УДК 546.273.171

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КНБ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

БАЙЛУК Н. Д., канд. техн. наук, доц. ДЕМИДКОВ С. В., канд. физ.-мат. наук, доц. ЗАНКЕВИЧ В. А., инж. КОСАРЕВ О. М., РАКИЦКАЯ Л. И., канд. техн. наук, доц. СИЗОВ В. Д.

Белорусский национальный технический университет,
Белорусский государственный аграрный технический университет,
НПЦ НАН Беларуси по материаловедению

Интерес к кубическому нитриду бора (КНБ) вызван уникальностью его физико-механических свойств, в частности модулей упругости, микротвердости [1]. В связи с этим поликристаллические сверхтвердые материалы (ПСТМ) на основе КНБ наиболее широко используются в качестве лезвийного и абразивного инструментов для обработки закаленных сталей с HRC = 50, труднообрабатываемых материалов, например вольфрамокобальтовых сплавов (ВК)

и др. В настоящее время известны десятки торговых марок ПСТМ на основе КНБ. Высокие значения ряда электрофизических и тепловых свойств делают его перспективным материалом в электронике и СВЧ-технике. Тем не менее использование КНБ для данных целей не нашло широкого применения. Это связано не только с тем, что процесс получения КНБ достаточно трудоемкий и дорогостоящий, но и с трудностью получения КНБ со строго определенными величинами, например удельного электросопротивления ρ, теплопроводности λ и т. д. На значения величин ρ, λ существенно влияют не только технологические факторы синтеза КНБ, но в первую очередь примеси исходного сырья [1–7]. Представляют практический интерес в этом плане также поликристаллы КНБ, синтезируемые из порошков гексагонального нитрида бора $BN_г$ по методике [2], но легированные различными добавками [1].

В данной работе в качестве исходного сырья использовали пиролитический нитрид бора (ПНБ), который содержит минимальное количество примесей и является монолитным материалом с плотностью близкой к теоретической [1–6]. Данный материал получают методом газофазного осаждения. Графитоподобная структура ПНБ имеет различную степень упорядоченности от ромбоэдрической $BN^п_р$ до турбостратной (гексагональной) $BN^п_г$ [1–6]. Плотные фазы КНБ имеют вюрцитную $BN^п_в$ и сфалеритную $BN^п_{сф}$ структуры.

Исследованию фазового превращения графитоподобного нитрида бора $BN_г$ в плотные модификации КНБ с катализаторами и прямым методом посвящено значительное число работ [1]. Из пластин ПНБ вырезали заготовки цилиндрической формы диаметром 6 мм и высотой 4 мм, которые помещали в графитовый нагреватель и экранировали снаружи танталовой фольгой от контейнера [2–5]. Синтез проводили на аппаратах высокого давления типа «наковальня с лункой». Градуировку камеры по давлению и калибровку по температуре нагревательного элемента проводили аналогично [2–5]. Синтез $BN^п_г - BN^п_{сф}$ проводился по методике [2, 3], состоял из двух термодинамических процессов: 1) повышение давления до 7,7 ГПа при 293 К; 2) повышение температуры от 293 до 2500 К при давлении 7,7 ГПа. На первой стадии синтеза величина коэффициента сжимаемости в направлении, перпендикулярном плоскости осаждения $BN^п_г$, на 16 % выше (ось *c*), чем в направлении плоскости осаждения (ось *a*). Это связано с анизотропией физических свойств $BN^п_г$, что обусловлено сильной химической связью борнитридных гексагонов в направлении плоскости осаждения и слабой энергией взаимодействия между слоями [1]. На второй стадии синтеза вследствие термического расширения в камере давление повышается на 30 % [5]. Высокие физико-механические свойства поликристаллов КНБ, полученных из порошков графитоподобного нитрида бора, достигаются, если синтез проводят со скоростью $dT/d\tau$ = 1000 К·с$^{-1}$ [3]. Синтез $BN^п_г - BN^п_{сф}$ при данной скорости нагрева приводил к неоднородности микроструктуры и большому количеству микротрещин. В связи с этим синтез $BN^п_г - BN^п_{сф}$ проводили по двухступенчатой схеме: до пороговой температуры синтеза нагрев осуществляли со скоростью 500–600 К·с$^{-1}$ с последующей выдержкой 30–60 с; нагрев до окончательной температуры синтеза – со скоростью 800–1000 К·с$^{-1}$ [2–5].

Кристаллоориентированный характер образования поликристаллов $BN^п_{сф}$ с осью текстур $[111]_{сф}$ является характерной особенностью синтеза $BN^п_г - BN^п_{сф}$ на первой стадии кристаллизации, что связывается с анизотропией теплофизических и упругих свойств исходного сырья [2–7]. В [2–4] отмечено, что на данных поликристаллах наблюдается пьезоэлектрический эффект. Положительный заряд при одноосном сжатии возникает только на поверхности $BN^п_{сф}$, являющейся у исходного $BN^п_г$ поверхностью, обращенной к подложке. Следует отметить, что монокристаллы $BN^п_{сф}$ имеют точечную группу симметрии $\overline{F}43m$ и относятся к материалам с продольной пьезоэлектрической симметрией [1, 7]. К соединениям $A^{III}B^{V}$ относится и пьезополупроводник ZnS. Дипольный момент элементарной ячейки $BN^п_{сф}$ в равновесном состоянии составляет 4,89Д, а степень

ионности f_i = 0,26 согласно диэлектрической теории Филипса, т. е. они относятся к ионно-ковалентным веществам с шириной валентной зоны $\Delta E_{вал}$ = 27,0 эВ, шириной верхней подзоны $\Delta E_{вал}$ = 14,0 эВ, шириной запрещенной зоны $E_д$ = 5,5–7,0 эВ [1]. Температурные зависимости удельного электросопротивления поликристаллов $BN^п_{сф}$ характерны для широкозонных полупроводников, и данные зависимости существенно изменяются при наличии примесей и условий синтеза [1].

Подобраны такие параметры синтеза $BN^п_г$ – – $BN^п_{сф}$ по давлению и температуре, при которых величины модулей упругости E_a, E_c, микротвердости (HV = 99,5 ГПа) максимальны, а значение теплопроводности λ_a ~ 300 Вт/(м·К). Данные поликристаллы (торговая марка «Светланіт» [2]) имеют блестящие сколы, а полированные шлифы – глубокий черный цвет. Они являлись объектами исследования и имели размер зерна 0,01–0,03 мкм. С увеличением температуры синтеза T > 2500 К в результате диффузионной рекристаллизации $BN^п_{сф}$ при данном давлении синтеза происходит разрушение текстуры и на образцах пьезоэлектрический эффект не наблюдается. Сколы данных $BN^п_{сф}$ не имеют блеска, величина микротвердости значительно ниже, но значение коэффициента теплопроводности увеличивается. На поликристаллах $BN_{сф}$, полученных из порошков графитоподобного нитрида бора, и на образцах из ПНБ пьезоэлектрический эффект также не наблюдается.

Отжиги влияют на перераспределение внутренних напряжений, деформаций, дислокаций плотных модификаций КНБ, что отражается на их физических свойствах [1, 11–13]. Отжиг образцов проводили в вакуумной печи в течение 1 ч. В работе проводили измерение диэлектрической проницаемости ε, тангенса угла диэлектрических потерь tgδ на частотах 1,0 и 100 кГц по методике [8]. Измерение пьезоэлектрического модуля проводили методом прямого пьезоэлектрического эффекта $d_П = \left(\frac{\partial P_S}{\partial X}\right)_E$, где P_S – поляризация, возникающая под действием внешнего напряжения X, по методике [8]. Плотность определялась по известной методике гидростатического взвешивания [2]. Скорость продольных ультразвуковых волн измеряли импульсным методом на частоте 10,0 МГц [9, 10]. Измерения проводили на серии образцов с одинаковыми значениями ε, tgδ, $d_П$.

Значение пьезоэлектрического модуля $d_П$ зависит от структуры исходного сырья, параметров синтеза $BN^п_{сф}$, что во многом определяется количеством гексагональной фазы $BN^п_г$ в поликристаллах [3, 6]. Так, в полупрозрачных образцах $BN^п_{сф}$, полученных из ГРПНБ (ГРПНБ содержало 60 % ромбоэдрической фазы $BN^п_р$ и 40 % гексагональной $BN^п_г$), значения величин $d_П$ на порядок выше, чем на поликристаллах $BN^п_{сф}$, полученных из $BN^п_г$. Следует отметить, что величина $d_П$ $BN^п_{сф}$ на два-три порядка ниже чем значение пьезоэлектрического модуля d_{33} пьезокерамики ЦТС-19 при 293 К [8]. Провести измерения пьезомодуля $d_П$ с помощью обратного пьезоэффекта $d_П = \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial E}\right)_X$, где x_{ij} – механическая деформация, возникающая под действием внешнего электрического поля E в диапазоне частот от 10,0 до 1,0 МГц по методике [8], не удалось. Вероятно, это связано с малыми значениями констант упругой податливости Sj_{ij} $BN^п_{сф}$. Увеличить значение поляризации P_s во внешнем постоянном электрическом поле по методикам поляризации пьезоэлектриков не удалось.

По значениям $d_П$ можно судить о степени кристаллоориентации поликристаллов $BN^п_{сф}$ Если исходить из того, что образование межзерновых связей происходит за счет пластической деформации материала [5], то изменение относительного пьезоэлектрического модуля $\delta = d_П^T / d_П^{T_0}$, где $d_П^T$, $d_П^{T_0}$ – пьезоэлектрические модули при температуре отжига T и T_0 = 293 К, в области низкотемпературного отжига 700–773 К, вероятно, связано с перераспределением внутренних напряжений, а также деформаций зерен во взаимно перпендикулярных направлениях

(рис. 1), что согласуется с данными [3–7]. Существенное изменение при $T > 1673$ К связано с фазовым переходом $BN^{п}_{г} - BN^{п}_{сф}$. Погрешность измерения $d_{П}$ данным методом при температуре отжига $T > 1673$ К возрастает вследствие растрескивания образцов при измерении.

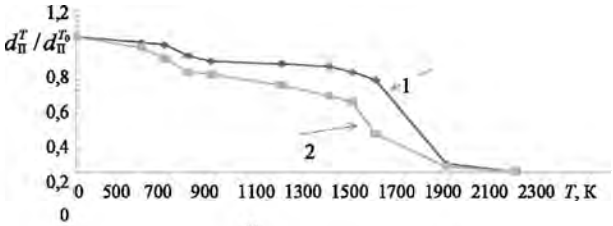


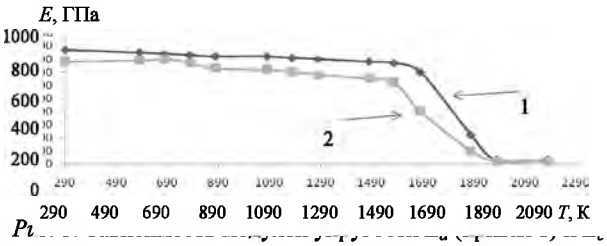
Рис. 1. Зависимость $d^{T}_{П} / d^{T_0}_{П}$ образцов $BN^{п}_{сф}$ от температуры отжига: 1 – исходное сырье $60\,\%\,BN^{п}_{р} + 40\,\%\,BN^{п}_{г}$; 2 – $BN^{п}_{г}$

Степень анизотропии диэлектрической проницаемости $\varepsilon_a / \varepsilon_c$, ($\varepsilon_a$, ε_c – диэлектрическая проницаемость, измеренная вдоль плоскости осаждения $BN^{п}_{г}$ (ось a) и в перпендикулярном направлении (ось c)) и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta_a / tg\delta_c$ у образцов $BN^{п}_{сф}$ значительно ниже, чем у $BN^{п}_{г}$. Она составляет: для $BN^{п}_{сф}$: $\varepsilon_a/\varepsilon_c = (1{,}5–2{,}0)$; $tg\delta_a / tg\delta_c = (2{,}0–10{,}0)$; для образцов $BN^{п}_{сф}$: $\varepsilon_a/\varepsilon_c = (1{,}05–1{,}4)$; $tg\delta_a / tg\delta_c = (1{,}1–1{,}6)$. Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь $BN^{п}_{сф}$ ($\varepsilon_a \sim 4{,}0$; $\varepsilon_c \sim 3{,}0$; $tg\delta_a \sim 5 \cdot 10^{-4}$; $tg\delta_c \sim 2{,}5 \cdot 10^{-4}$) меньше аналогичных величин поликристаллов $BN^{п}_{сф}$ ($\varepsilon_a \sim 7{,}9$; $\varepsilon_c \sim 6{,}5$; $tg\delta_a \sim 4{,}5 \cdot 10^{-3}$; $tg\delta_c \sim 2{,}0 \cdot 10^{-3}$), измеренных на частоте 100 кГц при $T_0 = 293$ К. Дисперсии диэлектрической проницаемости при 293 К в диапазоне частот от 1,0 кГц до 1,0 МГц не обнаружено. С увеличением температуры отжига $T > 773$ К поликристаллов $BN^{п}_{сф}$ степень анизотропии ε, $tg\delta$ возрастает, а значения диэлектрической проницаемости ε_a, ε_c и тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta_a$, $tg\delta_c$ уменьшаются, особенно в области фазового перехода $BN^{п}_{г} - BN^{п}_{сф}$ (рис. 2). Увеличение степени анизотропии $tg\delta$, ε при температуре отжига $T > 773$ К поликристаллов $BN^{п}_{сф}$ связано с изменением энергетических уровней, приводящих к изменению проводимости, что согласуется с результатами ИК-спектрометрии, рентгенографии [3, 4]. При температуре отжига 1473 К образцы $BN^{п}_{сф}$ мутнеют, а при $T > 1673$ К начинает изменяться их цвет. Низкотемпературный отжиг $BN^{п}_{сф}$ при 700–773 К приводит к стабилизации электромеханических и диэлектрических свойств, что представляет определенный практический интерес.

Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости ε_a (кривая 1), ε_c (кривая 2) и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta_a$ (кривая 3), $tg\delta_c$ (кривая 4) образцов $BN^{п}_{сф}$ (исходное сырье $BN^{п}_{г}$) от температуры отжига

Установлено, что значение модулей упругости $BN^{п}_{г}$ при 293 К составляет: $E_a = 21{,}5$ ГПа; $E_c = 15{,}0$ ГПа, что выше данных [1]. Наибольшее поглощение продольной ультразвуковой волны наблюдалось на образцах $BN^{п}_{г}$ вдоль оси c и $BN^{п}_{сф}$, отожженных при $T > 1673$ К. Во всех неотожженных образцах $BN^{п}_{сф}$ $E_a > E_c$. Значения модулей упругости поликристаллов $BN^{п}_{сф}$ не противоречат данным [14]. В области низкотемпературного отжига 700–773 К происходит перераспределение внутренних деформаций поликристаллов $BN^{п}_{сф}$ во взаимно перпендикулярных плоскостях, что приводит к увеличению значения E_c на 3,2 % и уменьшению E_a на 1,2 % (рис. 3). Вероятно, оптимальный интервал температур низкотемпературного отжига в плотных модификациях КНБ зависит от их структуры, размеров поликристаллов, содержания в ПСТМ гексагонального нитрида бора [11–13], т. е. от режимов синтеза $BN_{г}$ – $BN_{сф}$ и наличия примесей в исходном сырье. Высокие величины модулей упругости поликристаллов $BN^{п}_{сф}$ (рис. 3) в [5] связывают с высокой величиной микротвердости $HV = 99{,}5$ ГПа. Для сравнения в [5] отмечено, что величина микротвердости HV поликристаллов $BN^{п}_{сф}$ выше

подобных величин монокристаллов BN (HV = = 66,6 ГПа), карбида кремния α-SiC (HV = = 35,1 ГПа), но ниже величины HV моно- и поликристаллов алмаза (величина HV природного алмаза типа 1а (001) составляет 213 ГПа). Вследствие высокой величины HV поликристаллов $BN^{п}_{сф}$ их трещиностойкость K_{1C} = = 6,7 МПа·м^{0,5} ниже, чем K_{1C} других ПСТМ на основе КНБ, например киборита K_{1C} = = 13,5 МПа·м^{0,5}. Относительно небольшую величину K_{1C} $BN^{п}_{сф}$ в [5] связывают с низким содержанием устойчивых центров закрепление дислокаций, препятствующих распространению трещин. К основным дислокациям в [5] относят малоподвижные вакансионные комплексы, а также границы зерен с разным уровнем напряжений во взаимно перпендикулярных плоскостях.



(кривая 2) образцов $BN^{п}_{сф}$ (исходное сырье $BN^{п}_{г}$) от температуры отжига

В связи с этим поликристаллы $BN^{п}_{сф}$, полученные из $BN^{п}_{г}$, можно использовать в качестве лезвийного инструмента в основном для финишной обработки труднообрабатываемых материалов. Наибольшие изменения модулей упругости E_a, E_c наблюдаются в области фазового превращения $BN^{п}_{г} - BN^{п}_{сф}$. Следует отметить, что данные значения E_a, E_c поликристаллов $BN^{п}_{сф}$ после отжига при 2173 К несколько выше, чем у исходного $BN^{п}_{г}$.

ВЫВОДЫ

1. Низкотемпературный отжиг при 700–773 К поликристаллов $BN^{п}_{сф}$, полученных из пиролитического нитрида бора $BN^{п}_{г}$, приводит к стабилизации диэлектрических и электромеханических свойств.

2. Наибольшие изменения диэлектрических, электромеханических и упругих свойств $BN^{п}_{сф}$ наблюдаются в области фазового превращения $BN^{п}_{г} - BN^{п}_{сф}$ при температуре отжига $T > 1673$ К.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Голубев, А. С.** Нитрид бора. Структура, свойства, получение / А. С. Голубев, А. В. Курдюмов, А. Н. Пилянкевич. – Киев: Наук. думка, 1987. – 187 с.

2. **Новый** сверхтвердый материал «светланіт» / А. М. Мазуренко [и др.] // Техника и технологии высоких давлений. – Минск: Ураджай, 1990. – С. 109–117.

3. **Особенности** образования КНБ из пиролитического нитрида бора и его свойства / А. М. Мазуренко [и др.] // Техника и технологии высоких давлений. – Минск: Ураджай, 1990. – С. 189–196.

4. **Синтез** пьезоэлектрической прозрачной керамики на основе плотных модификаций нитрида бора / А. М. Мазуренко [и др.] // Техника и технологии высоких давлений. – Минск: Ураджай, 1990. – С. 196–201.

5. **Особенности** прямого фазового превращения пиролитического нитрида бора в кубическую модификацию и исследование ее свойства / В. Б. Шипило [и др.] // Весці НАНБ. – Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2004. – № 1. – С. 8–13.

6. **Превращение** высокоупорядоченных графитоподобных фаз в пиролитическом нитриде бора при высоких давлениях статистического сжатия / В. Ф. Бритун [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 2003. – № 3. – С. 14–25.

7. **Ракицкая, Л. И.** Особенности формирования поликристаллического $КНБ_{сф}$ на основе графитоподобного нитрида бора различного структурного состояния / Л. И. Ракицкая, О. М. Косарев, Н. В. Даниленко // Междунар. конф. СТИМ-2001. Сверхтвердые инструментальные материалы на рубеже тысячелетий: получение, свойства, применение. – Киев, 2001. – С. 40–41.

8. **Исследование** пьезоэлектрических текстур / А. В. Шубников [и др.]. – М.: Из-во АН СССР, 1955. –185 с.

9. **Труэл, Р.** Ультразвуковые методы в физике твердого тела / Р. Труэл, Ч. Эльбаум, В. Чик. – М.: Мир, 1972. – 307 с.

10. **Глазовский, Б. А.** Исследование физико-механических свойств синтетических высокотемпературных материалов акустическим методом / Б. А. Глазовский, И. Б. Масковенко, Л. Я. Славина // Труды ВНИИАШ. Вопросы автоматизации контроля и испытаний абразивных инструментов. – 1978. – С. 63–69.

11. **Шипило, В. Б.** Зависимости некоторых свойств поликристаллов кубического нитрида бора от отжига / В. Б. Шипило, А. Е. Рудь, Н. А. Шишонок // Сверхтвердые материалы. – 1983. – № 4. – С. 16–19.

12. **Температурные** зависимости твердости нитрида бора / А. В. Бочко [и др.] // Порошковая металлургия. – 1977. – № 6. – С. 64–69.

13. **Футергендлер, С. Н.** Субструктура и механические свойства монокристаллов кубического нитрида бора при отжиге в вакууме / С. Н. Футергендлер, М. С. Друй // Сверхтвердые материалы. – 1983. – № 4. – С. 13–14.

14. **Упругие** свойства плотных модификаций нитрида бора / В. М. Добрянский [и др.] // Техника и технологии высоких давлений. – Минск: Ураджай, 1990. – С. 290–294.

Поступила 11.11.2009