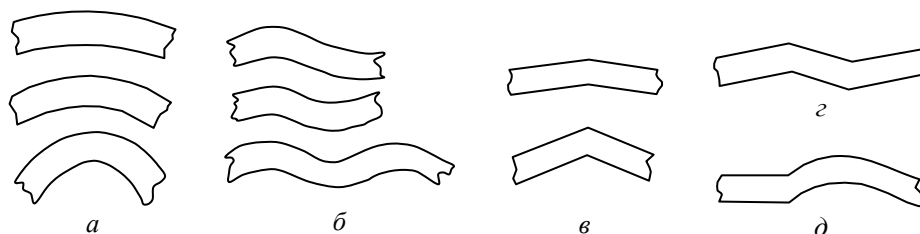


Рис. 4. Схема наиболее типичных случаев формоизменения частиц BN<sub>v</sub> в поликристаллах, полученных при T = 600–1200 °C, p = 8 ГПа: одиночные (а) и двойные (б) изгибы, изломы (в, г) и сочетание изгиба и излома (д).

Второй уровень указанной деформации реализуется главным образом в частицах с высокой плотностью базисных ДУ, а также поверхностей раздела, образованных на основе границ инверсионных доменов, протекает в объеме частиц. Этот процесс оказывает радикальное влияние на субструктуру частиц и их дальнейшую пластическую деформацию. В результате поворотов отдельных микроучастков в частицах (как кристаллографических, так и произвольных) проходит формирование внутренних границ разориентации, т. е. имеет место диспергирование частиц без нарушения их сплошности (рис. 5, а, б). Появление границ в объеме частиц определяет их дальнейшую кооперативную деформацию за счет перемещения (независимых операций проскальзывания и поворотов, а также их сочетания) разориентированных фрагментов по границам их сопряжения без нарушения сплошности (см. рис. 5, а, в). По данным [22] в условиях формирования поликристаллических образцов на основе BN<sub>v</sub> (p = 7,7 ГПа, T = 1200–1600 °C) и 6H SiC (имеющего также решетку вюртцита) выделены следующие элементарные механизмы внутричастичной деформации с участием пластических ротаций (рис. 6):

- поворот микрообластей частиц относительно осей, расположенных в базисной плоскости;
- некристаллографические повороты, диагностическим признаком которых чаще всего являются так называемые полосы переориентации в виде дислокационных скоплений, видимых на электронно-микроскопических изображениях деформированных кристаллов [20];
- сочетание поворотов микрообластей на различные углы и их смещений различных масштабов относительно оси [0001] и осей к ней наклонных;

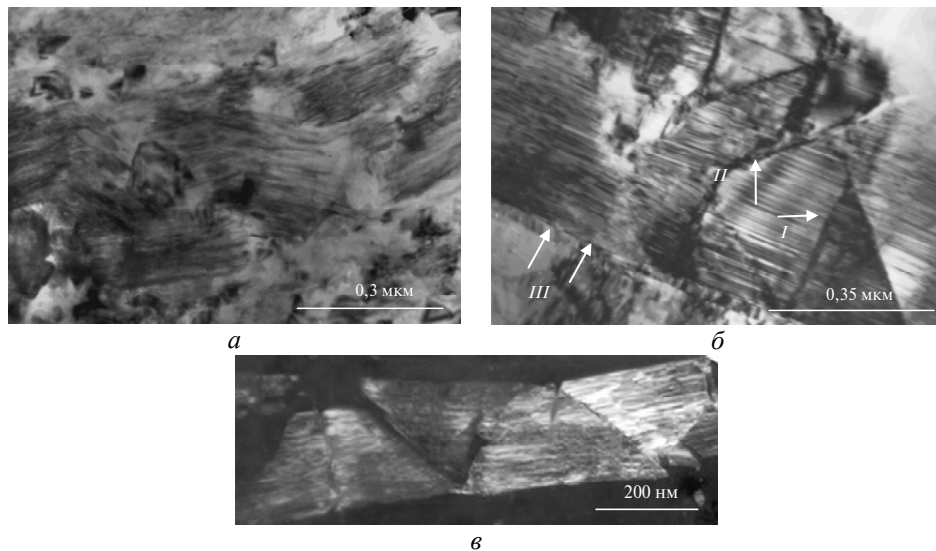


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения призматических сечений частиц  $\text{BN}_b$  с высокой плотностью базисных ДУ и внутренними границами разориентации, образованными в результате хаотического перемещения микрообъемов (фрагментов) частиц (а), поворота фрагментов относительно базисной оси (I) и некристаллографического поворота (II) (б), стрелками (III) указана сплошная граница в поверхности сопряжения базисных поверхностей частиц; смещения фрагментов относительно осей, наклонных к  $[0001]$  (темнопольное изображение в  $101_b$ ) (в).

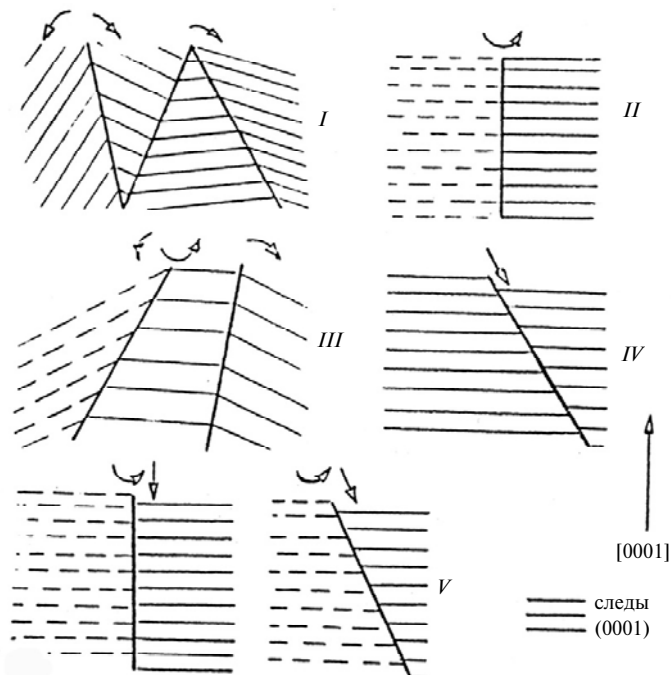


Рис. 6. Схемы перемещения фрагментов в частицах  $\text{BN}_b$  с базисными ДУ без нарушения их сплошности за счет пластических ротаций: I – повороты и (или) изломы относительно осей, расположенных в базисной плоскости; II – повороты относительно оси  $[0001]$ ; III – сочетание поворотов типа I и II; IV – смещение отдельной микрообласти относительно оси, наклонной к  $[0001]$ ; V – поворот относительно оси  $[0001]$  и наклонной к ней с одновременным локальным смещением параллельно этим осям.

– локализованные кристаллографические сдвиги по пирамидальным плоскостям типа  $(10\bar{1}2)$  и повороты относительно оси  $[0001]$ , а также смещения параллельно этой оси.

### ПОЛИМОРФНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ $\text{BN}_b \rightarrow \text{cBN}$

Диспергирование частиц  $\text{BN}_b$  за счет развития объемной ротационной деформации способствует активации базисного скольжения с помощью частичных дислокаций и, как следствие, фазового превращения  $\text{BN}_b \rightarrow \text{cBN}$ . Это обусловлено тем, что из-за разориентации фрагментов в частицах и ориентационной зависимости пластических сдвигов базисное скольжение проходит автономно в каждом фрагменте. Этот процесс по объему образцов проходит неоднородно, что обусловлено ориентационной зависимостью действия различных систем скольжения для анизотропных структур. По данным [24] на примере  $\text{ZnO}$  с решеткой вюртцита установлено, что при высокотемпературном нагружении действие различных систем скольжения в решетке вюртцита определяется взаимной разориентировкой ( $\alpha$ ) направления действующего одноосного напряжения и оси  $[0001]$ . В интервале  $0 < \alpha < 67^\circ$  реализуется преимущественно базисное скольжение, а при  $67^\circ < \alpha < 90^\circ$  – призматическое. При совпадении указанных направлений возможно только пирамидальное скольжение, а при пересечении под углом  $90^\circ$  – сочетание призматического и пирамидального.

Микродифракционными исследованиями образцов, полученных при  $T > 1200^\circ\text{C}$ , идентифицируется фазовое превращение  $\text{BN}_b \rightarrow \text{cBN}$  практически во всех частицах. Установлено [16], что эта перестройка проходит послойно за счет генерирования базисных ДУ и реализуется со следующим ориентационным соотношением:  $(111)_c \parallel (0001)_b$ ,  $[110]_c \parallel [11\bar{2}0]_b$ . Превращение всегда сопровождается возникновением на основе  $\text{BN}_b$  МП как промежуточных структур. Образующаяся фаза  $\text{cBN}$  является сдвойникованной: плоскость двойникования  $(111)_c$  параллельна плоскости  $(0001)$  вюртцитной фазы. Эти особенности превращения способствуют формированию гетерофазных ( $\text{BN}_b$  с ДУ + МП +  $\text{cBN}$ ) состояний в частицах, характеризующихся микропластинчатой субструктурой, поскольку их составляющие представлены в форме когерентно сопряженных пластин, ограненных плотноупакованными плоскостями. На начальном этапе формирования сфалеритной фазы толщина таких пластин составляет 3–5 нм (рис. 7), а с увеличением содержания этой фазы возрастает. Образующиеся монофазные зерна  $\text{cBN}$  содержат вначале редкие широкие двойники, а затем становятся одноориентированными.

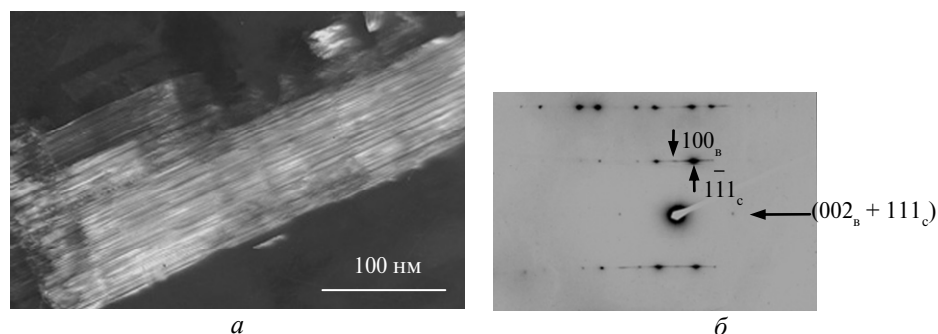


Рис. 7. Типичная микропластинчатая субструктура частицы состава  $\text{BN}_b$  с ДУ + МП + сдвойникованный  $\text{cBN}$  (а) (темнопольное изображение в совместном рефлексе  $002_b + 111_c$ , на котором выявляются границы сопряжения между составляющими и границы двойников  $\text{cBN}$ ); МЭГ от частицы (б).



## ФАЗОВОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ $\text{BN}_\text{в} \rightarrow \text{BN}_\text{г}$

При спекании порошков  $\text{BN}_\text{в}$  в локальных участках может проходить также обратное превращение вюрцитной фазы в графитоподобную  $\text{BN}_\text{г}$ . Микродифракционными исследованиями установлено, что начальная стадия этого процесса при  $p = 8$  ГПа может проходить уже при  $T = 800$  °С на развитых поверхностях частиц. Основная кристаллографическая связь между исходной и образующейся фазами – это параллельность их базисных плоскостей, однако выявляется также параллельность базисной плоскости  $\text{BN}_\text{г}$  и призматической  $\text{BN}_\text{в}$ . В поликристаллических образцах с поверхностями расслоения часто реализуется полное превращение в частицах. При этом базисная плоскость исходной фазы становится призматической плоскостью конечной фазы. Подобное превращение независимых частиц  $\text{BN}_\text{в}$ , осуществляемое как взрывное мартенситное, наблюдалось также непосредственно в электронном микроскопе без специального нагрева [25]. Такой же механизм является характерным и для обратного превращения частиц вюрцитной фазы  $\text{BN}$  непосредственно в процессе детонационного синтеза этой фазы [26].

## ФОРМИРОВАНИЕ МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ

Выявлено, что в процессе спекания проходит формирование межзеренных границ двух разновидностей. Начиная с  $T = 1200$  °С имеет место формирование сплошных границ за счет контактирования обломков частиц  $\text{BN}_\text{в}$  по морфологически плоским базисным плоскостям (см. рис. 5, б). Такие границы могут сохраняться в поликристаллах, полученных и при более высоких температурах, в условиях отсутствия пластической фрагментации частиц. Границы второй разновидности формируются между разориентированными фрагментами частиц, образованными в результате пластической деформации. Это может проходить с участием следующих структурных превращений. Границы фрагментов в частицах являются стопорами для протекания базисного скольжения, что приводит к накоплению дислокаций в них и, соответственно, их разориентировки. Кроме того, согласно представлений [27], границы разориентации в кристаллах с анизотропными решетками даже в условиях гидростатического сжатия являются источниками сдвиговых напряжений. Релаксация таких напряжений сопровождается генерированием дислокаций, а значит и увеличением их плотности в границах. Можно предположить, что при деформации частиц  $\text{BN}_\text{в}$  с внутренними границами разориентации в условиях квазигидростатического сжатия этот процесс также будет иметь место. При развитии процессов динамического упорядочения в системе дислокаций, сосредоточенных в поверхностях сопряжения фрагментов, будет проходить формирование высокоугловых границ.

## ПЕРВИЧНАЯ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Формирование центров роста зерен при спекании  $\text{BN}_\text{в}$  проходит на стадии фазового перехода в сфалеритную фазу. Центрами роста становятся зернограницные выступы тетраэдрической формы размерами  $\leq 100$  нм, образующиеся на плоских поверхностях частиц гетерофазного состава (см. рис. 3, з, д). О том, что такие выступы становятся центрами роста новых зерен, свидетельствуют результаты электронно-микроскопического исследования [28]. Установлено, что на границе контактирования выступов с соседним зерном выявляется полосчатый контраст, характерный для высокоугловых границ, а на темнопольных изображениях в отражении (111) сBN видны зерна треугольных сечений.

Следующий механизм формирования центров рекристаллизации (как это было отмечено выше) обусловлен пластической фрагментацией частиц  $\text{BN}_v$  и последующими процессами структурных превращений в поверхностях сопряжения фрагментов. Основной механизм образования зародышей роста зерен определяется последовательностью структурных превращений, рассмотренных выше, которые обуславливают возникновение фрагментов частиц с высокоугловыми разориентировками. Особенностью структурных превращений в системе таких фрагментов является то, что между ними по мере фазового превращения возникают границы двух типов: между гетерофазными фрагментами и между монофазными (сBN) и гетерофазными. Как было показано в [29], подвижными становятся границы второго типа, причем имеет место рост зерен сBN (рис. 8).

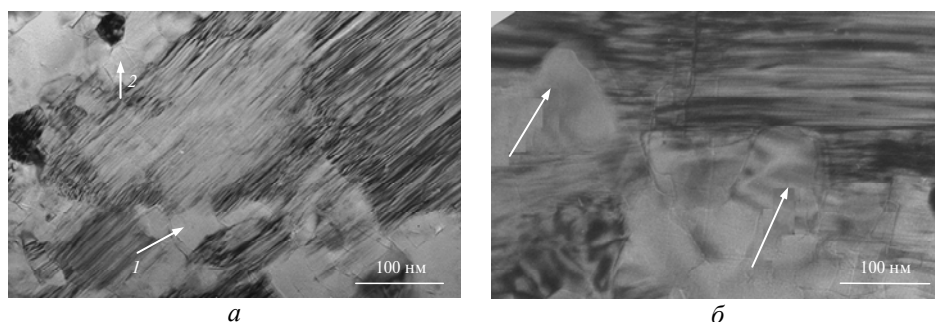


Рис. 8. Субструктура гетерофазной частицы с фрагментами различной разориентировки (на это указывает различие дифракционного контраста на фрагментах) в объеме (1) и в приповерхностных областях (2) (а); участок микроструктуры, иллюстрирующий миграцию границ зерен сBN в гетерофазную частицу (б).

Деформация путем ползучести в поликристаллических образцах проходит уже на стадии формирования отдельных объемов монофазных совершенных зерен сBN со сформированными между ними высокоугловыми границами. На это указывает формирование пор в стыках зерен, иногда образуются также нитевидные несплошности по их границам. В монофазных образцах образование указанных пор осуществляется во всем объеме, что сопровождается порообразованием и разуплотнением [30]. Важным обстоятельством является то, что на образующихся поверхностях несплошностей превращение  $\text{BN}_v \rightarrow \text{BN}_r$  не проходит. Следует отметить, что во многих случаях поликристаллические образцы, полученные на стадии сильного разуплотнения за счет ползучести, имеют белый цвет, что может служить диагностическим признаком развития этого процесса.

Из-за ориентационной зависимости базисного скольжения фазовое превращение по объему образцов в процессе спекания проходит неоднородно. В связи с этим в поликристаллах, полученных в интервале  $1200\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$ , формируются зерна различного структурного состояния. В частности, по результатам наших исследований в образцах, полученных при  $T \approx 1600\text{ }^\circ\text{C}$ , выявляются зерна следующих составов:  $\text{BN}_v$  с высокой плотностью базисных ДУ;  $\text{BN}_v$  с ДУ и МП;  $\text{BN}_v$  с ДУ + МП + сдвойникованный сBN; сBN с редкими широкими двойниками. При этом количество зерен последнего типа является наименьшим. В образцах, спеченных при  $T \geq 1700\text{ }^\circ\text{C}$ , доля монофазных совершенных зерен сBN возрастает, а между зернами всех составов имеются хорошо сформированные границы. В образцах, полученных при  $T > 1800\text{ }^\circ\text{C}$ ,

содержатся только монофазные зерна. Особенности эволюции структурного состояния зерен сBN указывают на то, что в них проходит процесс раздвойнивания. Подобная структурная перестройка путем механического раздвойнивания (при действии одноосной нагрузки) является характерной для кристаллов с решеткой сфалерита [31].

В зависимости от режимов спекания порошков  $BN_b$ , полученных в условиях ударного сжатия, могут быть сформированы материалы различных микроструктурных типов, отличающихся фазовым составом и структурным состоянием фаз.

1. Материал с основной составляющей в форме  $BN_b$  с высокой концентрацией базисных дефектов упаковки, наличием многослойных политипов и незначительной (~ 10–15 % (по объему)) доли сдвойниванного сBN. Основной структурной единицей материала являются сильно фрагментированные частицы. Между частицами имеются только механические границы сопряжения (рис. 9, а).

2. Несколько разновидностей материала двухфазного состава, отличающихся структурным состоянием сфалеритной фазы. При содержании примерно 30–40 % (по массе) она находится в материале только в сдвойниванном состоянии в зернах гетерофазного состава ( $BN_b + MP + cBN$ ). Такие зерна имеют микропластинчатое строение (см. рис. 7) и соответственно их границы являются композиционными, поскольку составлены последовательностью отрезков границ, окаймляющих прослойки различных фазовых составляющих зерен (рис. 9, б). Сфалеритная фаза при ее содержании в материале в диапазоне ~ 50–60 % (по массе) находится в двух структурных состояниях: в сдвойниванном состоянии в зернах гетерофазного состава и в виде монофазных одноориентированных и сдвойниванных зерен. При этом между зернами различного состава имеются тонкие границы (рис. 9, в, г). Схематическое изображение сопряжения зерен различных составов, обуславливающих формирование межфазных композиционных границ в материалах, приведено на рис. 10.

3. Монофазный материал (сBN). Он обычно составлен одноориентированными зернами сBN (рис. 9, д).

Далее рассмотрим установленные рядом авторов данные о влиянии некоторых структурных характеристик исходных порошков  $BN_b$ , а также технологических факторов на формирование фазового состава и зеренной микроструктуры материалов.

Как было нами уже отмечено, присутствие в исходном порошке частиц  $BN_b$  толщиной более 0,5 мкм (вплоть до 1 мкм и больше) приводит к тому, что такие частицы или их фрагменты остаются уже в спеченном материале. Причем даже на стадии полного фазового превращения  $BN_b \rightarrow cBN$  и присутствия в микроструктуре монофазных зерен с хорошо сформированными границами такие частицы находятся в гетерофазном состоянии (рис. 11, а). В целом толщина частиц  $BN_b$  оказывает радикальное влияние на зеренную структуру материалов и, как следствие, на их служебные характеристики. Это установлено в [32] на примере исследования материалов на основе исходного порошка, полученного в условиях ударного нагружения без добавки воды ( $BN_b-1$ ) и с ее добавкой ( $BN_b-2$ ). Анализировали и испытывали материалы с близким фазовым составом (40 %  $BN_b + 60$  % сBN), содержание графитоподобного нитрида бора не превышало 1,0–1,5 % (по массе). Частицы в указанных исходных порошках отличаются масштабом разориентированной субструктуры, а также толщиной. Например, по результатам рентгеновского

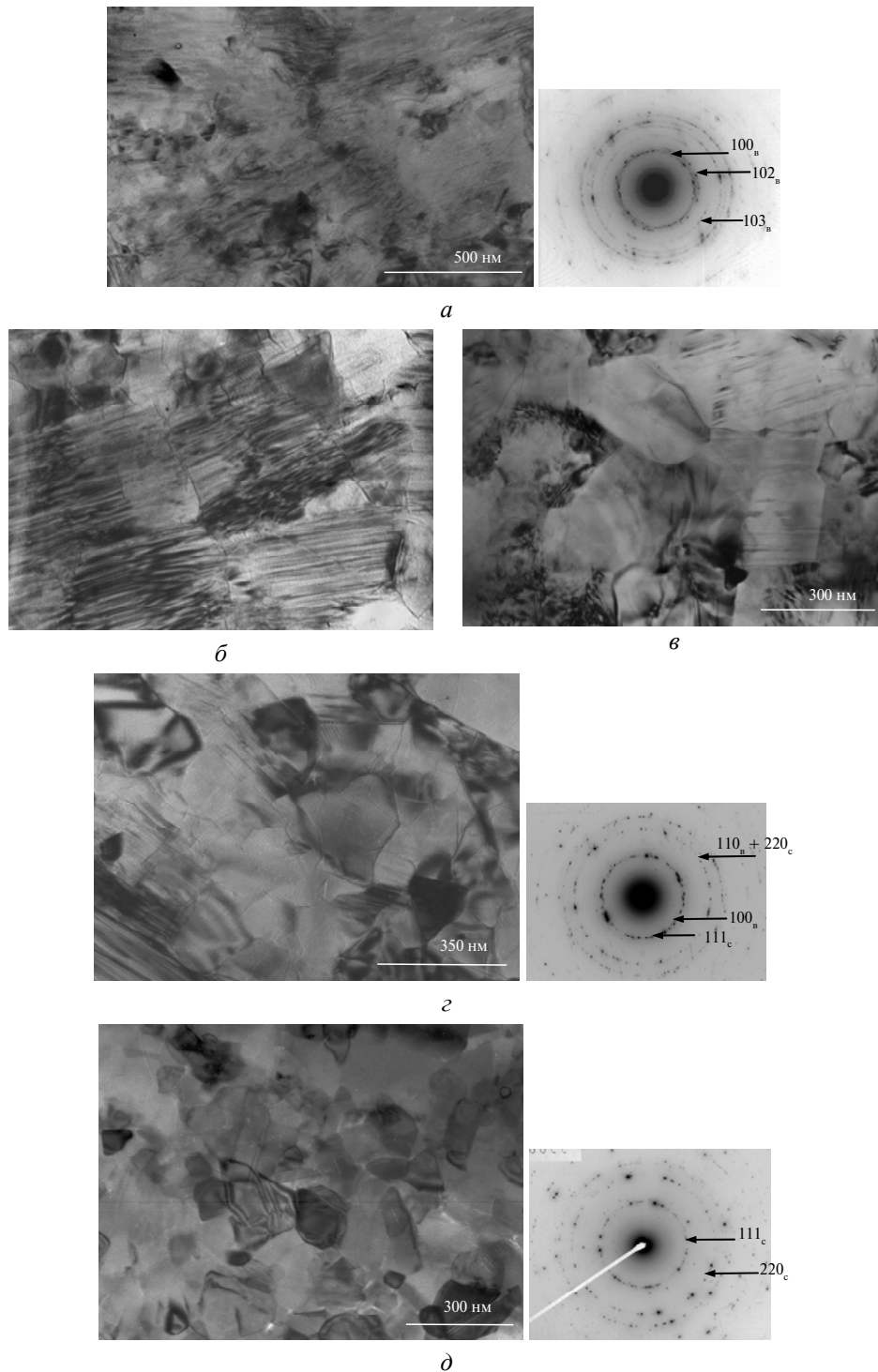


Рис. 9. Типичные составляющие микроструктур в поликристаллах на основе исходного  $BN_b$ , формирующиеся по мере развития процессов базисного скольжения, пластической фрагментации, фазового превращения, рекристаллизации: деформированные изгибом частицы  $BN_b$  с базисными ДУ и МЭГ (а), гетерофазные ( $BN_b + MP + BN_c$ ) зерна со сформированными границами раздела, образованные на основе разориентированных фрагментов (б); монофазные зерна  $sBN$  с двойниками (в); сочетание зерен гетерофазных и монофазных  $sBN$  и МЭГ (г); монофазные зерна  $sBN$  с микропорами в тройных стыках и МЭГ (д).

изучения отдельных партий порошков для частиц порошка  $BN_B-2$  размер областей когерентного рассеяния составляет 230–270 нм, а частиц порошка  $BN_B-1$  – 140 нм [33]. Электронно-фрактографическими исследованиями установлено, что в порошках  $BN_B-1$  и  $BN_B-2$ , использованных для получения указанных образцов, толщина частиц-пластин составляла 50–100 нм и 200–300 нм соответственно.

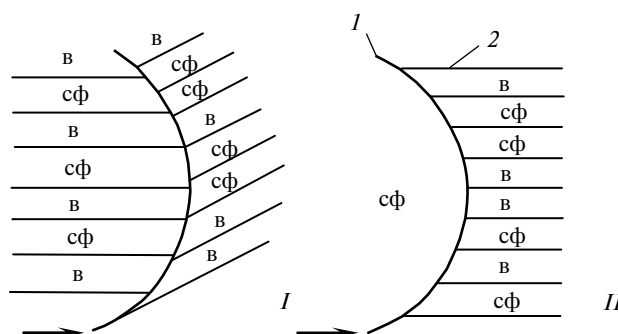


Рис. 10. Схема контактирования зерен гетерофазного ( $BN_B + cBN_B + \text{МП}$ ) состава (а) и зерна  $cBN$  с зерном гетерофазного состава (б); межфазная межзеренная (I) и внутризеренные (2) границы.

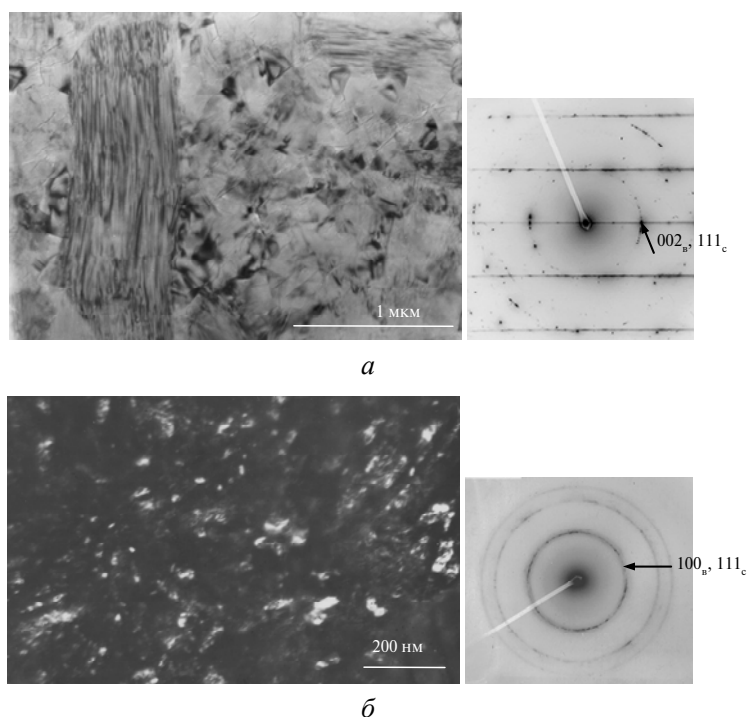
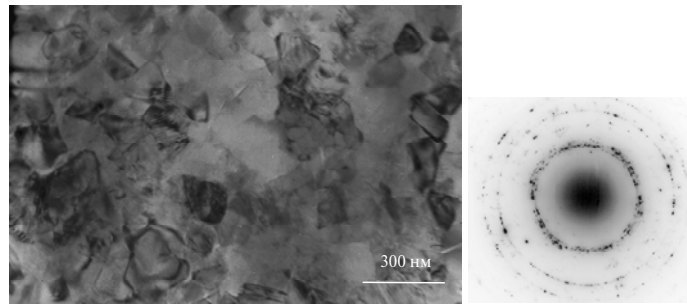


Рис. 11. Типичные микроструктуры материалов, полученных на основе исходных порошков  $BN_B$  различных типов: порошок, содержащий частицы толщиной 0,5–1,0 мкм (а, изображение на просвет и МЭГ от частицы гетерофазного состава), порошок  $BN_B-1$  (б, темнопольное изображение в совместном отражении ( $100_B + 111_C$ ) и МЭГ от площади не более  $0,5 \text{ мкм}^2$ ); порошок  $BN_B-2$  (в).



б

Рис. 11. (Продолжение).

Выявлено, что для поликристаллов на основе  $\text{BN}_b$  первого типа характерна гомогенная зеренная структура, основной диапазон размеров зерен составлял 20–50 нм, а в целом не превышал 100 нм (см. рис. 11, б). Материал на основе  $\text{BN}_{b-2}$  имел неоднородную зеренную структуру. Основной диапазон размеров зерен составлял 200–500 нм, но имелись также и зерна размером 100 нм и меньше. При этом зерна низшего диапазона зернистости были монофазными, а высшего – гетерофазными (см. рис. 11, в).

Указанные два материала также отличаются величиной микротвердости (рис. 12), а резцы из них оказывают различное влияние на шероховатость обрабатываемой поверхности изделия из меди (рис. 13), а также характеризуются различными механизмами разрушения резцов при износе [32]. Наличие гомогенной зеренной структуры в материале на основе  $\text{BN}_{b-1}$  способствует увеличению чистоты обработки поверхности изделий. Природа такого влияния может быть объяснена прежде всего однородностью напряженного состояния в мелкозернистом материале, что способствует его повышенной устойчивости к зарождению трещин. Это обуславливает тот факт, что износ материала на основе  $\text{BN}_{b-1}$  в исследуемых условиях проходит преимущественно за счет “выкрашивания” единичных нанодисперсных зерен и их групп, состоящих из нескольких зерен. Износ материала на основе  $\text{BN}_{b-2}$  осуществляется в результате откольного разрушения, т. е. формирования монолитных осколочных частиц размерами до 0,5 мкм и больше. Обращает внимание необычный характер изменения микротвердости образцов обоих типов – ее возрастание с ростом нагрузки до 5 Н (см. рис. 12), а также последующие особенности ее уменьшения с увеличением нагрузки – для нанодисперсных образцов величина  $H_V$  является постоянной с ростом нагрузки до 50 Н, для крупнозернистого проходит резкий спад. Первая особенность может быть объяснена поведением под нагрузкой зерен гетерофазного состава, вторая – сочетанием зерен такого структурного состояния и их размерами.

На примере порошка  $\text{BN}_b$ , полученного с добавкой воды, показано, что предобработка различными методами (например, уплотнением при высоком давлении и комнатной температуре (гранулированием) [10], прокаткой [34]) способствуют повышению уплотняемости порошка, снижению начальной температуры образования сфалеритной фазы при спекании. По данным [35], пористость образцов, полученных при комнатной температуре путем набивки порошков в состоянии поставки, составляет 70–80 %, а на основе гранулированных порошков – 55–60 %. В образцах первого типа начальная стадия фазового превращения  $\text{BN}_b \rightarrow \text{cBN}$  при  $p = 7,7$  ГПа проходит только при  $T = 1600$  °С, а второго – уже при  $T = 1000$  °С. В случае использования прокатки

исходных порошков температура фазового превращения  $\text{BN}_\text{в} \rightarrow \text{сBN}$  также снижается на 200–300 град по сравнению с его протеканием в порошках, используемых в состоянии поставки. Особенностью является и то, что при этом снижается степень обратного фазового превращения  $\text{BN}_\text{в} \rightarrow \text{BN}_\text{г}$ . Кроме того, использование предобработки прокаткой обеспечивает формирование однородной субмикроструктурной структуры [13].

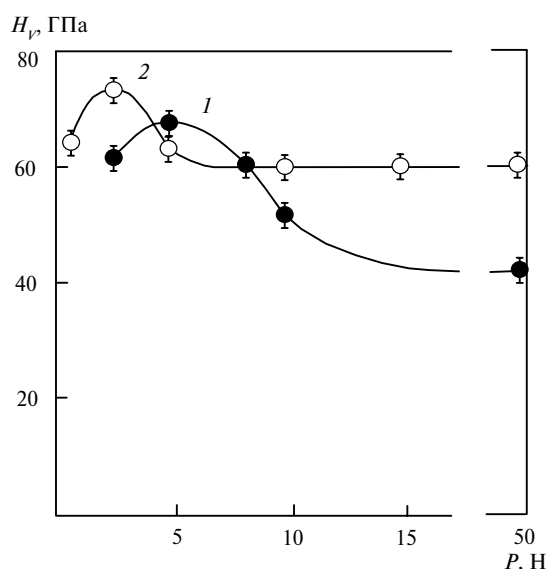


Рис. 12. Зависимость микротвердости материала на основе  $\text{BN}_\text{в-1}$  (2) и  $\text{BN}_\text{в-2}$  (1) от величины нагрузки [32].

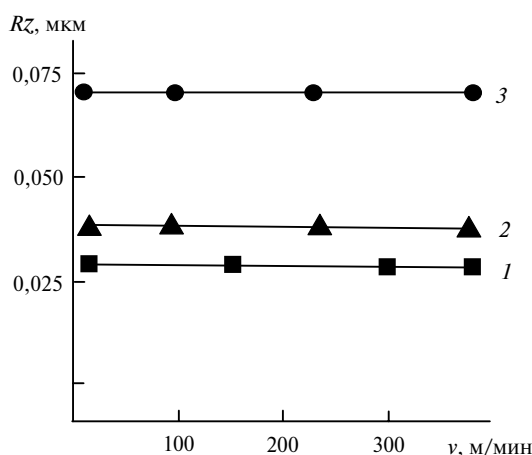


Рис. 13. Зависимость шероховатости поверхности  $Rz$  заготовок из медного сплава от скорости обработки резцами из монокристаллического алмаза (1) и материалов на основе  $\text{BN}_\text{в-1}$  (2) и  $\text{BN}_\text{в-2}$  (3) [32].

Снижение начальной стадии фазового превращения в частицах  $\text{BN}_\text{в}$  после указанных видов деформационных предобработок может быть объяснено двумя факторами – механическим измельчением исходных частиц, а также ориентационной зависимостью базисного скольжения в кристаллах с решеткой вюртцита. При хаотической укладке фрагментов частиц имеет место уве-

личение ориентационного фактора для такого скольжения. Возрастание данного фактора реализуется также и в условиях повышения негидростатичности приложенного квазигидростатического давления. На это указывают данные [36], где выявлено, что с ростом негидростатичности в камере высокого давления при прочих равных условиях степень фазового превращения  $\text{BN}_\text{в}$  в сфалеритную фазу возрастает.

Роль пластинчатой морфологии исходных частиц в протекании фазового превращения  $\text{BN}_\text{в} \rightarrow \text{sBN}$  и развития зеренной структуры проявляется при спекании материалов на основе компактов, сформированных набивкой исходных порошков. Установлено, что в этом случае всегда формируется морфологическая и кристаллографическая текстуры. По данным [37], для образцов, состоящих преимущественно из  $\text{BN}_\text{в}$ , характерна текстура  $[0001]_\text{в}$ , т. е. базисные плоскости частиц перпендикулярны направлению сжатия при спекании. При этом в образцах в больших объемах полностью наследуется кристалломорфология исходных частиц  $\text{BN}_\text{в}$ , в которых проходит фазовое превращение, и реализуется следующая кристаллографическая связь –  $[111]_\text{с} \parallel [0001]_\text{в}$ . В [6] показано, что при спекании  $\text{BN}_\text{в}$  в камерах высокого давления с низкой степенью негидростатичности и длительных (15 мин) выдержках при  $T = 1650\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$  формируется материал, в котором зерна образующегося  $\text{sBN}$  полностью наследуют пластинчатую форму исходных частиц  $\text{BN}_\text{в}$ .

Отметим, что в [38] выявлено влияние нестехиометрии  $\text{BN}_\text{в}$  на формирование поликристаллических материалов на его основе. Показано, что с увеличением степени его нестехиометрии по азоту содержание бракованных спеченных образцов возрастает. Однако влияние этого фактора на процессы структурообразования не изучено.

Исследованиями, проведенными в [10], определено, что степень фазового превращения  $\text{BN}_\text{в}$  в сфалеритную фазу оказывает значительное влияние на процесс уплотнения порошка при высоком давлении. Плотность спеченных образцов возрастает с увеличением содержания  $\text{sBN}$ . Ниже приведено содержание этой фазы в образцах, полученных при  $p = 7,7\text{ ГПа}$  в интервале  $1400\text{--}2000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 60\text{ с}$ , а на рис. 14 – данные об изменении плотности образцов при  $p = 7,7\text{ ГПа}$  с ростом температуры в указанном интервале и длительности изотермической выдержки [10].

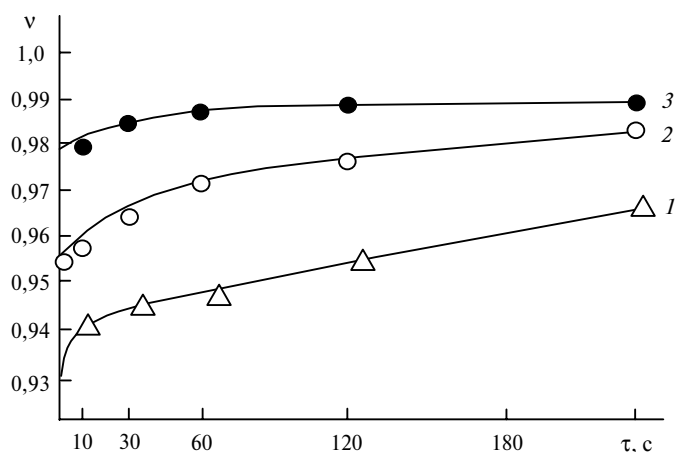


Рис. 14. Зависимость относительной плотности образцов на основе  $\text{BN}_\text{в}$ , полученных при  $p = 7,7\text{ ГПа}$  при температуре спекания  $1400\text{ (1)}$ ,  $1600\text{ (2)}$  и  $1800\text{ (3)}\text{ }^\circ\text{C}$ , от длительности изотермической выдержки [10].



Температура спекания, °С	1400	1600	1800	2000
Количественная доля сBN, % (по массе)	15	21	80	83

В [39] показано, что микропрочностные свойства материалов на основе  $\text{BN}_b$ , полученного с добавкой воды, радикальным образом зависят от количественного соотношения вюртцитной и сфалеритной фаз. При этом важными являются два обстоятельства: наблюдается максимум значений микротвердости и вязкости разрушения при одном и том же фазовом составе материала – содержании сBN в диапазоне 40–50 % (по массе); с ростом содержания более твердой фазы сBN имеет место уменьшение микротвердости материала (рис. 15, измерения проведены при нагрузке  $P = 50 \text{ Н}$ ).

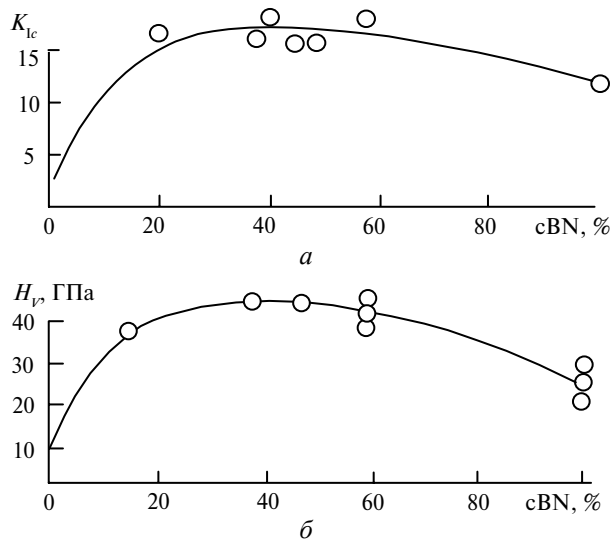


Рис. 15. Зависимость вязкости разрушения (а) и микротвердости (б) материалов на основе исходного  $\text{BN}_b$  от содержания сBN [39].

Изложенные выше данные об особенностях структурного состояния материала на основе исходного  $\text{BN}_b$ , полученного с добавкой воды, с различным количеством сфалеритной фазы позволяют объяснить природу выявленных в [39] зависимостей. При сочетании максимальных значений  $H_V$  и  $K_{Ic}$  сфалеритная фаза в материале находится в двух структурных состояниях: сдвойникованной фазы в виде тонких пластин, когерентно сопряженных с такими же пластинами  $\text{BN}_b$  и (или) МП; совершенных зерен равноосной формы одноориентированного сBN. Это будет определять наличие в таком материале четырех разновидностей границ раздела:

- обычных межзеренного типа между монофазными сBN-зернами;
- межфазных между монофазными зернами сBN и зернами состава  $\text{BN}_b + \text{сBN} + \text{МП}$ ; такие границы являются композиционными и составлены последовательностью отрезков контактирования пластин различного фазового состава;
- межфазных границ между зернами составов  $\text{BN}_b + \text{BN}_{сф} + \text{МП}$ , также составленных отрезками сопряжения между различными фазовыми составляющими (см. рис. 10);
- межфазных внутризеренных границ в зернах составов  $\text{BN}_b + \text{BN}_{сф} + \text{МП}$  (см. рис. 7).

Присутствие указанного набора границ определяет формирование трех разновидностей межфазных напряжений в материале:

- внутризеренных в гетерофазных зернах;
- в границах сопряжения зерен различных составов;
- между микрообъемами в материале, образованными зернами различных составов.

Напряжения в материале с границами раздела первого типа обусловлены следующими факторами. Это, прежде всего, двумерное несоответствие параметров решеток исходной и образующейся фаз, главным образом  $\text{VN}_v$  и  $\text{сBN}$ , хотя в этом процессе положительную роль оказывают и МП, поскольку они способствуют увеличению плотности внутренних границ раздела в зернах. Это обусловлено деформационным механизмом фазового превращения  $\text{VN}_v$  в МП и  $\text{сBN}$ , которое осуществляется путем сжатия исходной решетки  $\text{VN}_v$  в направлении оси  $c$  и растяжения в направлении оси  $a$ . Причем такое превращение проходит со значительным увеличением удельного объема образующейся фазы. По данным [40], эти величины (в представлении как  $V \cdot 10^{24}$ ,  $\text{см}^3$ ) для исходной и образующейся фаз равны 23,9 и 47,2 соответственно. Дополнительный вклад в такие напряжения будет давать и неизбежное увеличение степени ковалентности образующейся фазы при таком превращении: по [41] для  $\text{VN}_v$  эта величина составляет  $\sim 45\%$ , а для  $\text{сBN}$  –  $\sim 78\%$ . Известно, что этот процесс должен осуществляться путем перестройки электронных оболочек атомов, способствующей изменению эффективных их зарядов и, соответственно, эффективных размеров атомов.

Напряжения второй и третьей разновидности будут обусловлены контактированием зерен различных составов. Вклад будут давать и остаточные термические напряжения, основной составляющей которых являются напряжения термической анизотропии из-за присутствия в зернах прослоек  $\text{VN}_v$ . О наличии напряжений в материалах на основе исходного  $\text{VN}_v$  сообщалось в ряде работ [37, 42, 43]. По данным [43], при содержании в материале  $\sim 50\%$  (по массе)  $\text{сBN}$  величина напряжения составляет 0,9 ГПа.

Результаты исследования изменения концентрации дефектов упаковки в вюртцитной и сфалеритной фазах по мере увеличения содержания последней [37] позволяют заключить, что максимальное содержание гетерофазных зерен в материале на основе  $\text{VN}_v$  может быть реализовано при содержании  $\text{сBN}$ , не превышающем  $\sim 40\%$  (по массе) (рис. 16). В этом случае содержится

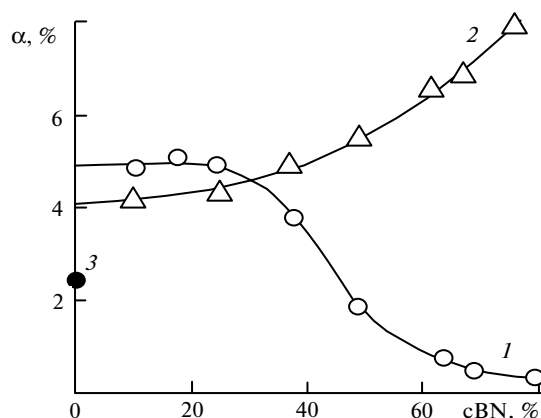


Рис. 16. Изменение концентрации дефектов упаковки в составляющих фазах с ростом содержания сфалеритной фазы в поликристаллических образцах: 1 –  $\text{сBN}$ ; 2 –  $\text{VN}_v$ ; 3 –  $\text{VN}_v$  (исходный порошок) [37].

максимальная концентрация дефектов упаковки в обеих фазах. (Следует указать, что пакеты дефектов упаковки в cBN, как и в кристаллах с решеткой кубического алмаза [44], могут рассматриваться как микродвойники). Представляется, что эти данные в сочетании с определенными микропрочностными характеристиками образцов материала различного фазового состава [39], а также результатами наших исследований о присутствии в материале такого состава cBN-фазы в двух структурных состояниях (в сдвойникованном виде в объеме гетерофазных зерен и в форме монофазных совершенных зерен) могут служить подтверждением определяющего влияния гетерофазных зерен и их субструктуры на микромеханические свойства материала.

Природа такого влияния может быть пояснена особенностями действия внутренних напряжений на хрупкое разрушение материалов, в частности, можно выделить два основных фактора такого влияния – на развитие хрупкой трещины и величину когезионной прочности в системе гетерофазных зерен.

В [45] установлено, что при разрушении поликристаллического оксида алюминия с размером зерна  $\sim 1$  мкм проходит множественное параллельное ответвление при движении магистральной трещины. Именно при образовании микротрещин, перпендикулярных приложенному напряжению, т. е. параллельно магистральной трещине, проходит наибольшее поглощение энергии. По представлениям [46], в такой ситуации поглощение энергии осуществляется еще до того, как основная трещина получает возможность распространяться. Из данных [47] следует, что энергия, затрачиваемая на образование одного ответвления, параллельного основной трещине, равна  $2\gamma$  ( $\gamma$  – это эффективная энергия разрушения материала). Соответственно образование второго и третьего ответвлений будет проходить с затратой энергии  $3\gamma$  и  $4\gamma$ . В случае материала на основе  $\text{BN}_x$  с высокой долей зерен гетерофазного состава  $\gamma$  должна быть представлена в виде суммы двух составляющих: истинной поверхностной энергии  $\gamma_0$  и энергии  $\gamma_{\text{гп}}$ , затрачиваемой на преодоление микротрещиной ответвления межзеренных границ. Присутствие второй составляющей определяется тем, что по результатам наших исследований при формировании в рассматриваемом материале откольных агрегатов частиц имеет место разрушение сколом зерен гетерофазного состава и зерен субмикронных размеров (рис. 17). В связи с этим составляющая  $\gamma_{\text{гп}}$  должна быть значитель-

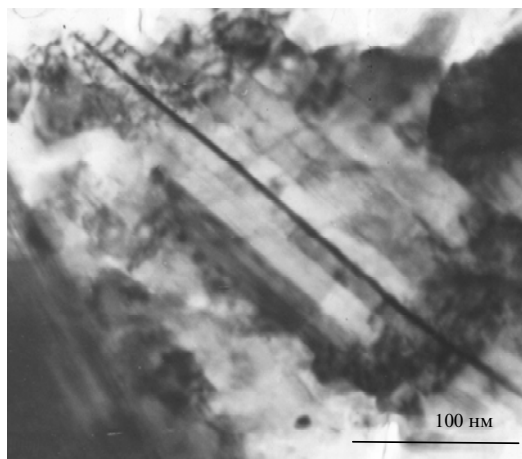


Рис. 17. Изображение тонких сколов гетерофазных частиц, извлеченных с поверхности излома образца материала гетерофазного состава, разрушенного от удара при комнатной температуре.

ной, поскольку в этом случае трещина пересекает межфазные внутризеренные границы, а также межзеренные высокоугловые границы, напряжения в которых обусловлены контактированием различных фазовых составляющих. Отметим, что факт множественного ответвления трещины при разрушении материалов с зернами гетерофазного состава и сBN установлен нами путем изучения угольных реплик, полученных на основе не менее пяти последовательных отпечатков с поверхности разрушения поликристаллических образцов. На значительную роль ветвления трещины при разрушении материалов типа гексанита-Р указывают и данные [48]: при сжатии образцов наблюдался взрывной характер разрушения с образованием множества осколков. Подобный характер разрушения ранее выявлен и для самосвязанного карбида кремния, характеризующегося высоким уровнем напряжений из-за присутствия свободного кремния [49].

Непосредственным подтверждением определяющего влияния множественного ветвления в определении прочности материалов на основе  $\text{BN}_v$  и применимости рассмотренных представлений к рассматриваемому материалу могут служить результаты [50], где установлено, что материалы на основе  $\text{BN}_v$ , отличающиеся фазовым составом, имеют различную акустическую активность, которая определяется склонностью материала к микрорастрескиванию. Минимальная акустическая активность характерна для материала с высоким содержанием  $\text{BN}_v$ ; с ростом количества сBN проходит ее повышение, достигая максимального значения при его содержании  $\sim 60\%$  (по массе), а понижение имеет место при содержании сBN больше  $60\%$  (по массе).

Изложенное выше позволяет сделать следующие выводы.

Формирование материалов на основе исходных порошков  $\text{BN}_v$  полностью контролируется пластической деформацией, которая способствует фрагментации исходных частиц порошков, развитию фазового превращения  $\text{BN}_v$  в кубическую фазу и определяемых этими превращениями процессов уплотнения и формирования зеренной и субзеренной структуры.

Степень развития фазового превращения  $\text{BN}_v \rightarrow \text{sBN}$  оказывает радикальное влияние на структурное состояние материалов. Это заключается в том, что при содержании в материале сBN  $\sim 40\text{--}60\%$  (по массе) эта фаза находится в двух структурных формах – монофазных одноориентированных зерен с хорошо сформированными границами и сдвойникованной форме в виде прослоек пластинчатой формы в зернах, содержащих  $\text{BN}_v$  с базисными ДУ и МП. Эта особенность обуславливает наличие в материале межфазных границ, в том числе и композиционного типа. Последние обусловлены гетерофазным составом зерен и микропластинчатой субструктурой. Из-за присутствия гетерофазных зерен в материале имеются межфазные напряжения – внутризеренные (за счет двумерного несоответствия параметров решетки исходной и образующейся фаз) и межзеренные. Данные [50] об изменении акустической активности материала с различным соотношением фазовых составляющих BN могут рассматриваться как одно из веских подтверждений, что указанные напряжения обуславливают различный уровень диссипации энергии за счет изменения склонности к микрорастрескиванию. Именно различием в фазовом составе и количественным соотношением сBN различного структурного состояния могут быть объяснены имеющиеся в литературе сильно отличающиеся данные о микропрочностных характеристиках и служебных свойствах известного материала торговой марки гексанит-Р.

По совокупности составляющих элементов микроструктуры материалов, содержащих сBN в двух структурных состояниях (монофазных совершенных

зернах и в форме сдвойникованных прослоек в гетерофазных зернах), могут быть отнесены к типу микродуплексных, известных для металлических материалов. Они отвечают всем признакам таких структур [51, 52]: наличие близкого содержания составляющих фаз, незначительные отличия в упругих и пластических свойствах этих фаз, сочетания межзеренных и межфазных границ. Особенность микроструктуры материалов на основе нитрида бора – это присутствие зерен гетерофазного состава и обусловленное этими зернами наличие композиционных межфазных границ. Среди других керамических материалов подобные структуры могут быть сформированы на основе исходного гексагонального карбида кремния ( $6H\ SiC$ ) в условиях спекания при высоком давлении. По результатам наших исследований [53] при спекании в таком материале проходит формирование гетерофазных зерен в результате кристаллоориентированного превращения гексагональной фазы  $SiC$  в кубическую ( $\beta$ ), а также монофазных зерен  $\beta$ -фазы. Имеются также данные [54], что на основе исходного пиролитического графитоподобного нитрида бора также может быть получен сверхтвердый ( $H_V = 85$  ГПа) материал с нанодисперсными зернами двухфазного состава ( $cBN + BN_B$ ). Авторы [9] предполагают, что именно присутствие в материале зерен, содержащих вюрцитную фазу, обуславливают его столь высокую твердость. Данные [32] свидетельствуют в пользу такого предположения.

*Розглянуто механізми структурних перетворень, які відбуваються при спіканні матеріалів, що одержують при високих тисках і температурах на основі вюрцитного нітриду бору. В залежності від умов спікання в матеріалі може бути сформовано декілька типів мікроструктури, які різняться кількісним вмістом поліморфних модифікацій BN, розміром та субструктурою зерен, структурним станом границь поділу. Зроблено висновок, що поєднання високої твердості (60–80 ГПа) і в'язкості руйнування (14–22 МПа·м<sup>1/2</sup>) матеріалу на основі BN<sub>6</sub> (торгова марка гексаніт-Р) реалізується у випадку формування мікроструктури з високою часткою зерен особливого структурного стану. Його особливості визначають наявність в матеріалі міжфазних границь, міжфазних границь композиційного типу, а також високий рівень напружень, обумовлений цими границями.*

**Ключові слова:** вюрцитний, сфалеритний, нітрид бору, ковзання, поліморфне перетворення, спікання.

*Mechanisms of structural transformations, which occur in sintering materials produced on the basis of wurtzitic boron nitride at high pressures and temperatures, have been considered. It has been shown that depending on sintering conditions, several types of microstructures, which differ in quantitative concentrations of BN polymorphous modifications, grain size and substructure, and structural state of interfaces, may be formed in the material. It has been concluded that a combination of high hardness (60–80 GPa) and fracture toughness (14–22 MPa m<sup>1/2</sup>) of the based on wBN material (the trade mark is hexanit-R) is realized in the formation of a microstructure with a high portion of grains having a particular structural state that is responsible for the presence of intragranular interfaces, interphase boundaries of the composite type, and for a high level of stresses caused by these boundaries.*

**Keywords:** wurtzitic, cubic, boron nitride, slip, polymorphous transformation, sintering.

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. – Киев, 2003–2007. – Т. 1–5.
2. Карюк Г. Г., Бочко А. В., Моисеенко О. И., Сидоренко В. К. Сверхтвердые инструментальные материалы и изделия на их основе. – Киев: Наук. думка, 1980. – 167 с.
3. Карюк Г. Г., Бочко А. В., Моисеенко О. И., Сидоренко В. К. Высокопроизводительный инструмент из гексанита-Р. – Киев: Наук. думка, 1986. – 134 с.

4. Положительное решение на заявку 2009127036 РФ. Сверхтвердые нанокompозиты на основе кубонитрида бора для лезвийных инструментов / С. Н. Малышев, М. В. Пшеничный, В. П. Филоненко. – Заявл. 16.07.2009; Принято 23.08.2010.
5. Saito S. Shock synthesis and very high pressure sintering of high dense form boron nitride // Proc. Int. Symp. Fast. Densif. and Sint. Oxide and Non-oxide ceram., Halkone, 3–5 Oct., 1978. – Tokyo, 1979. – P. 1–18.
6. Akashi T., Yoshio N., Terumi M., Akira S. Method for production high-density boron nitride by hot pressing // J. Chem. Soc. Jap., Chem. Ind. Chem. – 1981. – N 9. – P. 105–110.
7. New carbide tools on show at EMO (Milan) // Int. J. Refractory Metals & Hard Materials. – 1987. – 6, N 4. – P. 180.
8. А. с. 1603686 СССР, МКИ C01 B21/064. Способ получения поликристаллического сверхтвердого материала на основе плотных модификаций нитрида бора // В. М. Волкогон, О. А. Катрус, Г. Г. Карюк и др. (Не подлежит опубл.)
9. Zicheng Pan, Hong Sun, Yi Zhang, Changfeng Chen. Hardner than diamond: superior indentation strength of wurtzite BN and lonsdaleite // Phys. Rev. Lett. – 2009. – 102, art. 055503.
10. Джамаров С. С. Формирование структуры поликристаллических материалов на основе вюртцитного нитрида бора // Дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 1983. – 156 с.
11. Олейник Г. С. Структурные механизмы формирования керамики на основе вюртцитной модификации нитрида бора // Сверхтв. материалы. – 1993. – № 6. – С. 3–12.
12. Олейник Г. С. Природа высокой прочности гексанита-Р. Роль микроструктуры в ее формировании // Там же. – 1994. – № 2. – С. 3–7.
13. Волкогон В. М., Олейник Г. С. Влияние предварительной обработки прокаткой порошков  $\text{BN}_6$  на фазовое превращение вюртцит–сфалерит при спекании гексанита-Р // Там же. – 2003. – № 1. – С. 22–31.
14. Бритун В. Ф., Курдюмов А. В., Даниленко А. И. Инверсионные домены в вюртцитном нитриде бора // Электронная микроскопия и прочность материалов: Труды Ин-та проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. Серия “Физическое материаловедение, Структура и свойства материалов”. – Киев, 2008. – Вып. 15. – С. 114–119.
15. 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // Физика и техника полупроводников. – 2000. – 34, № 8. – С. 903–908.
16. Плянкевич А. Н., Олейник Г. С., Бритун В. Ф. Электронно-микроскопическое исследование перехода 2H → 3C в нитриде бора // Сверхтв. материалы – 1988. – № 1. – С. 18–24.
17. Осипьян Ю. А. Дислокации и физические свойства полупроводников // несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения. – М.: Наука, 1972. – С. 115–134.
18. Авотин С. С., Папиров И. И., Тихинский Г. К. Двойники тетраэдрической формы в бериллии // Кристаллография. – 1970. – 15, № 4. – С. 786–788.
19. Knippenberg W.F. Growth phenomena in silicon carbide // Philips Research Reports. – 1963. – 18, N 5. – P. 161–274.
20. Владимиров В. И. Ротационная неустойчивость дислокационных структур // Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации. – Киев: Наук. думка, 1989. – С. 101–140.
21. Suemotsu H., Suzuki T., Iseki T., Mari T. Kinking and cracking caused by slip in single crystals of silicon carbide // J. Am. Ceram. Soc. – 1991. – 74, N 1. – P. 173–184.
22. Олейник Г. С., Даниленко Н. В. Эволюция деформационной субструктуры в кристаллах алмаза и алмазоподобных фаз (BN, SiC, AlN) при термобарической обработке // Электронная микроскопия и прочность материалов. – Киев: Ин-т проблем материаловедения НАНУ, 1999. – С. 106–128.
23. Govorkov V. G., Kozlovskaja E. P., Berezkova G. V., Voinova N. N. Compression of corundum single crystals at elevated temperatures. I. Kinking of corundum single crystals // Phys. Status Solidi. A. – 1971. – 7, N 1. – P. 277–283.
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, N 1. – P. 519–526.

25. *Пилянкевич А. Н., Олейник Г. С.* О мартенситном превращении вюртцитной модификации нитрида бора в графитоподобную // *Сверхтв. материалы.* – 1988. – № 4. – С. 7–9.
26. *Олейник Г. С., Саввакин Г. И.* О механизме обратного фазового превращения  $\text{BN}_\beta$  в условиях ударного сжатия // Там же. – 1992. – № 3. – С. 70–71.
27. *Зайцев В. И.* Физика пластичности гидростатически сжатых кристаллов. – Киев: Наук. думка, 1983. – 185 с.
28. *Олейник Г. С., Даниленко Н. В.* Деформационный механизм формирования центров рекристаллизации сфалеритной фазы, образующейся из вюртцитной фазы  $\text{BN}$  // *Сверхтв. материалы.* – 1995. – № 1. – С. 12–17.
29. *Олейник Г. С., Даниленко Н. В.* Особенности перехода вюртцит  $\rightarrow$  сфалерит на стадии первичной рекристаллизации  $\text{BN}$  и  $\text{SiC}$  // Там же. – 1996. – № 6. – С. 78–82.
30. *Олейник Г. С., Волкогон В. М., Аврамчук С. К. и др.* Роль пластической деформации в процессах уплотнения и разуплотнения при спекании материалов на основе вюртцитного нитрида бора // Там же. – 2010. – № 5. – С. 51–60.
31. *Шмытько И. М., Матвеева Л. А., Бредихин С. И. и др.* О механизме раздвоения полисинтетических кристаллов сульфида цинка при пластической деформации // *Физика твердого тела.* – 1984. – 26, № 7. – С. 2033–2042.
32. *Коновалов Л. Л.* Режущие свойства и области применения нового сверхтвердого материала на основе нитрида бора для тонкой лезвийной обработки. – Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 1986. – 19 с.
33. *Курдюмов А. В., Островская Н. Ф., Пилипенко В. А., Пилянкевич А. Н.* Структурные изменения в нитриде бора в присутствии воды // *Порошк. металлургия.* – 1978. – № 9. – С. 76–80.
34. *Волкогон В. М., Аврамчук С. К., Осипов А. С. и др.* Кинетика уплотнения и фазовые превращения при спекании в условиях высоких давлений порошков вюртцитного нитрида бора, деформированных прокаткой // *Сверхтв. материалы.* – 2006. – № 4. – С. 55–61.
35. *Джамаров С. С., Щербань Н. И.* Холодное прессование порошков вюртцитного  $\text{BN}$  при высоком давлении // *Порошк. металлургия.* – 1983. – № 2. – С. 32–34.
36. *Песин В. А., Ткаченко Н. Н., Фельдгун Л. И.* Влияние вида напряженного состояния на превращение  $\text{BN}_\beta \rightarrow \text{cBN}$  // *Письма в журнал технической физики.* – 1979. – 5, № 13. – С. 775–777.
37. *Палатник Л. С., Гладких Л. И., Фукс М. Я. и др.* Изменение субструктуры при фазовых превращениях нитрида бора // *Порошк. металлургия.* – 1978. – № 12. – С. 76–80.
38. *Печентковская Л. Е.* Влияние химического состава вюртцитоподобного нитрида бора на свойства поликристаллических спеков гексанита-Р // Там же. – 1978. – № 12. – С. 48–50.
39. *Григорьев О. Н.* Исследование пластических и прочностных свойств сверхтвердых материалов методами микровдавливания // Там же. – 1982. – № 1. – С. 74–84.
40. *Курдюмов А. В., Бритун В. Ф., Боримчук Н. И., Ярош В. В.* Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии. – Киев: Изд-во “Куприянова О.О.”, 2005. – 192 с.
41. *Пилянкевич А. Н.* Характер химической связи в нитридах элементов III В подгруппы // *Докл. АН УССР.* – 1975. – № 2. – С. 170–173.
42. *Модель М. А., Песин В. А.* Об остаточных напряжениях в поликристаллах, полученных спеканием вюртцитного нитрида бора // *Сверхтв. материалы.* – 1982. – № 6. – С. 17–19.
43. *Григорьев О. Н., Креер В., Помпе В., Трефилов В. И.* Исследование внутренних напряжений в поликристаллах нитрида бора // *Порошк. металлургия.* – 1987. – № 12. – С. 72–77.
44. *Kiyoshi V., Shinji S., Hideaki K.* Analysis of the effective stresses acting on twinning partial dislocations in silicon // *J. Appl. Phys.* – 1987. – 61, N 3. – P. 947–955.
45. *Wu C., Freiman S. W., Rice R. W., Mechklisky J. J.* Microstructural aspects of crack propagation in ceramics // *J. Mater. Sci.* – 1978. – 13, N 12. – P. 259–270.
46. *Claussen N., Steeb J.* Toughening of ceramic composites by oriented nucleation of microcrack // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1976. – 59, N 9–10. – P. 457–458.
47. *Брок Д.* Основы механики разрушения. – М.: Высшая шк., 1980. – 367 с.
48. *Бакун О. В., Григорьев О. Н., Картузов В. В., Трефилов В. И.* Механизмы и кинетика разрушения поликристаллов на основе фаз высокого давления нитрида бора // *Физика*

- прочности и пластичности металлов и сплавов, XI Всесоюз. конф., Куйбышев, 24–26 июня 1986 г.: Тез. докл. – Куйбышев: КПИ, 1986. – С. 157.
49. *Олейник Г. С., Горб М. Л.* Исследование прочности поликристаллического карбида кремния // Порошк. металлургия. – 1974. – № 12. – С. 79–83.
  50. *Андросов И. М., Городыский Н. И., Филоненко С. Ф., Щербаков А. В.* Исследование разрушения поликристаллов BN методом акустической эмиссии // Сверхтв. материалы. – 1985. – № 2. – С. 26–30.
  51. *Хорнбоген Е., Кестер И.* Рекристаллизация двухфазных сплавов // Рекристаллизация металлических материалов. – М.: Металлургия, 1982. – С. 165–202.
  52. *Кайбышев О.А.* Сверхпластичность промышленных сплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 263 с.
  53. *Олейник Г. С., Даниленко Н. В., Котко В. А., Бочечка А. А.* Механизмы рекристаллизации SiC условиях 6H ↔ 3C превращения при высоких давлениях и температурах // Физика и техника высоких давлений. – 1996. – № 3. – С. 20–32.
  54. *Dubrovinskaia 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**, N 10, art. 1912.

Ин-т проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича НАН Украины

Поступила 19.07.11