

ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРОННЫХ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Старченко И.М., Толкачев А.Н.

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
220072 г. Минск, ул. П. Бровки, 17

По современным представлениям особый научный интерес в ближайшие годы, обусловленный практическими требованиями, в области алмазных технологий представляют следующие задачи: синтез крупных кристаллов алмаза в десятки и сотни карат; поиск веществ тверже алмаза со стабильными свойствами; направленное формирование изделий с необходимыми свойствами для нужд электроники, оптики, машиностроения, химического производства и медицины; развитие представлений об алмазных наноструктурах и их свойствах, поиск условий их компактирования для получения изотропных поликристаллов.

По оценке экспертов, мировой рынок сверхтвердых материалов (СТМ) постоянно увеличивается. Особенно интенсивно растет производство кубического нитрида бора (КНБ). Резко увеличивается рынок поликристаллических сверхтвердых материалов. Постоянно увеличивается использование лезвийных инструментов из КНБ.

Изготовлением алмазных инструментов занято до 100 зарубежных фирм, в том числе такие ведущие зарубежные центры, как “ De Beers ” и “ General Electric Company ”, которые выпускают его на сумму 2,5-3 млрд. долларов в год. В странах СНГ работает около 200 предприятий, в том числе на Украине более 50, в Белоруссии более 10.

Особенно активно развиваются новые направления в материаловедении, связанные с нанотехнологиями. Наноматериалы имеют уникальные свойства, связанные с чрезвычайно малым размером зерна и огромной удельной поверхностью. Исследования таких материалов показали, что многие физико-химические процессы, протекающие в них, отличаются от таковых в обычных материалах. Особое место среди наноматериалов занимает ультрадисперсные алмазы (УДА) детонационного синтеза. По свидетельству экспертов, интерес к УДА, как и к другим наноматериалам, резко возрос в текущем году. Цена сверхтвердых наноматериалов существенно возрастает по мере уменьшения размеров частиц. Продажная цена УДА составляет от 30 центов до трех долларов за карат.

Основными сферами практического применения УДА являются: 1) создание электрохимических композиционных покрытий; 2) использование в антифрикционных смазках; 3) модифицирование пластмасс; 4) поликристаллические алмазные порошки; 5) суперфинишная полировка твердых материалов; 6) медицина; 7) добавки в резину для автомобильных шин и т.д..

На территории бывшего Союза УДА производится тремя фирмами: НПО «Алтай» (г. Бийск, Россия); ЗАО «Алмазный центр» (г. С.-Петербург, Россия); НПО «Синта» (г. Минск, РБ). НПО «Алтай» успешно поставляет продукцию в Японию, страны Юго-Восточной Азии и в США; ЗАО «Алмазный центр» - в Китай; НПО «Синта» - в Индию.

Вторым по твердости веществом после алмаза является кубический нитрид бора. КНБ несколько уступает по твердости алмазу, но превосходит его по термостойкости, что обуславливает его широкое практическое применение.

Существует мало исследованная и практически не используемая область применения КНБ с зернами от субмикрометровых (менее 0,1 мкм.) до нанометровых (более 40 нм.) размеров, востребованных на рынке.

Разработанные авторами методы позволили создать широкий класс материалов с заданными размерами зерен КНБ от 4 нм. до 1 мкм. и заполнить существующую на настоящий момент нишу в материаловедении СТМ, например, нами получен

нанокристаллический КНБ (НКНБ) - материал, который не производит ни одна фирма в мире. Неизвестны и лабораторные исследования по получению этого материала. НКНБ может заменять, а в некоторых случаях и превосходить УДА в его практических приложениях. В отличие от УДА НКНБ обладает высокой термостойкостью, что позволяет использовать его в огромном количестве композиционных материалов для инструментов различного назначения.

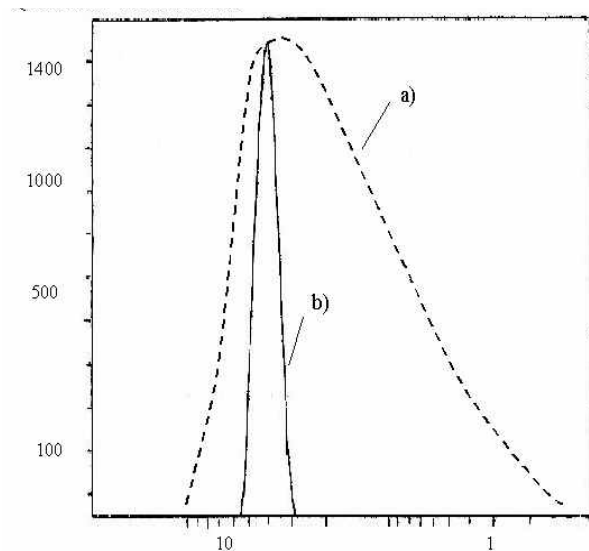
Например, УДА, производства НПО «Алтай», закупается в США для полировки компакт -дисков. НКНБ для данного приложения превосходит УДА по своим свойствам и может успешно конкурировать с ним в этой, еще только формирующейся нише рынка.

Методы получения НКНБ основываются на разработанных нами методах низкотемпературного безкатализаторного синтеза СТМ. Основой методов является использование вместо катализаторов синтеза СТМ порошков нанокристаллических материалов, например, УДА в качестве кристаллических зародышей сверхтвердых фаз углерода или нитрида бора.

УДА с размерами микрокристаллов 4-6 нм и удельной поверхностью 300.0 м²/г являются готовыми критическими зародышами роста СТМ. Алмазное ядро УДА является "родным" кристаллическим зародышем для синтеза алмаза и наиболее близким к КНБ по кристаллической структуре и параметру кристаллической решетки. УДА в конечном продукте не подлежат удалению, а являются составляющими СТМ. При этом исключается наиболее энергетически емкий процесс спонтанного образования зародышей, энергия которого дает существеннейший вклад в энергетику кристаллизации.

Как установлено ранее [1- 5], это приводит к упрощению технологии, улучшению качества СТМ и выходу на новые классы нанокристаллических СТМ:

Количество
частиц



Размеры частиц , (мкм)

Рис.1. Распределение частиц по размерам

- а) при каталитическом синтезе;
- б) в предлагаемом методе.

1. Снижение температуры синтеза СТМ с 1600-1700 °С до 600-900°С;
2. Упрощение технологии за счет исключения процессов приготовления катализаторов и химической очистки продукта от них и остатков исходных веществ; процессов сепарации частиц, а также возможности замены дорогостоящих аппаратов ВД из твердого сплава на дешевые стальные;
3. Увеличение производительности. Выход алмазов при синтезе составляет не менее 60-90 % против 10-15 % по обычной технологии. Выход КНБ при синтезе - не менее 50-95 % против 20-35 %;
4. Получение принципиально новых композиционных СТМ материалов за счет одновременного синтеза КНБ и алмаза при их одновременном спекании в компактный СТМ материал с цементирующей и пластифицирующей связкой из УДА;
5. Снижение себестоимости продукции в несколько раз;
6. Внедрение технологии не требует замены технологического оборудования;
7. Управление степенью превращения и размерами синтезируемых частиц, вплоть до

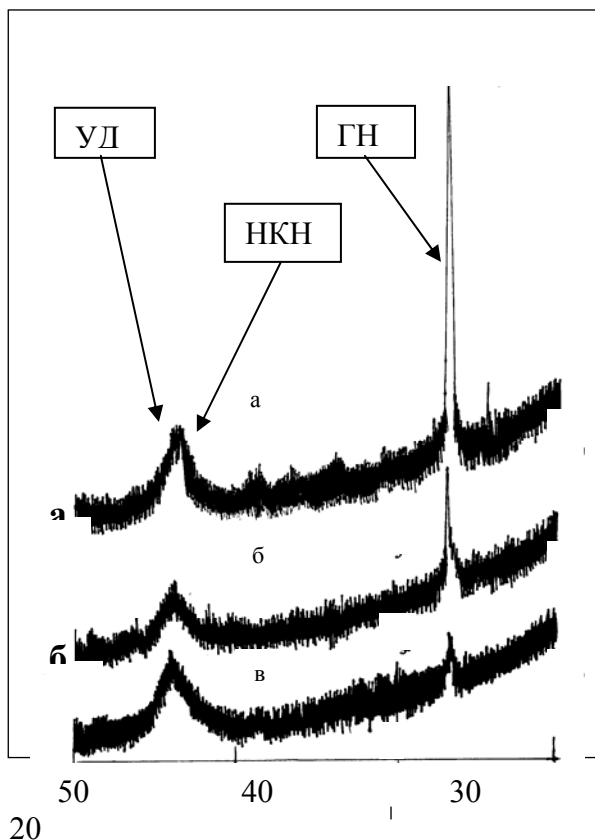


Рис.2. Дифрактограмма образцов в $\text{Cu K}\alpha$ излучении: а) $P=7$ ГПа, $T=2000^\circ\text{C}$; б) $P=7$

нанометровых размеров, с достаточно малым их разбросом, не осуществимым по обычным технологиям синтеза и классификации (Рис.1).

Последнее достигается условиями синтеза (давлением, температурой, временем синтеза).

Установлено, что процесс синтеза КНБ в

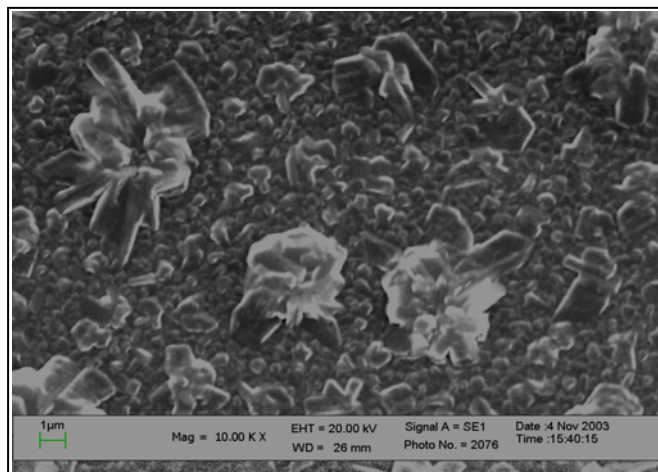


Рис.3. Электронномикроскопическое изображение поверхности образца.

Крупные объекты- разупорядоченный ГНБ; мелкие- НКНБ и рекристаллизованный УДА.

присутствие УДА проходит через разупорядочение структуры гексагонального нитрида бора (Рис.2), зарождение нанокристаллического КНБ на зародышах из УДА и дальнейший рост кристаллов КНБ. Процесс существенно зависит от времени и температуры. Регулируя эти параметры, можно получать НКНБ с заданными размерами частиц.(Рис.3)

1. Starchenko I.M. Low Temperature Catalyst-Free Synthesis of Diamond and Cubic Boron Nitride. // Book of Abstract of the IV-th International Workshop on Materials Processing at High Gravity. Centrifugal Materials Processing. Clarkson University. USA ,29 May-2 June (2000)-P.69.

2. Starchenko I.M. The new composite materials on the basis of ultradispersive diamond//Book of Abstract of the V- th All-Russian conf. "The physico - chemistry of ultradispersive systems" October 9-13, 2000.-Ykaterinburg, Russia.-Moscow, (2000)-P.238

3. Старченко И.М., Хлебцевич В.А. «Инструмент из композиционного сверхтвердого материала», Патент № 508 РБ. Приоритет от 24 июля 2001 г. Опубликовано 2002.03.30.

4. Старченко И.М ., Хлебцевич В.А. «Алмазный инструмент», Патент № 461 РБ. Приоритет от 28 июня 2001 г. Опубликовано 2002.03.30.

5. Старченко И.М., Хлебцевич В.А. «Термостойкий инструмент из сверхтвердого материала», Патент № 531 РБ. Приоритет от 10 июля 2001 г. Опубликовано 2002.06.30.

6. Филипов В.В., Тимошпольский В.И., Стеблов А.ИБ., Тищенко В.А., Калиниченко А.С., Старченко И.М., Трусова И.А., Хлебцевич В. А. Мандель Н.Л.. «Композиционная волока для волочения кордовой стали». Патент ВУ № 624 РБ.