

Влияние структурных превращений на процессы уплотнения и разуплотнения при спекании материалов на основе вюртцитного нитрида бора

Г. С. Олейник, В. М. Волкогон, С. К. Аврамчук, А. В. Котко

Представлены результаты электронно-микроскопического исследования эволюции микроструктуры поликристаллов на основе вюртцитного нитрида бора с ростом длительности спекания в интервале от 15 до 240 с при $P = 7,7$ ГПа, $T = 1800$ °С. Сделано заключение, что определяющую роль при уплотнении до 90 с играет пластическая деформация исходных частиц, осуществляемая базисным скольжением и незакономерным, то есть некристаллографическим поворотом. Деформация незакономерным поворотом способствует диспергированию частиц на разориентированные фрагменты без нарушения их сплошности, что определяет их дальнейшую деформацию за счет проскальзывания по границам фрагментов. Разориентация фрагментов способствует усилению ориентационного фактора для развития базисного скольжения и, как следствие, активизации перехода BN_v в сфалеритную фазу. Разуплотнение поликристаллов при спекании длительностью >90 с обусловлено развитием пластической деформации путем ползучести, которая вызвана формированием участков микроструктуры материала на основе монофазных (BN_{cf}) совершенных зерен размерами менее 1 мкм с хорошо сформированными (безрельефными) между ними границами. Предполагается, что процесс ползучести осуществляется за счет межзеренного проскальзывания в сочетании с диффузионным поатомным массопереносом в границах зерен.

Ранее установлено [1], что спекание порошков вюртцитного нитрида бора (BN_v) при высоких давлениях и температурах ($P = 5—8$ ГПа, $T = 1200—1800$ °С) определяется развитием взаимосвязанных четырех типов структурных превращений.

1. Решеточная пластическая деформация частиц BN_v . Она реализуется главным образом базисным скольжением расщепленных дислокаций с вектором Бюргера типа $\frac{1}{2} [11\bar{2}0]$. Начальная температура ее развития — 800—1000 °С.
2. Кристаллоориентированное полиморфное превращение BN_v в сфалеритную фазу. Превращение осуществляется деформационным механизмом в результате развития указанного базисного скольжения. Особенностью его протекания является послойное превращение, в результате которого в частицах возникают пластинчатые образования конечной фазы сфалеритного нитрида бора (BN_{cf}) в сдвойнированном состоянии. Развитые поверхности пластин огранены плоскостями (111), которые параллельны плоскости (0001) исходной вюртцитной фазы. Наряду с этим превращением из-за развития базисного скольжения проходят (как ему предшествующие и сопутствующие) структурные превращения — разупорядочение BN_v в направлении [0001] и формирование многослойных политипов (МП). Таким образом, уже при температурах спекания 1200—1400 °С частицы нитрида бора

или их фрагменты становятся гетерофазными (BN_v с высокой плотностью базисных дефектов упаковки + сдвойникованный $\text{BN}_{\text{сф}}$ + МП). Такие частицы имеют микрополосчатую (микродоменную) субструктуру, обусловленную пластинчатой формой их фазовых составляющих и присутствием базисных дефектов упаковки.

3. Кооперативная пластическая деформация путем сбросообразования как исходных частиц BN_v , так и содержащих разупорядоченный материал и многослойные политипы. Эта деформация приводит к формоизменению частиц (изгибы, изломы) без нарушения сплошности и насыщению их границами разориентации различных видов, вплоть до хорошо сформированных высокоугловых [2]. По мере развития деформации происходит смещение разориентированных фрагментов друг относительно друга и преобразование частиц пластинчатой формы в систему хаотически разориентированных фрагментов. Параллельно на этом этапе осуществляется и фазовое превращение в фрагментах, активированное развитием решеточной деформации в таких фрагментах из-за усиления ориентационного фактора, то есть появления благоприятной ориентации для развития базисного скольжения. Особенностью структурного состояния системы на этом этапе является наличие между фрагментами границ композиционного типа, что обусловлено содержанием в них фазовых составляющих в форме пластин, пересекающих их от границы до границы. Границы являются межфазными, представляют собой сочетание в непрерывной последовательности отрезков сопряжения различных составляющих (типа в-сф, в-МП, сф-МП, в-в, сф-сф) и имеют микроступенчатую морфологию.
4. Рекристаллизация $\text{BN}_{\text{сф}}$. Первичная рекристаллизация проходит по двум механизмам. На начальном этапе (при $T = 1200\text{—}1400\text{ }^\circ\text{C}$) осуществляется за счет формирования деформационных выступов на развитой поверхности гетерофазных частиц [3], а в дальнейшем — в результате появления на основе разориентированных фрагментов таких частиц монофазных ($\text{BN}_{\text{сф}}$) областей. В последнем случае образование центров рекристаллизации определяется развитием в фрагментах превращения BN_v и МП в $\text{BN}_{\text{сф}}$. По мере увеличения содержания $\text{BN}_{\text{сф}}$ в фрагментах границы между ними преобразуются от межфазных композиционных до обычных межзеренного типа. Появление таких границ и определяет дальнейшее развитие собирательной рекристаллизации $\text{BN}_{\text{сф}}$.

Несмотря на проведенные ранее исследования механизмов структурных превращений в системе частиц исходного BN_v , обуславливающих формирование зеренной структуры и фазового состава материалов на его основе, роль таких превращений в уплотнении материалов еще не изучена. Имеется только хорошо подтвержденная закономерность — с увеличением длительности спекания (в интервале $1400\text{—}1800\text{ }^\circ\text{C}$) при постоянных $P\text{—}T$ -параметрах плотность материалов возрастает. При этом увеличивается и количественная доля сфалеритной фазы [4, 5]. Важным обстоятельством представляется тот факт, что в поликристаллах, полученных на высокотемпературной стадии спекания порошков BN_v ($T = 1800\text{ }^\circ\text{C}$ при $P = 7,7\text{ ГПа}$), по результатам электронно-микроскопического изучения, появляется пористость в границах

образующихся зерен сфалеритного BN [1]. Из анализа кривых уплотнения материала по данным работы [4] обнаруживается только тенденция к разуплотнению после спекания длительностью $\tau > 90$ с, а в работе [6] на примере спекания порошка $\text{BN}_в$, предварительно обработанного прокаткой, установлено, что разуплотнение начинается уже после $\tau = 60$ с, а при $\tau = 120$ с достигает 1,5—2%. Электронно-микроскопическими исследованиями такого материала установлено, что при $\tau = 240$ с пористость в границах зерен может достигать 3%.

Учитывая изложенное, в данной работе приведены результаты структурных исследований поликристаллов на основе $\text{BN}_в$, полученных при различных длительностях спекания при постоянных $P = 7,7$ ГПа и $T = 1800$ °С. Цель этих исследований — выявить влияние различных структурных превращений в частицах $\text{BN}_в$ на процессы уплотнения и разуплотнения материалов на их основе.

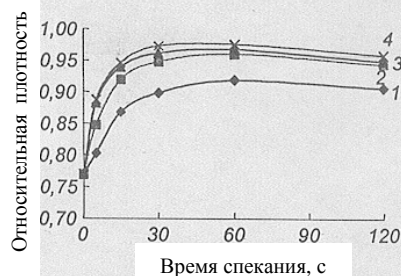
В качестве исходных использовали образцы на основе прокатанного порошка $\text{BN}_в$, уплотнение которых (при $P = 7,7$ ГПа и $T = 1800$ °С) исследовано в работе [6]. При этом выбраны образцы, соответствующие различным стадиям уплотнения, отличающимся скоростью уплотнения и разуплотнения. Это образцы, полученные на пяти этапах спекания, отличающихся длительностью обработки (15, 30, 60, 90 и 120 с соответственно) (рис. 1). Исследовали также образцы, полученные при $\tau = 240$ с, для которых разуплотнение достигало ~3%.

Структурные исследования образцов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг и угольных реплик от естественных поверхностей разрушения образцов. Идентификацию фазовых составляющих в образцах проводили методом микродифракции от сечений частиц типа $(1\bar{1}\bar{2}0)$ в случае их гетерофазного состава и сечений типа (110) для монофазных ($\text{BN}_{\text{сф}}$) зерен. На картинах микродифракции от сечений первого типа хорошо выявлялись эффекты разупорядочения вюртцитной фазы, обусловленные накоплением базисных дефектов упаковки, системы точечных отражений от образующихся многослойных политипов и сдвойникованной сфалеритной фазы.

Для образцов, полученных на первом этапе спекания ($\tau = 15$ с), характерна микроструктура на основе фрагментов частиц $\text{BN}_в$ в форме пластин размерами в развитой поверхности 0,5—1 мкм при толщине не более 0,5 мкм и агрегатов на основе осколков таких пластин. Между указанными составляющими имеются рыхлые механические поверхности сопряжения. Остаточная пористость в форме протяженных несплошностей

локализуется главным образом в поверхностях контакта с крупными частицами (рис. 2, а). Фактически

Рис. 1. Зависимость относительной плотности поликристаллов на основе исходного порошка $\text{BN}_в$ (предварительная обработка прокаткой) от длительности спекания при $T = 1800$ °С, $P = 7,7$ ГПа (кривая 4) [6].



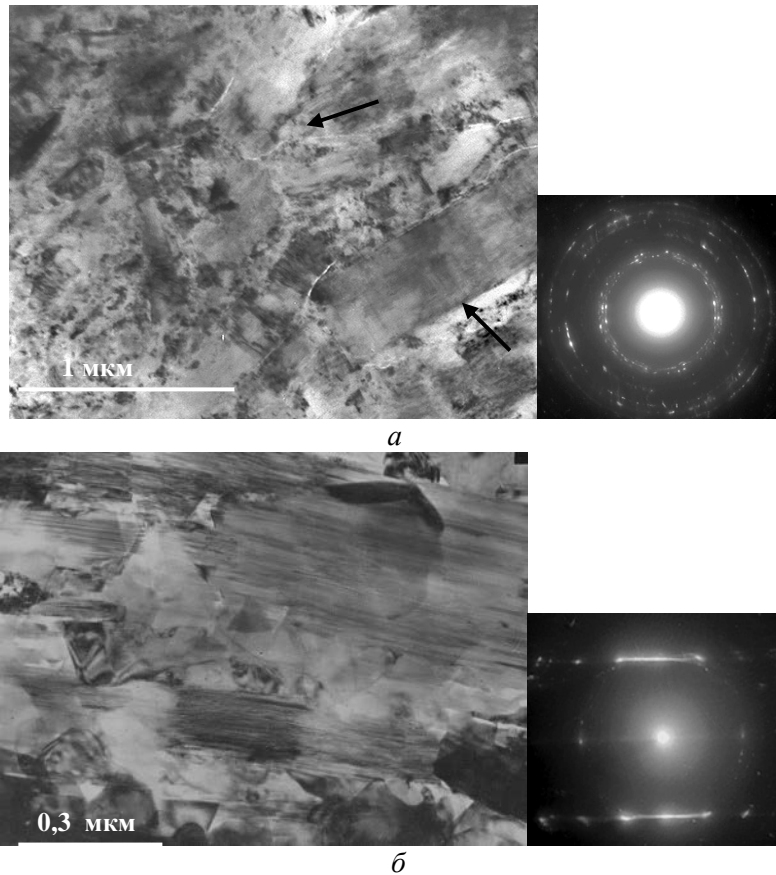


Рис. 2. Микроструктура образцов на основе BN_b , спеченных в течение $\tau = 15$ с ($T = 1800$ °С, $P = 7,7$ ГПа): *а* — общий вид и МЭГ от всего участка (стрелками отмечены поры по границам сопряжения); *б* — субструктура деформированных частиц и типичная МЭГ от частицы с высокой плотностью базисных дефектов упаковки.

все частицы содержат базисные дефекты упаковки, выявляемые по изображению микрополосчатого контраста в сечениях типа $(11\bar{2}0)$ частиц. Большая часть частиц представлена разупорядоченной в направлении $[0001]$ вюртцитной фазой. Типичная субструктура частиц и характерная микроэлектроннограмма (МЭГ) от единичной частицы на основе разупорядоченной фазы приведены на рис. 2, *б*.

Микроструктура образцов, полученных на втором этапе спекания ($\tau = 30$ с), состоит из частиц, деформированных преимущественно по механизму сбросообразования, а также фрагментированных до размеров $\leq 0,5$ мкм. При этом между фрагментами имеются сплошные границы сопряжения. Поверхности контактирования между независимыми частицами являются механическими, в отдельных микрообъемах в таких поверхностях содержатся несплошности полиэдрических сечений размерами от 0,05 до ~ 3 мкм. По фазовому составу можно выделить две группы частиц. Первая — частицы на основе разупорядоченной фазы BN_b , вторая — гетерофазные частицы состава $(\text{BN}_b \text{ разупорядоченный} + \text{МП} + \text{сдвойни-кованный } \text{BN}_{\text{сф}} \text{ по плоскости } (111)_{\text{сф}} \parallel (0001)_b)$. Как правило, частицы

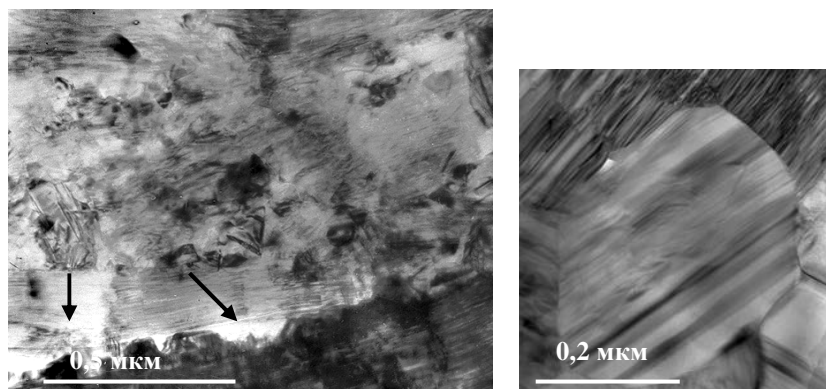


Рис. 3. Типичная микроструктура образцов на основе BN_B , спеченных в течение $\tau = 30$ с ($T = 1800$ °С, $P = 7,7$ ГПа): *a* — общий вид (стрелками указаны поры на границе сопряжения); *b* — увеличенное изображение группы гетерофазных разориентированных фрагментов, образованных в результате деформации частиц сбросообразованием и проскальзыванием.

первого типа являются более крупными. Характерная микроструктура образцов этого типа приведена на рис. 3.

Образцы, полученные на третьем этапе спекания ($\tau = 60$ с), отличаются существенными особенностями в микроструктуре по сравнению с предыдущими образцами. Прежде всего, они содержат отдельные области зерен гетерофазного состава и монофазные области на основе зерен $\text{BN}_{\text{сф}}$. Первые составлены как частицами осколочной формы с механическими контактами, так и фрагментами со сплошными поверхностями сопряжения, которые образованы в результате пластической фрагментации исходных частиц. Вторые (монофазные области) содержат только совершенные зерна $\text{BN}_{\text{сф}}$ с хорошо сформированными между ними границами межзеренного типа и только в отдельных зернах имеются двойники. Остаточные поры расположены в областях локализации гетерофазных зерен. Характерная микроструктура образцов представлена на рис. 4.

Основной составляющей образцов, полученных на четвертом этапе спекания ($\tau = 90$ с), являются совершенные зерна сфалеритной фазы, очень редко встречаются также гетерофазные частицы с высоким содержанием сдвойникового $\text{BN}_{\text{сф}}$. Диапазон размеров зерен $\text{BN}_{\text{сф}}$ составляет $\sim 0,1$ — $0,6$ мкм. В отдельных областях таких зерен имеются поры двух морфологических типов — в форме несплошностей полиэдрической формы с размерами $0,1$ — $0,05$ мкм и нитевидных трещин (с поперечным сечением $\leq 0,05$ мкм). Как правило, это выявляется в наиболее мелкозернистых участках образцов. Зерна при этом равноосные и имеют хорошо выраженную округлую и полиэдрическую форму. Имеются деформированные зерна. На их изображениях выявляются чаще всего изгибные контуры, пакеты дефектов упаковки и группы дислокаций. Отмеченные особенности микроструктуры образцов, полученных на этом этапе, проиллюстрированы на рис. 5.

Образцы, полученные на пятом этапе спекания ($\tau = 120$ с), являются монофазными, они содержат только совершенные зерна $\text{BN}_{\text{сф}}$ с тонкими границами раздела между ними. Диапазон размеров зерен фактически не изменяется, несколько возрастает доля зерен размерами $0,3$ — $0,5$ мкм. Как

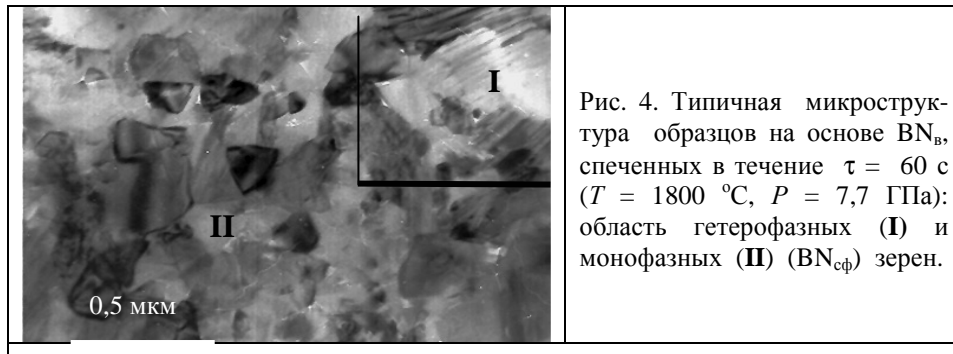


Рис. 4. Типичная микроструктура образцов на основе BN_b , спеченных в течение $\tau = 60$ с ($T = 1800$ °С, $P = 7,7$ ГПа): область гетерофазных (I) и монофазных (II) ($\text{BN}_{\text{сф}}$) зерен.

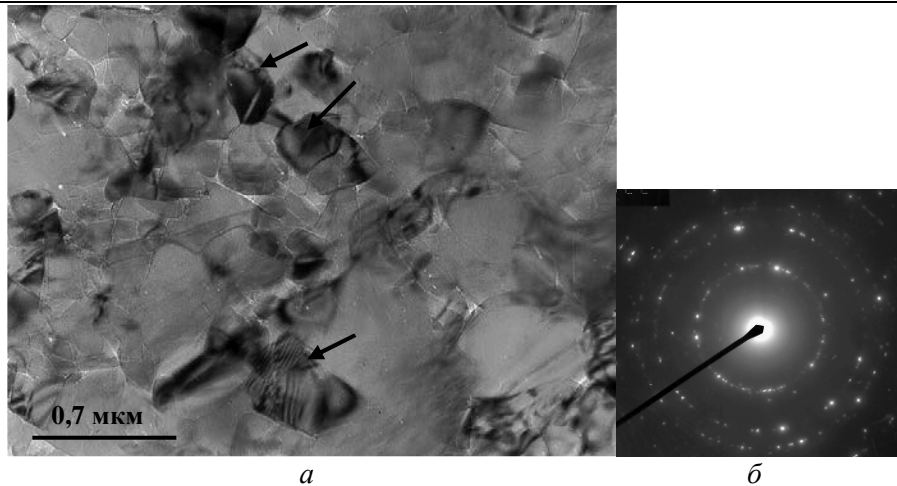


Рис. 5. Типичная зеренная микроструктура образцов на основе исходного BN_b (а, стрелками указаны деформированные зерна $\text{BN}_{\text{сф}}$) и МЭГ от всего участка зерен (б); спекание длительностью $\tau = 90$ с ($T = 1800$ °С, $P = 7,7$ ГПа).

и для образцов предыдущей группы, в рассматриваемых образцах имеется пористость в мелкозернистых участках. Поры расположены преимущественно в стыках зерен, щелевидные поры по границам зерен имеются только в наиболее мелкозернистых областях. Часть зерен являются деформированными, причем это типично для беспористых участков образца. Характерная микроструктура образцов приведена на рис. 6.

В монофазных ($\text{BN}_{\text{сф}}$) образцах, полученных при $\tau = 240$ с, основной диапазон размеров зерен составляет $\sim 0,3$ — $0,7$ мкм, однако имеются также группы более мелких и более крупных зерен. Часть крупных зерен

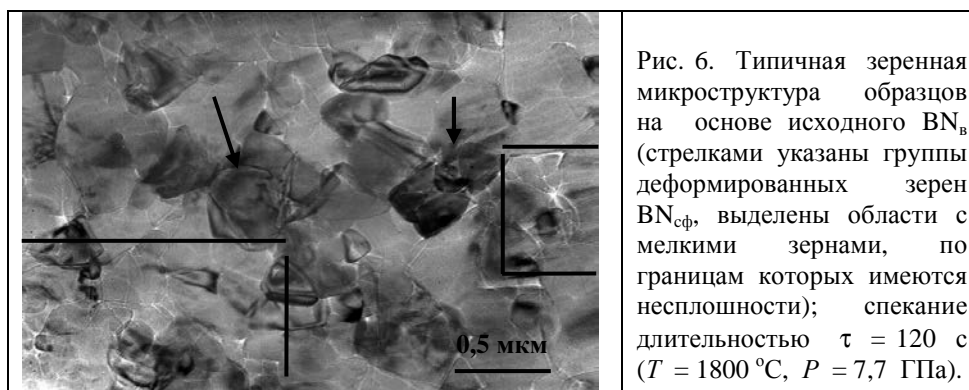


Рис. 6. Типичная зеренная микроструктура образцов на основе исходного BN_b (стрелками указаны группы деформированных зерен $\text{BN}_{\text{сф}}$, выделены области с мелкими зернами, по границам которых имеются несплошности); спекание длительностью $\tau = 120$ с ($T = 1800$ °С, $P = 7,7$ ГПа).

являются деформированными, для них характерны те же дефекты, что и для зерен образцов, полученных при $\tau = 90$ и 120 с. В образцах содержатся поры двух видов: мелкие ($\leq 0,1$ мкм) полиэдрической огранки, расположенные по границам зерен, и крупные (до $0,3$ мкм и больше) между группами зерен. Наиболее характерные участки микроструктуры образцов представлены на рис. 7.

Анализ приведенных данных об эволюции структуры поликристаллов на основе исходного порошка BN_b при $T = 1800$ °С и $P = 7,7$ ГПа позволяет представить развитие структурных превращений с ростом длительности (от 15 до 240 с) спекания в такой последовательности. Две первые стадии ($\tau = 15$ и 30 с), когда имеет место наибольшая скорость уплотнения (см. рис. 1), проходят с определяющим участием решеточной деформации и развитием при $\tau = 30$ с ротационной деформации. Ротационная деформация способствует формоизменению и диспергированию частиц BN_b без нарушения их сплошности (см. рис. 2, б; 3, а), что обуславливает протекание дальнейшей деформации частиц по механизму проскальзывания по границам таких фрагментов. Эти структурные превращения

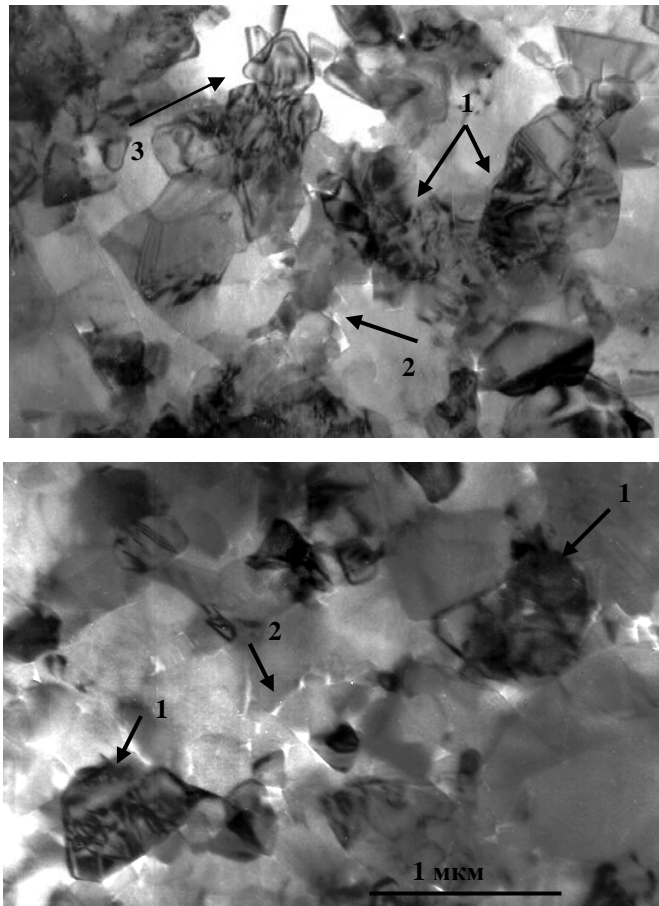


Рис. 7. Типичная зеренная микроструктура образцов на основе исходного BN_b (стрелками указаны: 1 — деформированные зерна; 2 — системы пор по границам зерен; 3 — крупные поры между зернами); спекание длительностью $\tau = 240$ с ($T = 1800$ °С, $P = 7,7$ ГПа).

будут вносить значительный вклад в уплотнение поликристаллов. Описанные разновидности деформации являются определяющими и в прохождении процессов разупорядочения BN_v , формирования МП и полиморфного перехода $\text{BN}_v \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$. На стадии спекания при $\tau = 30\text{--}60$ с и вплоть до $\tau = 90$ с заканчивается фазовое превращение $\text{BN}_v \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$ и происходит морфологическая перестройка фазы $\text{BN}_{\text{сф}}$. Последнее заключается в том, что исчезает эта фаза в форме пластинчатых прослоек в гетерофазных зернах (за счет полного сдвигового превращения BN_v и МП в сфалеритную фазу) и образуются на основе таких зерен монофазные зерна $\text{BN}_{\text{сф}}$, имеющие равноосную округлую и полиэдрическую форму (см. рис. 5).

Появление пористости в поликристаллах начиная с $\tau = 90$ с можно объяснить развитием в них пластической деформации путем ползучести. С ростом длительности спекания этот процесс продолжается и сопровождается морфологическими изменениями несплошностей и их локализацией в стыках зерен. Подобный процесс в условиях термосиловой обработки является закономерным. Ранее разуплотнение было выявлено при спекании при высоких давлениях порошков нитридов кремния и алюминия, диборида титана. Причем развитие этого структурного превращения в указанных материалах всегда проходит на этапе первичной рекристаллизации, то есть при появлении мелкозернистых областей. Порообразование является характерным в условиях развития динамической первичной рекристаллизации в металлах [7], а также в минералах в природных условиях [8].

Можно заключить, таким образом, что поведение порошковой прессовки BN_v при $T = 1800$ °С и $P = 7,7$ ГПа полностью контролируется развитием пластической деформации, механизмы которой изменяются по мере эволюции структурного и фазового состояний в системе частиц. Быстрый этап уплотнения определяется кооперативной пластичностью, которая осуществляется сбросообразованием и проскальзыванием разориентированных фрагментов без нарушения сплошности частиц. Представляется, что развитие такой деформации обусловлено двумя факторами: а) анизотропией решетки вюртцитного нитрида бора и низкой энергией базисных дефектов упаковки, что снижает склонность к переползанию дислокаций; б) разупорядочением исходного BN_v за счет накопления базисных дефектов упаковки; известно, что в таком состоянии пластичность веществ возрастает. Кооперативная деформация оказывает влияние и на последующую стадию структурообразования — разуплотнение материала. Это определяется протеканием при ее развитии диспергирования частиц и формирования разориентированных фрагментов, активации фазового перехода $\text{BN}_v \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$ в таких фрагментах в результате изменения ориентационного фактора и, как следствие этого, появления монофазных ($\text{BN}_{\text{сф}}$) зерен и границ межзеренного типа между ними.

В системе гетерофазных зерен (что характерно для стадии спекания менее 60 с) процессы разуплотнения не проходят, поскольку межзеренные границы, с одной стороны, являются композиционными, то есть состоят из фрагментов межфазных границ, а с другой — имеют микроступенчатую морфологию (см. рис. 3, б). Известно, что эти факторы снижают склонность к ползучести путем межзеренного проскальзывания. Первый определяет формирование напряжений сжатия в границах зерен, что

препятствует их проскальзыванию друг относительно друга [9], второй также подавляет этот процесс за счет сильной рельефности границ. На примере металлических материалов установлено [10], что формирование извилистых и фасетированных границ повышает сопротивление ползучести. Подобным образом действует и образование клиновидных трещин даже в условиях мелкозернистой структуры.

Как уже отмечалось, появление пористости наблюдается в монофазных ($\text{BN}_{\text{сф}}$) мелкозернистых областях с хорошо сформированными границами, возникновение которых обусловлено развитием диффузионных процессов. Эта особенность свидетельствует о том, что протекание межзеренного проскальзывания в исследованном материале осуществляется с участием диффузионного поатомного массопереноса.

1. Олейник Г. С. Структурные механизмы формирования керамики на основе вюртцитной модификации нитрида бора // *Сверхтвердые материалы*. — 1993. — № 6. — С. 3—12.
2. Олейник Г. С. Пластическая фрагментация кристаллов 2HfBN и 6HfSiC при термобарической обработке // *Электронная микроскопия и прочность материалов*. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2001. — Вып. 11. — С. 146—157.
3. Олейник Г. С., Даниленко Н. В. Деформационный механизм формирования центров первичной рекристаллизации сфалеритной фазы, образующейся из вюртцитной фазы BN // *Сверхтвердые материалы*. — 1995. — № 1. — С. 12—17.
4. Джамаров С. С. Формирование структуры поликристаллических материалов на основе вюртцитного нитрида бора: Дис. ... канд. техн. наук. — Киев, 1983. — 24 с.
5. Волкогон В. М. Влияние сдвиговых напряжений на полиморфные превращения в вюртцитном нитриде бора // *Сверхтвердые материалы*. — 1993. — № 3. — С. 19—22.
6. Волкогон В. М., Аврамчук С. К., Осипов А. С. и др. Кинетика уплотнения и фазовых превращений при спекании в условиях высоких давлений порошков вюртцитного нитрида бора, деформированных прокаткой // Там же. — 2006. — № 4. — С. 55—61.
7. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1978. — 568 с.
8. Пуарье Ж.-П. Высокотемпературная пластичность кристаллических тел. — М.: Металлургия, 1982. — 271 с.
9. Чадек И. Ползучесть металлических материалов. — М.: Мир, 1987. — 300 с.
10. Гайдуков М. Г., Родионов Д. П., Степанова Н. Н. и др. Влияние формы межзеренных границ на ползучесть конструкционных сталей // *Физика металлов и материаловедение*. — 1987. — 63, № 3. — С. 589—597.