

07,10

## Особенности структуры карбида бора после приложения сдвиговых деформаций под давлением до 55 GPa

© М.Р. Анненков<sup>1,2</sup>, Б.А. Кульницкий<sup>1,2,¶</sup>, И.А. Пережогин<sup>1-3</sup>,  
Д.А. Овсянников<sup>1</sup>, М.Ю. Попов<sup>1,2,4</sup>, В.Д. Бланк<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup> Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Москва, Троицк, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (Государственный университет),  
Долгопрудный, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

<sup>4</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,  
Москва, Россия

¶ E-mail: boris@tisnum.ru

(Поступила в Редакцию 20 июля 2016 г.

В окончательной редакции 26 сентября 2016 г.)

Методами просвечивающей электронной микроскопии исследованы структурные особенности карбида бора, обработанного в камере высокого давления типа алмазных наковален со сдвигом в диапазоне давлений 25–55 GPa. Показано, что такая обработка приводит к образованию трещин преимущественно по плоскостям  $\{10\bar{1}1\}$  и  $\{10\bar{1}2\}$ , а также возникновению политипов в плоскостях  $\{10\bar{1}1\}$  и деформационных полос в плоскостях  $\{10\bar{1}2\}$ .

DOI: 10.21883/FTT.2017.05.44379.301

### 1. Введение

Карбид бора ( $B_4C$ ) представляет значительный интерес для научных исследований и практических приложений, так как отличается широким набором перспективных химических, физических и механических свойств [1]. Карбид бора является твердым, прочным и легким материалом с широким спектром применения. Он используется в качестве примесей в металлических и полуметаллических композитах, в качестве материала для износостойких и абразивных деталей, в военной технике. Наиболее значимыми характеристиками карбида бора являются прочностные свойства, поэтому использование  $B_4C$  часто связано с высокоинтенсивными ударными нагрузками. Процессы деформации  $B_4C$ , в том числе испытания методом склерометрии, были исследованы в ряде работ [2–6]. Изучены структурные превращения карбида бора при статическом [2–4] и динамическом индентировании [5,6].

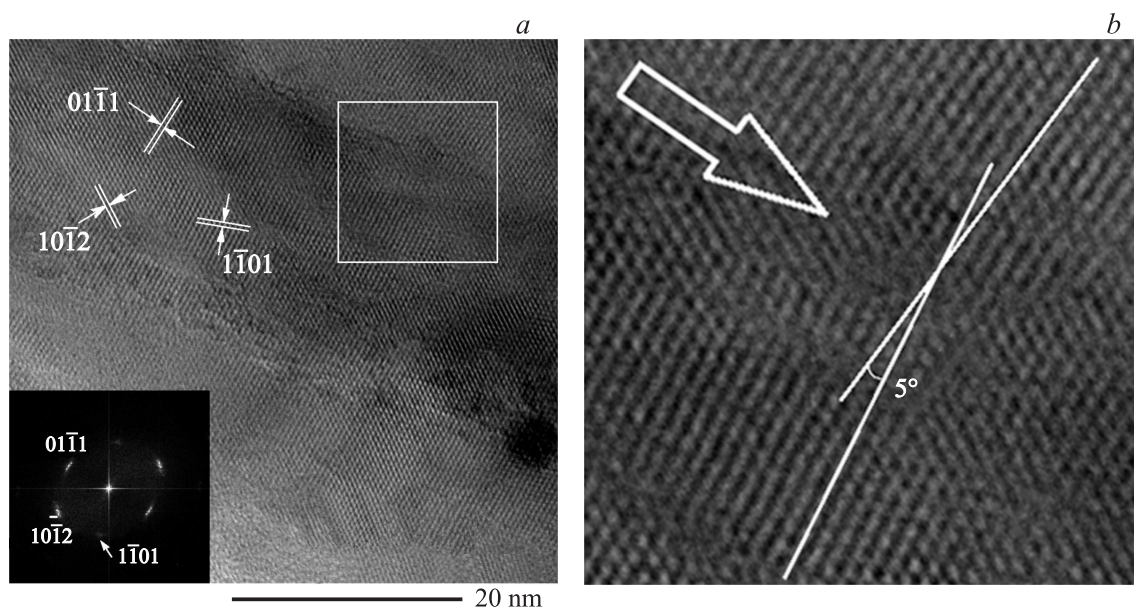
Особенности структуры после различных обработок рассмотрены в [1,7,8]. В частности, были изучены двойники в карбиде бора [7]. Анализ условий нагрузки исследуемых образцов позволяет предположить, что двойникование частично объясняется наличием высоких локальных напряжений и сдвиговых деформаций в процессе обработки. При сжатии в карбиде бора деформации возникают вдоль направления  $[0001]$  [1]. С помощью электронно-микроскопических исследований был оценен механизм образования дефектов решетки карбида бора при ударной нагрузке, создаваемой частицами, бомбардирующими баллистическую мишень

и тем самым оказывающими давление в 20–23 GPa [8]. Там же было показано, что аморфные полосы образуются параллельно определенным кристаллографическим плоскостям. При превышении критических значений аморфные полосы уже не наблюдаются, а вместо них образуются двойники и дефекты упаковки с высокой относительной плотностью.

В настоящей работе проведены исследования механизмов деформации карбида бора методом сдвига под давлением с использованием алмазных наковален. Эксперименты проведены при различных давлениях в диапазоне 25–55 GPa. Целью работы является изучение структурных особенностей карбида бора, появляющихся при такой обработке.

### 2. Эксперимент

Исследования  $B_4C$  проводились под давлением в сдвиговой камере с алмазными наковальнями, подробно описанной в работе [9]. Исходный материал  $B_4C$  загружался в стальную гasketу, диаметр отверстия в которой составлял половину диаметра рабочей поверхности наковальни (диаметр рабочей площадки алмазных наковален от 0.3 до 0.5 mm). В экспериментах использовался карбид бора в виде порошка с зернистостью  $15 \mu m$  (марка 1B). Образцы нагружались до давления 25–55 GPa. После достижения заданного давления образцы подвергались сдвиговой деформации путем поворота наковален относительно друг друга вокруг оси нагрузки. Угол поворота во всех случаях составлял  $90 \pm 5^\circ$ . Полученные образцы исследовались методами просвечивающей электронной



**Рис. 1.** Образец карбида бора, обработанный под давлением 25 GPa. *a* — следы деформации параллельные плоскости  $(1\bar{1}01)$ ; на вставке в левом нижнем углу изображения приведен его Фурье-образ, на котором обозначены индексы узлов обратного пространства. *b* — увеличенное изображение фрагмента, отмеченного на части *a*. Малоугловая граница. Направление распространения полос указано стрелкой *b*. Плоскость, в которой лежат дефекты, примерно совпадает с плоскостью  $(1\bar{1}01)$ .

микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM 2010, оснащенный оборудованием для регистрации спектров характеристического рентгеновского излучения (EDS) и спектров потерь энергии электронов. Для ПЭМ-исследований образцы готовились на предметном стекле с помощью иглолок. При этом происходило разделение образца на мелкие фрагменты. После этого полученные фрагменты наносились на ПЭМ-сетку с напыленной на нее аморфной пленкой углерода для дальнейшего исследования в микроскопе.

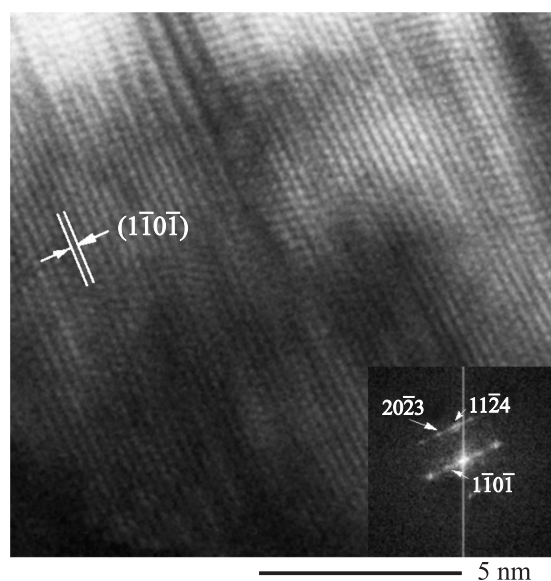
### 3. Результаты

Как известно, кристаллическая решетка карбида бора может быть представлена двумя способами: в ромбоэдрических координатах с параметрами  $a = 0.516$  nm и  $\alpha = 65.7^\circ$  и в гексагональных координатах с параметрами  $a = 0.56$  nm,  $c = 1.207$  nm [1]. В настоящей работе были использованы гексагональные координаты.

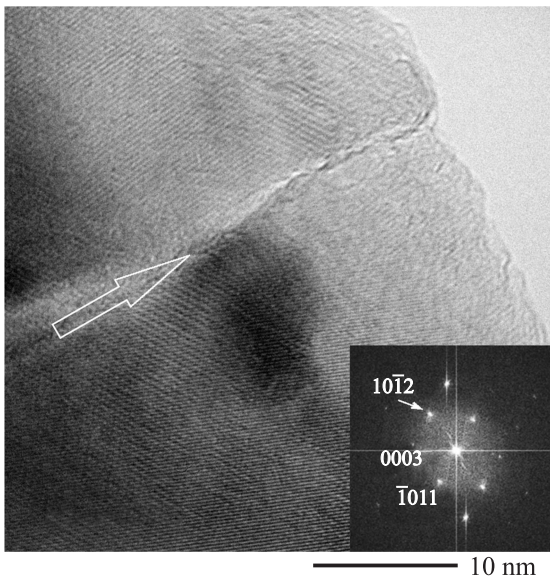
Отличительной особенностью исследованных образцов карбида бора была высокая дефектность структуры. В образцах, обработанных в алмазных наковальнях со сдвигом под давлением 25 и 35 GPa, были обнаружены нарушения структуры: различного рода дефекты, лежащие в плоскостях  $\{10\bar{1}1\}$  и  $\{10\bar{1}2\}$ , тогда как при исследовании карбида бора, обработанного в алмазных наковальнях со сдвигом при более высоком давлении (55 GPa), были обнаружены только полосы деформации в плоскостях  $\{10\bar{1}2\}$ . Ширина этих деформационных полос не превышает 2 nm и они выделяются контрастом. Все описанные выше дефекты отсутствовали в

исходных образцах, которые также были исследованы методом ПЭМ.

На рис. 1 и 2 показана дефектная структура кристалла карбида бора, обработанного под давлением 25 GPa в сдвиговой камере типа алмазных наковален. При анализе полученных данных обнаружено, что найденные дефекты в основном лежат в плоскостях  $\{10\bar{1}1\}$  (рис. 1, 2) и



**Рис. 2.** Образец карбида бора, обработанный под давлением 25 GPa: полтипы в плоскости  $(1\bar{1}01)$ . На вставке — Фурье-образ, на котором обозначены индексы узлов обратного пространства.



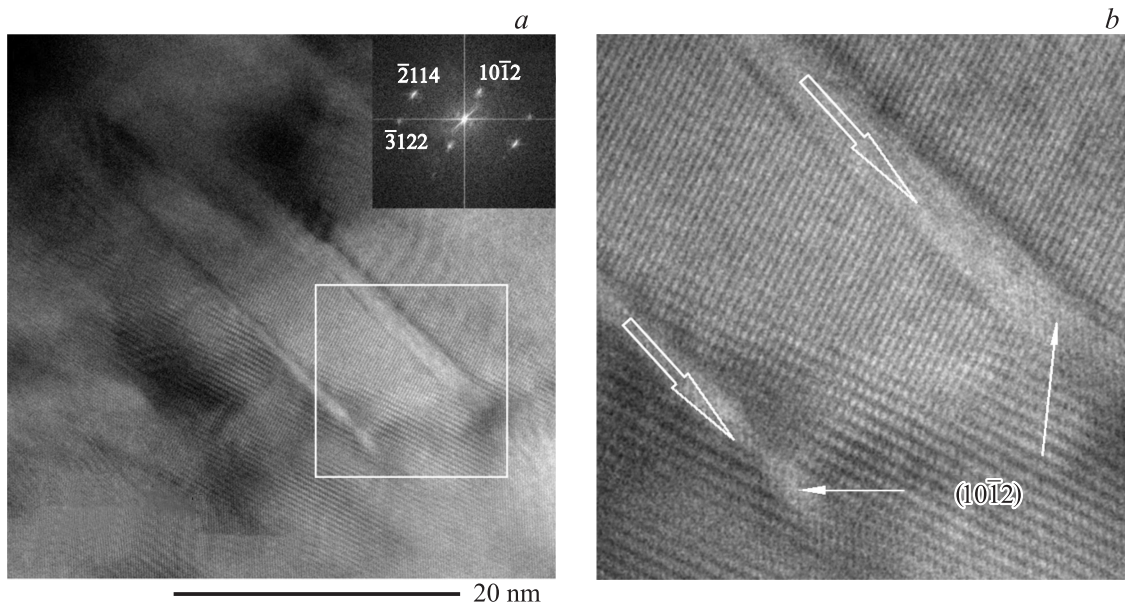
**Рис. 3.** Образец карбида бора, обработанный под давлением 35 GPa. Трещина в плоскости  $(10\bar{1}2)$ . На вставке — Фурье-образ, на котором обозначены индексы узлов обратного пространства.

$\{10\bar{1}2\}$ : из двадцати проанализированных дефектов в шести случаях наблюдается параллельность  $\{10\bar{1}1\}$  и в девяти случаях параллельность  $\{10\bar{1}2\}$ . На рис. 1 видны параллельные слегка искаженные полосы, напоминающие трещины. Кристаллическая структура справа и слева от полос одинакова, что видно из соответствующего Фурье-преобразования изображения (см. вставку на рис. 1, *a*).

Рефлексы на нем немного уширены. Это связано с разориентацией фрагментов кристаллической решетки в пределах изображения. На рис. 1, *b* показано увеличенное изображение фрагмента, отмеченного на рис. 1, *a*. Видно, что в результате деформации образовалась малоугловая граница. Угол между соседними фрагментами составляет примерно  $5^\circ$ . Направление распространения полос указано стрелкой (рис. 1, *b*). Плоскость, в которой лежат дефекты, примерно совпадает с плоскостью  $(1\bar{1}01)$ . На рис. 2 отчетливо видны политипы по плоскости  $(1\bar{1}0\bar{1})$ . Об этом свидетельствуют и тяжи на соответствующем Фурье-преобразовании. Таким образом, деформация карбида бора в алмазных наковальнях под давлением 25 GPa осуществляется преимущественно путем образования малоугловых границ и политипии в плоскостях  $\{10\bar{1}1\}$ .

При исследовании образца карбида бора, обработанного при давлении 35 GPa, также были обнаружены дефекты, при этом из десяти исследованных дефектов в шести случаях наблюдалась параллельность преимущественно плоскости  $\{10\bar{1}2\}$ , а в трех случаях — плоскости  $\{10\bar{1}1\}$ . На рис. 3 показана структура, полученная в этом случае. Отчетливо видна трещина, лежащая в плоскости  $(10\bar{1}2)$ .

На рис. 4 представлены деформационные полосы, параллельные плоскостям  $\{10\bar{1}2\}$ , возникающие в образце, обработанном при 55 GPa. На приведенном изображении высокого разрешения видно, что полосы деформации параллельны друг другу и различаются по контрасту, расстояние между ними составляет около 7 nm, а сами полосы достаточно узкие (около 1–2 nm). Рис. 4, *b* представляет собой увеличенное изображение фрагмента, отмеченного на рис. 4, *a*. Стрелками показаны плос-



**Рис. 4.** Образец карбида бора, обработанный под давлением 55 GPa. *a* — на изображении видны аморфные деформационные полосы, параллельные плоскостям  $(10\bar{1}2)$ . На вставке — Фурье-образ, на котором обозначены индексы узлов обратного пространства. *b* — увеличенный фрагмент изображения, выделенный на части *a* светлым квадратом. Широкие стрелки показывают направление аморфных полос.

кости  $(10\bar{1}2)$ , в которых лежат дефекты. Как следует из рис. 4, *b*, в таких полосах кристаллическая решетка не просматривается. Подобные полосы в литературе принято определять как аморфные.

#### 4. Обсуждение результатов

Дефекты в карбиде бора, обработанном в планетарной мельнице, исследовались в [10]. Была проведена серия экспериментов по изучению дефектов в структуре карбида бора после обработки в планетарной мельнице в составе композита с Si и чистого карбида бора при различном времени размола [10]. Было обнаружено, что обработка карбида бора в планетарной мельнице ведет к измельчению частиц и образованию трещин по плоскостям  $\{20\bar{2}1\}$ .

Таким образом, в отличие от [10] в настоящей работе трещины в образцах карбида бора, обработанных в алмазных наковальнях со сдвигом, в основном параллельны плоскостям  $\{10\bar{1}1\}$  и  $\{10\bar{1}2\}$ , тогда как в [10] они лежали в плоскостях  $\{20\bar{2}1\}$  (а в плоскостях  $\{10\bar{1}1\}$  происходило двойникование).

Деформационные полосы, подобные обнаруженным нами, наблюдались и в ряде других работ после различных способов обработки, например при исследовании фуллерита  $C_{60}$  после термобарической обработки [11] и при исследовании фуллеренов после обработки в алмазной камере [12]. Обычно в литературе эти полосы считаются аморфными.

Полосы деформации образуются в различных материалах: горных породах, металлах [13,14], ионных кристаллах, органических соединениях, полимерах [15], поликристаллических сплавах [14,16–18] и металлических стеклах [19,20], подвергнутых пластической деформации. Полосы локализуются в областях, где образец претерпел сдвиговую деформацию. Локализация сдвига является одним из основных способов деформации и встречается довольно часто в различных материалах при динамических нагрузках, а также при монотонном растяжении и испытаниях на усталость [17,18]. Появление полос деформации, как и образование трещин различного размера [15], является следствием неупругой реакции материала на механическую нагрузку. В полосах могут происходить фазовые превращения, рекристаллизация, а также переход из кристаллического состояния в разупорядоченное или аморфное [21]. Появление полос сопровождается образованием рельефа на поверхности образца [14].

Существуют разные объяснения появления полос деформации. Так, считается, что интерференция волн разгрузки создает области растягивающих напряжений. Трещины зарождаются в тех участках, где величина растягивающих напряжений превышает динамический предел прочности материала. По мере углубления трещины интенсивность растягивающих напряжений снижается, и трещины перерастают в полосы адиабатического сдвига [22].

При исследовании дефектности карбида бора установлено, что он деформируется на атомарном уровне с образованием аморфной полосы [23]. В [8] наблюдалось образование внутризеренных аморфных полос шириной 2–3 nm. Степень деформации при этом влияет на появление полос деформаций. Там же было продемонстрировано, что аморфные полосы параллельны плоскости  $(11\bar{2}3)$ . Аморфная фаза является следствием структурного разрушения, связанного с изгибанием цепочки из трех атомов [24]. В решетке карбида бора помимо отдельных атомов бора и углерода выделяют также икосаэдры, состоящие из двенадцати атомов бора. Считается, что процесс аморфизации происходит по двум механизмам. Неэмпирические вычисления [24] показали, что после аморфизации икосаэдры все еще опознаваемы, но сильно искажены из-за образования новых связей между сжатыми атомами из цепочки. Это свидетельствует о том, что изгибание цепочки, состоящей из трех атомов, является основным признаком аморфизации. Авторы [4] заключили, что разрушение цепочки из трех атомов (C–B–C) приводит к аморфной структуре. Образование аморфных полос деформации в результате разрушения икосаэдров на ромбоэдрические единичные элементы в процессе сдвиговой деформации наблюдалось в [25]. В [26] утверждается, что аморфизация карбида бора может быть в основном достигнута за счет структурных изменений цепочек C–B–C с небольшим количеством бора в цепочках, находящихся в ароматических кольцах, путем его замены на углерод с сохранением структуры икосаэдров. Характерных для пластических деформаций дислокаций, дефектов упаковки или двойников вокруг аморфных зон обнаружено не было; данный факт позволяет предположить, что двойникование и образование дефектов не являются необходимыми условиями для аморфизации [8].

Неожиданным результатом работы можно считать то, что мы не наблюдали реального разрушения карбида бора. Мы обнаружили образование малоугловых границ и политипия по плоскости  $\{10\bar{1}1\}$ , а также трещины и аморфные полосы по плоскости  $\{10\bar{1}2\}$ . Прочность карбида бора объясняется особенностями кристаллической решетки этого материала. Так, икосаэдры, содержащие по двенадцать атомов бора, соединенные цепочками, состоящими из трех атомов углерода, образуют прочную кристаллическую решетку. Считается, что в процессе деформации происходит искажение икосаэдров, но никак не их разрушение.

#### 5. Заключение

Методами электронной микроскопии исследован карбид бора, деформированный в сдвиговой камере высокого давления типа алмазных наковален в широком диапазоне давлений (25–55 GPa). Обнаружены следующие особенности структуры карбида бора после обработки: малоугловые границы и политипия по плоскостям  $\{10\bar{1}1\}$  при давлении 25 GPa, трещины по плоскостям  $\{10\bar{1}2\}$  при обработке под давлением 35 GPa и аморфные деформационные (узкие порядка 2 nm) полосы в плоскостях  $\{10\bar{1}2\}$  при обработке под давлением 55 GPa.

Появление дефектов, лежащих в указанных кристаллографических плоскостях связано с разницей в энергии их образования в зависимости от индексов плоскости. Возникновение полос деформации происходит из-за интерференции волн разгрузки в тех участках, где, по-видимому, величина растягивающих напряжений превышает динамический предел прочности материала.

## Список литературы

- [1] V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber, M. Chhowalla. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 3605 (2011).
- [2] D. Ge, V. Domnich, T. Juliano, E.A. Stach, Y. Gogotsi. *Acta Mater* **52**, 3921 (2004).
- [3] V. Domnich, Y. Gogotsi, M. Trenary, T. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3783 (2002).
- [4] X.Q. Yan, W.J. Li, T. Goto, M.W. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 131905 (2006).
- [5] D. Ghosh, G. Subhash, C.H. Lee, Y.K. Yap. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 061910 (2007).
- [6] D. Ghosh, G. Subhash, T.S. Sudarshan, R. Radhakrishnan, X.L. Gao. *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 1850 (2007).
- [7] Y. Li, Y.H. Zhao, W. Liu, Z.H. Zhang, R.G. Vogt, E.J. Lavernia, J.M. Schoenung. *Phil. Mag.* **90**, 783 (2010).
- [8] M. Chen, J.W. McCauley, K.J. Hemker. *Science* **299**, 1563 (2003).
- [9] V.D. Blank, A.J. Zerr. *High Press Res.* **8**, 567 (1992).
- [10] M. Annenkov, V. Blank, B. Kulnitskiy, K. Larionov, D. Ovsyannikov, I. Perezhogin, M. Popov, P. Sorokin. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37**, 1349 (2017).
- [11] V.D. Blank, Ye.V. Tatyatin, B.A. Kulnitskiy. *Phys. Lett. A* **225**, 121 (1997).
- [12] B.A. Kulnitskiy, V.D. Blank, V.I. Levitas, I.A. Perezhogin, M.Yu. Popov, A.N. Kirichenko, E.V. Tyukalova. *Mater. Res. Express* **3**, 045601 (2016).
- [13] T.W. Wright. In: *Adiabatic shear localization*. 2nd ed. Elsevier, Amsterdam (2012) P. 215.
- [14] B.K. Sokolov, V.V. Gubernatorov, I.V. Gervasyeva, A.K. Sbitnev, L.R. Vladimirov. *Textures Microstruct.* **32**, 21 (1999).
- [15] J.C.M. Li. *Polym. Eng. Sci.* **24**, 750 (1984).
- [16] V. Blank, S. Buga, M. Popov, V. Davydov, V. Agafonov, R. Ceolin, H. Szwarc, A. Rassat, G. Fabre. *New J. Chem.* **19**, 253 (1995).
- [17] Y.B. Xu, L. Wang, Y. Zhang, Z.G. Wang, Q.Z. Hu. *Metall. Mater. Trans. A* **22**, 723 (1991).
- [18] Y.B. Xu, L. Wang, Z.G. Wang, Y. Zhang, Z.Q. Hu. *Scripta Met. Mater.* **25**, 1149 (1991).
- [19] G. Xiaofeng, W. Jun, Q. Weidong, K. Hongchao, L. Jinshan, Z. Lian. *Rare Met. Mater. Eng.* **39**, 941 (2010).
- [20] J.J. Lewandowski, A.L. Greer. *Nature Mater.* **5**, 15 (2006).
- [21] H.J. Yang, J.H. Zhang, Y.B. Xu, M.A. Meyers. *J. Mater. Sci. Technol.* **24**, 819 (2008).
- [22] А.Ф. Беликова, С.Н. Буравова, Ю.А. Гордополов. *ЖТФ* **83**, 2, 153 (2013).
- [23] Q. An, W.A. Goddard III, T. Cheng. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 095501 (2014).
- [24] S. Aryal, P. Rulis, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **84**, 184112 (2011).
- [25] K.M. Reddy, P. Liu, A. Hirata, T. Fujita, M.W. Chen. *Nature Commun.* **4**, 2483 (2013).
- [26] X.Q. Yan, Z. Tang, L. Zhang, J.J. Guo, C.Q. Jin, Y. Zhang, T. Goto, J.W. McCauley, M.W. Chen. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 075505 (2009).