

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИТРИДА БОРА

Изучены фазовые превращения пиролитического нитрида бора в условиях, соответствующих прямому переходу его гексагональной фазы в алмазоподобные. Показаны различные варианты и возможности формирования карбонадоподобных микрополикристаллов. Экспериментально подтверждена реальность бездиффузионного мартенситного перехода, сохраняющего текстуру исходного материала и его комбинация с диффузионным механизмом перестройки структуры при наличии в системе компонентов, облегчающих формирование плотных фаз.

Ключевые слова: алмазные микрополикристаллические агрегаты, синтез, нитрид бора, карбонадо.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2022.245

Характерной особенностью микроструктуры природных и синтетических алмазных поликристаллических образований типа карбонадо является взаимное прорастание зерен при достаточно малых их размерах и высокой плотности дефектов [1, 2]. Исследование малопористых природных микрополикристаллических агрегатов и образцов, синтезированных в диапазоне давлений от 6 до 14 ГПа из графита при использовании сплавов-растворителей или металлов группы железа показал, что по размерам, плотности, характеру распределения включений и пор изученные природные образцы соответствуют диапазону давлений их формирования не ниже 9 ГПа. Важным в понимании генезиса карбонадо является установление источника углерода и его формы в процессе синтеза [2-5].

Специфика микроструктуры алмазных образований типа карбонадо и экспериментальные данные по синтезу свидетельствуют об очень коротком времени их формирования (от долей до нескольких секунд). Поэтому в большей или меньшей степени в процессе превращения графитовой фазы в алмазную задействован механизм мартенситной (бездиффузионной) трансформации, связанной с практически мгновенной перестройкой структуры в больших объемах. В результате такого перехода может формироваться лонсдейлит – плотная вюрцитоподобная модификация углерода. Лонсдейлит не имеет области стабильности

на фазовой диаграмме углерода, а его формирование из графита идет через образование промежуточной структуры углерода. Наличие лонсдейлита в поликристалле карбонадо, синтезированном из пирографита с металлом-растворителем (никель) при давлении 8 ГПа было установлено также и методами рентгенографии [6].

В данной работе были проведены исследования на объемных образцах фазового перехода графитоподобной структуры в условиях, позволяющих управлять степенью реализации прямой трансформации решетки. Практически эти результаты показывают, что в зависимости от степени активности катализатора диффузионная перекристаллизация может сильно огрублять мелкокристаллическую структуру, характерную для прямой трансформации решетки.

Для проведения серии модельных экспериментов по возможности формирования микрополикристаллов алмаза с гарантированным присутствием мартенситного механизма при прямом превращении графита эксперименты следует проводить в диапазоне давлений 14-16 ГПа. Однако, технические и технологические сложности не позволяют это осуществить.

При проведении экспериментов по синтезу использовался специализированный гидравлический пресс ДО-138Б, оснащенный контроллером для управления температурным режимом с временами порядка одной секунды и камера высокого давления типа тороид. В качестве исходных материалов были взяты промышленные микропорошки вюртцитного и кубического нитрида бора, а также промышленные пластины пиролитического нитрида бора толщиной 2 и 3.5 мм. Порошки вюртцитного (0.5-5.0 мкм) и кубического нитрида бора (2-4 мкм) смешивались в равных пропорциях и спекались при давлениях 7-8 ГПа в диапазоне температур 1500-1700°C в течение 5-50 секунд. Было установлено, что при увеличении температуры и времени спекания количество вюртцитной фазы в образце снижается и может быть сведено к нулю. Для микроструктуры такого компакта характерно практическое отсутствие гексагональной фазы (рис. 1). Этот факт означает, что в ходе спекания гексагональная фаза, образующаяся на начальном этапе спекания в порах, в ходе дальнейшей выдержки и уплотнения образца снова переходит в кубическую. На микроструктуре спеченного компакта можно различить сохранившиеся микронные размеры монокристаллы исходного кубического нитрида бора и окружающие их скопления более мелких субмикронных кристаллов, образовавшихся при переходе вюртцитного нитрида бора в кубический. А дифрактограмма спеченного образца свидетельствует о том, что частично вюртцитная фаза после спекания сохранилась.

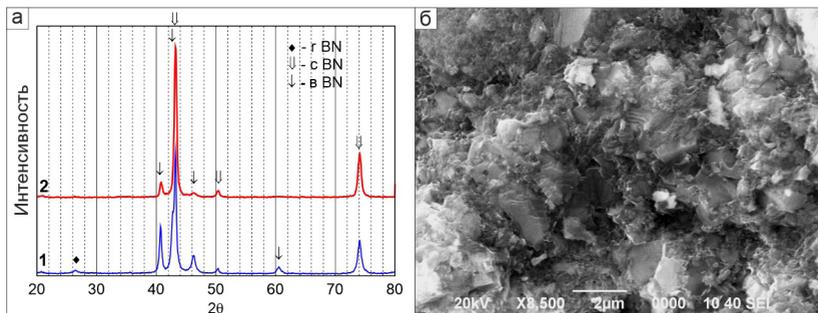


Рис. 1. Результаты по спеканию порошков нитрида бора; а – дифрактограммы исходной смеси порошков (1) и спекленного компакта(2), б – микроструктура алмазоподобного спекленного компакта

При проведении экспериментов по прямому превращению в алмазоподобные формы объемных заготовок пиролитического нитрида бора при давлениях порядка 8 ГПа удается получать образцы с полным или частичным фазовым переходом. Кроме этого, в зависимости от характера кристаллической структуры пиролита и температуры синтезированные компакты могут быть двухфазными (вюрцит и сфалерит) или однофазными (сфалерит). Двухфазные образцы синтезируются при температурах порядка 1100-1300°C, а однофазные – при 1600-1700°C. При определенных условиях удается добиться получения полупрозрачных объемных образцов, что свидетельствует о минимальном количестве дефектов на границах зерен. Образцы имеют почти нулевую пористость и модуль упругости (850-900 ГПа), приближающийся к алмазу. Их излом напоминает черное стекло. Из рис. 2 видно, что размеры кристаллитов в компакте не превышают долей микрометра, и они являются достаточно равноосными.

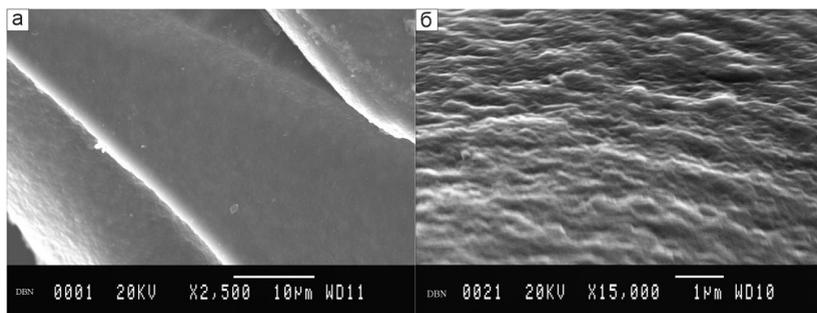


Рис. 2. Микроструктура алмазоподобного компакта, полученного из пиролитического нитрида бора при температуре 1700 °С

Можно считать, что в этом случае реализован практически идеальный вариант синтеза алмазоподобного поликристалла без участия катализатора и без примесей в объеме исходной заготовки. Видно, что спонтанная кристаллизация происходит практически во всем объеме, а направленный рост зерен и их взаимопроращивание отсутствуют. По-видимому, найти аналог природного карбонадо такой структуре будет достаточно сложно.

Полученные экспериментальные данные показывают, что при наличии среды, обладающей каталитическими способностями, даже при термобарических условиях, соответствующих области прямого перехода, катализатор будет во многом определять характер структурообразования поликристалла. Приведенные на рис. 3 структуры хорошо закристаллизованного пиролитического графита и алмазного поликристалла, полученного из него с помощью сплава-растворителя показывают, что совершенство графита приводит к формированию достаточно больших и плотных поликристаллов алмаза. Однако, из-за сильного и быстрого уменьшения объема при фазовом переходе эти плотные зоны расходятся и разделяются более рыхлыми участками, заполненными мелкими кристаллитами и металлическим сплавом. Следует также обратить внимание на то, что при каталитическом синтезе карбонадо из пирографита в объеме алмазных кристаллов есть много включений и тонких прожилков катализатора. А в поликристаллах из нитрида бора катализатор располагается только по границам зерен кристаллов, что отражает более легкую мартенситную трансформацию крупных блоков в структуре.

Таким образом, на модельном примере фазовых превращений пиролитического нитрида бора в условиях, соответствующих прямому переходу его гексагональной фазы в алмазоподобные, показаны различные

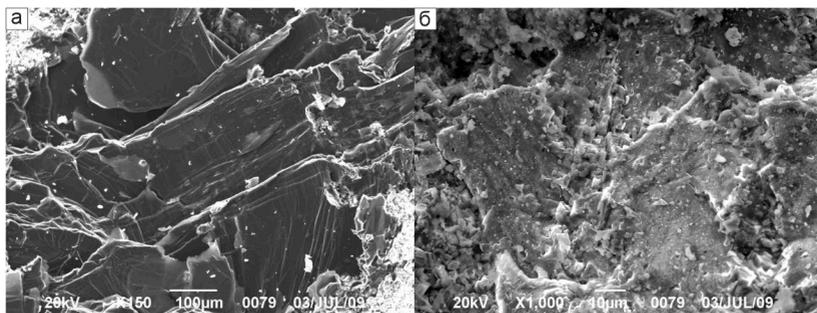


Рис. 3. Синтез карбонадо из пиролитического графита; а – участок образца с графитом, не перешедшим в алмаз, б – чередование плотных и рыхлых участков карбонадо из пирографита

варианты и возможности формирования карбонадоподобных микрополикристаллов. Экспериментально подтверждена реальность бездиффузионного мартенситного перехода, сохраняющего текстуру исходного материала и его комбинация с диффузионным механизмом перестройки структуры при наличии в системе компонентов, облегчающих формирование плотных фаз. При проведении экспериментов по прямому превращению в алмазоподобные формы объемных заготовок пиролитического нитрида бора при давлениях порядка 8 ГПа удается получать образцы с полным или частичным фазовым переходом. Кроме этого, в зависимости от характера кристаллической структуры пиролита и температуры синтезированные компакты могут быть двухфазными или однофазными. Двухфазные образцы синтезируются при температурах порядка 1100-1300°C, а однофазные – при 1600-1700°C.

Библиографический список

1. *Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н., Варфоломеева Т.Д. и др.* Синтез алмазов типа карбонадо. Докл. АН СССР. 1969. Т.185. №3. С.555-557.
2. *Сухарев А.Е., Петровский В.А.* Минералогия карбонадо и экспериментальные модели их образования. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 196 с.
3. *Петровский В.А., Филоненко В.П., Сухарев А.Е.* Экспериментальное моделирование генерации алмазных микрополикристаллов в ростовой среде Н–С–О–Fe с участием газовой фазы. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 20 с. (Отчетная серия № 4).
4. *Яковлев Е.Н., Воронов О.А., Рахманина А.В.* Синтез алмазов из углеводов. Сверхтвердые материалы. 1984. №4. С.8-11.
5. *Яковлев Е.Н., Воронов О.А., Рахманина А.В.* Поликристаллические алмазные агрегаты, полученные с применением углеводов. Сверхтвердые материалы. 1987. №2. С.3-5.
6. *Елютин А.В., Лаптев А.И., Манухин А.В., Санников Д.С., Крюкова Л.М.* Синтез поликристаллических алмазов карбонадо из пирографита. Доклады РАН, 2001. 378. №6. С. 456-459.

FORMATION OF MICROPOLYCRYSTALLINE AGGREGATES USING BORON NITRIDE

A.E.Sukharev

sukharev@geo.komisc.ru

The phase transformations of pyrolytic boron nitride were studied under conditions corresponding to the direct transition of its hexagonal phase to diamond-like ones. Various options and possibilities for the formation of carbonate-like micropoly-crystals are shown. The reality of a diffusionless martensitic transition, which retains the texture of the original material, and its combination with the diffusion mechanism of structure rearrangement in the presence of components in the system that facilitate the formation of dense phases, has been experimentally confirmed.

Keywords: synthesis, boron nitride, diamond micropolycrystalline aggregates, carbonado.