

7. Lisichkin, H.V., Olenin, A.Yu., & Kulakova, I. I. (2020). *Modifitsirovannyye poverkhnosti neorhanicheskikh nanochastiz [Modified surfaces of inorganic nanoparticles]*, Moscow: Tekhnosfera [in Russian].
8. Dolmatov, V.Yu., Rudenko, D.V., Lisitsin, O.N., et al. (2020). Patent of Russia 2712551 [in Russian].
9. Panich, A.M., Shames, A.I., Goren, S.D., et al. (2020). Examining relaxivities in suspensions of nanodiamonds grafted by magnetic entities: comparison of two approaches. *Magnetic Resonance Materials in Physics, Biology and Medicine*, 33, 885–888.

УДК 536.421.1:620.187:661.057.5

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-217-237

**І. А. Петруша**, д-р техн. наук; **О. М. Соколов**, **Т. І. Смірнова**, кандидати технічних наук;  
**І. С. Білоусов**, пров. інженер

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, 04074  
м. Київ, вул. Автозаводська, 2, Київ, Україна, e-mail: dialab@ism.kiev.ua*

### **НАКОПИЧЕНИЙ ДОСВІД ОТРИМАННЯ ПРОЗОРИХ МОНО- І ПОЛІКРИСТАЛІВ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ (КОРОТКИЙ ОГЛЯД)**

*З огляду на фундаментальні оптичні властивості кубічний нітрид бору (сBN) має бути прозорим у всьому діапазоні частот видимого світла. Разом з тим, оптична прозорість в реальності серед безлічі відомих матеріалів сBN досі сприймається як екзотичне виключення, а не правило. На практиці, особливо серед спечених матеріалів інструментального призначення, домінують абсолютно непрозорі полікристали і композити сBN переважно чорного або темно-сірого кольорів. Безумовно, високочисті прозорі та цілеспрямовано леговані матеріали широкозонного сBN, які, крім того, є надтвердими і високотеплопровідними, викликають певний практичний інтерес, спонукаючи до їх використання в ультрафіолетовій оптоелектроніці та напівпровідниковій техніці. В даній роботі наведено короткий огляд існуючого досвіду з отримання прозорих моно- і полікристалів сBN різнманітними способами, такими як спонтанна масова кристалізація, спікання порошків кінцевої фази та конверсійне спікання графітоподібних модифікацій VN різного генезису (кольорова презентація доступна online: [www.altis-ism.org.ua](http://www.altis-ism.org.ua)).*

**Ключові слова:** кубічний нітрид бору, високі тиски, синтез, спікання, твердофазні перетворення, монокристали і полікристали, оптична прозорість.

Кубічний сфалеритоподібний нітрид бору (сBN) – високотемпературна сполука з групи  $A_{III}B_V$  з ковалентним полярним зв'язком між атомами бору і азоту. Як відомо, електронегативність і іонізаційний потенціал В менше, ніж у N, аналогічно до інших елементів груп  $A_{III}$  і  $B_V$ , що означає підвищення густини електронного заряду біля атомів азоту. Хартрі-Фоківські розрахунки свідчать на користь цих передбачень [1]. Ефективний заряд на атомах за В. Szigeti, розрахований за оптичними даними, становить 1,14 заряду електрону [2].

*Фундаментальні оптичні властивості кубічного VN.*

Частково іонний характер міжатомного зв'язку сBN обумовлює відбиття та поглинання випромінювання в інфрачервоній області спектра (смуга залишкових променів). Резонансний характер однофоновного поглинання в районі частот коливань підґратки бору відносно підґратки азоту дозволяє застосовувати апроксимацію експериментальних даних про відбивну здатність ( $R$ ) з використанням моделі гармонічного затухаючого осцилятора і, таким чином,

визначити фундаментальні оптичні властивості сполуки – дисперсію показників поглинання ( $k$ ) і заломлення ( $n$ ), дисперсію діелектричної проникності та ін. (рис. 1) [2–4].

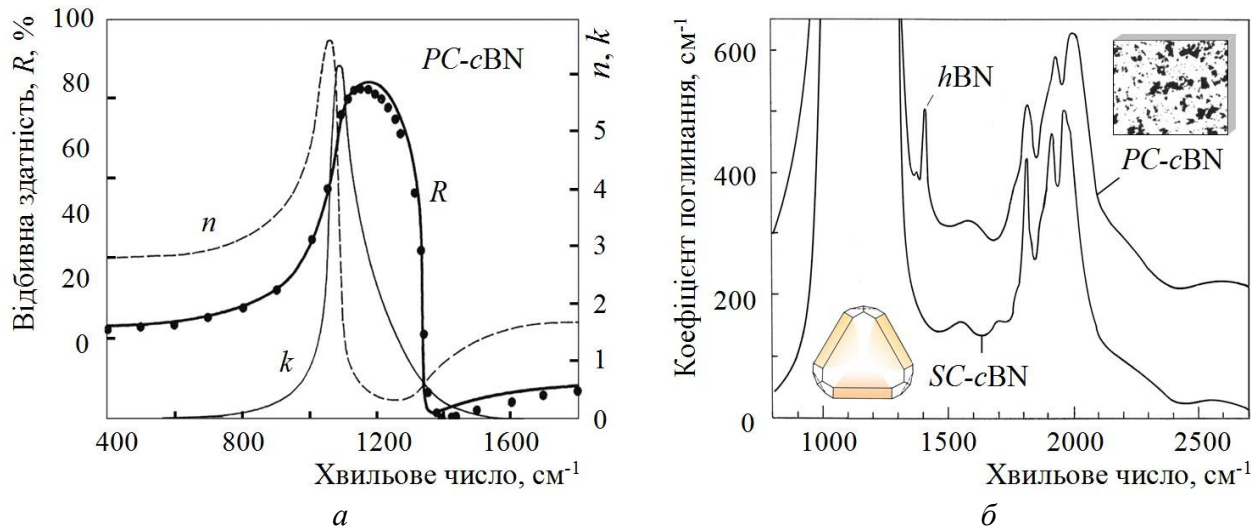


Рис. 1. Відбивна здатність ( $R$ ) та коефіцієнт поглинання ( $K$ ) інфрачервоного випромінювання зразками  $c\text{BN}$  різного генезису в коливальній області: а – полірована поверхня спеченого полікристалічного зразка ( $PC-c\text{BN}$ ) при нормальному куті падіння випромінювання та дисперсія показників поглинання ( $k$ ) і заломлення ( $n$ ) [2], аналогічно за даними [3, 4]; б – монокристал сплющеного габітусу ( $SC-c\text{BN}$ ) товщиною 57 мкм (слабке секторіальне забарвлення пірамід росту куба) та полікристалічна пластинка ( $PC-c\text{BN}$ ) товщиною 40 мкм, що забруднена домішками сторонніх фаз (включення розміром до 30 мкм) [4, 5]

Відзначимо, що крім потужного остаточного поглинання випромінювання, в діапазоні хвильових чисел 600–3000  $\text{cm}^{-1}$  спостерігаються значно менш інтенсивні смуги багатофонованого поглинання, що відносять до комбінацій чотирьох граничних оптичних та акустичних мод зони Бріллюена:  $LO$ ,  $TO$ ,  $LA$  та  $TA$ .

Наявність домішкових смуг в спектрах поглинання теж не виключається. В нашому випадку  $PC-c\text{BN}$  отримували з графітоподібного нітриду бору ( $h\text{BN}$ ) технічної чистоти шляхом прямого конверсійного спікання при високому тиску. Крім включень карбіду бору та домішок ультрадисперсної сажі, матеріал містив залишки  $h\text{BN}$ , кількість якого за оцінками рентгенофазового аналізу становила біля 0,65 мас. % [4]. Через значний вміст домішок зразки дослідженого  $PC-c\text{BN}$  при товщині більше ніж приблизно 100 мкм втрачали будь-яку прозорість у хвильовому діапазоні видимого світла.

Максимальному значенню показника поглинання  $k$  при довжині хвилі інфрачервоних коливань  $\lambda \cong 9,2$  мкм (частота  $\nu = 3,2 \cdot 10^{13}$  Гц) відповідає коефіцієнт поглинання  $K \cong 9,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [3], що вказує на глибину проникнення випромінювання в зразок біля 100 нм. У видимій області спектру показник заломлення  $c\text{BN}$  досягає значення  $n = 2,19$  і при відсутності поглинання ( $k \cong 0$ )  $R$  становить 13,9 % для нормального падіння світла, оскільки, як відомо,  $R = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2]$ . У цьому випадку оптичне пропускання кристалу  $T$ , з урахуванням багаторазового відбиття світла на границях розділу кристал–повітря, досягає 75,6 %, виходячи з відомого співвідношення  $T = (1 - R)^2 / (1 - R^2)$ . Для порівняння, в разі алмазу  $n = 2,42$ ;  $R = 17,2$  %;  $T = 70,6$  %.

Chrenko R.M. ще в 1974 році дослідив спектри пропускання жовтих, голубих та безбарвних монокристалів  $c\text{BN}$  в широкому діапазоні довжин хвиль від ультрафіолету ( $\lambda \cong 0,17$  мкм) до 40 мкм в інфрачервоній області (рис. 3) [6].

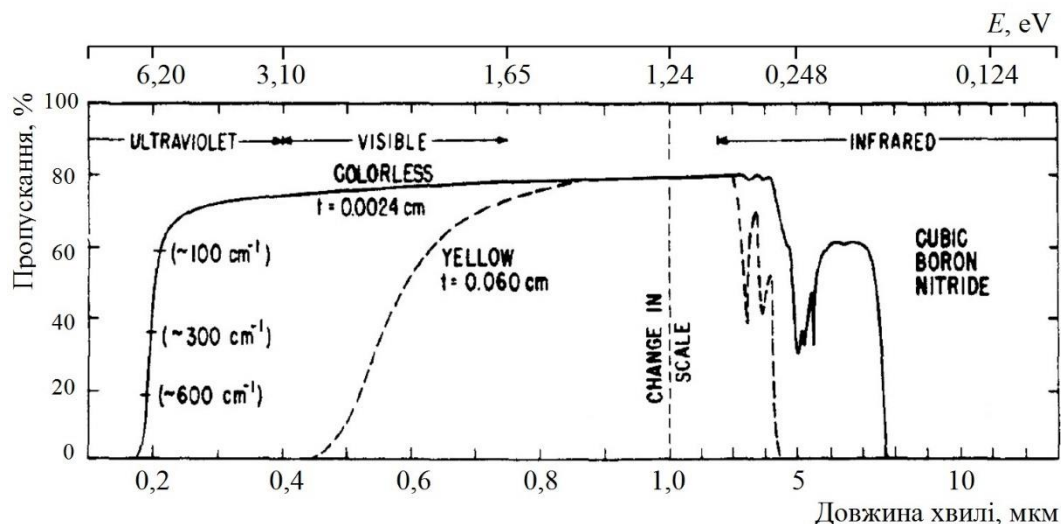


Рис. 2. Типові спектри пропускання безбарвного тонкого (24 мкм) і жовтого товстого (600 мкм) кристалів *cBN* в хвильовому діапазоні 0,17–13 мкм [6]. На схилі краю власного поглинання в ультрафіолетовій області приблизно вказані значення коефіцієнта поглинання  $K$

Отримані спектри нормалізовані до теоретичного максимуму пропускання в області хвиль, де поглинання відсутнє (1–2 мкм). З цих даних з очевидністю витікає, що високочисті бездефектні кристали, а також безпорові полікристалічні матеріали *cBN* з досконалими міжзеренними границями мають бути прозорими у всьому діапазоні частот видимого світла. Chrenko R.M. також проаналізував відомі теоретичні і експериментальні результати з досліджень ширини забороненої зони *cBN* та порівняв їх з отриманими даними по положенню краю фундаментального поглинання в ультрафіолетовій частині спектру, відповідно до яких мінімальна величина непрямой забороненої зони становить  $6,4 \pm 0,5$  eV.

Поля стабільності основних поліморфних модифікацій нітриду бору та умови отримання *cBN*. Серед найбільш відомих модифікацій нітриду бору ромбоєдричний графітоподібний (*rBN*) та гексагональний вюрцитний (*wBN*) є метастабільними при будь-яких умовах термобаричного впливу. Основні стабільні поліморфні форми *hBN* і *cBN* домінують у багатьох практичних застосуваннях. Між тим, існує суттєва розбіжність даних щодо  $p, T$ -параметрів рівноваги  $hBN \leftrightarrow cBN$ .

Corrigan F. R. і Bundy F. P., спираючись на експериментальні результати з плавлення *hBN* при високих тисках та перетворення  $hBN \rightarrow cBN$  за участю розчинників, запропонували базовий варіант діаграми рівноваги *BN* [7]. У відповідності до цієї діаграми стабільною фазою високого тиску є тільки *cBN*. Ентальпія утворення *cBN* вперше експериментально визначена з використанням методу фторної калориметрії [8]. Встановлено, що зміна вільної енергії перетворення  $hBN \rightarrow cBN$  в стандартних умовах дорівнює  $-13,7 \pm 3,0$  кДж/моль, з чого витікає, що *cBN* є термодинамічно стабільною фазою навіть при нормальному тиску до температур  $T \cong 1380$  °C [9]. Дані [7, 9] можна розглядати як граничні, між якими знаходяться більшість результатів інших досліджень з уточнення  $p, T$ -умов рівноваги  $hBN \leftrightarrow cBN$  [10–14]. Серед цих робіт особливо відзначають дослідження Fukunaga O., який звернув увагу, що рівноважні температури необхідно суттєво скорегувати внаслідок дуже малої швидкості твердофазного зворотного перетворення  $cBN \rightarrow hBN$  [13, 14]. В системах, що містили *hBN* з ініціатором перетворення ( $Mg_3BN_3$  або  $LiCaBN_2$ ), при тисках вище 3,8 ГПа знайдено реакційні границі прямої і зворотної трансформацій, відповідно  $hBN \rightarrow cBN$  і  $cBN \rightarrow hBN$ . Нижче 3,8 ГПа фіксували тільки зворотний перехід  $cBN \rightarrow hBN$  у чистому порошку *cBN* в процесі довготривалої (до 10 годин) термобаричної дії. Два набори результатів відповідають

залежності рівноважного тиску від температури  $p(\text{ГПа}) = 0,79 + [T(^\circ\text{C})] / 465$  в діапазоні температур 1200–2200 °С (рис. 3).

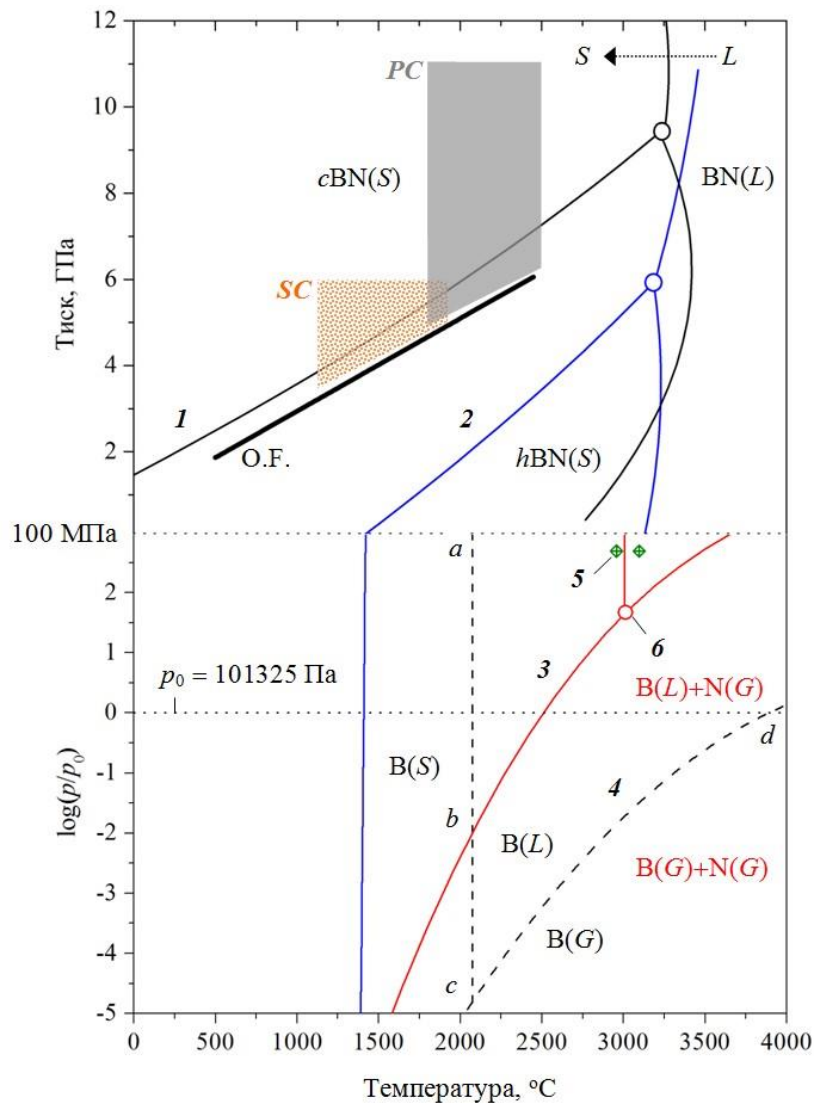


Рис.3. Фазова діаграма рівноваги BN та області кристалізації cBN: 1 – Corrigan F. R., Bundy F. P. [7]; 2 – Solozhenko V. L., Turkevich V. Z., Holzappel W. [9]; 3 – Виноградов В. Л., Костановский А. В. (плавлення піролітичного BN (5) в атмосфері чистого азоту при  $p = 49,9$  МПа [11]; 4 – діаграма бору (a-b-c – лінія плавлення і c-d – крива випаровування) [11]. Аббревіатура O.F. (Osamu Fukunaga) – лінія рівноваги hBN→cBN з деякою апроксимацією за межі діапазону температур 1200–2200 °С, де виконані дослідження [13]

Аналіз відомих даних та результати власних досліджень температури плавлення ( $T_{\text{пл}}$ ) піролітичного нітриду бору під тиском азоту до  $p \cong 50$  МПа дали можливість авторам [11] відтворити загальну картину поведінки BN до  $p = 100$  МПа (логарифмічна частина шкали на рис. 3). Конгруентне плавлення BN відбувається вище потрійної точки б з координатами  $p = 5 \pm 1,5$  МПа і  $T = 3007 \pm 50$  °С. Між лініями 3 і 4 (вище точки b) знаходиться область конденсатної дисоціації BN, де утворюються рідкий бор та газоподібний азот у молекулярному стані  $\text{N}_2$  на 99,8 %. При нормальному атмосферному тиску ( $p_0 = 101325$  Па) дисоціація починається при температурі 2510 °С. Потрійна точка hBN(S)–cBN(S)–розплав BN(L) на  $p, T$ -діаграмі розташована вище 8,6 ГПа за емпіричними даними Eremets M.

з співавторами [12]. За оцінками Corrigan F. R., Bundy F. P. її координати становлять 9,3 ГПа при температурі 3270 °С, а крива плавлення  $T(p)$  має ділянку з негативним нахилом в діапазоні  $p = 6\text{--}9,3$  ГПа [7]. Плавленню  $c\text{BN}$  нижче потрійної точки по тиску передують фазове перетворення  $c\text{BN} \rightarrow h\text{BN}$ . За цими ж даними при  $p = 8$  ГПа температура рівноваги  $c\text{BN}$  з  $h\text{BN}$  становить  $\sim 2800$  °С, а температура плавлення  $h\text{BN}$  дорівнює  $\sim 3390$  °С.

Утворення  $c\text{BN}$  можливе за різних процесів. Солідифікація при охолодженні розплаву  $\text{BN}$  ( $L \rightarrow S$ ) вище потрійної точки за тиском 9,3 ГПа є лише гіпотетично можливим варіантом одержання  $PC\text{-}c\text{BN}$ , але нереалістичним через виключно високі температури плавлення  $T_{\text{пл}} \approx 3250$  °С (див. рис. 3).

Твердофазні перетворення ( $r, h, w \rightarrow c$ )  $\text{BN}$ , часто з проявом альтернативної метастабільної поведінки (АМП), за умов низької дифузійної активності (в області відносно низьких температур) реалізуються поетапно за структурними механізмами кооперативних зсувних деформацій [15–17]. З переходом в область термічної активації дифузії, навіть без використання спеціальних активаторів перетворення, відбувається формування полікристалічної структури стабільного  $c\text{BN}$ . Відповідна область переохолодження на  $p, T$ -діаграмі орієнтовно позначена зоною  $PC$  з прив'язкою до лінії рівноваги О.Ф. (див. рис. 3). Вказану  $p, T$ -область також називають областю прямого конверсійного спікання (ПКС) ( $r, h, w \rightarrow c$ )  $\text{BN}$ , найчастіше при використанні вихідного  $h\text{BN}$  [18–23]. Звичайно в цій же області здійснюють і спікання порошків  $c\text{BN}$  без активуючих добавок з отриманням високочистих полікристалічних матеріалів, в тому числі прозорих [24]. Очевидно, загальмованість дифузійних процесів в твердій фазі вимагає використання підвищених температур та більш високих тисків для одержання полікристалів  $c\text{BN}$  з густиною, наближеною до теоретичної, зокрема, щоб мінімізувати розсіяння світла в матеріалі на недосконалих границях між зернами, порах та інших спотвореннях структури [25].

Значно більш «м'які» параметри термобаричної дії характерні для процесів кристалізації  $c\text{BN}$  за участю флюїдних фаз, що утворюються в разі використання каталізаторів-розчинників нітриду бору. Орієнтовно відповідний район на  $p, T$ -діаграмі позначений зоною  $SC$  (див. рис.3), в якій переважно реалізують процеси спонтанної масової кристалізації монокристалів  $c\text{BN}$ , їх зростків, структур нарощування на затравочних кристалах та шарів гетероепітаксії. Відомі ростові системи відрізняються широким різноманіттям – від простих типу  $\text{BN}\text{--}\text{Mg}$  до складних багатокомпонентних на основі подвійних нітридів лужних і лужноземельних металів [14, 26–38].

*Термодинаміка та кінетика зародкоутворення (нуклеації) і росту.* Процеси солідифікації ( $L \rightarrow S$ ) або прямих поліморфних перетворень (область  $PC$ ) регулюються одночасно як термодинамікою системи, так і кінетикою відповідних механізмів. В межах квазірівноважного підходу для гомогенної нуклеації розмір критичного зародка визначається як

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} = \left( \frac{2\sigma T_{eq}}{L_v} \right) \frac{1}{\Delta T}, \quad (1)$$

а енергетичний бар'єр нуклеації виразом

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \left( \frac{16\pi\sigma^3 T_{eq}^2}{3L_v^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2}, \quad (2)$$

де  $\sigma$  – питома поверхнева енергія зародка;  $\Delta G_v$  – різниця вільної питомої енергії кінцевої ( $c\text{BN}$ ) та вихідної фаз;  $T_{eq}$  – рівноважна температура;  $L_v$  – прихована теплота перетворення;  $\Delta T$  – відхилення від рівноваги за температурою (переохолодження).

Швидкість нуклеації при будь-якій температурі визначається як добуток термодинамічного та кінетичного факторів [38]:

$$I = K \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{H_a}{RT}\right), \quad (3)$$

де  $K$  – частотний фактор;  $R$  – стала Больцмана;  $H_a$  – енергія активації дифузії.

Представлення експериментальних даних в координатах  $\ln(t)-1/T$  відповідно до логарифмічної форми співвідношення (3) дозволяє визначити енергію активації дифузії  $H_a$  і енергію активації нуклеації  $\Delta G^*$ . Зазвичай вивчення кінетики сильно ускладнюється через невизначеність впливів розміру зерна, напружень, каталітичного ефекту флюїдних фаз, гетерогенної нуклеації і т. і. Зазначимо, що в разі участі флюїдів збільшення ентропійної складової зменшує  $\Delta G_a$  ( $\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a$ ), внаслідок чого перетворення прискорюється, причому це не залежить від термодинаміки самих фаз.

Сумарну швидкість утворення фази доцільно відображати  $TTT$ -діаграмою (*Time–Temperature–Transformation*)<sub>p</sub>, що описує хід перетворення в координатах температури і часу при фіксованому тиску [39]. В загальному сенсі, дослідження поведінки систем при утворенні cBN за характером  $TTT$ -діаграм виключно важливо поряд зі знанням діаграми фазової рівноваги та діаграм стану багатокомпонентних систем. На практиці криві  $TTT$ -діаграм отримують з даних про ступінь перетворення в серіях екзотермічних експериментів з різними витримками, в яких зразок загартовують від фіксованої температури і досліджують його мікроструктуру з метою встановлення характеристик перетворення. Проміж тим, при дослідженнях в умовах високих тисків у зв'язку з їх складністю, як правило, обмежуються побудовою  $PTT$ -діаграм (*Prssure–Temperature–Transformation*)<sub>t</sub> в координатах тиску і температури, переважно для фіксованої тривалості процесу. Крива  $PTT$ -діаграми окреслює область  $p, T$ -умов утворення фази в процесах кристалізації з розчинів, твердофазних перебудов структури та ін., що встановлюється в серіях ізохронних експериментів. Вказані криві  $PTT$ -діаграм також часто називають реакційними  $p, T$ -границями утворення cBN, наприклад, рис. 4, а [34]; рис. 4, б [26] та результати [14, 35–37].

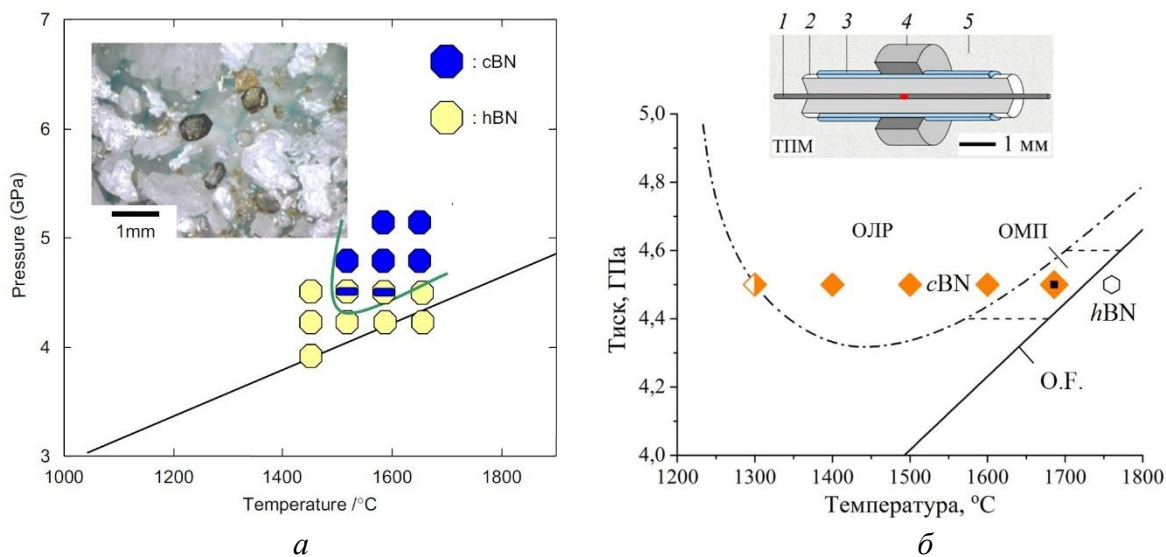


Рис. 4.  $PTT$ -діаграми кристалізації cBN з пересичених розчинів в розплавах різних каталізаторів-розчинників hBN : а – hBN-Ba<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, контакт шарів, спонтанна нуклеація і ріст в полі  $T$ -градієнту (Taniguchi T., Watanabe K., 2007 [34]); б – hBN-NH<sub>4</sub>Cl-Mg, спонтанна кристалізація в ізотермічних умовах (Петруша І.А., Білоусов І.С., 1990 [26]). На вставці (ТПМ) зображено термопарний модуль: термопара Pt-Rh (30) / Pt-Rh (6 wt. %) (1), керамічна трубка з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2), чохол з Мо (3), кільце з Mg (4), гомогенна суміш hBN / NH<sub>4</sub>Cl ≡ 10 / 1 мас. ч. (5). ОЛР – область лабільних розчинів; ОМП – область метастабільного перенасичення; О.Ф. – лінія рівноваги cBN↔hBN за даними O.Fuikunaga [13, 14])

Рис. 4, б зі схемою складання термопарного модулю (ТПМ) пояснює методику побудови  $PTT$ -діаграм, що використовували автори [26] при дослідженні реакційних  $p, T$ -границь утворення cBN в системах BN–Mg, BN–Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, BN–MgB<sub>2</sub>, BN–MgCl<sub>2</sub>–Mg та BN–NH<sub>4</sub>Cl–Mg. При виконанні експериментів застосовували апарат високого тиску (АВТ) типу

«ковадло з заглибленням» з коміркою ВТ, конструкція якої дозволяла створювати безградієнтні температурні умови в робочому об'ємі комірки. Кристалізацію  $c\text{BN}$  відслідковували в контактній області  $h\text{BN}$  з каталізатором-розчинником у формі кільця (4), що оточує спай термопари (рис. 4, б). Вихідний тиск встановлювали безпосередньо при навантаженні апарату з ТПМ в комірни високого тиску (КВТ) з урахуванням моментів переходів у реперах  $\text{Vt-II}$  (2,54 ГПа) і  $\text{PbSe}$  (4,32 ГПа) при кімнатній температурі. Швидкість набору температури встановлювали на рівні приблизно  $100\text{ }^\circ\text{C/s}$ , ізотермічна витримка становила 120 с. В ізохронній серії поточкових експериментів проходили область лабільних розчинів (ОЛР), де спостерігалась нуклеація і ріст кристалів  $c\text{BN}$ . Далі перетинали лінію рівноваги (О.Ф.) та заходили в область термодинамічної стабільності  $h\text{BN}$ . До рівноважної лінії фіксували область метастабільного перенасичення (ОМП), де нуклеація  $c\text{BN}$  протягом 120 с не відбувалася, але спостерігався відносно швидкий ріст фази на затравочних кристалах, які перед цим вводились у суміш (див. рис. 4, б). Дані з  $p, T$ -параметрів додатково корегували, враховуючи результати попередніх досліджень орієнтовної залежності приросту тиску від температури в комірни.

Отримання оптично прозорих кристалів  $c\text{BN}$  в процесах спонтанної масової кристалізації. Монокристали  $c\text{BN}$  з помітним пропусканням видимого світла кристалізували в різних ростових системах переважно на основі нітриду літію, подвійних нітридів лужних і лужноземельних металів, а також відповідних металів у сумішах з хлоридними та амонійними сполуками. В разі використання літєвих сполук характерним є отримання кристалів янтарного кольору, яскравим прикладом чого можуть бути порошки  $c\text{BN}$  торгової марки «Кібор» [27]. Масову кристалізацію здійснювали в ростовій системі  $\text{BN-Li}_3\text{N}$ , яку модифікували добавками азот-, бор- і водень-вмісних сполук, що впливають на розчинність  $h\text{BN}$  у материнському розплаві і збільшують рухомість середовища кристалізації. Кристали кібору, розмір яких сягає  $\sim 300$  мкм, синтезують в короткочасних процесах термобаричної дії ( $t \approx 120$  с) в умовах, близьких до ізотермічних (рис. 5).



Рис. 5. Монокристали  $c\text{BN}$  торгової марки Кібор розміром до 300 мкм, синтезовані методом спонтанної масової кристалізації в ростовій системі  $\text{BN-Li}_3\text{N}$  з добавками азот-, бор- і водень-вмісних сполук (Шульженко А. А., Соколов А. Н., 1980 [27])

В габітусі кристалів домінує переважно комбінація тетраедрів різного знаку, але приймають участь і грані інших кристалографічних простих форм, притаманних гексатетраедричному класу симетрії [28, 29]. По аналогії зі сфалеритом тетраедр, утворений гладкими гранями, приймали за позитивний. На площинах іншого тетраедра (негативного) спостерігали грані сильно сплющеного тригонритетраедра (наприклад, з індексами 778), в інших випадках вони давали хмароподібні розмазані гоніометричні сигнали. Зі сторони тригонритетраедра на кристалах зазвичай знаходили добре розвинуті три недосконалі грані куба. Серед поодиноких граней виявляли переважно грані гексатетраедрів, гексатетраедрів і ромбододекаедрів. Проте повногранні прості форми не були виявлені на кристалах.

Попередньо нами також було встановлено, що ростова система  $\text{BN-NH}_4\text{Cl-Mg}$  в області лабільних розчинів спонтанно продукує досить прозорі жовті кристали  $\text{cBN}$  (див. рис. 4, б). Проте кристалізація швидко уповільнюється, ймовірно через дифузійний режим росту і концентраційне виснаження материнського розплаву в локальних ділянках навколо кристалів. Відзначимо, що в вказаній системі октаедроподібні ізометричні індивіди по формі найбільш близькі до кристалів природного сфалериту ранніх, найбільш високотемпературних зароджень.

*Циклічне об'ємне нарощування шарів cBN на затравочних кристалах.* Додавання елементного бору таким чином, щоб суміш  $\text{hBN/NH}_4\text{Cl/Mg/V}$  мала склад відповідно 20/1,25/2/2 мас. ч., сприяло нуклеації і росту надзвичайно досконалих за зовнішньою морфологією кристалів з дзеркально гладкими гранями, але незначних за розміром (100–150 мкм), чорних і непрозорих. В окремих кристалах, сплюснених по одній з потрійних осей, виявлялася секторна архітектура пірамід росту: у куба забарвлення темно-коричневе, останні піраміди світлі і напівпрозорі. Одержані кристали використовували в якості затравок для об'ємного нарощування  $\text{cBN}$  в системі  $\text{BN-NH}_4\text{Cl-Mg}$  при  $p, T$ -умовах, що відповідають області метастабільного перенасичення (див. рис. 4, б). Згідно методики, в однорідну суміш  $\text{hBN/NH}_4\text{Cl} \equiv 10 / 1$  мас. ч. додавали 1 мас. ч. Mg у вигляді дрібної стружки з розміром частинок біля 200 мкм і затравочні кристали з розрахунку біля 20–25 кристалів в  $1 \text{ см}^3$  реакційного об'єму КВТ. Після створення необхідного тиску на етапі зростання температури ( $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ) ще до виходу на режим нарощування в зоні ОМП суміш швидко гомогенізується після плавлення Mg. Тривалість процесу нарощування шарів  $\text{cBN}$  на затравках становила 150 с, після чого кристали вилучали із середовища кристалізації за стандартним методом хімічної очистки продуктів синтезу і знову використовували в якості затравок у свіжій реакційній суміші. Зауважимо, що в зоні ОМП суміш виснажується значно повільніше, ніж в області лабільності, завдяки загальмованості процесів спонтанної нуклеації.

Після першого циклу нарощування розмір кристалів збільшувався в 2–3 рази. Серед кристалів спостерігались класичні «шпінелеві» двійники зрощення, жовті псевдооктаедричні за формою кристали, деякі з яких утворювали «шпінелеві» двійники проростання. Після 6 циклів нарощування розмір окремих кристалів досягав 1–1,2 мм, тобто можна вважати, що сумарно за 15 хв об'ємне нарощування дозволяє збільшити вихідний кристал приблизно в 10 разів. Відповідно, середня лінійна швидкість нарощування становила приблизно 30 мкм/хв. Колір кристалів коливався від жовто-коричневого до зеленувато-жовтого з різними відтінками. Всі кристали – октаедроподібні. З двадцяти досліджених кристалів чотири були двійниками проростання по площині (111). Результати кристаломорфологічних досліджень, як попередніх, так і виконаних у [29], свідчать про значний вплив середовища (ростової системи) і умов кристалізації на досконалість одержаних кристалів  $\text{cBN}$ .

*Спонтанна кристалізація і ріст прозорих кристалів cBN в довготривалих процесах термобаричної дії в умовах температурного градієнта.* Значний внесок в дослідження можливості отримання досконалих чистих кристалів  $\text{cBN}$  великих розмірів зроблено переважно японськими дослідниками, зокрема [30–32, 35, 37]. Taniguchi T. та Yamaoka S.

отримували монокристали  $cBN$  при тиску 5,5 ГПа, температурі 1500–1700 °С протягом 20–80 годин в умовах температурного градієнту шляхом спонтанної нуклеації та росту з використанням боронітридів літію і барію та їх сумішей [30]. В першому випадку утворювались прозорі кристали янтарного кольору, у другому – теж прозорі, але практично безбарвні (рис. 6).

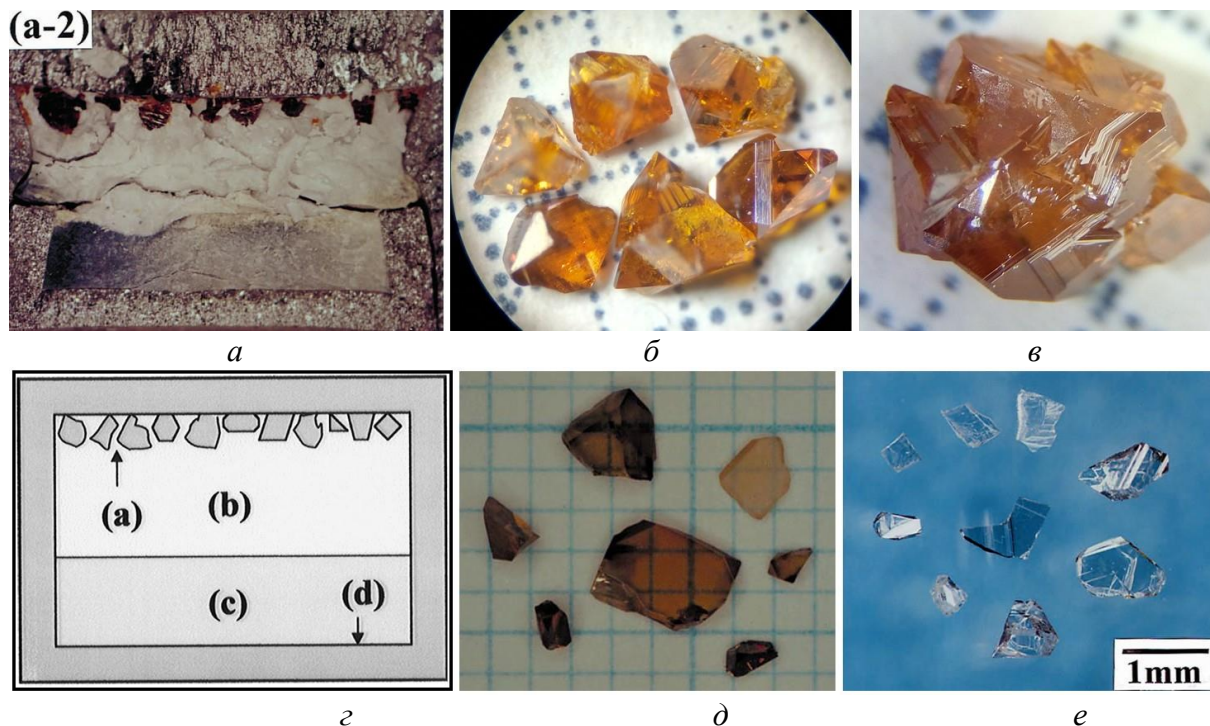


Рис. 6. Поперечний переріз капсули з молибдену після проведення експерименту та одержані монокристали  $cBN$  (Taniguchi T., Yamaoka S., 2001 [30]): а – локалізація кристалів в верхній частині капсули з більш низькою температурою ( $p, T, t$ -умови: 5,5 GPa і 1580 °С зі сторони джерела,  $t = 30$  годин); б, в – кристали  $cBN$ , вирощені при використанні розчинника  $Li_3BN_2$ ; г – схематична ілюстрація відносного розташування кристалів  $cBN$  (а), розчинника (б), агрегату  $cBN$  (с), утвореного з джерела  $hBN$ , і капсули з молибдену (д); д – монокристали  $cBN$ , отримані в системі з  $Li_3BN_2$  ( $p, T, t$ -умови: 5,5 GPa і 1500–1550 °С протягом 20–60 годин); е – безбарвні кристали  $cBN$ , вирощені з використанням боронітриду барія в якості розчинника  $hBN$  ( $p, T, t$ -умови: 5,5 GPa і 1600–1700 °С протягом 20–80 годин)

На морфологію отриманих кристалів сильно впливала температура росту і тип розчинника. Зверталась увага на те, що існує досить обмежений діапазон  $p, T$ -параметрів, де можливе одержання досконалих монокристалів  $cBN$  правильної (кристалографічної) форми розміром 1–3 мм шляхом спонтанної нуклеації і росту. Дані з оптичного поглинання, раманівських спектрів і хімічного аналізу вирощених кристалів вказують на залежність кольору від кількості домішок оксигену в їх структурі.

Додатково, для системи  $BN-Li_3BN_2$ , Fukunaga O. з Takeuchi S. дослідили характерні особливості масової кристалізації  $cBN$  в діапазоні температур 1100–1800 °С в разі зниження тиску від 6 до 3,5 ГПа при значно зменшеній тривалості процесів термобаричної дії від 0,3 до 11 годин, та запропонували відповідні механізми кристалоутворення щільної фази  $BN$  [37].

Taniguchi T. і Watanabe K. з співвиконавцями акцентували увагу на дослідженнях можливості отримання безбарвних високочистих прозорих кристалів  $cBN$  в системах з боронітридом барія [32–34, 38]. В складеній КВТ джерело з чистого  $hBN$  займало нижню частину молибденової капсули, куди спрямовують градієнт температури. Навпроти, зі сторони

менших температур, розміщували шар розчинника  $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$ . Спонтанну нуклеацію і ріст кристалів в полі  $T$ -градієнту здійснювали при тиску 4,5 ГПа і температурі 1500 °С (біля джерела) протягом 20 годин. Концентрацію домішок в одержаних кристалах встановлювали методами мас-спектрометрії вторинних іонів. Для вивчення оптичних властивостей біля краю полоси фундаментального поглинання були відібрані дрібні кристали як  $c\text{BN}$  (рис. 7, а), так і перекристалізованого  $h\text{BN}$ , в яких концентрації кисню та вуглецю були меншими, ніж  $10^{18}$  атомів/см<sup>3</sup>. При проведенні досліджень методами катодолюмінесцентної спектроскопії встановлено, що в високочистих монокристалах, зокрема  $h\text{BN}$ , збуджується інтенсивне короткохвильове випромінювання та їх можна розглядати як перспективний матеріал для використання в якості емітерів глибокого ультрафіолетового світла.

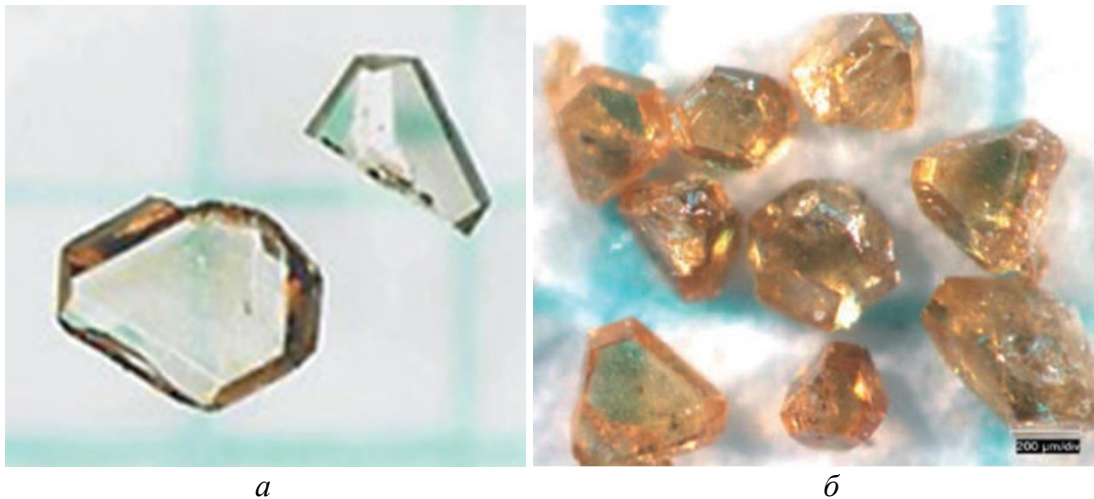


Рис. 7. Прозорі монокристали  $c\text{BN}$ , одержані в різних ростових системах методом спонтанної нуклеації і росту: а –  $\text{BN-Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$ ;  $p = 4,5$  ГПа,  $T = 1500$  °С (біля джерела); використання  $T$ -градієнту; тривалість  $t = 20$  годин (Taniguchi T., Watanabe K., 2007 [32–34]); б –  $\text{BN-Ni-Cr-2 wt\% Al}$ ;  $p = 4,1$  ГПа,  $T = 1450$  °С (відсутність  $T$ -градієнту),  $t = 3$  години (Kubota Y., Taniguchi T., 2009 [35])

Отримання прозорих монокристалів  $c\text{BN}$  можливе і при використанні ростових систем з металевими каталізаторами-розчинниками  $h\text{BN}$ . В цьому плані показовим є дослідження Kubota Y. і Taniguchi T. [35]. Кристалізацію  $c\text{BN}$  здійснювали в умовах відсутності  $T$ -градієнту за участю сплавів Ni–Cr (53 мас. % Cr) чистотою 99,9% та Ni–Cr–Al (2 мас. %). Останній в вихідному стані використовували як компактовану шихту з суміші порошку  $\text{NiAl}_3$  чистотою 99,9% з лусками Ni–Cr. Кристали розміром в декілька сотень мікрометрів утворювались в системі  $\text{BN-Ni-Cr-Al}$  в діапазоні тисків 4–6 ГПа при температурах 1300–1700 °С протягом 3 годин  $p, T$ -витримки (рис. 7, б). Було виявлено, що додавання Cr до Ni сприяє росту  $c\text{BN}$  та збільшує ступінь перетворення  $h\text{BN} \rightarrow c\text{BN}$ . Підвищення  $p, T$ -параметрів нуклеації і росту впливало на морфологію вирощених кристалів, яка була доволі досконалою. Крім того встановлено, що додавання Al до розчинника Ni–Cr призводить до зниження граничного тиску утворення  $c\text{BN}$  приблизно на 1 ГПа.

Отримання високочистих прозорих полікристалів шляхом прямого конверсійного спікання порошоків  $h\text{BN}$  та піролітичних матеріалів. Як відзначалось вище, в області активних дифузійних процесів у твердій фазі (зона РС, рис. 3) можна одержувати високочисті та прозорі полікристалічні матеріали ( $Pc\text{BN}$ ) методами ПКС при певних умовах. Особливу увагу приділяють чистоті вихідних матеріалів, в першу чергу дисперсних, через їх схильність адсорбувати гази та вологу з повітря, а часто і через наявність в них технологічних забруднень. Критичним чинником також є

необхідність повного завершення конверсії ( $h \rightarrow c$ ) VN в процесі ПКС, вихід на рівень густини, який характерний для безпористої монофазної структури полікристалів і наближається до теоретичного значення густини  $c$ BN ( $d \cong 3,49 \text{ г/см}^3$ ). Дисперсність структури в певній мірі є другорядним фактором, який стає досить дієвим і впливає на прозорість, коли розмір зерна порівняний з довжиною хвиль видимого світла (0,38–0,76 мкм).

Akaishi M. та Satoh T. з співвиконавцями намагалися одержати напівпрозорий або прозорий  $Pc$ BN шляхом ПКС в умовах високих тисків і температур, використовуючи вихідний порошок  $h$ BN (Denkikagaku Co., тип N-I) з вмістом кисню 0,3 мас. % та високою кристалічністю ( $d_{002} = 0,3327 \text{ нм}$  та  $L_{c(002)} > 100 \text{ нм}$ ) [20]. Для зменшення домішки кисню порошок додатково обробляли при 2100 °С протягом 2 годин у потоку  $N_2$ . Після термічної обробки вміст кисню зменшився до 0,06–0,07 мас.%, при цьому кристалічність залишилася незмінною. Процес ПКС здійснювали при тиску 6,5–7,7 ГПа та температурі 2000–2150 протягом 30 хв. В кінцевому результаті були отримані прозорі полікристалічні зразки  $c$ BN (рис. 8).

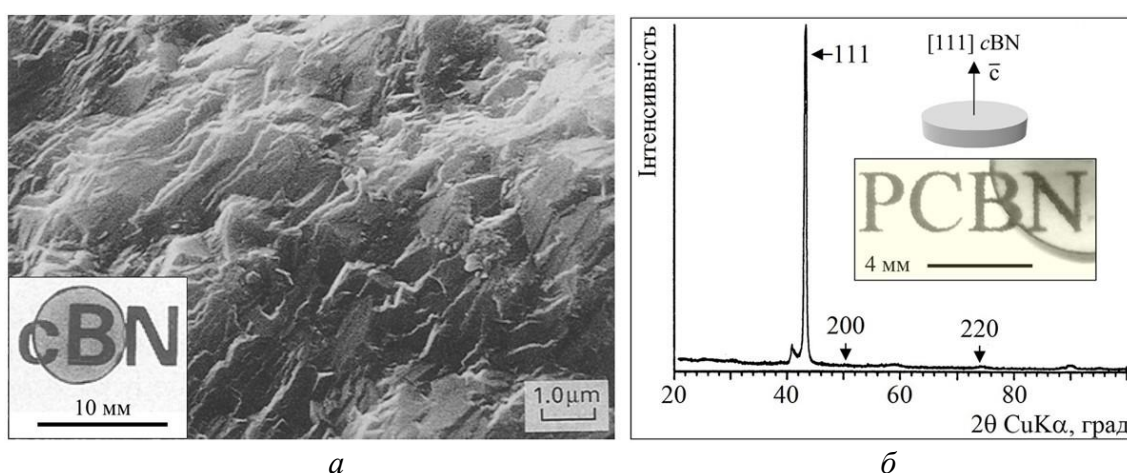


Рис. 8. Прозорі полікристалічні матеріали  $c$ BN, отримані з різних вихідних матеріалів шляхом ПКС: а – з кристалічного порошку  $h$ BN високої чистоти за умов  $p = 7,7 \text{ ГПа}$ ,  $T = 2150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 30 \text{ хв}$  (Akaishi M. та Satoh T., et al., 1993 [20]); б – з вихідного прозорого піролітичного матеріалу  $p$ -BN, що містив до 90 об. %  $r$ BN; переважна орієнтація кристалітів  $c$ BN площинами (111) за даними X-ray досліджень;  $p, t$ -параметри процесу:  $p \cong 8 \text{ ГПа}$ ,  $T \cong 2300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 40 \text{ хв}$ ; товщина зразка  $h = 1,2 \text{ мм}$  (Петруша І.А., Осінов О.С. та ін. [21, 23, 40])

Електронно-мікроскопічне зображення поверхні зламу отриманого  $Pc$ BN демонструє специфічність будови і високу щільність спеченого матеріалу (рис. 8, а). Дослідники також звернули увагу, що структурі прозорого полікристала притаманна висока термостійкість. Так, після термообробки до 1300 °С тріщиноутворення не відбувалося і навіть після наступної обробки протягом 1 години у вакуумі при 1400 °С тріщини не утворилися, не зважаючи на фіксацію початкових стадій зворотного перетворення  $c$ BN  $\rightarrow$   $h$ BN.

В руслі цих спостережень, ідея використання високочистих піролітичних матеріалів на основі графітоподібних фаз ( $p$ -BN), отриманих за CVD технологією, є цілком очевидною [21, 23, 40]. Зокрема, ряд експериментів з одержання методом ПКС прозорих полікристалів  $c$ BN було виконано з  $p$ -BN, який також був прозорим, склоподібним з блідим жовто-зеленим забарвленням, і мав граничну густину  $d \cong 2,28 \text{ г/см}^3$ . Для вихідної структури характерна необмежена текстура з віссю [001], яка перпендикулярна до площини осадження  $p$ -BN (товщина пластини біля 1,5 мм). Відносно кристалічності, рівень тривимірної упорядкованості структури досягав значень  $P_3 = 0,86$ . У фазовому складі  $p$ -BN домінувала ромбоєдрична

компонента, вміст якої становив біля 90 об. %. За даними мас-спектрометрії в цьому матеріалі сумарний вміст мікродомішок не перевищував 0,011 мас. %.

Формування прозорої структури відбувалося на стадії повного завершення конверсійного процесу, типово з параметрами термобаричної дії  $p \cong 8$  ГПа,  $T \cong 2300$  °С,  $t = 40$  хв (рис. 8, б). В результаті закономірних кристалоорієнтованих твердофазних перебудов виникала переважна орієнтація кристалітів *c*BN таким чином, що осі текстур площинного базису (003) *r*BN вихідного *p*-BN і площин (111) кристалітів *c*BN отриманого зразка опинилися паралельними між собою та нормальними до площини зразка.

Зазначимо, що піролітичні матеріали BN навряд чи доцільні для застосування в якості вихідних через їх низьку комерційну доступність та високі ціни на продукцію. В цьому сенсі більш реалістичним залишається традиційне використання порошків *h*BN, але з вимогами їх високої чистоти при низькій питомій поверхні, щоб зводити до мінімуму можливість адсорбційного забруднення.

За нашими результатами, спеціальний високочистий порошок *h*BN з великим розміром частинок після рекристалізаційного відпалу ( $l = 3\text{--}12$  мкм) мав надзвичайно вузькі дифракційні рентгенівські піки, що свідчило про високий рівень його кристалічності (концентрація турбостратних дефектів упакування  $\beta \leq 2,6$  %). Періоди кристалічної ґратки становили  $a = b = 0,25041(1)$  нм і  $c = 0,66551(5)$  нм (просторова група  $R\bar{6}_3/mmc$ ). Об'єм елементарної комірки  $V = 36,1595$  Å<sup>3</sup>, густина  $d = 2,279$  г/см<sup>3</sup>. За зовнішньою морфологією частинкам порошку *h*BN притаманна лускоподібна кругляста форма (пластинчастий габітус) (рис. 9, а).

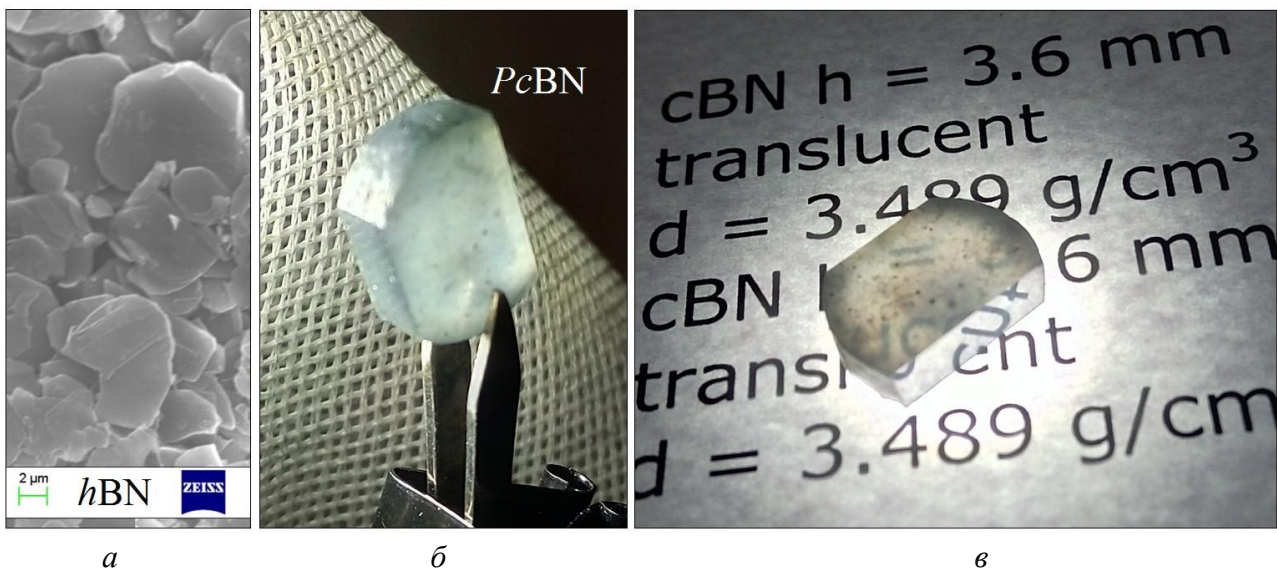


Рис.9. Непрозорий *Pc*BN, отриманий методом ПКС з кристалічного порошку *h*BN при тиску  $p \approx 8$  ГПа і температурі  $T \approx 2250$  °С з тривалістю процесу 40с: а – зовнішня морфологія частинок вихідного порошку *h*BN (зображення в СЕМ Zeiss EVO 50 XVP); б, в – загальний вигляд полікристалів *Pc*BN при підсвічуванні (зразки механічно оброблені для досліджень анізотропії пружних модулів)

Полупрозорий полікристалічний матеріал *c*BN з вказаного вихідного порошку *h*BN отримано шляхом ПКС при температурі  $T \approx 2250$  °С, тиску  $p \approx 8$  ГПа (середня зона області РС, див. рис. 3). Тривалість процесу становила 40 с. Необхідні умови термобаричної дії створювали з використанням тороїдального апарату високого тиску моделі АВТТ-30. Одержані зразки досягали розмірів 12 мм в діаметрі при товщині до 4,5 мм. Згідно результатів РФА, будь-які залишки *h*BN не виявлені в структурі полікристалів.

Отримання високочистих прозорих полікристалів шляхом спікання порошків *cBN* без активаторів. Прозорість полікристалів, спечених з високочистих порошків *cBN*, може бути досягнута, якщо структуру не забруднювати активуючими спікання добавками або добавками, що формують зв'язуючі фази («*binderless PcBN*»). Як правило, супутні фази сконцентровані вздовж мізжеренних границь, утворюючи тонкі прошарки продуктів хімічних взаємодій. Часто, відігравая позитивну роль, вони негативно впливають на оптичні властивості матеріалу, зокрема зменшують пропускну здатність для світла через його поглинання та розсіяння в структурі.

В роботі [31] Taniguchi T. та Kimoto K. з співвиконавцями переконливо продемонстрували суттєву різницю в конверсійній поведінці двох типів аморфного порошку (*a-BN*), одержаних шляхом механічного подрібнення *hBN*. В разі першого порошку, *a-BN(I)*, запобігали його контакту з повітрям, зберігаючи в атмосфері сухого азоту, що не містив будь-яких домішок  $H_2O$  або  $O_2$ . У випадку другого, *a-BN(II)*, порошок знаходився на відкритому повітрі і виявляв значну активність до гідролізу через вільний контакт з атмосферою вологою. Перетворення *a-BN(I)* → *cBN* при тиску 7,7 ГПа відбувалося при температурах вище 2200 °С, тоді як у *a-BN(II)* перехід мав місце вже при 5,5 ГПа при температурах вище 1500 °С. Ці спостереження вказують на сильний каталітичний ефект  $H_2O$ , який активує фазове перетворення *a-BN(II)*. В чистих аморфних структурах, без  $H_2O$ , переходу *a-BN(I)* в *cBN* досить важко досягти, навіть у порівнянні з перетвореннями кристалічних матеріалів *BN*.

Порошок *cBN*, синтезований з *a-BN(II)*, складався з дрібних зерен менше 100 нм, які за чистотою перевершують ті, які отримані за допомогою традиційних технологій з систем, що містять лужноземельні метали-розчинники. Термобаричне спікання таких чистих порошків з субмікронним розміром частинок при тиску 7,7 ГПа і температурі 2200 °С дозволяє отримувати *PcBN*, який демонструє більш високу прозорість, ніж полікристали, що спечені зі звичайних комерційних порошків *cBN* [24]. Відповідно, можна очікувати, що вони мають і більш високі інші властивості, завдяки відсутності забруднень домішками, такими як остаточні компоненти каталізаторів.

Щодо більш раннього дослідження [24] відзначимо, що Taniguchi T., Akaishi M. та Yamaoka S. розвинули способи глибокої термобаричної консолідації порошків *cBN* без активуючих спікання добавок. Вихідні порошки марки SBNT (Showa Denko, Японія) мали розміри частинок від 0,5 до 12 мкм. Для видалення адсорбованої вологи порошки обробляли при 1000 °С у вакуумі  $3 \cdot 10^{-3}$  Па. Після обробки порошок інкапсулювали в фольгу з танталу та піддавали дії тиску 7,7 ГПа та температур від 1500 до 2500 °С протягом 10 хв, використовуючи модифіковану версію апарату високого тиску типу *belt* з діаметром отвору 32 мм. По завершенню термобаричного спікання танталову фольгу видаляли розчиненням в кислотній суміші  $HF$  з  $HNO_3$ . Після механічної обробки розмір зразків становив 6 мм у діаметрі при товщині від 0,5 до 1,0 мм (рис. 10).

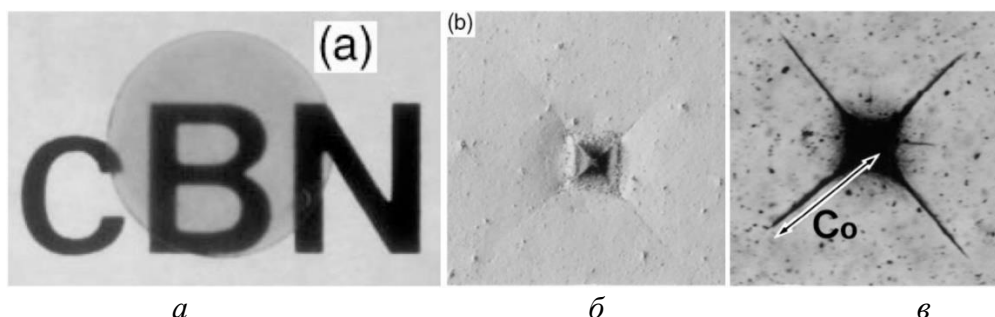


Рис. 10. Вигляд прозорих спечених при тиску 7,7 ГПа зразків *cBN*: а – спікання порошку з вихідним розміром частинок 8–12 мкм при температурі 2500 °С; б, в – спікання порошку з вихідним розміром частинок 2–4 мкм при температурі 2350 °С (б – зображення поверхні у відбитому світлі після індентування зразка пірамідом Віккерса з зусиллям 98 Н; в – зображення тієї ж ділянки на просвіт, що чітко виявляє довжину тріщин)

Спостереження за мікроструктурою показало, що оптимальна температура спікання була близько 2350 °С для дрібнодисперсних порошоків з розмірами частинок від 0,5 до 1,2 мкм і від 2 до 4 мкм, та трохи вище ніж 2350 °С для порошоків з частинками 8 до 12 мкм. Тріщиностійкість добре спечених полікристалів зменшувалась із зростанням розміру зерен вище оптимальної температури спікання.

Безумовно, високочисті прозорі *PcBN* з надтвердого за своєю природою кубічного нітриду бору, крім оптоелектроніки, пробуджують неабиякий інтерес і в інструментальному матеріалознавстві, спонукаючи дослідників до ретельного вивчення їх фізико-механічних властивостей та доцільності практичних застосувань, в тому числі з оцінкою ефективності їх використання в різальному інструменті. Прозорість полікристалів в першу чергу з очевидністю свідчить про чистоту і гранично високу густину матеріалу і, далі, про міцність внутрішніх границь, високу твердість, термостійкість та жароміцність, теплопровідність та високий рівень пружних модулів. В цьому контексті, Sumiya H. і Harano K. повідомили про результати досліджень жароміцності (*TRS*, міцність при поперечному згинанні) зразків *PcBN* високої чистоти (*binderless cBN*, *BL-cBN*) [41]. Порівняння зроблено з типовим комерційно доступним матеріалом *PcBN* зі зв'язкою. Полікристали *BL-cBN* отримали методом ПКС за методикою, детально описаною в [18]. Як вихідний матеріал використовували компактований до густини 1,75 г/см<sup>3</sup> порошок *hBN*, який містив менше 0,03 мас. % домішки В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Отримані результати тестувань свідчили про те, що комерційний матеріал починав повільно втрачати міцність, починаючи з температури приблизно 600 °С, в той час як у *BL-cBN TRS* зростала майже вдвічі при нагріванні матеріалу в діапазоні температур від 600 до 1300 °С.

На завершення відзначимо, що нещодавно Ueda A. з групою менеджерів в «Особливій темі» технічного ревью Сумітомо Електрик сповістили про комерціалізацію *BL-cBN* для використання в ріжучих інструментах під торговою маркою «SUMIBORON BINDERLESS» та детально охарактеризували його фізико-механічні та експлуатаційні властивості [42]. За пропозиціями доступні два різновиду матеріалів:

1. Ультра тонкий *BL-cBN* (*NCB100*) з розміром зерна біля 350 нм демонструє більш високу твердість і теплопровідність, ніж звичайний *PcBN* зі зв'язкою. *NCB100* використовується у виробництві змінних вставок геометрії *ISO* для високошвидкісної високоточної обробки з тривалим терміном служби інструменту. Він також застосовується для фрез, здатних обробляти важкі до різання матеріали на високих швидкостях, такі як жароміцні сплави та шаруваті матеріали;

2. Ультра супер тонкий *BL-cBN* (*IX002*) з розміром зерен біля 50 нм характеризується значно більшою протяжністю границь зерен, ніж *NCB100*. Цей різновид матеріалу застосовується в торцевих фрезах малого діаметру для фінішної обробки прес-форм із загартованих сталей, коли температура кромки залишається відносно низькою під час різання.

Очікується, що обидві марки будуть довговічними в тих випадках, коли механічний знос є основним фактором, що впливає на термін служби інструменту під час різання. Також встановлено, що *BL-cBN* ідеально підходить для високоефективної обробки титанових сплавів, сплавів *Co-Cr*, цементованих карбідів та інших матеріалів, що важко обробляються.

Огляд виконано у відповідності до тематики досліджень наукової роботи III-1-17 (0135) № ДР 0117U000386 за рахунок загального фонду бюджетного фінансування НАН України.

I. A. Petrusha, A. N. Sokolov, T. I. Smirnova, I. S. Bilousov

V.N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine, Kyiv

### ENGINEERING KNOW-HOW OF TRANSLUCENT CUBIC BORON NITRIDE SINGLE CRYSTALS AND POLYCRYSTALS (BRIEF REVIEW)

*Based on the fundamental optical characteristics, cubic boron nitride (cBN) should be transparent over the entire frequency range of visible light. At the same time, optical transparency in reality, among the many known cBN materials, is still perceived as an exotic exception, not a rule. In practice, especially among sintered materials for instrumental purposes, absolutely opaque cBN polycrystals and composites BN, predominantly black or dark gray, dominate. Undoubtedly, pure transparent and purposefully doped materials of wide-gap cBN, which, in addition, are superhard and highly heat-conducting, arouse certain practical interest, prompting their use in ultraviolet optoelectronics and semiconductor technology. This paper provides a brief review of the existing experience on the preparation of transparent single and polycrystalline cBN by various methods, such as spontaneous mass crystallization, sintering of final phase powders, and conversion sintering of graphite-like modifications of BN of various origins (online colour at: [www.altis-ism.org.ua](http://www.altis-ism.org.ua)).*

**Key words:** cubic boron nitride, high pressures, synthesis, sintering, solid-phase transformations, single crystals and polycrystals, optical transparency.

И. А. Петруша, А. Н. Соколов, Т. И. Смирнова, И. С. Белоусов

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

### НАКОПЛЕННЫЙ ОПЫТ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА (КРАТКИЙ ОБЗОР)

*Исходя из фундаментальных оптических характеристик, кубический нитрид бора (cBN) должен быть прозрачен во всем диапазоне частот видимого света. Вместе с тем оптическая прозрачность в реальности среди множества известных материалов cBN до сих пор воспринимается как экзотическое исключение, а не правило. На практике, особенно среди спеченных материалов инструментального назначения, доминируют абсолютно непрозрачные поликристаллы и композиты cBN преимущественно черного или темно-серого цветов. Безусловно, чистые прозрачные и целенаправленно легированные материалы широкозонного cBN, которые, кроме того, являются сверхтвердыми и высокотеплопроводными, вызывают определенный практический интерес, побуждая к их использованию в ультрафиолетовой оптоэлектронике и полупроводниковой технике. В данной работе приведен краткий обзор существующего опыта по получению прозрачных моно- и поликристаллов cBN различными способами, такими как спонтанная массовая кристаллизация, спекание порошков конечной фазы и конверсионное спекание графитоподобных модификаций BN различного генезиса (цветовая презентация доступна online: [www.altis-ism.org.ua](http://www.altis-ism.org.ua) )*

**Ключевые слова:** кубический нитрид бора, высокие давления, синтез, спекание, твердофазные превращения, монокристаллы и поликристаллы, оптическая прозрачность.

#### Література

1. Euwbma R. N., Surratt G. T., Wilhite D. L., Wepfer G. G. Hartree-Fock electron distribution of cubic BN. *Philosophical Magazine* // 1974. –29. – N 5. – P. 1033–1039; doi:10.1080/14786437408226588.
2. Lattice infrared spectra of boron nitride and boron monophosphide / P. J. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plendle, et al. // *Phys. Rev.*– 1967. –Vol. 155, N 1. – P. 1039–1046.
3. Петруша И.А., Малоголовец В.Г. Отражательная способность кубического нитрида бора // *Ж. прикл. спектр.* – 1980. – Т. 32, N 4. – С. 747–749.

4. Петруша І.А. Закономерности образования поликристаллических материалов с высокой теплопроводностью на основе нитрида бора: дис. .. канд. техн. наук: 05.02.01. – К., 1985. – 186 с.
5. Structure analysis of the cubic boron nitride crystals / V. L. Solozhenko, V. V. Chernyshev, G. V. Fetisov, et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1990. – V. 51, N 8. – P. 1011–1012; doi:10.1016/0022-3697(90)90046-I.
6. Chrenko R.M. Ultraviolet and Infrared Spectra of Cubic Boron Nitride // *Solid State Commun.* – 1974. – Vol. 14, N 6. – P. 511–515.
7. Corrigan F. R., Bundy F. P. Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperatures // *J. Chem. Phys.* – 1975. – Vol. 63, N 11. – P. 3812–3820; doi.org/10.1063/1.431874.
8. Леонидов В. Я., Тимофеев И. В., Соложенко В. Л., Родионов И. В. Энтальпия образования кубического нитрида бора // *Журн. физ. химии.* – 1987. – Т. 61, № 10. – С. 2851–2852.
9. Solozhenko V. L., Turkevich V. Z., Holzapfel W. Refined phase diagram of boron nitride // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – Vol. 103, № 15. – P. 2903–2905; doi: 10.1021/jp984682c.
10. Will G., Nover G., von der Gönna J. New experimental results on the phase diagram of boron nitride // *J. Solid State Chem.* – 2000. – Vol. 154. – P. 280–285; doi.org/10.1006/jssc.2000.8850.
11. Виноградов В. Л., Костановский А. В. Определение параметров плавления нитрида бора // *Теплофизика высоких температур.* – 1991. – 29, № 6. – С. 1112–1120.
12. Melting of Cubic and Hexagonal BN / M. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, et al. // *Proc. 3d NIRIM Inter. Symp. Adv. Mater. (ISAM'96): Advanced Materials '96 – New Trends in High Pressure Research, Tsukuba, Japan, March 4–8, 1996.* – P. 169–174.
13. Fukunaga O. The equilibrium phase boundary between hexagonal and cubic boron nitride // *Diamond Relat. Mater.* – 2000. – Vol. 9, N 1. – P. 7–12; doi:10.1016/S0925-9635(99)00188-0.
14. Fukunaga O., Nakano S., Taniguchi T. Nucleation and growth of cubic boron nitride using a Ca–B–N solvent // *Diamond Relat. Mater.* – 2004. – Vol. 13, N 9. – P. 1709–1713; doi:10.1016/j.diamond.2004.02.013.
15. Kurdyumov A. V., Britun V. F., Petruscha I. A. Structural mechanisms of rhombohedral BN transformations into diamondlike phases // *Diamond Relat. Mater.s.* – 1996. – Vol. 5, N 11. – P. 1229–1235; doi.org/10.1016/0925-9635(96)00515-8.
16. Britun V. F., Kurdyumov A. V., Petruscha I. A. The rBN-hBN-wBN-cBN crystal-oriented transformations in pyrolytic BN // *J. Superhard Mater.* – 2000. – Vol. 22, N 2. – P. 3–7.
17. Transformations of highly ordered graphite-like phases of pyrolytic boron nitride at high pressures of static compression / V. F. Britun, A. V. Kurdyumov, T. Taniguchi, et al. // *J. Superhard Mater.* 2003. – Vol. 25, N 2. – P. 11–22.
18. Sumiya H., Uesaka S., Satoh S. Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method // *J. Mater. Sci.* – 2000. – Vol. 35. – P. 1181–1186; doi.org/10.1023/A:1004780218732.
19. Taniguchi T., Akaishi M., Yamaoka S. Mechanical Properties of Polycrystalline Translucent Cubic Boron Nitride as Characterized by the Vickers Indentation Method // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – Vol. 79, N 2. – P. 547–549; doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08165.x.
20. Synthesis of translucent sintered cubic boron nitride / M. Akaishi, T. Satoh, M. Ishii, et al. // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1993. – Vol. 12, N 24. – P. 1883–1885; doi:10.1007/bf00882529.

21. Transformations of highly ordered graphite-like phases of pyrolytic boron nitride at high pressures of static compression // V. F. Britun, A. V. Kurdyumov, T. Taniguchi, et al. *J. Superhard Mater.* – 2003. – Vol. 25, N 2. – P. 11–22; ISSN 1063-4576.
22. Development of ultra-fine-grain binderless cBN tool for precision cutting of ferrous materials / K. Fujisaki, H. Yokota, N. Furushiro, et al. // *J. Mater. Process. Technol.* – 2009. – Vol. 209, N 15–16. – P. 5646–5652; doi:10.1016/j.jmatprotec.2009.05.023.
23. Особливості структури полікристалів кубічного BN, одержаних прямим конверсійним спіканням / І. А. Петруша, В. З. Туркевич, О. С. Осіпов та ін. // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 20.* – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2017. – С. 191–204; ISSN 2223-3938.
24. Taniguchi T., Akaishi M., Yamaoka S. Sintering of cubic boron nitride without additives at 7.7 GPa and above 2000 °C. *J. Mater. Res.* – 1999. – Vol. 14, N 1. – P. 162–169; doi:10.1557/jmr.1999.0024.
25. Выдрик Г. А., Соловьева Т. В., Харитонов Ф. Я. Прозрачная керамика. – М: Энергия, 1980. – 96 с.
26. Якименко В. Д., Масленко Ю. С., Петруша И. А., Белоусов И. С. Условия образования сфалеритного нитрида бора в системах с магнием и его соединениями // *Химия высоких давлений: Тез. III Всесоюз. совещ. (12 сентября 1990 года).* – М.: МГУ, 1990. – С. 49–50.
27. Некоторые свойства кубонита новой марки / А. А. Шульженко, Н. В. Новиков, П. С. Кислый и др. // *Сверхтв. матер.* – 1980. – № 3. – С. 17–19.
28. Шульженко А. А., Вишневецкий А. С., Соколов А. Н., Петруша И. А. Полиэдрические формы роста кристаллов кубического нитрида бора // *Сверхтв. матер.* – 1981. – № 6. – С. 6–11.
29. Крочук В. М., Петруша И. А., Соколов А. Н., Соложенко В. Л. Морфология кристаллов сфалеритного нитрида бора // *Сверхтв. матер.* – 1990. – № 5. – С. 20–33.
30. Taniguchi T., Yamaoka S. Spontaneous nucleation of cubic boron nitride single crystal by temperature gradient method under high pressure // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – Vol. 222, N 3. – P. 549–557; doi:10.1016/S0022-0248(00)00907-6.
31. Taniguchi T., Kimoto K., Tansho M., et al. Phase Transformation of Amorphous Boron Nitride under High Pressure // *Chem. Mater.* – 2003. – Vol. 15. – P. 2744–2751; doi.org/10.1021/cm021763j.
32. Taniguchi T., Watanabe K., Koizumi S. Defect characterization of cBN single crystals grown under HP/HT // *Phys. Status Solidi A.* – 2004. – Vol. 201, N 11. – P. 2573–2577; doi:10.1002/pssa.200405191.
33. Taniguchi T., Watanabe K., Nakayama A. High pressure synthesis of boron nitride single crystals // *Rev. High Press. Sci. and Tech., Koatsuryoku no Kagaku to Gijutsu.* – 2005. – Vol. 15, N 4. – P. 284–291; doi:10.4131/jshpreview.15.284.
34. Taniguchi T., Watanabe K. Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent // *J. Cryst. Growth.* – 2007. – Vol. 303, N 2. – P. 525–529; doi:10.1016/j.jcrysgro.2006.12.061.
35. Kubota Y., Taniguchi T. Synthesis of Cubic Boron Nitride Crystals Using Ni–Cr and Ni–Cr–Al Solvents under High Pressure // *Jap. J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 48, N 7. – P. 071004(1–4); doi:10.1143/jjap.48.071004.
36. Fukunaga O., Takeuchi S., Taniguchi T. High-pressure synthesis of cubic BN using Fe–Mo–Al and Co–Mo–Al alloy solvents // *Diamond Relat. Mater.* – 2011. – Vol. 20, N 5-6. – P. 752–755; doi:10.1016/j.diamond.2011.03.029.

37. Fukunaga O., Takeuchi S. Growth mechanism of cubic BN using  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  solvent under high pressure // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2016. – Vol. 55. – P. 54–57; doi:10.1016/j.ijrmhm.2015.11.008.
38. Ultrahigh thermal conductivity in isotope-enriched cubic boron nitride / K. Chen, B. Song, N. K. Ravichandran, et al. // *Science.* – 2020. – Vol. 367, Issu 6477. – P. 555–559; doi:10.1126/science.aaz6149.
39. Патнис А., Мак-Коннелл Дж. Основные черты поведения минералов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 304 с.
40. Britun V. F., Kurdumov A. V., Zelyavskii V. B., Petrusha I. A. X-ray examination of the CVD BN texture evolution during phase transformations of rhombohedral modification at high pressures and temperatures // *J. Superhard Mater.* – 2001. – V. 23, N 4. – P. 5–12.
41. Sumiya H., Hirano K. Innovative Ultra-hard Materials: Binderless Nano-polycrystalline Diamond and Nano-polycrystalline Cubic Boron Nitride // *SEI Techn. Rev.* – 2016. – N 82. – P. 21–26. Retrieved from [https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download\\_documents/82-04.pdf](https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download_documents/82-04.pdf).
42. Sumiboron Binderless Tools for Finishing Difficult-to-Cut Materials / A. Ueda, N. Watanobe, Y. Ishida, et al. // *Sumitomo Electric Techn. Rev.* – 2021. – N 92. – P. 20–26. Retrieved from [https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2021-04/download\\_documents/E92-04.pdf](https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2021-04/download_documents/E92-04.pdf).

Надійшла 22.08.21

## References

1. Euwbma, R. N., Surratt, G. T., Wilhite, D. L., & Wepfer, G. G. (1974). Hartree-Fock electron distribution of cubic BN. *Philosophical Magazine*, 29, 5, 1033–1039; doi:10.1080/14786437408226588.
2. Gielisse, P. J., Mitra, S. S., Plendle, J.N. et al. (1967). Lattice infrared spectra of boron nitride and boron monophosphide // *Phys. Rev.*, 155, 1, 1039–1046.
3. Petrusha, I. A., Malogolovts, V. G. (1980). Otrazhatelnaia sposobnost kubicheskogo nitride bora [Reflectivity of cubic boron nitride]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii – J. Appl. Spectr.*, 32, 4, 747–749 [in Russian].
4. Petrusha, I. A. (1985). Zakonomernosti obrazovaniia polikristallicheskih materialov s vysokoi teploprovodnostiu na osnove nitrida bora [Regularities of the formation of polycrystalline materials with high thermal conductivity based on boron nitride]. *Candidate's thesis*. Kyiv. [in Russian].
5. Solozhenko, V. L., Chernyshev, V. V., Fetisov, et al. (1990). Structure analysis of the cubic boron nitride crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 51, 8, 1011–1012. doi:10.1016/0022-3697(90)90046-I.
6. Chrenko, R. M. Ultraviolet and Infrared Spectra of Cubic Boron Nitride. (1974). *Solid State Commun.*, 14, 6, 511–515.
7. Corrigan, F. R., Bundy, F. P. Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperatures. (1975). *J. Chem. Phys.*, 63, 11, 3812–3820; doi.org/10.1063/1.431874.
8. Leonidov, V. Ya., Timofeev, I. V., Solozhenko, V. L. & Rodionov, I. V. (1987). Entalpiia obrazovaniia kubicheskogo nitride bora [Enthalpy of cubic boron nitride formation]. *Zhurnal fizicheskoi khimii – J. Phys. Chem.*, 61, 10, 2851–2852 [in Russian].
9. Solozhenko, V. L., Turkevich, V. Z., & Holzapfel, W. (1999) Refined phase diagram of boron nitride. *J. Phys. Chem. B*, 103, 5, 2903–2905; doi: 10.1021/jp984682c.

10. Will, G., Nover, G., & von der Gönna, J. (2000). New experimental results on the phase diagram of boron nitride, *J. Solid State Chem.*, 154, 280–285; doi.org/10.1006/jssc.2000.8850.
11. Vinogradov, V. L., Kostanovskii, A. V. (1991). Opredelenie parametrov plavleniia nitrída bora [Determination of the melting parameters of boron nitride]. *Teplofizika vysokikh temperatur – Thermo-physics of high temperatures*, 29, 6, 1112–1120 [in Russian].
12. Eremets, M., Takemura, K., Yusa, H., et al. (1996). Melting of Cubic and Hexagonal BN. *Proc. 3d NIRIM Int. Symp. Adv. Mater. (ISAM'96): Advanced Materials '96 – New Trends in High Press. Res., Tsukuba, Japan, March 4–8*, 169–174.
13. Fukunaga, O. (2000). The equilibrium phase boundary between hexagonal and cubic boron nitride. *Diamond Relat. Mater.*, 9, 1, 7–12; doi:10.1016/S0925-9635(99)00188-0.
14. Fukunaga, O., Nakano, S., & Taniguchi, T. (2004). Nucleation and growth of cubic boron nitride using a Ca–B–N solvent. *Diamond Relat. Mater.*, 13, 9, 1709–1713; doi:10.1016/j.diamond.2004.02.013.
15. Kurdyumov, A. V., Britun, V. F., & Petrusha, I. A. (1996). Structural mechanisms of rhombohedral BN transformations into diamondlike phases. *Diamond and Relat. Mater.* 5, 11, 1229–1235; doi.org/10.1016/0925-9635(96)00515-8.
16. Britun, V. F., Kurdyumov, A. V., & Petrusha, I. A. (2000). The rBN-hBN-wBN-cBN crystal-oriented transformations in pyrolytic BN. *J. Superhard Mater.* 22, 2, 3–7.
17. Britun, V. F., Kurdyumov, A. V., Taniguchi, T., et al. (2003). Transformations of highly ordered graphite-like phases of pyrolytic boron nitride at high pressures of static compression. *J. Superhard Mater.* 25, 2, 11–22.
18. Sumiya, H., Uesaka, S., & Satoh, S. (2000) Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method. *J. Mater. Sci.*, 35, 1181–1186; doi.org/10.1023/A:1004780218732.
19. Taniguchi, T., Akaishi, M., & Yamaoka, S. (1996). Mechanical Properties of Polycrystalline Translucent Cubic Boron Nitride as Characterized by the Vickers Indentation Method. *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 2, 547–549; doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08165.x.
20. Akaishi, M., Satoh, T., Ishii, M., et al. (1993). Synthesis of translucent sintered cubic boron nitride. *J. Mater. Sci. Lett.*, 12, 24, 1883–1885; doi:10.1007/bf00882529.
21. Britun, V. F., Kurdyumov, A. V., Taniguchi, T., et al. (2003). Transformations of highly ordered graphite-like phases of pyrolytic boron nitride at high pressures of static compression. *J. Superhard Mater.*, 25, 2, 11–22; ISSN 1063-4576.
22. Fujisaki, K., Yokota, H., Furushiro, N., et al. (2009). Development of ultra-fine-grain binderless cBN tool for precision cutting of ferrous materials. *J. Mater. Proc. Tech.*, 209, 15–16, 5646–5652; doi:10.1016/j.jmatprotec.2009.05.023.
23. Petrusha, I. A., Turkevich, V. Z., Osipov, A. S., et al. (2017). Osoblyvosti struktury polikrystaliv kubichnogo BN, oderzhanikh priamym konversiinym spikanniam [Structure peculiarities of the cubic BN polycrystals fabricated by direct conversion sintering]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiiá ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 20, 191–204 [in Ukrainian]; ISSN 2223-3938.
24. Taniguchi, T., Akaishi, M., & Yamaoka, S. (1999). Sintering of cubic boron nitride without additives at 7.7 GPa and above 2000 °C. *J. Mater. Res.*, 14, 01, 162–169; doi:10.1557/jmr.1999.0024.
25. Vydrik, G. A., Soloveva, T. V., & Haritonov, F. Ya. (1980). *Prozrachnaia keramika [Transparent ceramics]*. M.: Energiia [in Russian].

26. Yakimenko, V. D., Maslenko, Yu. S., Petrusha, I. A., & Bilousov, I. S. (1990). Usloviia obrazovaniia sfaleritnogo nitrida bora v sistemakh s magniєм i ego soedineniiami [Conditions for the formation of sphalerite boron nitride in systems with magnesium and its compounds]. *III-e Vsesoiuznoe soveshchanie "Khimii vysokikh davlenii", Tez. Dokl. – III-d All-Union Meeting "High Pressure Chemistry", Abstr.* (pp. 49–50). M.: MGU [in Russian].
27. Shulzhenko, A. A., Novikov, N. V., Kislyi, P. S., et al. (1980). Nekotorye svoistva kubonota novoi marki [Some properties of the new brand of cubonite]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard Mater.*, 3, 17–19 [in Russian].
28. Shulzhenko, A. A., Vishnevskii, A. S., Sokolov, A. N., & Petrusha, I. A. (1981). Poliedricheskie formy rosta kristallov kubicheskogo nitride bora [Polyhedral forms of cubic boron nitride crystal growth]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard Mater.*, 6, 6–11 [in Russian].
29. Krochuk, V. M., Petrusha, I. A., Sokolov, A. N., & Solozhenko, V. L. (1990). Morfologiiia kristallov sfaleritnogo nitride bora [Crystal morphology of sphalerite boron nitride]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard Mater.*, 5, 20–23 [in Russian].
30. Taniguchi, T., & Yamaoka, S. (2001). Spontaneous nucleation of cubic boron nitride single crystal by temperature gradient method under high pressure. *J. Cryst. Growth*, 222, 3, 549–557; doi:10.1016/S0022-0248(00)00907-6.
31. Taniguchi, T., Kimoto, K., Tansho, M., et al. (2003). Phase Transformation of Amorphous Boron Nitride under High Pressure. *Chem. Mater.*, 15, 2744–2751; doi.org/10.1021/cm021763j.
32. Taniguchi, T., Watanabe, K., & Koizumi, S. (2004). Defect characterization of cBN single crystals grown under HP/HT. *Phys. Status Solidi A*, 201, 11, 2573–2577; doi:10.1002/pssa.200405191.
33. Taniguchi, T., Watanabe, K., & Nakayama, A. (2005). High pressure synthesis of boron nitride single crystals. *Rev. High Press. Sci. and Tech., Koatsuryoku no Kagaku to Gijutsu*, 15, 4, 284–291; doi:10.4131/jshpreview.15.284
34. Taniguchi, T., & Watanabe, K. (2007). Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent. *J. Cryst. Growth*, 303, 2, 525–529; doi:10.1016/j.jcrysgro.2006.12.061.
35. Kubota, Y., & Taniguchi, T. (2009). Synthesis of Cubic Boron Nitride Crystals Using Ni–Cr and Ni–Cr–Al Solvents under High Pressure. *Jap. J. Appl. Phys.*, 48, 7, 071004(1–4); doi:10.1143/jjap.48.071004.
36. Fukunaga, O., Takeuchi, S., & Taniguchi, T. (2011). High-pressure synthesis of cubic BN using Fe–Mo–Al and Co–Mo–Al alloy solvents. *Diamond Relat. Mater.*, 20, 5–6, 752–755; doi:10.1016/j.diamond.2011.03.029.
37. Fukunaga, O., & Takeuchi, S. (2016). Growth mechanism of cubic BN using Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> solvent under high pressure. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 55, 54–57; doi:10.1016/j.ijrmhm.2015.11.008.
38. Chen, K., Song, B., Ravichandran, N. K., et al. (2020). Ultrahigh thermal conductivity in isotope-enriched cubic boron nitride. *Science*, 367, 6477, 555–559; doi:10.1126/science.aaz6149.
39. Putnis, A., McConnell, J. D. C. (1980). *Principles of Mineral Behaviour*. Oxford [Oxfordshire] : Blackwell Scientific Publications, 257 p.; ISBN 10: 0632005831.
40. Britun, V. F., Kurdyumov, A. V., Zelyavskii V. B & Petrusha, I. A. X-ray examination of the CVD BN texture evolution during phase transformations of rhombohedral modification at high pressures and temperatures (2001). *J. Superhard Mater.*, 23, 4, 5–12.

41. Sumiya, H., & Hirano, K. (2016) Innovative Ultra-hard Materials: Binderless Nanopolycrystalline Diamond and Nano-polycrystalline Cubic Boron Nitride. *SEI Techn. Rev.*, 82, 21–26. Retrieved from [https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download\\_documents/82-04.pdf](https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download_documents/82-04.pdf).
42. Ueda A., Watanobe N., Ishida, Y., et al. (2021) SUMIBORON BINDERLESS Tools for Finishing Difficult-to-Cut Materials. *Sumitomo Electric Techn. Rev.*, 92, 20–26. Retrieved from [https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2021-04/download\\_documents/E92-04.pdf](https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2021-04/download_documents/E92-04.pdf).

УДК 621.921.34-492.2:666.233:539.89

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-237-249

**О. О. Бочечка, Г.А. Петасюк**, доктори технічних наук; **О. І. Чернієнко**, канд. техн. наук;  
**О. В. Куш**, аспірантка; **В. С. Гаврилова, І. О. Гнатенко**, кандидати техн. наук;  
**В. В. Гаращенко**, канд. фіз.-мат. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,  
04074 м. Київ, Україна, e-mail: bochchka@ism.kiev.ua*

## **ВПЛИВ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ, СИНТЕЗОВАНИХ В СИСТЕМІ Mg–Zn–C, НА ФОРМУВАННЯ З НИХ ПОЛІКРИСТАЛІВ ПІД ЧАС СПІКАННЯ ЗА ВИСОКОГО ТИСКУ**

*В сталюму апараті високого тиску одержано сплав MgZn, в системі Mg–Zn–C синтезовано алмазні порошки за тиску 8 ГПа та температури 1700 °С, проведено хімічне очищення продукту синтезу та здійснено класифікацію одержаного алмазного порошку за зернистостями. Досліджено морфометричні властивості одержаних порошків, вплив співвідношення крупної і дрібної фракцій алмазного порошку та параметрів спікання на структуру та фізико-механічні властивості спечених алмазних полікристалів. Показано, що спікання суміші синтезованих алмазних порошків – зернистістю 100/80 (40 %) та дрібнодисперсного з розміром алмазних частинок менше 40 мкм – за температури 1800 °С та тиску 8 ГПа дозволяє зменшити в 2,46 рази залишкову пористість в порівнянні зі спіканням за такого ж тиску алмазних порошків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза. Твердість одержаного полікристалу, визначена за навантаження на індентор Кнупа 9,8 Н, становить 50,7 ГПа, що складає 67 % від твердості монокристала природного алмазу типу Ia (грань (100)).*

**Ключові слова:** алмазний порошок, морфометричні характеристики, високий тиск, спікання, алмазний полікристал, твердість

### **Вступ**

Для синтезу алмазних порошків, які служать вихідною сировиною для одержання полікристалічних матеріалів, широко використовують сплави-розчинники карбону на основі металів групи заліза – Ni, Co, Fe, Mn. Це суттєво знижує температуру перекристалізації графіту в алмаз за високого тиску, що здешевлює собівартість виготовлення алмазних порошків. Досить поширеним є також застосування вказаних металів, зокрема кобальту, як активуючих добавок для спікання алмазних порошків під дією високого тиску. Проте їхня наявність в алмазних полікристалах та композитах як у вигляді домішок, що залишилися в алмазних кристалах, так і у вигляді активуючих добавок призводить до деградації алмазних полікристалічних матеріалів під час нагрівання за нормального тиску до температур понад 700 °С внаслідок різниці між коефіцієнтами теплового розширення та активної дифузійної взаємодії алмазу з вказаними металами чи їх сплавами.