

**НОВАЯ СВЕРХТВЕРДАЯ КЕРАМИКА АЛМАЗ-НИТРИД БОРА:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Филоненко В.П.¹, Зибров И.П.¹, Анохин А.С.^{1,2}

¹*Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, Москва*

²*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва
filv@hppi.troitsk.ru*

Введение

Процесс консолидации частиц алмаза следует проводить в условиях его термодинамической стабильности. Диапазон давлений, приемлемый для промышленного получения алмазных композитов на различных типах аппаратов, составляет 5-8 ГПа. Но и в этих условиях при температурах ≥ 1500 °С связывание микроалмазов в прочный компакт невозможно из-за графитизации их поверхности. Поэтому при спекании используют добавки металлов группы железа, которые являются катализаторами фазового перехода графит-алмаз. Базовые методы получения алмазных композитов с металлической связкой представлены в работах [1-3]. Второй подход связан с использованием компонентов (кремний, титана), которые образуют в результате химического взаимодействия с алмазом тугоплавкие карбиды. Композиты алмаз-карбид кремния выгодно отличаются от алмазных поликристаллов с металлической связкой высокой термической устойчивостью. Они могут выдерживать в течение нескольких часов температуру до 1200 °С, в то время как стойкость алмазных композитов с металлами ограничивается температурами около 700 °С. Однако в материалах с карбидной связкой практически отсутствуют связи алмаз-алмаз, что приводит к повышению хрупкости и снижению износостойкости.

Рекордная твердость алмазных поликристаллов была получена путем реализации объемного превращения в алмаз графитовой заготовки. При полном фазовом переходе графит-алмаз образуется прозрачный нанополукристаллический компакт, твердость которого превышает 100 ГПа [4]. Для получения такого материала использовали многопуансонный аппарат с модулем Каваи [5]. Но термобарические режимы, необходимые для этого процесса (≈ 15 ГПа, ≥ 2000 °С), позволяют синтезировать только уникальные лабораторные образцы без возможности их масштабирования.

Вторым сверхтвердым материалом является алмазоподобный нитрид бора. По твердости он уступает алмазу, но имеет ряд преимуществ в термической стойкости и инертности к металлам группы железа. Прямой переход графитоподобной модификации нитрида бора в алмазоподобную происходит при более мягких термобарических параметрах. Например, объемная трансформация цилиндрических образцов пиролитического нитрида бора с гексагональной решеткой в кубическую структуру реализуется при давлении около 8.0 ГПа и температурах 1600-1800 °С. При повышении давления размеры зерен нитрида бора в компакте уменьшаются от субмикронных до наноразмерных [6].

Компакты из алмазоподобного нитрида бора без активирующих добавок могут быть получены спеканием смесей высокодисперсных монокристаллических порошков кубической фазы (сBN) и нанополукристаллических частиц вюрцитной модификации (wBN) [7]. Для этого требуются давления 6-8 ГПа, поэтому представляется перспективным использовать различные варианты добавок нитрида бора в качестве связки для спекания микроалмазов. При синтезе таких композитов необходимо обеспечить подавление графитизации поверхности частиц и формирование прочных связей кристаллов алмаза между собой и с нитридом бора. Однако до настоящего времени задача получения сверхтвердых композитов алмаза с нитридом бора не решена из-за низкой диффузионной активности компонентов при параметрах спекания.

В данной работе представлен новый подход для получения сверхтвердых композитов на основе алмаза в системе В-С-N, которые содержат только сверхтвердые частицы.

Методика и результаты

В качестве исходных материалов использовались порошки синтетических алмазов с размерами около 10 мкм и около 0.1 мкм, а также порошки меламина ($C_3N_6H_6$), бора или М-карборана ($B_{10}H_{16}C_4O_2$). Синтез проводили в камерах типа тороид при давлениях 7-8 ГПа и температурах 1500-1700 °С.

Добавка к алмазу меламина с бором или карбораном подавляет графитизацию при спекании за счет появления в объеме компакта водорода после деструкции водородсодержащих соединений. В процессе спекания происходит реакционное взаимодействие между бором и С-Н, N-Н флюидами с образованием кристаллов алмазоподобного нитрида бора, легированного углеродом (сBC_xN), и алмаза, легированного бором. Рентгенофазовый анализ и изучение образцов-микрофольг из таких композитов с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали полное отсутствие графитоподобных образований и плотную укладку сверхтвердых частиц (рис. 1). Участие в процессе реакционного спекания флюидов и алмазоподобных кристаллов с высокой концентрацией точечных дефектов обеспечивает высокую диффузионную подвижность, достаточную для подстройки поверхности и формирования хороших границ раздела между сверхтвердыми частицами (рис. 2).

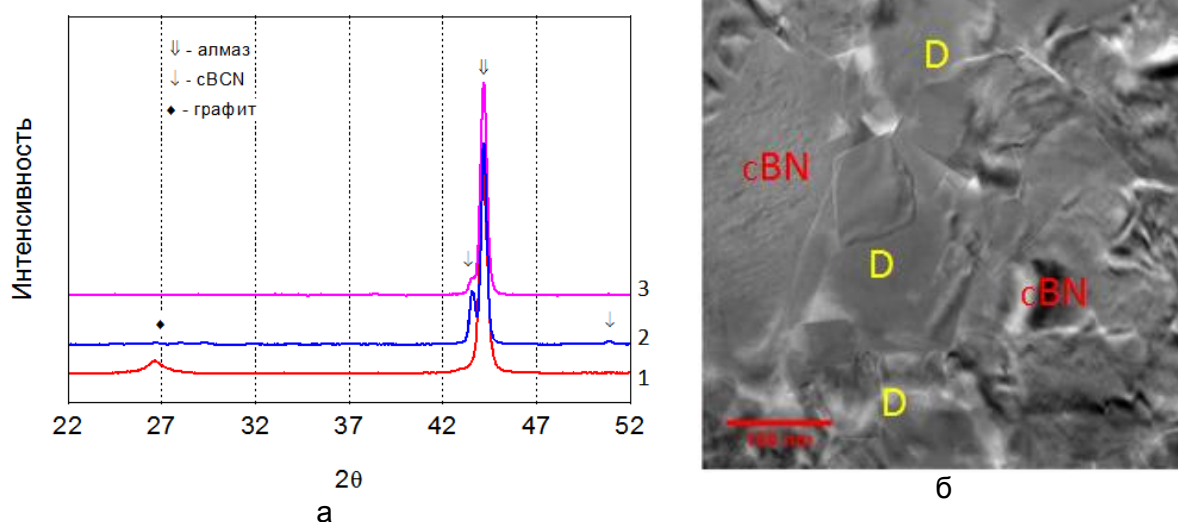


Рисунок 1 - Анализ композитов из смесей алмаза с меламином и бором
 а- участки дифрактограмм спеченных композитов: 1- микроалмаз без добавок, 2 – субмикроалмаз с добавкой меламина и бора, 3 – смесь микро- и субмикроалмаза с меламином и бором; б – тонкая структура BCN композита на основе субмикроалмаза

Образующиеся в процессе спекания дисперсные частицы сBC_xN формируют вместе с субмикронным алмазом прочную связку для микронной алмазной матрицы. На основе смесей микро- и субмикроалмазов были получены композиты диаметром 4мм и высотой 3мм. Изучение их упругих свойств было выполнено импульсным ультразвуковым методом на установке с системой регистрации прошедших и отраженных ультразвуковых сигналов. В ходе экспериментов были вычислены модули объемной упругости, сдвига и Юнга. Модуль Юнга лучших образцов достигал 850 ГПа.

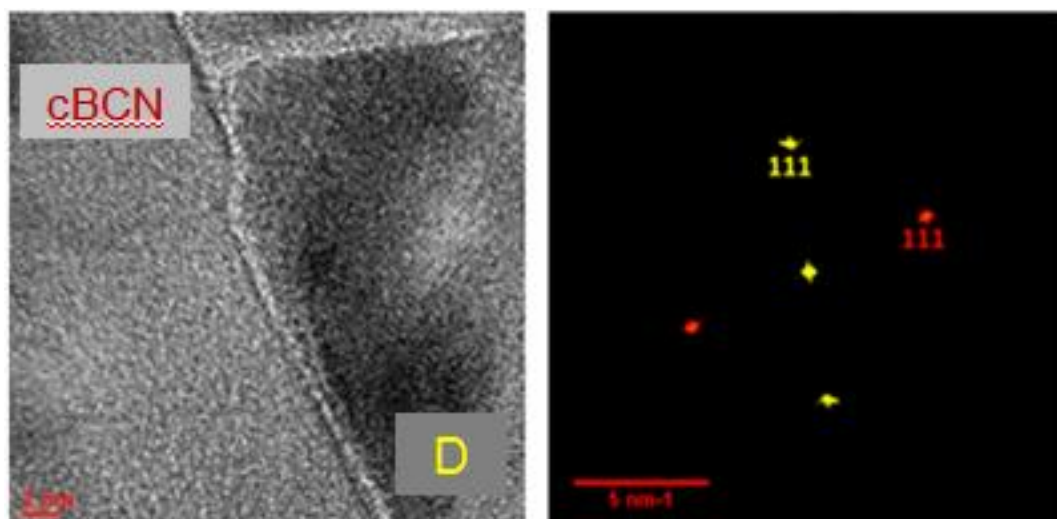


Рисунок 2 - Граница раздела и ориентация соседних частиц алмазоподобного нитрида бора и алмаза

Дилатометрические измерения с последующим рентгенофазовым анализом показали, что термическая стойкость композитов алмаз-нитрид бора в инертной среде превышает 1000 °С. Новый материал показал хорошие результаты испытаний на износостойкость при точении твердого сплава и белого гранита и подтвердил перспективность использования реакционного спекания при высоком давлении. Композиты состоят только из сверхтвердых компонентов, а их характеристики могут быть существенно улучшены за счет оптимизации исходного состава смесей и режимов спекания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 17-02-01285.

Литература:

1. Katzman H., Libby W. F. *Science*. 172, 1132, (1971).
2. Hibbs L. E., Wentorf R. H. *High Temp.-High Press.* 6, 409, (1974).
3. Wentorf R. H., DeVries R. C., Bundy F. P. *Science*. 20, 873, (1980).
4. Sumiya H., Harano K. *Diam. & Relat. Mater.* 24, 44,(2012).
5. Kawai N., Endo S. *Rev. Sci. Instrum.* 41, 1178, (1970).
6. Dubrovinskaia N. et al. *Appl. Phys. Lett.* 90, 101912, (2007).
7. Filonenko V. P. et al. *Inorg. Mat. Appl. Res.* 8, 4, 551, (2017).