

Г. С. Олейник (г. Киев)

К механизму упрочнения вюртцитного нитрида бора под индентором

На основе анализа кристаллогеометрии решетки вюртцита рассмотрена возможность упрочнения вюртцитного BN_v за счет пластических сдвигов по базисной плоскости (0001) при индентировании нормально (0001). Сделано заключение, что упрочнение может быть обусловлено формированием базисных дефектов упаковки (как прослоек сфалеритной фазы BN) в результате пластических сдвигов непосредственно в двойных плотноупакованных слоях решетки вюртцита, а также появления напряжений размерного несоответствия параметров решеток вюртцитной фазы и образующейся из нее в результате кристаллоориентированного послойного превращения сфалеритной фазы.

Ключевые слова: вюртцит, слой, сдвиги, плоскость, спайность, дефекты упаковки.

В [1] сообщалось о создании нового сверхтвердого материала двухфазного состава ($\text{BN}_v + \text{cBN}$), полученного на основе исходного пиролитического графитоподобного нитрида бора BN_r при $p = 18$ ГПа, $T = 1800\text{--}2200$ К. При размере зерен не более 14 нм микротвердость H_V такого материала достигает 85 ГПа. Данные о количественном содержании составляющих фаз и субструктуре зерен в работе не приведены. Близкие величины $H_V = 60\text{--}80$ ГПа характерны и для нанодисперсного (размеры зерен менее 100 нм) двухфазного материала, полученного на основе порошков исходного BN_v , образующегося в результате мартенситного превращения BN_r при высоких давлениях ударного сжатия [2, 3]. В таком материале большинство зерен являются двухфазными и имеют микродоменную субструктуру.

Появление работы [1] инициировало теоретические исследования, направленные на оценку прочностных характеристик вюртцитного BN и его структурного аналога гексагонального алмаза (лонсдейлита) в условиях индентирования нормально базисной плоскости [4]. Оценку проводили путем расчета кривых напряжение–деформация в условиях растяжения, чистого сдвига и двухосного сдвига. По результатам расчета величин напряжения растяжения, обуславливающего склонность к сколу кристаллов по различным плоскостям ($\sigma_{[100]} = 100$ ГПа, $\sigma_{[210]} = 80$ ГПа, $\sigma_{[001]} = 70$ ГПа), плоскостью наиболее легкого скола (плоскость совершенной спайности) BN была определена плоскость (0001). Эта же плоскость является и плоскостью легкого скольжения в кристаллах с гексагональными решетками, в том числе и типа вюртцита. Величину идеальной прочности определяли, исходя из предположения, что прочность индентирования соответствует максимальному напряжению сдвига в плоскости наиболее легкого скола. Было определено, что при чистом сдвиге прочность индентирования составляла 64 ГПа, а в условиях действия двухосного напряжения, содержащего две составляющие – сдвига и нормального сжатия, достигала 114 ГПа. Таким образом, непосредственно под индентором имело место упрочнение BN_v на 78 %. Авторы [4] предположили, что под

действием двухосного напряжения в решетке вюртцитного BN имеет место перестройка расположения атомов в слоях (0001) таким образом, что мотив их упаковки становится подобным характерному для BN с решеткой сфалерита.

Обсудим данные, полученные в [4], с точки зрения реализации скольжения в плоскости (0001) и скола по этой плоскости для BN_v . Для веществ с анизотропными решетками, к которым принадлежит и решетка вюртцита, характерна ориентационная зависимость пластических сдвигов. Развитие сдвигов по плоскости (0001) в решетке типа вюртцита в условиях индентирования нормально этой плоскости является вполне возможным. На примере оксида цинка показано [5], что базисное скольжение в такой решетке реализуется при условии, если угол α между направлением приложенного напряжения и осью [0001] соответствует $0 < \alpha < 67^\circ$. Видно, что даже самое незначительное отклонение направления нагружения при индентировании от параллельного [0001] будет определять возможность реализации базисных сдвигов в решетке вюртцита. Особенность состоит в том, что в такой решетке сдвиг по (0001) может проходить по двум сценариям: между далекоотстоящими двойными плотноупакованными (ДПУ) слоями (0001) и сдвиг непосредственно в самих ДПУ слоях. Такие двойные гофрированные слои BN_v составлены подслоями на основе атомов одного сорта – бора или азота (рис. 1).

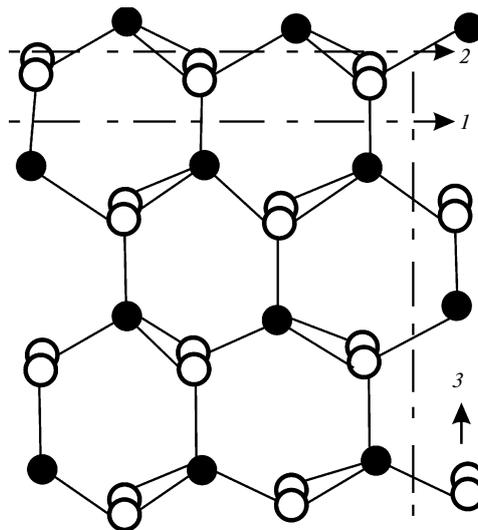


Рис. 1. Схематическое представление расположения атомов в сечении плоскости $(11\bar{2}0)$ решетки вюртцита на основе двух сортов атомов – N (●) и B (○): сечение (0001) между ДПУ слоями (1) и между подслоями разноименных атомов в ДПУ слоях (2); след (3) призматической плоскости типа $(1\bar{1}00)$.

Отмеченное в [4] изменение расположения атомов в ДПУ слоях (0001) вюртцитной решетки, являющееся ответственным за упрочнение BN_v под индентором, это фактически формирование дефектов упаковки (как слоев сфалеритной фазы sBN) в базисных плоскостях. Согласно [6], такой процесс в решетке вюртцита может осуществляться только за счет движения частичных дислокаций Шокли с вектором Бюргера типа $a/3 < 1\bar{1}00 >$ непосредственно в ДПУ базисных слоях. Рентгеновскими исследованиями выявлено, что

при деформации образцов поликристаллического BN_v при $p = 8$ ГПа даже при комнатной температуре проходит как формирование всего набора известных для структуры вюртцита базисных дефектов упаковки (в том числе и деформационных, определяющих превращение вюртцит \rightarrow сфалерит), так и фазовое превращение $\text{BN}_v \rightarrow \text{cBN}$ (при $p = 6\text{--}9$ ГПа) [7]. В [8] установлено, что базисные дефекты упаковки (ДУ), формирующиеся в результате движения частичных дислокаций Шокли типа $a/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle$, определяют превращение $\text{BN}_v \rightarrow \text{cBN}$ в условиях действия высоких давлений и температур при формировании поликристаллических материалов. Превращение является кристаллоориентированным – плотноупакованные плоскости и направления исходной и образующейся фаз являются параллельными: $(111)_c \parallel (0001)_v$, $[110]_c \parallel [11\bar{2}0]_v$. Развитие этого процесса в монокристаллических зернах BN_v осуществляется послойно с образованием промежуточных структур в виде многослойных политипов (МП). Важным обстоятельством является то, что такое превращение обуславливает образование двухфазного (а также в сочетании с МП) состояния в кристаллах, способствуя формированию в них межфазных когерентных границ и появлению вследствие этого микродоменной субструктуры.

Прослойки (пакеты) ДУ, образующиеся на начальном этапе базисного скольжения в BN_v , это фактически слои cBN -фазы. С этой точки зрения представляется, что появление даже таких пакетов будет способствовать упрочнению вюртцитной структуры и, прежде всего, под индентором при нагружении ортогонально базисной плоскости. Это следует из сравнения мотивов упаковки атомов в решетках вюртцита и сфалерита: для решетки вюртцита в направлении оси $[0001]$ характерно наличие сплошных каналов (отсутствуют атомы в позициях С), в решетке сфалерита в параллельном указанной оси направлении $[111]$ такие каналы заполнены (рис. 2, а, в по [9]). Локальное введение слоев (как пакетов ДУ) сфалеритной фазы в решетку вюртцита способствует нарушению непрерывности таких каналов, что и может способствовать упрочнению вюртцитной структуры. Важнейшим фактором упрочнения будет также неизбежное возникновение напряжений в границах сопряжения вюртцитной и сфалеритной фаз в результате двумерного несоответствия параметров их решеток.

Перестройка решетки исходной фазы BN_v при переходе осуществляется за счет ее сжатия по оси c и растяжения по оси a , а также увеличения степени ковалентности химической связи в образующейся фазе cBN . Именно такие напряжения в наибольшей мере могут способствовать упрочнению. Подтверждением этого могут служить данные о структурном состоянии поликристаллических материалов на основе BN_v с максимальными величинами твердости и вязкости разрушения. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено [10], что в таких материалах сфалеритная фаза сдвойникова по $(111)_c \parallel (0001)_v$ и содержится только в форме пластинчатых прослоек в гетерофазных зернах, а в остаточной вюртцитной фазе имеется высокая плотность базисных ДУ и МП. Уместно отметить также следующие известные данные. На примере вюртцитного ZnS выявлено влияние базисных ДУ, как прослоек кубической фазы, на свойство скола кристаллов, т. е. хрупкую прочность. По данным [11], скол таких прослоек проходит не по всем плоскостям совершенной спайности $\{110\}$, а только по такой плоскости (110) , которая параллельна оси $[111]_c$, совпадающей с осью $[0001]_v$. Обнаружено также [12], что плоскость (111) когерентного сопряжения сфалеритной фазы с вюртцитной (0001) имеет более высокую твердость по сравнению с

остальными плоскостями типа $\{111\}$, что можно объяснить присутствием анизотропных напряжений размерного несоответствия, обусловленного различиями параметров решетки указанных фаз.

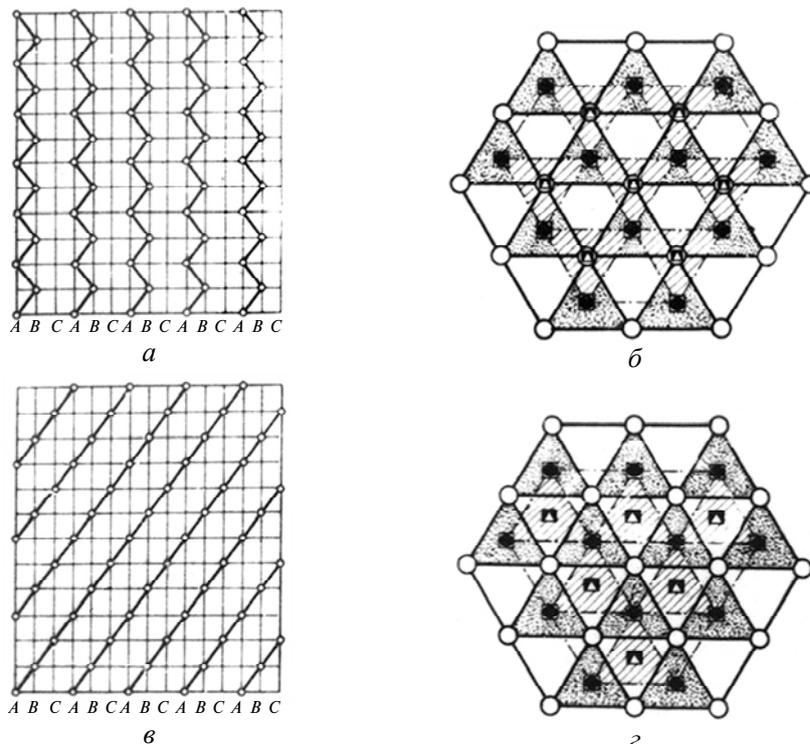


Рис. 2. Схемы расположения атомов одного сорта в направлении $[0001]$ решетки вюртцита (плоскости $(11\bar{2}0)$ (а) и (0001) (б)) и направлении $[111]$ решетки сфалерита (плоскости (110) (в) и (111) (д)); номера слоев (по [9]): 1 – \circ (В), \bullet (N); 2 – \square (В), \blacksquare (N); 3 – \triangle (В).

Таким образом, упрочнение BN_v непосредственно под индентором при исследованных условиях нагружения является возможным. Это также согласуется с представлениями, изложенными в [13], что величина среднего контактного давления при indentировании зависит от природы дефектов, генерируемых непосредственно при нагружении. В частности, формирование дефектов упаковки и развитие фазовых переходов могут быть наиболее эффективными в упрочнении. В случае BN_v названные факторы являются взаимосвязанными – формирование базисных деформационных ДУ определяет фазовое превращение.

Относительно выбора плоскости (0001) как плоскости наиболее легкого скола (т. е. плоскости совершенной спайности) в кристаллах с решеткой вюртцита в [4] можно отметить следующее. Прежде всего, авторы не указывают, о какой плоскости (0001) – 1 или 2 (см. рис. 1) – идет речь. В кристаллах неорганических веществ плоскостями совершенной спайности в большинстве случаев являются плотноупакованные, наиболее далеко отстоящие друг от друга плоскости. С этой точки зрения легкий скол в кристаллах BN_v должен проходить между ДПУ слоями (0001) (см. рис. 1). Однако это не представляется возможным, поскольку совершенная спайность в ионно-ковалентных кристаллах должна осуществляться только между плоскостями, составленными обоими сортами атомов, при этом плоскости должны быть

электронейтральными. Рассмотрение мотива упаковки атомов в решетке вюртцита (см. рис. 1) позволяет заключить, что скол по плоскости (0001) как между далекоотстоящими ДПУ слоями, так и между подслоями в самих слоях ДПУ, согласно указанным условиям, не может быть легким. В обоих случаях слои и подслои плоскости (0001) составлены только атомами одного сорта. Ионная составляющая химической связи в решетке вюртцита сосредоточена преимущественно между ДПУ слоями, т. е. плоскости скола типа 1 в этом случае не являются электронейтральными. Ковалентная составляющая химической связи сосредоточена в ДПУ слоях. Это означает, что скол между подслоями атомов на основе атомов одного сорта (т. е. по плоскостям типа 2) в этом случае будет чрезвычайно энергоемким. К тому же между одноатомными подслоями имеется три межатомных связи.

Отмеченным условиям совершенной спайности в кристаллах с решеткой вюртцита удовлетворяет скол по призматическим плоскостям типа $(10\bar{1}0)$ – они содержат атомы обоих сортов и при разрушении между этими плоскостями проходит разрыв только одной химической связи (см. рис. 1). Результаты электронно-фрактографических исследований автора, в сочетании с анализом микроэлектронограмм от тонких откольных частиц, образующихся обычно при сколе, свидетельствуют, что разрушение кристаллов BN_v при комнатной температуре проходит по призматическим плоскостям типа $(11\bar{2}0)$ и $(1\bar{1}00)$.

Можно заключить, что факт упрочнения вюртцитного нитрида бора под индентором при комнатной температуре не вызывает сомнения. Это может быть реализовано за счет появления базисных ДУ как пакетов сфалеритной фазы, что и отмечено в работе [4]. По-видимому, для объяснения механизма столь значительного (на 78 %) упрочнения необходимы дальнейшие исследования, в том числе и экспериментальные на частицах BN_v , получаемых при высоких давлениях и температурах. В случае теоретических оценок, выполненных в работе [4], уместным представляется учесть тот факт, что скол кристаллов с решеткой вюртцита реализуется по призматическим плоскостям, т. е. плоскости наиболее легкого скольжения и скола в таких решетках не совпадают.

На основі аналізу кристаллогеометрії решітки вюртциту розглянуто можливість зміцнення вюртцитного нітриду бору внаслідок пластичних зсувів по базисній площині (0001) при індуванні нормально (0001). Зроблено висновок, що зміцнення може бути обумовлено формуванням базисних дефектів пакування (як прошарків сфалеритної фази BN) за рахунок пластичних зсувів безпосередньо в подвійних щільноупакованих шарах решітки вюртциту, а також появи напруг розмірного розходження параметрів решіток вюртцитної фази та сфалеритної, яка утворюється при кристалоорієнтованому пошаровому переході з вюртцитної фази.

Ключові слова: вюртцит, шар, зсув, площина, спайність, дефекти пакування.

The possibility of hardening wurtzitic boron nitride through plastic shears along the (0001) basal plane in the indentation normal to this plane has been considered based on the analysis of the crystal geometry of wurtzitic lattice. It has been concluded that the hardening may be caused by the formation of basic stacking faults (as interlayers of BN cubic phase) as a result of plastic shears directly in double close packed layers of the wurtzite lattice and appearance of stresses of the dimensional mismatch in parameters between the lattices of the wurtzitic and cubic phase, which forms from the wurtzitic one due to the crystaloriented layer-by-layer transformation of the cubic phase.

Keywords: wurtzite, layer, shears, plane, cleavage, stacking faults.

1. *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**, art. 101912.
2. *Сверхтвердые материалы* / Под ред. И. Н. Францевича. – Киев: Наук. думка, 1980. – 291 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. *Zicheng Pan, Hong Sun, Yi Zhang, Changfeng Chen.* Harder than diamond: superior indentation strength of wurtzite BN and lonsdaleite // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – **102**, art. 055503.
5. *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.
6. *Осипьян Ю. А.* Дислокации и физические свойства полупроводников // *Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения.* – М.: Наука, 1972. – С. 115–134.
7. *Песин В. А., Фельдгун Л. И.* Деформация и фазовое превращение вюртцитоподобного нитрида бора при высоком давлении // *Письма в ЖТФ.* – 1986. – **12**, № 6. – С. 325–328.
8. *Пилянкевич А. Н., Олейник Г. С., Бритун В. Ф.* Электронно-микроскопическое исследование перехода 2H → 3C в нитриде бора // *Сверхтв. материалы.* – 1988. – № 1. – С. 18–24.
9. *Knippenberg W. F.* Grows phenomena in silicon carbide // *Philips Research Report.* – 1963. – **16**, N 5. – P. 161–274.
10. *Олейник Г. С.* Структурные превращения при формировании сверхтвердых материалов на основе исходных порошков вюртцитного нитрида бора // *Сверхтв. материалы.* – 2012. – № 1. – С. 3–26.
11. *Сысоев 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: В 2 т.* – Новосибирск: Наука, 1975. – Т. 2. – С. 412–418.
12. *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.
13. *Фирстов С. А., Роголь Т. Г.* Теоретическая прочность и теоретическая твердость // *Деформация и разрушение.* – 2011. – № 5. – С. 5–8.

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

Поступила 24.10.12