

ФОРМИРОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ АГРЕГАТОВ ИЗ НИТРИДА БОРА, ПОЛУЧЕННЫХ ПРЯМЫМ ПЕРЕХОДОМ

Фазовые превращения пиролитического нитрида бора были 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.

Ключевые слова: фазовые превращения, нитрид бора, алмазоподобные агрегаты.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2024.141

Первые микрополикристаллические алмазные агрегаты типа карбонадо и балласа, аналогичные по микроструктуре природным, были получены в начале шестидесятых годов прошлого столетия 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]. Несмотря на существенный прорыв в изучении природных микрополикристаллических алмазных агрегатов, реализованный в последние десятилетия благодаря привлечению новых методов исследования, постановке работ по экспериментальному синтезу «карбонадо», а также в выявлении новых природных ареалов его распространения, количество гипотез о природе карбонадо не сокращается, а увеличивается.

В синтезе и при 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.

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 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), лонсдейлиту – вюрцитную (вBN) и алмазу – сфалеритную (сBN) фазы дает возможность проведения различных модельных экспериментов в диапазоне реально достижимых и воспроизводимых статических давлений [8].

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. В работе [9] проведено исследование влияния степени гидростатичности давления на прямое превращение пиролитического нитрида бора в плотные алмазоподобные фазы с использованием для анализа методов дифрактометрии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии и текстурологии. Проведенные исследования позволили выявить следующие ориентационные соотношения между фазами в процессе превращения:

$$(111)_c \parallel (001)_v \parallel (001)_a$$

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%. В работе [10] методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии анализировались образцы ромбоэдрического нитрида бора (rBN) после термобарической обработки при давлении 7.7 ГПа в широком диапазоне температур. Было показано, что при температуре ~1000 °С степень превращения ромбоэдрической фазы в вюрцитную составляет около 90%. При рассмотрении ориентационных соотношений в решетках фаз предложены механизмы бездиффузионной мартенситной трансформации нитрида бора.

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.

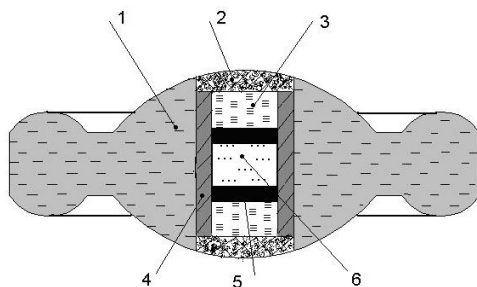


Рис. 1. Схема снаряжения ячейки для синтеза алмазоподобных агрегатов из нитрида бора [7]: 1 – контейнер из литографского камня, 2 – крышки из смеси rBN и графита, 3 – шайбы из литографского камня, 4 – графитовый нагреватель, 5 – порошок cBN или смесь cBN+PK, 6 – пиролитический нитрид бора

Полученные экспериментальные материалы изучались на дифрактометре BRUKER AXS (излучение Cu K α) 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 пироли- тического 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 характер- ную текстуру. При рентгеновской съемке торца заготовки на дифрак- тограммах 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 ром- боэдрической фазы. Разница между гексагональной и ромбоэдрической модификациями заключается только в последовательности укладки ба- зисных плоскостей. В идеальной трехмерной структуре гBN все слои находятся друг над другом, причем атомы В и N чередуются в направ- лении оси *c*, а все слои в трехмерной решетке занимают одинаковое по- ложение. Структура ромбоэдрического нитрида бора характеризуется разным смещением между гексагонами в трех последовательных сло- ях. Дифрактограммы конечного продукта термобарического воздейст- вия также демонстрируют наличие текстуры. При съемке с базовой пло- скости 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 до- статочно гладким с субмикронными размерами равноосных кристаллов и проявлением текстуры, унаследованной от исходного образца.

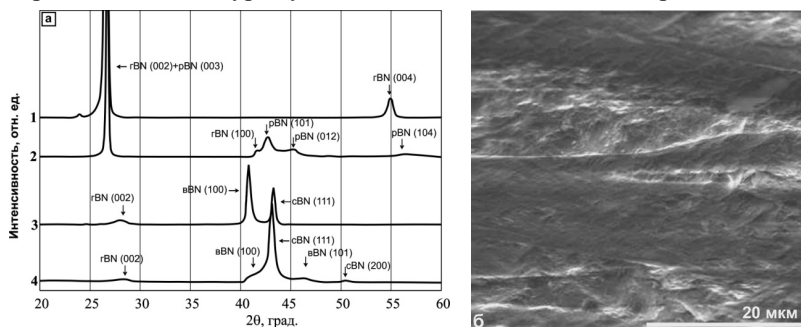


Рис. 2. Анализ исходного пироли- тического материала, состоящего из гBN и рBN, и образца после термобарической обработки: а – дифрактограммы: (1, 2) – исходная заготовка, (3, 4) – синтезированный алмазоподобный агрегат, (1, 2) – съемка целых образцов перпендикулярно базовой плоскости, (3, 4) – съемка фрагментов образцов на просвет с вращением, б – морфология скола алмазоподобного агрегата

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, так и в сфалеритной фазе после термобарической обработки.

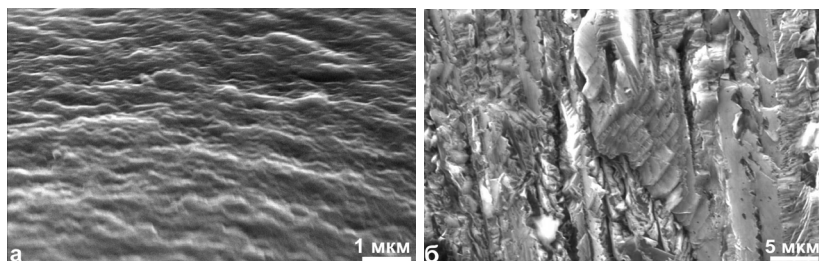


Рис. 3. Морфология поверхностей сколов алмазоподобных агрегатов: а – агрегат после мартенситной трансформации гBN, б – агрегат, полученный в присутствии РК (магний)

Изучение иммерсионных препаратов с частицами синтезированного алмазоподобного материала с помощью оптической микроскопии показало, что они состоят из кристаллов сBN. Микроструктура агрегата слоисто-блочная со средним размером блоков от 0.5 до 0.8 мкм. Внутри блоков кристаллиты нитрида бора имеют определенную направленность и плотно прилегают друг к другу так, что граница между кристаллами становится общей (двойникование-прорастание). Средний размер кристаллитов внутри блока от 0.05 до 0.3 мкм. Толщина слоев составляет около 7 мкм. Между слоями наблюдаются ветвистые микротрещины с размерами порядка 1 мкм. Границы между блоками отличаются аномальным цветом интерференции с углом погасания 25° (для с BN угол погасания составляет 60°, а для г BN – 45°), что скорее всего связано с высоким содержанием в них дислокаций. В агрегате отмечается закрытая межкристаллитная пористость (~ 1%) и коалесценция пор, размеры которых достигают 0.5 мкм.

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 (дендритного) роста зерен.

Повышение давления синтеза должно вести к уменьшению размеров частиц плотных фаз и увеличению прочности. Так в работе [11] при термобарической обработке пиролитического нитрида бора в многоуансонном 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.

Таким образом, 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. *Калашников Я.А., Верещагин Л.Ф., Фекличев Е.М., Сухушина И.С.* Образование искусственным путем алмаза типа баллас // ДАН СССР. 1967. Т.172. № 1. С.77-79.
2. *Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н., Варфоломеева Т.Д., Слесарев В.Н., Штенберг Л.Е.* 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. *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.
9. *Бритун В.Ф., Курдюмов А.В., Танигучи Т, Петруша И.А. и др.* Превращения высокоупорядоченных графитоподобных фаз в пиролитическом нитриде бора при высоких давлениях статического сжатия // Сверхтвердые материалы. 2003. № 2. С. 14-25.
10. *Britun V.F., Kurdyumov A.V., Petrusha I.A.* Structural features of boron nitride dense phase formation from rhombohedral modification under high static pressure // J. Of Materials Science. 1993. № 28. P. 6575-6581.
11. *Dubrovinskaja N., Solozhenko V. L., Miyajima N., Dmitriev V., Kurakevych O. O., Dubrovinsky L.* Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: noncarbon material has reached diamond hardness // Appl. Phys. Letters, 2007. Vol. 90. P.101912.

FORMATION OF DIAMOND-LIKE AGGREGATES FROM BORON NITRIDE OBTAINED BY DIRECT TRANSITION

A.E. Sukharev

sukharev@geo.komisc.ru

The phase transformations of pyrolytic boron nitride have been studied under thermobaric conditions providing a direct transformation of the hexagonal structure into a cubic one. In the case of the implementation of only the martensitic mechanism of cooperative rearrangement of atoms, diamond-like aggregates with an equiaxed highly dispersed structure and submicron grain sizes are formed.

Key words: phase transformations, boron nitride, diamond-like aggregates.