

SYNTHESIS OF SUPERHARD MATERIALS WITH USE OF NANOCRYSTALLINE FORMS OF CARBON

Starchenko I.M.* Tolckachev A.N

Institute of Solid State and Semiconductors Physics of NASB, Belarus, Minsk. Str.P.Broyka , 17.
Minsk, 220078 Belarus.

Introduction

There are various known methods for producing superhard materials (SHM) - synthetic diamonds and cubic boron nitride (cBN). Catalysis synthesis under high pressure - high temperature (HP-HT) conditions, shock wave synthesis and chemical vapor deposition are the main methods for synthesis of SHM.

The synthesis of cBN is carry out by the catalysis synthesis in HP-HT conditions usually.

All these syntheses methods suffer from one or more of the following drawbacks: high cost of manufacture, complex production equipment, limited sizes and shapes for diamond production, etc. For this reason search of new methods and optimization traditional is a perspective direction of researches.

The polymorphic modifications of carbon (graphite, diamond) and boron nitride (hexagonal boron nitride (hBN), cubic boron nitride) have a number of similar physical-chemical properties and are analogous in the crystal structure with the close parameters of the crystal lattice.

Structure of ultra dispersed diamonds (UDD), manufactured by the methods of explosive synthesis, provides number of unique properties from their extremely small size of particles (2-40 nm) and large specific surface (up to 300 m²/g). At such sizes of particles, their chemical activity and due to the big specific surface they can serve as a nucleation centers for growth of SHM particles.

Research the influence of UDD additives on catalytic synthesis of SHM under HP-HT conditions is are very interesting.

In the given work the influence of additives UDD on processes of a catalysis synthesis of SHM is studied. Experiment carries out on the example of the system UDD - hBN in the P, T areas of phase transformations hBN - cBN.

Results and discussions

In the work used two type of the samples with different composition of UDD and hBN:

1. 50 wt. % of UDD and 50 wt. % of hBN
2. 80 wt. % of UDD and 20 wt. % of hBN

Synthesis are carried out in a wide range of temperature (500 – 1700 °C) and time (10 – 300 s) under high pressure (4.0 – 7.0 GPa).

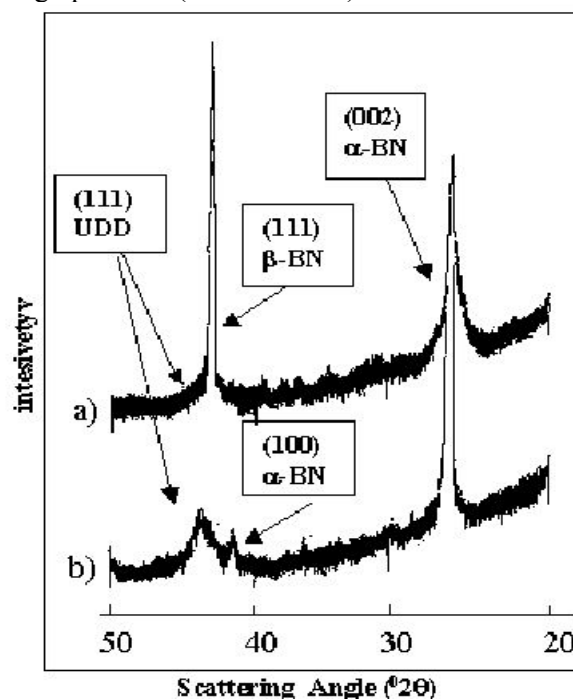


Fig. 1. X-ray diffractograms of the patterns measured with $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - radiation. Temperature of synthesis: a) $T=1600$ °C b) $T=1100$ °C

The phase structure of the samples was investigated by the methods of X-ray diffraction analysis on X-ray diffractometer DRON-4.

It is established that hBN interact with the UDD in the wide temperature and pressure range there occurs the transformation hexagonal boron nitride into cubic modifications.

The X-ray patterns of the synthesized samples of the first type are given on the Fig. 1. Samples were subject of high temperature high pressure processing under pressure 7.0 GPa during 10 minutes at a various temperatures ($T=1000$ °C, $T=1600$ °C).

Characteristically that the line for UDD have disappeared when $T= 1600$ °C and the phase transformation (hBN – cBN) is clearly seen.

The X-ray patterns of the synthesized samples of the second type are given on a Fig. 2. The high

* Fax: (375-17) 2840888, E-mail: star@ifttp.bas-net.by

temperature high pressure treatment was carried out with the following conditions: pressure $P=7.0$ GPa, temperature $T=1300$ °C with various time of proceedings ($t=10$ c, $t=30$ c)

It is possible to draw a conclusion that hBN transform in the amorphous state and then cBN begin crystallization on UDD seeds.

HP-HT synthesis of cBN with UDD additives very effective in the wide range of temperatures without traditional catalyses.

possible to change quality of an end-product by changing parameters of synthesis.

The similar processes occur when a graphite transform to diamond.

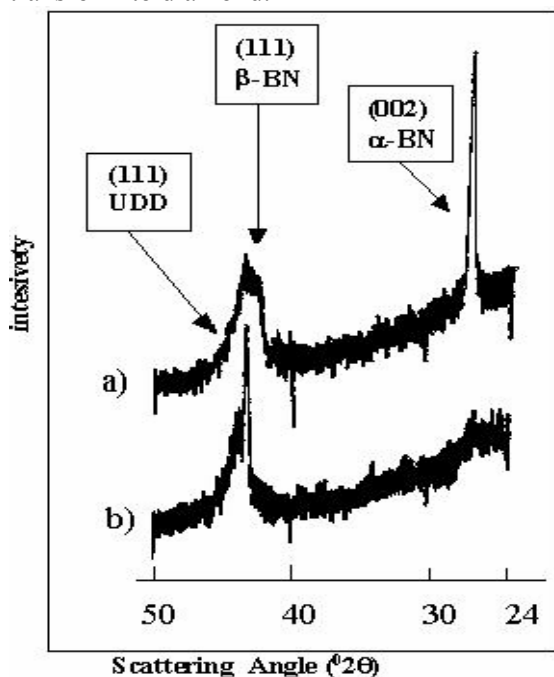


Fig. 2. X-ray diffractograms of the patterns measured with $\text{CuK}\alpha_1$ – radiation. Time of synthesis: a) $t=10$ s b) $t=30$ s.

Authors carry out works [1-3] on creation of a complex composite superhard materials “UDD-graphite- diamond- hBN - cBN” (Fig 3.). Feature of these materials is, that percentage superhard components (diamond and/or hBN) varies over a wide range in dependence on necessary practical application.

The process of manufacturing of such materials can be operated by changing of synthesis parameters. Changing of temperature conducts to increase in quantity (wt%) of a superard component in a composite, and time influences on the sizes of superhard components.

Conclusion

This method provides a good ability to produce a new class of composition superhard materials with

a necessary grin size and amount of superhard component in the composite.

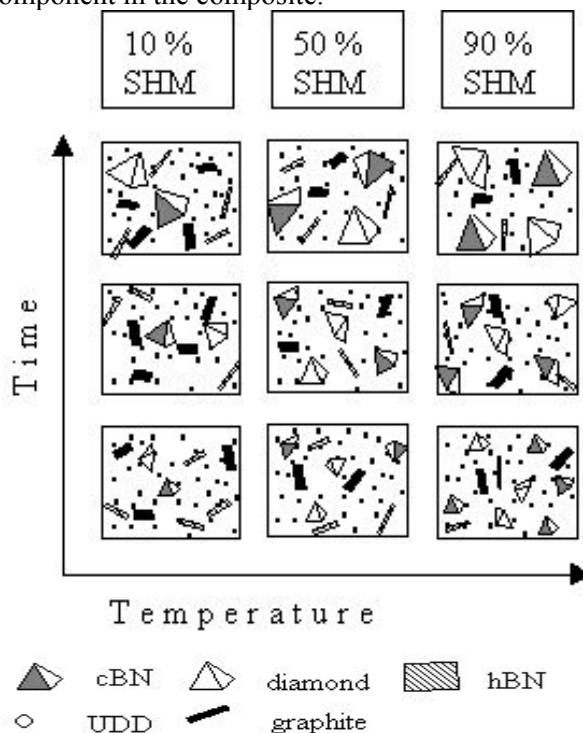


Fig.3. Complex composition material (UDD- graphite- diamond- hBN - cBN) with 50 wt% UDD in the starting mixture

Necessary technological parameters of a material, such as a ratio of a connected matrix and superhard components, sizes of superhard component can be manage by changing synthesis parameters (temperature, time).

References

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. Starchenko I.M. Tolkachev A.N. Superhard Materials on the Basis of Diamond and Cubic Boron Nitride for Use in Extreme Conditions .Proceedings of Conference. II Int. Conf. “Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization”.16-20 September 2002,Katsiveli - town, Crimea, Ukraine.pp.236-237.

СИНТЕЗ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ УГЛЕРОДА

Старченко И.М.* Толкачев А.Н

Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ, Беларусь, Минск,
ул. П. Бровки, 17. Минск., 220078

Введение

Существуют различные методы производства сверхтвердых материалов (СТМ) - синтетического алмаза и кубического нитрида бора (КНБ). Основными методами синтеза являются: каталитический синтез в условиях высоких давлений и температур, синтез методом взрыва и химическое осаждение тонких пленок сверхтвердых материалов.

Синтез кубического нитрида бора проводят обычно каталитическим способом в условиях высоких давлений и температур.

Все эти методы имеют один или несколько следующих недостатков: высокая стоимость производства, сложное оборудование синтеза, ограниченность размеров и форм для алмазного производства, и т.д. По этой причине поиск новых методов и оптимизация традиционных является перспективным направлением исследований.

Полиморфные модификации углерода (графит, алмаз) и нитрида бора (гексагональный и кубический нитрид бора), весьма похожи как по физико-химическим свойствам, так и по кристаллическим структурам с близкими параметрами кристаллических решеток.

Структура УДА, изготовленных методами взрывного синтеза, обеспечивает ряд уникальных свойств обусловленных чрезвычайно малыми размерами частиц (2-40 нм) и большой удельной поверхностью (до 300 м²/г). При таких размерах частиц и их химической активности за счет большой удельной поверхности они могут служить готовыми зародышами роста частиц СТМ.

Поэтому весьма интересным представляется исследование влияния добавок ультра дисперсных алмазов (УДА) на процессы каталитического синтеза СТМ в условиях высоких давлений и температур.

В данной работе влияния добавок УДА на процессы каталитического синтеза СТМ рассматривается на примере исследования взаимодействия в системе УДА – гексагональный

нитрид бора (ГНБ) в Р,Т области фазового перехода ГНБ - КНБ

Результаты и обсуждение

В работе использованы два типа образцов с различным составом УДА и ГНБ:

1. 50 масс. % УДА и 50 масс. % ГНБ
2. 80 масс. % УДА и 20 масс. % ГНБ

Синтез выполнен в широком диапазоне температур (500 – 1700 °С) и времени (10 - 300 с) под давлением (4.0 - 7.0 ГПа).

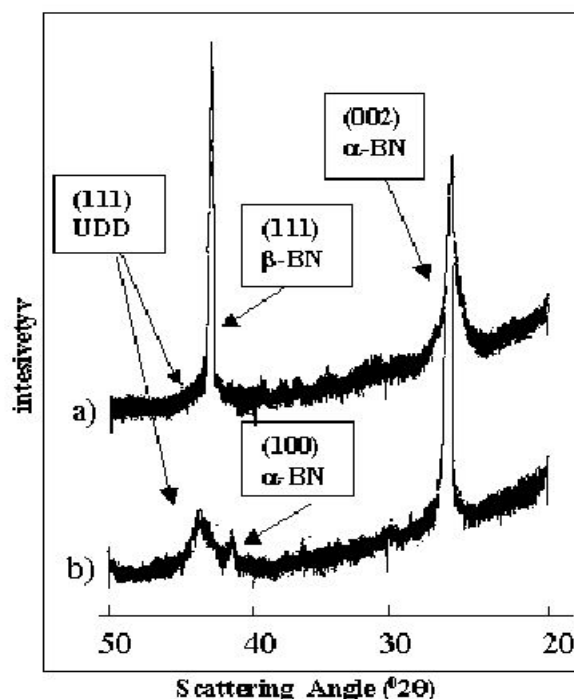


Рис. 1. Рентгенограмма образцов, выполненная в CuKα1 - излучении. Температура синтеза: а) T=1600° С б) T=1100° С

Структура образцов исследовалась методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4.

Установлено, что взаимодействие идет в широком диапазоне температур и давлений с фазовым превращением ГНБ - КНБ.

Рентгенограммы образцов первого типа (50 масс. % УДА – 50 масс. % ГНБ) приведены на рис.1. Образцы обрабатывались под давлением

* Fax: (375-17) 2840888, E-mail: star@ifftp.bas-net.by

7.0 ГПа в течение 10 минут при различных температурах ($T=1100^{\circ}\text{C}$, 1600°C).

Видно, что при $T=1600^{\circ}\text{C}$ линия для УДА исчезает и хорошо видно появление фазы КНБ.

Рентгенограммы образцов второго типа (80 масс.% УДА – 20 масс.% ГНБ) приведены на рис. 2. Синтез проводился при давлении $P=7.0$ ГПа, температуре $T=1300^{\circ}\text{C}$ с различным временем выдержки ($t=10$ с, $t=30$ с)

Из рентгенограмм видно, что ГНБ превращается в аморфную фазу, из которой впоследствии на затравках УДА синтезируется КНБ.

Таким образом, синтез КНБ очень эффективен при введении УДА в начальную шихту, причем при синтезе не используются традиционные катализаторы.

Подобные процессы происходят и в системе УДА - графит.

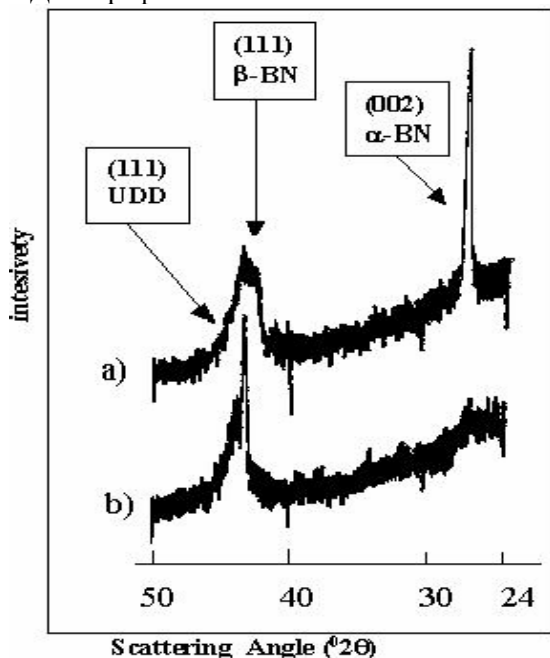


Рис. 2. Рентгенограмма образцов, выполненная в $\text{CuK}\alpha 1$ - излучении. Время синтеза: а) $t=10$ с б) $t=30$ с.

Авторами проводятся работы [1-3] по созданию сложных композиционных сверхтвердых материалов «алмаз –графит –КНБ –ГНБ –УДА» (Рис 3.). Особенностью этих материалов является то, что процентное содержание и размеры сверхтвердой компоненты (алмаз и/или КНБ) варьируется в широких пределах в зависимости от необходимого практического применения.

Процесс изготовления таких материалов хорошо управляем изменением параметров синтеза. Так изменение температуры ведет к увеличению количества сверхтвердой составляю-

щей в композите, а время влияет на размеры СТМ компонентов в материале.

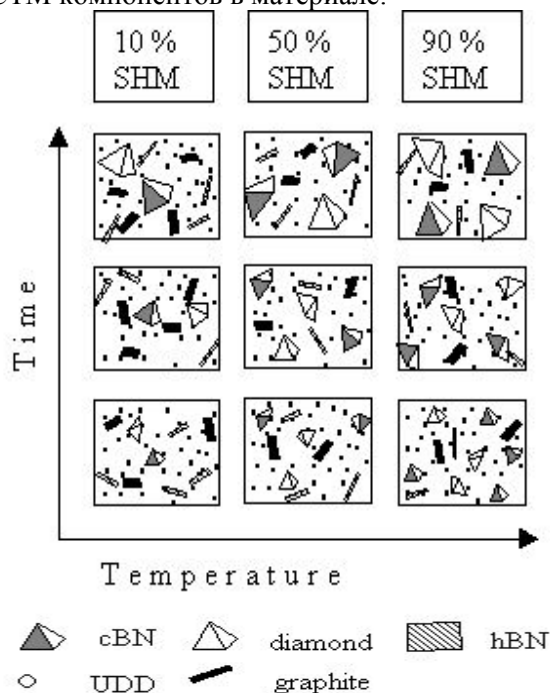


Рис3. Схема композиционного сверхтвердого материал (УДА- графит- алмаз- ГНБ и-КНБ)

Выводы

Данный метод синтеза применим для создания сложных композиционных материалов с различным процентным соотношением сверхтвердой компоненты. Необходимые технологические параметры материала, такие как соотношение связки и сверхтвердых компонент, размеры сверхтвердых компонент управляются параметрами синтеза (температура, время).

Литература

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. Starchenko I.M. Tolkachev A.N. Superhard Materials on the Basis of Diamond and Cubic Boron Nitride for Use in Extreme Conditions .Proceedings of Conference. II Int. Conf. "Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization".16-20 September 2002,Katsiveli-town, Crimea, Ukraine.p.236-237