

КАРБОНАДОПОДОБНЫЕ АГРЕГАТЫ ДЛЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НИТРИДА БОРА И АЛМАЗА

Фазовые превращения пиролитического нитрида бора изучены в термобарических условиях, обеспечивающих прямую трансформацию гексагональной структуры в кубическую. В случае реализации только мартенситного механизма кооперативной перестройки атомов формируются алмазоподобные агрегаты с равноосной высокодисперсной структурой и субмикронными размерами зерен. Наличие в системе растворителя-катализатора (РК) приводит к увеличению размера частиц кубической фазы за счет перекристаллизации по диффузионному механизму, а высокая каталитическая активность РК вызывает появление в синтезированных образцах зон направленного роста кристаллов.

Ключевые слова: карбонадо, алмаз, нитрид бора, наноминералогия.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2021.244

Карбонадо – ценнейший технический материал с уникальными свойствами, превосходящий по твердости обычные ювелирные алмазы. Отсюда и основные потребители режущего инструмента с рабочими элементами из карбонадо – промышленные предприятия оборонного комплекса, машиностроения, ювелирного производства. Из-за технической ценности карбонадо неоднократно предпринимались попытки его синтеза. Первые алмазные агрегаты типа карбонадо и балласа, аналогичные по микроструктуре природным, были получены в начале шестидесятых годов в камерах с профилированными твердосплавными наковальнями [1, 2]. Практически с этого времени и начались сравнительные исследования природных и синтетических аналогов, которые с разной степенью интенсивности продолжают до настоящего времени, не теряя своей актуальности [3–6].

В синтезе и анализе микрополикристаллических алмазов имеются две разделенные области. В одной из них, при давлениях 6-9 ГПа достаточно хорошо изучено формирование агрегатов из графита с металлическими катализаторами, поскольку прямая трансформация решетки невозможна. Для другой, при давлениях 15-20 ГПа, имеются малочисленные данные о реализации прямой трансформации в малых объемах.

В настоящей работе показана возможность исследования на

объемных образцах фазового перехода графитоподобной структуры в условиях, позволяющих управлять степенью реализации прямой трансформации решетки [7, 8].

При использованных термобарических параметрах синтеза (8-10 ГПа, 1400-1600 °С) безактивационный мартенситный переход графит-алмаз не реализуется, при этом, понять степень влияния прямой и диффузионной перестройки на микроструктуру алмазных агрегатов затруднительно [6, 7]. Достаточно информативным мог бы стать сравнительный анализ структурных характеристик карбонадо, синтезированных в термобарической области, где прямой фазовый переход графит-алмаз идет как в присутствии растворителя-катализатора (РК) так и без него. Но, для этого нужны давления порядка 15-20 ГПа, что сильно затрудняет проведение серийных экспериментов. В то же время, применение нитрида бора, имеющего аналогичную графиту гексагональную (гBN), лондейлиту – вюрцитную (вBN) и алмазу – сфалеритную (сBN) фазы дает возможность проведения различных модельных экспериментов в диапазоне реально достижимых и воспроизводимых статических давлений [9].

Алмазоподобные агрегаты из нитрида бора, полученные прямым переходом. В отличие от алмаза превращение гексагонального нитрида бора (гBN) в вюрцитный (вBN) идет без образования промежуточных структур. Для перехода вюрцитной фазы в сфалеритную (сBN) характерен диффузионный механизм с высоким активационным барьером, поэтому при ударном сжатии (гBN) при давлении не менее 12 ГПа фазовый переход как правило заканчивается стадией формирования (вBN). В условиях статических давлений и относительно низких температур получить вюрцитную фазу можно уже при 8.0 ГПа.

Нарушение гидростатики в процессе синтеза обеспечивало более высокую степень перехода в алмазоподобные фазы при одинаковых термобарических условиях, но степень текстурированности плотных фаз определялась только характером текстуры исходного гексагонального материала. Разрушение текстуры в результате рекристаллизации наблюдалось только при очень высоких температурах синтеза (~ 2500 °С), а во всех алмазоподобных поликристаллах присутствовала графитоподобная фаза в количестве 2-3%.

Для проведения экспериментов по синтезу сверхтвердых микрополикристаллических агрегатов из нитрида бора в данной работе использовалась камера высокого давления тороид-15, представляющая собой две соосные твердосплавные наковальни со специальным профилем, скрепленные стальными кольцами. Между наковальнями помещалась и сжималась ячейка из литографского камня с вариантом заполнения рабочего

объема, представленным на рис. 1. Заготовки из пластин пиролитического материала высверливались таким образом, чтобы ось цилиндра была перпендикулярна базисной плоскости.

Полученные экспериментальные материалы изучались на дифрактометре BRUKER AXS (излучение $\text{Cu K}\alpha$) при вращении образцов. В этом случае рентгеновский пучок проходил через весь объем. Дифрактограммы с плоских отполированных поверхностей образцов, перпендикулярных оси цилиндра, получали на приборе ДРОН-4. Изучение микроструктуры и элементный анализ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LV, оснащенного анализатором INCA. Все изучаемые сколы были получены вдоль оси цилиндра образцов.

При термобарической обработке (~ 8.0 ГПа) заготовок из пиролитического нитрида бора серебристого цвета практически полное превращение в алмазоподобные фазы происходило уже при температурах 1100-1300 °С. Из рис. 2 видно, что исходный материал имел характерную текстуру. При рентгеновской съемке торца заготовки на дифрактограммах присутствовали только отражения от базисной плоскости гексагональной фазы (002) и (004). В то же время на дифрактограмме дробленой пластины при съемке с вращением проявляется наличие ромбоэдрической фазы. Разница между гексагональной и ромбоэдрической модификациями заключается только в последовательности укладки базисных плоскостей. В идеальной

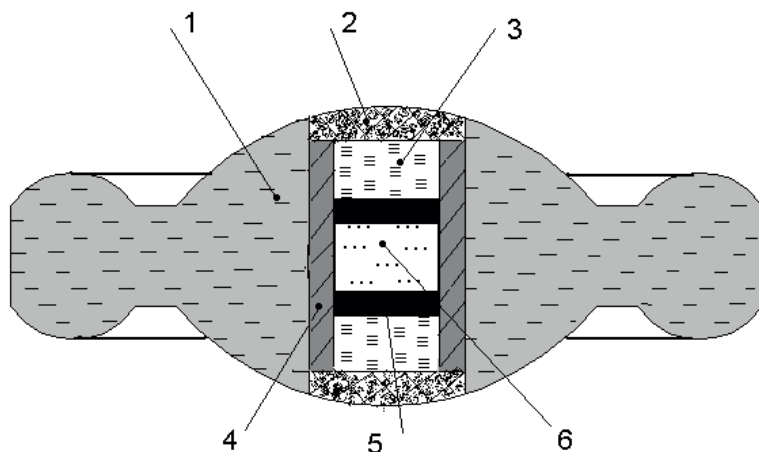


Рис. 1. Схема снаряжения ячейки для синтеза алмазоподобных агрегатов из нитрида бора [7]:

1 – контейнер из литографического камня, 2 – крышки из смеси гBN и графита, 3 – шайбы из литографического камня, 4 – графитовый нагреватель, 5 – порошок сBN или смесь сBN+ПК, 6 – пиролитический нитрид бора

трехмерной структуре гBN все слои находятся друг над другом, причем атомы В и N чередуются в направлении оси *c*, а все слои в трехмерной решетке занимают одинаковое положение. Структура ромбоэдрического нитрида бора характеризуется разным смещением между гексагонами в трех последовательных слоях. Дифрактограммы конечного продукта термобарического воздействия также демонстрируют наличие текстуры. При съемке с базовой плоскости доминирует пик (111) кубической фазы и фиксируются лишь незначительные количества вюрцитной и гексагональной модификаций (рис. 2, а). На дифрактограмме дробленого образца количество вюрцитной фазы больше, чем сфалеритной, а гексагональная имеет существенно меньшее по сравнению с табличным расстояние между базисными плоскостями. Скол алмазоподобного компакта (рис. 2, б) является достаточно гладким с субмикронными размерами равноосных кристаллов и проявлением текстуры, унаследованной от исходного образца.

Второй тип пиролитического нитрида бора представлял собой пластины белого цвета. Согласно результатам рентгенографического анализа в них содержалась только гексагональная фаза. Цилиндрические образцы из таких пластин претерпевали полное превращение в кубическую фазу при более высоких температурах – 1600-1800 °С. В этом случае во всем объеме синтезированных образцов зерна были равноосными, а их размер не превышал долей микрона (рис. 3, а). При сравнении дифрактограмм исходной цилиндрической заготовки и конечного продукта, снятых с базовой поверхности перпендикулярно оси цилиндра и с раздробленного материала при вращении выявлено наличие текстуры, как в исходном образце,

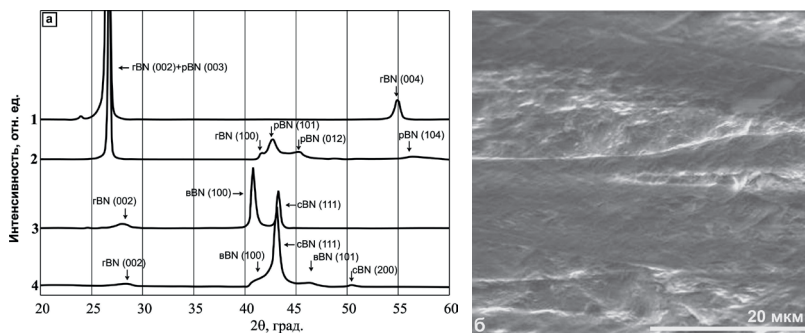


Рис. 2. Анализ исходного пиролитического материала, состоящего из гBN и рBN, и образца после термобарической обработки:

а – дифрактограммы: (1, 2) – исходная заготовка, (3, 4) – синтезированный алмазоподобный агрегат, (1, 2) – съемка целых образцов перпендикулярно базовой плоскости, (3, 4) – съемка фрагментов образцов на просвет с вращением, б – морфология скола алмазоподобного агрегата

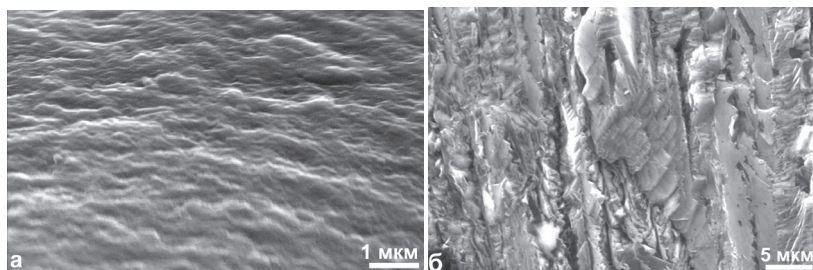


Рис. 3. Морфология поверхностей сколов алмазоподобных агрегатов
 а – агрегат после мартенситной трансформации gBN, б – агрегат, полученный в присутствии РК (магний)

так и в сфалеритной фазе после термобарической обработки.

Можно считать, что в случае использования хорошо закристаллизованной ромбоэдрической или гексагональной формы нитрида бора при ~ 8.0 ГПа реализуется практически идеальный вариант получения сверхтвердого микрополикристаллического агрегата без участия растворителей-катализаторов. Высокая чистота исходного материала и применение защитных экранов гарантирует отсутствие примесей в образцах после синтеза. Мартенситный механизм превращения ведет к формированию субмикронных блоков, разделяющихся дефектными границами, при отсутствии направленного роста зерен.

Повышение давления синтеза должно вести к уменьшению размеров частиц плотных фаз и увеличению прочности. Так в работе [10] при термобарической обработке пиролитического нитрида бора в многопуансонном аппарате при 18.0 ГПа получены образцы, содержащие только сфалеритную фазу или вюрцитную и сфалеритную фазы. Размеры частиц в этих фазах не превышали 15 нанометров, а микротвердость материалов возросла по сравнению с крупнозернистым cBN от 40 до 85 ГПа.

Синтез микрополикристаллов нитрида бора при наличии растворителей- катализаторов. Для сравнения с экспериментальными данными по прямому переходу пиролитического нитрида бора был проведен синтез в аналогичных термобарических условиях (~ 8.0 ГПа, 1500-1700 °C), но с введением в рабочий объем ячейки порошковых смесей магния с алюминием или чистых металлов. Из выбранной пары металлов магний является достаточно сильным катализатором фазового перехода $gBN \rightarrow cBN$ [11]. Сплавы магния с алюминием сохраняют каталитическую активность [12], которая снижается при увеличении концентрации алюминия. Чистый алюминий в жидком виде хорошо растворяет нитрид бора с образованием тугоплавкого нитрида алюминия AlN и боридов различного состава [13],

но каталитических свойств в фазовом превращении практически не проявляет. Система BN-Mg-Al достаточно удобна для работы в условиях высоких давлений в силу того, что жидкая фаза в ней появляется при температурах ниже 1000 °С.

При сборке ячейки высокого давления порошковые смеси металлов помещали на торцах пластины пиролитического нитрида бора. В такой схеме сборки при синтезе может проходить как прямой переход, так и активированный. Из многочисленных экспериментов по синтезу карбонадоподобных агрегатов известно, что активированный фазовый переход характеризуется направленным ростом кристаллов кубической фазы, задаваемым движением фронта жидкого растворителя-катализатора. Поэтому по наличию в структуре сверхтвердых микрополикристаллов областей направленного роста можно судить о степени активации фазового перехода растворителя-катализатора. Анализ образцов пиролитического BN после синтеза с использованием подложки из смеси равных по массе количеств магния и кубического нитрида бора показал, что определяющим оказалось именно движение фронтов катализатора навстречу друг другу (рис. 3, б). Согласно результатам микроанализа, содержание магния в объеме образцов меняется в пределах от 1.5 до 2.1 ат.%, что коррелирует с оценкой количества диборида магния по рентгеновским данным. Поскольку металлы находятся в виде нитридов и боридов, то количество их соединений составляет 3-5% и хорошо фиксируется на дифрактограммах, снятых на просвет (рис. 4, б).

Использование в качестве растворителя-катализатора вместо чистого магния сплава 70Al30Mg уменьшает эффективную каталитическую активность и должно снижать скорость направленного роста кристаллов кубической фазы. То есть в процессе синтеза может увеличиться роль мартенситного превращения, приводящего к формированию равноосных зерен. Анализ микроструктуры поликристалла показал, что у границы раздела нитрида бора и подложки с РК имеется слой толщиной до 0.5 мм, в котором зерна сBN являются равноосными с размерами в несколько микрометров (рис. 4, а). Дальше следует область, совмещающая в себе элементы направленного роста в сочетании с равноосными частицами. Эта область охватывает всю периферийную часть образца и отделяется от центральной зоны тонкой пленкой с высокой концентрацией металла. В центральной зоне частицы сBN также равноосные, но их размеры составляют доли микрона. Объяснение такой неоднородности микроструктуры связано с особенностями химического взаимодействия в системе. В пограничном крупнозернистом слое концентрация алюминия в расплаве высока, поэтому быстрая направленная кристаллизация сBN блокируется. Но при

синтезе жидкий алюминий мгновенно связывается в тугоплавкий нитрид, в то время как диборид магния и тройные Mg-B-N соединения остаются в расплавленном виде. По мере продвижения жидкого фронта через образец он обогащается магнием. В связи с этим каталитическая активность расплава и связанная с ней скорость направленного роста дендритов кубической фазы возрастают, но процессы перекристаллизации идут медленнее, чем в чистом магнии. В центральной части образца успевают пройти прямой фазовый переход $\gamma\text{BN} \rightarrow \text{cBN}$ и жидкий фронт РК тормозится на этой границе. В основной части образца, характеризующейся смешанным ростом, суммарное количество алюминия и магния составляет 1.0-1.5% (рис. 4, в), что ниже содержания металла, чем в композитах, полученных с применением чистого магния.

При использовании в качестве подложки для заготовки из пиролитического нитрида бора порошковой смеси cBN с чистым алюминием было установлено, что в случае полного фазового превращения в кубическую фазу алюминий проникает в объем образца на глубину не более 0.5 мм. В этих областях размеры равноосных зерен cBN составляют 0.05-0.3 мкм, а количество алюминия определяется на уровне следов. Тем не менее, в таких зонах частицы кубического нитрида бора более крупные, чем в основном объеме образца после прямого перехода. Внешне скол областей, содержащих следы алюминия, выглядит матово-серым, а остального образца – стекловидно-черным.

Полученные экспериментальные данные по особенностям формирования микроструктуры нитрида бора в термобарических условиях, достаточных для реализации прямого перехода, показали, что в отсутствие растворителя-катализатора по мартенситному механизму образуются равноосные зерна, размеры которых не превышают долей микрона. При наличии активирующих фазовое превращение компонентов структура приобретает черты направленного роста дендритов кубического нитрида бора за счет диффузионной перекристаллизации через жидкую фазу. Доминирование того или иного механизма перестройки гексагональной решетки определяется комплексом факторов, главными из которых являются степень совершенства исходной структуры нитрида бора, термобарические параметры, каталитическая активность РК и его количество. Повидимому, представленные закономерности будут полезны при анализе морфологии сколов природных карбонадоподобных агрегатов и трактовке их кристаллогенезиса.

Искусственные поликристаллические сверхтвердые материалы на основе алмаза и плотных модификаций нитрида бора (кубической модификации типа сфалерит cBN и вюрцитной – vBN) широко используются

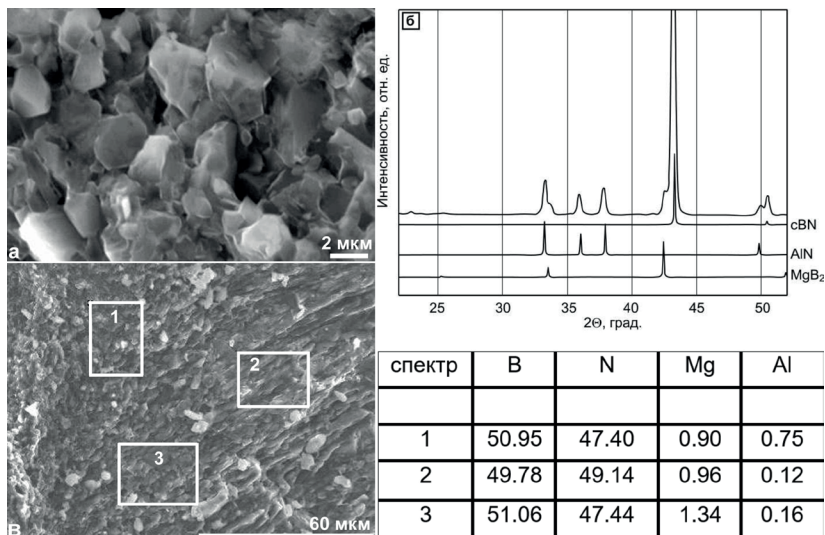


Рис. 4. Морфология скола и состав образца, синтезированного в присутствии растворителя-катализатора (алюминий-магний):

а – морфология скола у подложки, б – дифрактограмма фрагмента композита и эталонов, в – морфология скола в области смешанного роста и элементный состав участков

при изготовлении деталей лазерной оптики, ювелирных изделий, контактных линз и др., применяются при обработке цветных и драгоценных металлов, пластмасс, кристаллов германия и кремния, других особо чистых материалов, не содержащих сплавов железа, никеля и твердых включений.

Таким образом, были изучены фазовые превращения в пиролитическом нитриде бора в условиях прямого перехода в чистом виде и его дополнительной активации растворителями-катализаторами. При реализации только мартенситного механизма кооперативной перестройки атомов формируются алмазоподобные микрополикристаллы с равноосной высокодисперсной структурой и субмикронными размерами зерен. В системе пиролитический нитрид бора–растворитель-катализатор при термобарических параметрах прямого превращения размер зерен увеличивается. Это может быть связано как с укрупнением зародыша плотной фазы вследствие снижения катализатором его поверхностной энергии, так и с некоторым ростом частиц за счет перекристаллизации по диффузионному механизму. Степень каталитической активности растворителя влияет на размер частиц cBN и на появление в синтезированных образцах зон направленного роста кристаллов.

Библиографический список

1. Калашиников Я.А., Верецагин Л.Ф., Фекличев Е.М., Сухушина И.С. Образование искусственным путем алмаза типа баллас // ДАН СССР. 1967. Т.172. № 1. С.77-79.
2. Верецагин Л.Ф., Яковлев Е.Н., Варфоломеева Т.Д. и др. Синтез алмазов типа карбонадо // ДАН СССР. 1969. Т.185. С.555-557.
3. Рахманина А.В., Яковлев Е. Н. Экспериментальное моделирование природного синтеза алмазных поликристаллов // Геохимия, 1999. № 7. С. 763–767.
4. Литвин Ю.А., Спивак А.В. Алмазиты: быстрый рост в контакте графита и карбонатных расплавов (опыты при 7.5–8.5. ГПа) // Доклады РАН, 2003. Т. 391. №5. С. 673–677.
5. Сухарев А.Е., Петровский В.А. Минералогия карбонадо и экспериментальные модели их образования. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 196 с.
6. Петровский В.А., Сухарев А.Е., Филиппов В.Н., Филоненко. В.П. Микрополикристаллические алмазы (природные и экспериментальные системы) // Известия Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 1. С. 54-59.
7. Петровский В.А., Филоненко В.П., Сухарев А.Е. Экспериментальное моделирование процесса синтеза алмазных микрополикристаллических агрегатов // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2009. №12. С. 3–8.
8. Петровский В.А., Сухарев А.Е., Филоненко В.П. Кристаллогенезис в неоднородных средах. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 274 с.
9. Filonenko V.P., Zibrov I.P., Petrovsky V.A., Sukharev A.E. Features of the formation of cubic BCN phases in comparison with natural and synthetic polycrystalline diamonds // European Journal of Mineralogy, 2013. Vol. 25. P.373-383.
10. Dubrovinskaja N., Solozhenko V.L., Miyajima N. et al. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: noncarbon material has reached diamond hardness // Appl. Phys. Letters, 2007. Vol. 90. P.101912.
11. Туркевич В.З., Соложенко В.Л., Кулик О.Г. и др. Диаграмма состояния системы Mg-B-N при высоком давлении // Сверхтвердые материалы, 2003. № 6. С. 8-25.
12. Singhal S.K., Park J.K. Synthesis of cubic boron nitride from amorphous boron nitride containing oxide impurity using Mg–Al alloy catalyst solvent // Journal of Crystal Growth, 2004. № 260. P. 217–222.
13. Rong X., Yano T. TEM investigation of high-pressure reaction-sintered cBN-Al composites // J. of Materials Science, 2004. № 39. P. 4705–4710.

CARBON-LIKE UNITS FOR A NANOSIZED TOOL BASED ON THE USE OF BORON NITRIDE AND DIAMOND

A.E. Sukharev

sukharev@geo.komisc.ru

Phase transformations of pyrolytic boron nitride were studied under thermobaric conditions, providing direct transformation of a hexagonal structure into a cubic one. If only the martensitic mechanism of the cooperative rearrangement of atoms is realized, diamond-like aggregates with an equiaxed highly dispersed structure and submicron grain sizes are formed. The presence of a solvent-catalyst (RC) in the system leads to an increase in the particle size of the cubic phase due to recrystallization by the diffusion mechanism, and the high catalytic activity of RC causes the appearance of zones of directional crystal growth in the synthesized samples.

Keywords: carbonado, diamond, boron nitride, nanomineralogy