



УДК 546.26; 621.921

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ИСТОРИИ СИНТЕЗА КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА ДЛЯ ЛЕЗВИЙНОГО РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА (ЧАСТЬ 1)

С.В. Дигонский

197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, д. 5/1, кв. 31
E-mail: digonsky@rambler.ru

Заключение совета рецензентов: 24.05.14 Заключение совета экспертов: 27.05.14 Принято к публикации: 30.05.14

Приведены материалы, показывающие историю создания лезвийного инструмента на основе кубического нитрида бора, а также современное состояние производства отечественных режущих сверхтвердых материалов. Рассмотрены параметры превращения гексагонального нитрида бора в кубическую форму и показано, что главную роль в этом процессе играют газофазные транспортные реакции с участием водорода. Отмечено сходство между процессами газофазного синтеза графита и гексагонального нитрида бора, а также получения алмаза и кубического нитрида бора, хотя синтез алмаза уже осуществляется и прямо из метана, и косвенным путем – из графита. Показано, что для кубического нитрида бора существует аналогичная схема, и если до настоящего времени реализован лишь косвенный процесс синтеза кубической структуры из гексагональной модификации в устройстве высокого давления, это не означает, что алмазоподобный нитрид бора нельзя получить непосредственно из газообразных соединений бора и азота. Представлены положительные результаты исследований по синтезу кубического нитрида бора в условиях, вообще исключающих всякое давление на исходную шихту из гексагонального нитрида бора и металла-катализатора. Описаны предполагаемые условия газофазного синтеза кубического нитрида бора из соединений бора и азота при нормальном давлении и приведено описание установки для реализации процесса. Для газофазного синтеза кубического нитрида бора без применения сверхвысоких давлений требуется создать условия СВЧ-нагрева, аналогичные таковым для синтеза алмаза из метана, то есть повысить подводимую удельную мощность, а также опытным путем установить оптимальную концентрацию исходных для получения КНБ газообразных веществ, содержащих бор и азот.

Ключевые слова: графит, алмаз, кубический нитрид бора, газофазный синтез, устройство высокого давления.

HISTORY REVIEW ON CUBIC BORON NITRIDE, INTENDED FOR EDGE CUTTING TOOL (PART 1)

S.V. Digonsky

5/1-31 Dobrolubov ave., St.-Petersburg, 197198, Russia
E-mail: digonsky@rambler.ru

Referred: 24.05.14 Expertise: 27.05.14 Accepted: 30.05.14

The paper presents historical materials on edge cutting tools design, based on cubic boron nitride, and describes modern state of local cutting superhard materials production. Parameters of hexagonal boron nitride conversion into cubic form are considered, and it is shown that gas-phase transport reactions with hydrogen play the main role. The author note likeness between processes of graphite gas-phase synthesis and hexagonal boron nitride, and also obtaining diamond and cubic boron nitride; though diamond synthesis has been performed both from methane and indirectly from graphite. It is shown that there is a similar scheme for the cubic boron nitride. In spite of the fact that today we have only indirect process of cubic structure synthesis from hexagonal modification in a high-pressure device, it does not mean that it is impossible to obtain diamond-like boron nitride directly from gaseous compositions of boron and nitrogen. The paper presents positive investigation results on the cubic boron nitride synthesis in conditions excluding any pressure on initial burden of hexagonal boron nitride and catalyst metal. Estimated conditions of gas-phase synthesis of the cubic boron nitride from boron and nitrogen compound at normal pressure are proposed and description of the device for the process realization is presented. Conditions of microwave heating that are similar to ones for diamond synthesis from methane should be created to obtain gas-phase synthesis of the cubic boron nitride without high pressures; i.e. it is necessary to increase supplied specific power and find experimentally optimum concentration of initial gaseous substances, containing boron and nitrogen, to obtain the cubic boron nitride.

Keywords: graphite, diamond, cubic boron nitride, gas-phase synthesis, high-pressure device.



Успешный синтез алмаза при сверхвысоких давлениях в устройстве типа «belt», осуществленный специалистами компании «General Electric», сопровождался синтезом в аналогичных условиях и нитрида бора алмазоподобной структуры [1–14]. Однако синтез последнего был связан с рядом специфических особенностей, не позволяющих применить к этому процессу сложившиеся представления о характере превращения графита в алмаз. Поскольку кубический нитрид бора мог быть синтезирован из веществ, содержащих бор и азот в различных соединениях, уже нельзя было представлять этот процесс как полиморфное превращение гексагонального нитрида бора в кубический. Нельзя было говорить и о кристаллизации кубического нитрида бора из расплава металла-катализатора, так как применяемые в этом процессе металлы испарялись при температурах значительно более низких, чем температуры синтеза.

Хотя сходство технологий получения алмаза и его структурного аналога – кубического нитрида бора – позволяло анализировать процессы их образования, исходя из одних и тех же соображений, но синтез нитрида бора кубической структуры сразу же после его осуществления стал рассматриваться в основном с позиции химии, а не физики. При этом оговаривалось, что для образования кубической формы нитрида бора необходимо, чтобы те или иные химические реакции протекали именно в устройстве высокого давления, но самим сверхвысоким давлениям на твердое вещество в этом процессе вообще не отводилось никакой роли. Кроме того, поскольку кубический нитрид бора как минеральное образование в природе не встречается, то от рассуждений об условиях его синтеза оказалась отсечена огромная масса всезнающих геологов, которые, как уже говорилось ранее, являются весьма своеобразными экспериментаторами и определяют параметры алмазобразования в зависимости от условий синтеза мейджоритовых гранатов.

Отметим, что принцип построения настоящей работы, в которой изложены некоторые сведения по синтезу кубического нитрида бора в устройствах высокого давления, отличается тем, что полностью отсутствует материал по пиронитриду бора. Поскольку условия получения, структура и свойства пиролитического нитрида бора блестяще изложены в работе Б.Н. Шарупина [15], а технология производства электротермического нитрида бора описана в работе А.Н. Порады и М.И. Гасика [16], то данные по гексагональному нитриду бора здесь не приводятся, а будут цитироваться по мере надобности.

В самом начале, на наш взгляд, следует остановиться на бесспорных достижениях отечественной школы материаловедения в области синтеза кубического нитрида бора. С первой половины 60-х годов прошлого века вопросами, связанными с синтезом кубического нитрида бора, занимались отраслевые и академические научные учреждения и предприятия, которые за 10 лет не только создали и запатентовали

различные способы получения этого сверхтвердого материала, но и освоили производство компактов, составляющих основу металлообработки, – лезвийного режущего инструмента.

При получении синтез-компактов и спеков-компактов на основе кубического нитрида бора для лезвийного инструмента возможно осуществление следующих вариантов использования основных исходных веществ [17].

1. Получение синтез-компактов кубического нитрида бора только из гексагонального (графитоподобного) нитрида бора. Вариант «чистого» α -BN.

2. Получение синтез-компактов кубического нитрида бора из графитоподобного нитрида бора с добавкой кубического (сфалеритного) нитрида бора. Вариант α -BN + β -BN.

3. Получение синтез-компактов кубического нитрида бора из графитоподобного нитрида бора с добавкой гексагонального (вюрцитного) нитрида бора. Вариант α -BN + γ -BN.

4. Получение синтез-компактов кубического нитрида бора только из вюрцитного нитрида бора. Вариант «чистого» γ -BN.

5. Получение синтез-компактов кубического нитрида бора из сочетания вюрцитного и сфалеритного нитрида бора. Вариант γ -BN + β -BN.

6. Получение спеков-компактов кубического нитрида бора только из сфалеритного нитрида бора. Вариант «чистого» β -BN.

7. Получение спеков-компактов кубического нитрида бора из сфалеритного нитрида бора с добавлением керамических связок из тугоплавких оксидов, нитридов, боридов, карбидов металлов. Вариант β -BN + керамика.

Все перечисленные варианты получения компактов на основе структурных модификаций нитрида бора были реализованы в опытном или промышленном масштабах еще в 70-х годах двадцатого века, хотя усовершенствование технологии спекания компактов с добавлением керамических связок (вариант β -BN + керамика) продолжается до настоящего времени.

1. Вариант «чистого» α -BN. Этот способ получения синтез-компактов кубического нитрида бора для режущего инструмента был разработан Институтом физики твердого тела и полупроводников АН Белоруссии, а сам материал получил условное название Белбор. Аналогичный способ получения синтез-компактов кубического нитрида бора, известных под названием Исмит-1, разработан также в Институте сверхтвердых материалов АН Украины. Отличительная особенность процесса в данном случае заключается в том, что он осуществляется без введения в исходную шихту каких-либо катализаторов и добавок плотных модификаций BN (сфалеритной или вюрцитной), то есть из чистого гексагонального нитрида бора. Однако, как показал проведенный спектральный анализ получаемых таким путем синтез-



компактов кубического нитрида бора, в них в качестве примесей всегда присутствуют кальций и магний, содержащиеся в материалах контейнера (пиррофиллит, катлинит, литографский известняк), участвующие в процессе в качестве катализаторов и неизбежно попадающие в продукты синтеза.

Это означает, что процесс получения Белбора все же является каталитическим, но так как дозировка катализатора происходит уже в процессе синтеза и осуществляется чрезвычайно малыми дозами, это налагает и на сам процесс, и на продукт синтеза определенные особенности:

- синтез-компакт Белбор имеет белый цвет и прозрачен в тонких слоях, по этим характеристикам он подобен компактному, получаемому согласно патенту США № 3233988 [8];

- количество катализатора и его соединений с бором и азотом очень мало, примеси, вносимые с добавками плотных модификаций нитрида бора, отсутствуют, следовательно, получаемые синтез-компакты являются более прочными, более стойкими по отношению к гидролизу и более стабильными по своим эксплуатационным характеристикам;

- процесс получения синтез-компакта Белбор протекает при сравнительно низких давлениях (40–70 кбар), что достигается конструктивными особенностями контейнера и сочленяющихся с ним деталей пресс-оснастки, при этом контейнер имеет меньшую массу, оптимальную форму запирающего тороидального кольца и изготавливается точением, а не пресованием.

Вариант «чистого» α -BN является более предпочтительным при организации обособленного промышленного производства синтез-компактов кубического нитрида бора, поскольку он не нуждается в организации сопутствующего производства порошков сфалеритного или вюрцитного нитрида бора, обязательно используемых в качестве добавок в исходную шихту во всех других способах получения синтез-компактов.

2. Вариант α -BN + β -BN. Этот способ получения синтез-компактов кубического нитрида бора для режущего инструмента разработан Институтом абразивов совместно с Институтом физики высоких давлений, а сам материал широко известен во многих странах под маркой Эльбор-Р. Отличительными особенностями его получения являются, во-первых, применение катализатора при синтезе, во-вторых, использование в исходную шихту кроме гексагонального нитрида бора еще и добавки 25–30% кубического (сфалеритного) нитрида бора. Если первое обстоятельство обеспечивает получение синтез-компактов Эльбора-Р при сравнительно низких температурах и давлениях, то второе дает возможность повысить их качество за счет увеличения плотности исходного штабика шихты путем добавления микропорошков кубического нитрида бора фракций менее 40 мкм.

Здесь следует отметить, что промежуточной разновидностью между синтез-компактами Белбор и Эльбор-Р является синтез-компакт Эльбор-РВ (высокопрочный). С одной стороны, для его получения в качестве исходного вещества используется только гексагональный нитрид бора, но с другой стороны – в качестве оригинального катализатора применяется оксид цинка (0,2–1%). Вследствие того, что при получении Эльбора-РВ, как и при получении Эльбора-Р, катализатор обязательно вводится в шихту, то Эльбор-РВ также образуется при сравнительно низких температурах и давлениях. А так как количество примесей, вводимых с катализатором в шихту, является минимальным, как и при синтезе Белбора, то синтез-компакт Эльбор-РВ имеет чрезвычайно плотную тонкокристаллическую структуру, обладает высокой прочностью и при использовании в лезвийном инструменте выдерживает периодические ударные нагрузки.

3. Вариант α -BN + γ -BN. При получении синтез-компактов кубического нитрида бора из гексагонального нитрида бора с применением катализатора в шихте, использование в качестве добавки плотной фазы 25–30% нитрида бора вюрцитной структуры вместо нитрида бора сфалеритной структуры, как следует из результатов исследований, не приводит к каким-либо существенным изменениям в физико-химических характеристиках получаемых синтез-компактов. При анализе этого способа получения синтез-компактов необходимо иметь в виду, во-первых, что в конечном продукте присутствует только кубический нитрид бора сфалеритной структуры с его абразивными и режущими характеристиками, во-вторых, что энергия превращения вюрцитного нитрида бора в сфалеритный чрезвычайно мала и не может оказать существенного влияния на термодинамические параметры этого процесса, в-третьих, что плотность исходной шихты не меняется, так как рентгеновская плотность и вюрцитного, и сфалеритного нитрида бора составляет 3,48 г/см³.

4. Вариант «чистого» γ -BN. Способ получения синтез-компактов для режущего инструмента из нитрида бора вюрцитной структуры, которым было присвоено наименование Гексанит-Р, разработан Институтом проблем материаловедения АН Украины совместно с Полтавским заводом искусственных алмазов. В качестве исходного сырья для промышленного производства Гексанита-Р применяется полученный из α -BN взрывным методом вюрцитный нитрид бора с тем или иным содержанием исходного графитоподобного нитрида бора (обычно в пределах от 5 до 50%).

Образующийся в результате синтеза продукт состоит из вюрцитного и кубического нитрида бора, причем содержание последнего в нем больше, чем содержание графитоподобного нитрида бора в исходном материале. На основании того факта, что в этом процессе по крайней мере часть вюрцитного нитрида бора всегда превращается в кубический, и



принимая во внимание, что режущий инструмент типа спека-компакта с применением связки или какой-либо абразивный инструмент на основе вюрцитного нитрида бора никогда не был получен, можно утверждать, что режущие характеристики Гексанита-Р обусловлены только наличием в нем кубического (сфалеритного) нитрида бора. Это, в свою очередь, означает, что для получения режущих синтез-компактов с характеристиками Гексанита-Р совсем не обязательно исходить из вюрцитного нитрида бора, а можно в качестве шихты применять, например, только графитоподобный нитрид бора.

Однако в этом способе получения синтез-компактов не применяется катализатор, в то же время процесс синтеза Гексанита-Р и без введения катализатора в исходную шихту протекает при сравнительно низких температурах и давлениях. Но отказ от применения катализатора отнюдь не означает его отсутствие в шихте – в вюрцитном нитриде бора, образованном в результате взрывной обработки α -BN, вполне могут сохраняться вещества, используемые при его получении (например Na_2CO_3) и обеспечивающие каталитический эффект при синтезе Гексанита-Р.

5. Вариант γ -BN + β -BN. Способ получения синтез-компактов для режущего инструмента с использованием в качестве исходного сырья вюрцитного (50%) и сфалеритного (50%) нитрида бора разработан рядом академических институтов России (высоких давлений, химический физики, новых химических проблем). Конечный продукт, получивший название ПТНБ (поликристаллический твердый нитрид бора), представлен в этом случае только кубическим нитридом бора. По мнению разработчиков, основное преимущество ПТНБ заключается в том, что режущий инструмент из этого материала при высоких характеристиках работы способен обрабатывать детали с прерывистыми поверхностями в условиях ударных нагрузок. Однако подобной способностью в той или иной степени обладают и Эльбор-РВ, и Белбор.

Кроме того, этот вариант получения синтез-компактов кубического нитрида бора лимитирован необходимостью создания специального производства по получению микропорошков кубического нитрида бора.

6. Вариант «чистого» β -BN. Спеки-компакты кубического нитрида бора для режущего инструмента можно получать из кубического же нитрида бора, например, из отходов его микропорошков фракции менее 40 мкм. Но такой способ получения синтез-компактов, очевидно, не имеет перспектив, так как экономически не выгоден и лишен стабильной сырьевой базы.

7. Вариант β -BN + керамика. Принципиальное положительное решение задачи по получению спеков-компактов микропорошков кубического нитрида бора с добавками тугоплавких веществ было достигнуто при использовании в шихту некоторого количества TiB_2 , TiN , TiC , Al_2O_3 , AlN , и др. Подобные спе-

ки-компакты, превосходящие по режущим характеристикам другие материалы на основе кубического нитрида бора, были разработаны рядом научно-исследовательских организаций под разными наименованиями, например, СКМ-1, Композит-07, Исмит-2 и т.д. По данным испытаний в режущем инструменте, например, компакт СКМ-1 до износа 50 мкм обеспечивал обработку $0,50 \text{ м}^2$ поверхности стали ХВГ (HRC 60–62), в то время как Гексанит-Р только $0,36 \text{ м}^2$, а Эльбор-Р лишь $0,15 \text{ м}^2$. К рассмотрению свойств некоторых наиболее интересных спеков-компактов и методов их получения мы еще вернемся.

В общем же можно говорить, что все перечисленные варианты получения синтез-компактов кубического нитрида бора приводят к образованию конечных объектов, весьма близких по своим технологическим возможностям, если проблему рассматривать в более крупном плане – сравнивать достигнутый уровень разработок синтез-компактов, например, с исходным американским уровнем. Исторически сложилось, что производство отечественных сверхтвердых материалов изначально базировалось на камерах высокого давления типа «чечевица» в устройствах высокого давления типа «наковальни с лункой», а в США – на камерах высокого давления в устройствах типа «белт», обеспечивающих сравнительно более низкие градиенты температур в реакционной зоне. Экспериментальные данные свидетельствуют, что в условиях больших градиентов температур в реакционной зоне (особенно вдоль оси камеры высокого давления) образуется мелкокристаллический кубический нитрид бора, а в условиях малых градиентов температур – крупнокристаллический кубический нитрид бора.

Поликристаллический синтез-компакт, состоящий из мелких кристаллов кубического нитрида бора, является более прочным и, следовательно, пригодным для самостоятельного использования в режущем инструменте. По этим совершенно объективным причинам и были созданы отечественные синтез- и спеки-компакты на основе кубического нитрида бора, как Белбор, Эльбор-РВ, Гексанит-Р, ПТНБ, Композит-06, СКМ-1, Исмит-2, которым нет аналогов в других странах. Американские исследователи были вынуждены пойти по пути создания так называемых двухслойных пластин для режущего инструмента, в которых слой кубического нитрида бора в условиях высоких давлений и температур сочетается с прочной подложкой из сплава на основе карбида вольфрама, что в условиях вечного дефицита вольфрама вряд ли когда-нибудь может стать целесообразным.

Остается только сожалеть, что столь серьезные преимущества, с большим трудом завоеванные упорным трудом целого поколения отечественных ученых, оказались растерянными, так что теперь отечественный рынок лезвийного инструмента на основе кубического нитрида бора практически отдан иностранным производителям. Но дело не только в утраченном превосходстве материального воплоще-



ния оригинальных идей российских разработчиков, которые не только не отставали от американских коллег, но по целому ряду сверхтвердых материалов на основе кубического нитрида бора значительно опережали их.

А как же обстояли дела у отечественных ученых с теоретическим обоснованием процесса получения нитрида бора кубической структуры? Преуспели они в этом вопросе или нет? За сорок лет, прошедших со времени получения первых лезвийных материалов, самый главный вопрос так и остался не раскрытым: как же удалось в начале семидесятых годов ярким представителям Института абразивов опротестовать по существу патенты компании «General Electric» на материал Боразон и выйти на международный уровень, получив патенты на материал Эльбор во всех развитых странах мира. Вот что об этом говорится в монографии «Эльбор в машиностроении» [18], написанной в основном сотрудниками того самого Института абразивов: «Эльбор – синтетический абразивный материал, содержащий не менее 90% кубического нитрида бора, при этом содержание поликристаллических агрегатов зернистого строения составляет в материале около 80%. Необходимо отметить, что существующие способы получения эльбора дают возможность варьировать физико-механические и эксплуатационные свойства материала в зависимости от областей его применения в различных видах абразивного инструмента. Промышленные способы производства эльбора базируются на оригинальной отечественной аппаратуре, отличаются высоким уровнем автоматизации и механизации. На эльбор и способы его производства получено более чем 40 патентов в различных странах, в том числе в Бельгии, Италии, Франции, ЮАР и др.» [18, с. 21].

Но неужели мощную патентную защиту такой высокотехнологичной и влиятельной компании, как «General Electric», удалось обойти только за счет «оригинальной аппаратуры и высокого уровня автоматизации»? Или авторы монографии [18] просто ничего не знают о стратегии прорыва в Европу? Ниже мы приведем сведения, что «на эльбор и способы его производства» были получены патенты в двадцати шести различных странах и покажем, как это стало возможным, а сейчас рассмотрим точки зрения известных специалистов по синтезу на механизм образования кубического нитрида бора.

Так, R.H. Wentorf – автор приоритетного американского материала Боразон – в одной из своих первых статей на эту тему писал следующее: «Кубический материал лучше всего получался в металлической капсуле, нагреваемой пропусканием электрического тока, подвергнутой сжатию высоким давлением в аппарате Холла. Типичные температуры и давления около 1800 °С и 85000 атм. Самые низкие температуры и давления, использованные для получения кубического материала, были порядка 1350 °С и 62000 атм...

Точные измерения показали, что кубический материал имеет структуру сфалерита с длиной ребра элементарной ячейки $3,615 \pm 0,001 \text{ \AA}$ при 25 °С. Оказалось, что его плотность составляет $3,45 \text{ г/см}^3$ (из постоянной решетки следовало ожидать $3,47 \text{ г/см}^3$)... состав материала: 41,5% бора и 50,1% азота по весу (теоретически – 43,6% В, 56,4% N). Спектральный анализ показал наличие примесей, отождествляемых со средой роста. Таким образом, кубический материал является в основном кубической формой нитрида бора» [1].

В самом первом патенте по кубическому нитриду бора «Абразивный материал и способ его получения» [2] R.H. Wentorf так описывал новый материал и условия его синтеза в формуле изобретения:

«Это изобретение касается новой физической формы нитрида бора, ее получения и абразивных изделий, содержащих эту новую разновидность нитрида бора.

1. Кубическая кристаллическая структура нитрида бора, имеющая кубическую структуру сфалерита с размером ячейки около $3,615 \text{ \AA}$ при 25 °С.

2. Способ получения кубической кристаллической структуры нитрида бора, отличающийся тем, что гексагональный нитрид бора подвергается воздействию давления, по крайней мере, 50000 атм и температуры, по крайней мере, 1200 °С в присутствии, по крайней мере, одного катализатора, выбранного из класса, состоящего из щелочных металлов, щелочноземельных металлов, свинца, сурьмы, олова и нитридов указанных металлов; давление и температура выбираются в таком интервале, в котором катализатор становится эффективнее и превращает гексагональный нитрид бора в кубический нитрид бора, остающийся в кубической кристаллической структуре...

8. Абразивное изделие, содержащее основной элемент, имеющий поверхностный абразивный слой из кубического кристаллического нитрида бора со структурой сфалерита; кубический нитрид бора имеет твердость по существу равную твердости алмаза.

9. Режущий инструмент, содержащий основной элемент, имеющий кристаллы нитрида бора с кубической кристаллической структурой сфалерита, прикрепленный к его поверхности; кубический нитрид бора имеет твердость по существу равную твердости алмаза...

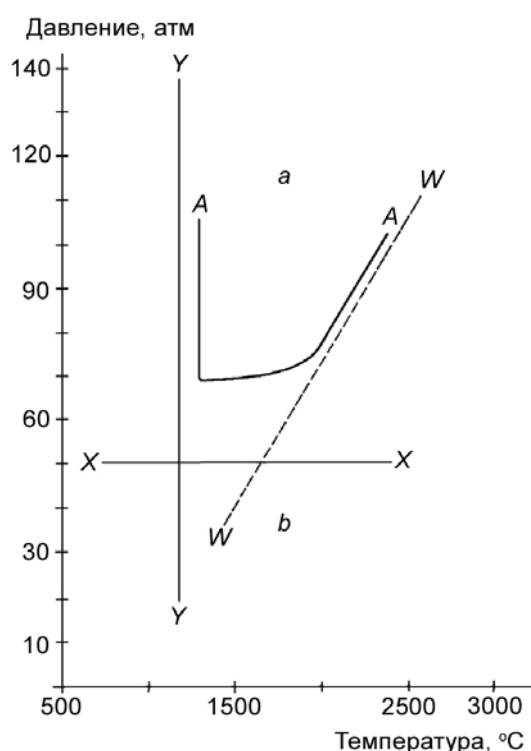
12. Кубический кристаллический нитрид бора, имеющий структуру сфалерита и твердость по существу равную твердости алмаза.

13. Способ получения кубического кристаллического нитрида бора с кубической структурой сфалерита, заключающийся в воздействии давления, по крайней мере, 50000 атм и температуры, по крайней мере, 1200 °С на смесь ингредиентов, содержащих, (1) по крайней мере, один металлический катализатор, выбранный из класса, состоящего из щелочных металлов, щелочноземельных металлов, свинца, сурьмы, олова и нитридов указанных металлов; (2)



источника бора, выбранного из класса, состоящего из элементарного бора, гексагонального нитрида бора и соединений бора, распадающихся до элементарного бора при повышенных температурах и давлениях, и (3) источник азота, выбранный из класса, состоящего из гексагонального нитрида бора и азотсодержащих соединений указанных каталитических материалов, которые обеспечивают источник азота при повышенных температурах и давлениях, используемых для получения нитрида бора кубической кристаллической структуры» [2].

В этом основном патенте R.H. Wentorf определил некий первичный круг веществ, оказывающих каталитическое влияние на получение нитрида бора кубической структуры. Список катализаторов был в дальнейшем значительно расширен другими исследователями, хотя вещества, применяемые при синтезе кубического нитрида бора, на самом деле катализаторами не являются, поскольку вступают в химическое взаимодействие и испытывают химические превращения. В отличие от «классических» катализаторов, эти вещества уместнее называть инициаторами процесса. Кроме того, автор патента сразу оговорил тот факт, что кубический нитрид бора не является результатом полиморфного превращения, так как может быть получен из широкого круга соединений, содержащих бор и азот.

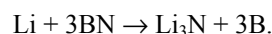


Фазовая диаграмма состояния нитрида бора [2]:
 а – область устойчивости кубического нитрида бора;
 б – область устойчивости гексагонального нитрида бора
 Phase diagram of boron nitride state [2]:
 а – cubic boron nitride stable region;
 б – hexagonal boron nitride stable region

Что же касается физико-химического обоснования процесса, то вся теоретическая часть патента [2] заключалась в довольно неуклюжей попытке построить фазовую диаграмму состояния нитрида бора (рисунок), по существу аналогичную таковой для углерода.

Однако в последующей статье [3] R.H. Wentorf уже попытался обосновать механизм синтеза кубического нитрида бора для наиболее изученной им системы нитрид бора – нитрид лития: «Ранние работы ориентировались на синтез кубического нитрида бора по аналогии с синтезом алмаза. Исследовались гексагональный нитрид бора, боразол $B_3N_3H_6$, различные смеси бора и азота с алмазообразующими катализаторами (железо, никель, марганец и пр.). Боразол не был синтезирован ни в одном случае...

Катализаторами являются щелочные и щелочно-земельные металлы, олово, сурьма, свинец. Чем выше атомный вес катализатора, тем большее требуется давление для превращения. Предполагается, что возможно протекание следующей реакции:



Бор окрашивает кристаллы кубического нитрида бора в черный цвет. Применение нитридов в качестве катализаторов оказалось наиболее эффективным, так как сопровождается высоким выходом кубического нитрида бора при низких давлениях около 45000 атм...

Исследовалась система Li_3N-BN . Предполагается, что в процессе синтеза образуется свободный комплекс с примерным составом $Li_3N \times 3BN$. Этот комплекс затем действует как расплав-растворитель, который растворяет гексагональный нитрид бора и выделяет кубический нитрид бора благодаря смещению термодинамического равновесия в сторону кубического нитрида бора при рабочих давлениях и температурах. Нитрид бора, связанный в указанном комплексе, не полностью используется для образования кубического нитрида бора. При комнатной температуре этот комплекс представляет собой белое твердое вещество, которое полностью растворяется в разбавленной соляной кислоте; гексагональный нитрид бора выделить из него не удастся. Он не дает четко различимой дебай-шерреровской рентгенограммы и не содержит ни гексагонального, ни кубического нитрида бора...

В смеси этого комплекса и гексагонального нитрида бора при температурах и давлениях синтеза было обнаружено, что скорость образования и роста кубического нитрида бора больше там, где больше локальная концентрация комплекса. Но комплекс стремится диффундировать, так что после нагрева в течение 10 мин его концентрация становится весьма равномерной и скорость образования и роста кубического нитрида бора заметно снижается. Это может быть слегка компенсировано небольшим увеличением давления... [3].



В работе [3] фактически была сделана попытка на примере системы $\text{Li}_3\text{N}-\text{BN}$ представить синтез кубического нитрида как растворение гексагонального нитрида бора в расплавленном нитриде металла-катализатора и последующей его кристаллизации в кубической форме из этого расплава. Такой подход предполагала аналогия с процессом синтеза алмаза из расплава металла-катализатора в устройствах высокого давления. Однако, если металлы, являющиеся катализаторами для синтеза алмаза, за небольшим исключением все же плавилась при температурах синтеза, то существование жидкой фазы нитридов металлов-катализаторов в условиях синтеза кубического нитрида бора вызывало большие сомнения. Так, авторы исследования реакционной способности нитридов металлов при высоких давлениях и температурах отмечали следующее [19]:

«Нитрид магния Mg_3N_2 обладает кубической структурой. Ранее описанные полиморфные модификации α -, β -, γ - Mg_3N_2 в данной работе подтвердить не удалось. Нитрид магния также исследовался в нагреваемом изнутри сосуде высокого давления вплоть до давления 46 кбар. При 1500–1800 °С наблюдается сильная рекристаллизация тонкого нитридного порошка, так что образуются кристаллы до 1 мм длиной из основы, где размер частиц не превышает 200 мкм. При 2000 и 2300 °С нитрид диссоциирует. Никаких новых фаз не наблюдалось ни в одном из опытов. Рекристаллизация Mg_3N_2 при 1500–1800 °С происходит через газовую фазу в результате возгонки нитрида магния. Жидкой фазы нет...

Если исследования при высоких давлениях и температурах, проводимые на прессе Бриджмена и в печи Таммана, были весьма полезными при синтезе силикатов, то работа по синтезу сложных нитридов оказалась на редкость бесплодной. Четыре основные системы, получаемые сочетанием основных и кислых нитридов, изучались с помощью этих установок и при атмосферном давлении вплоть до температуры диссоциации одного из компонентов. Образование соединения наблюдалось только в системе $\text{Ga}_3\text{N}_2-\text{Si}_3\text{N}_4$ при атмосферном давлении, при этом реакция протекала при 1300 °С с образованием GaSiN и небольшого количества $\text{Ga}(\text{SiN})_2$.

Система $\text{Mg}_3\text{N}_2-\text{Si}_3\text{N}_4$ также изучалась при высоких давлениях и температурах. Не наблюдалось никаких реакций в порошкообразных смесях Mg_3N_2 и Si_3N_4 вплоть до 1800 °С и 45 кбар. При 2000 °С и 45 кбар нитрид магния диссоциирует, а в нитриде кремния происходит переход из α - в β -модификацию. Изучение нитридных систем при высоких давлениях также осложняется их термической неустойчивостью и очевидной нестехиометричностью нитридов щелочноземельных металлов...

Успехи других более ранних работ по получению комплексных нитридов, содержащих LiN , Be_3N_2 , Ba_3N_2 , возможно, были связаны с образованием промежуточной жидкой фазы или использованием специально активированных реагентов. В системах,

описанных в настоящей работе, давления, прилагаемые для подавления диссоциации нитридов при нагреве, были либо малы (в случае Ge_3N_4 и Mg_3N_2), либо уменьшали подвижность реагентов.

Для нас важным является то, что сложные нитриды не существуют, по-видимому, и в случае $(\text{Li}_3\text{N})_m(\text{BN})_n$, хотя описанный Венторфом комплекс состава $\text{Li}_3\text{N}\times 3\text{BN}$ – реален» [19].

Несмотря на очевидную благосклонность к автору приоритетного патента на получение кубического нитрида бора [2], авторы работы [19] в очевидной форме вообще отрицают существование сложных нитридов как класса химических соединений. Если к этому добавить, что какие-либо нитриды свинца и сурьмы также нигде не описаны, то принятые пятьдесят лет назад представления о механизме синтеза нитрида бора кубической структуры через образование сложных нитридов вызывают большие сомнения. Ведь механизм каталитического превращения всегда должен быть одним и тем же, а не «подгоняться» под применяемый в каждом конкретном случае катализатор. Однако перечень веществ, оказывающих каталитическое воздействие на процесс превращения в кубический нитрид бора как гексагонального нитрида бора, так и смесей, содержащих «источник бора и источник азота», оказался, с точки зрения их разнообразия, весьма впечатляющим.

Если в своем патенте [5] R.H. Wentorf описывает катализаторы, аналогичные таковым для патента [2], а в патенте [6] в качестве катализатора им предлагается металл, выбранный из класса актиноидов и лантаноидов, то в патенте, соавтором которого является W.A. Rocco [7], катализатором превращения гексагонального нитрида бора в кубический служит «по меньшей мере один сплав алюминия с по меньшей мере одним металлом, выбранным из группы, содержащей кобальт, никель и марганец».

Еще дальше продвинулись авторы патента США № 3701826 [12]. Рассматривая в качестве исходной для получения кубического нитрида бора систему $\text{Li}-\text{B}-\text{N}$, эти исследователи обособили необходимость применения в процессе синтеза катализаторов из числа кислородсодержащих соединений, в качестве которых авторы предложили оксиды титана, циркония, лантана, европия, молибдена, церия, марганца, германия, свинца, хрома, магния, висмута, кремния, алюминия и ванадия.

С учетом данных работы [12] весьма оригинально описали свои опыты по получению кубического нитрида бора авторы работы [14]: «Методами ударного сжатия и сжатия при больших давлениях и температурах исследовались процессы «прямого» (без участия катализатора) перехода между различными модификациями нитрида бора: графитоподобной α -BN, вюрцитоподобной γ -BN и кубической β -BN. Интервал давлений: 40–130 кбар, температур: 25–2500 °С. Виды исходного материала: высококристаллический порошок α -BN, горячепрессованные образцы из порошка α -BN, пиролитический турбостратный α -BN

двух типов (изотропный и анизотропный плотный), порошок γ -BN, полученный ударным сжатием α -BN, порошок β -BN, полученный в этих же экспериментах из α -BN и γ -BN. Статические испытания проводились в ячейках высокого давления двух типов: в цилиндрической с внутренней изоляцией из углерода, оксида алюминия, оксида магния, тантала или пресованного α -BN и в ячейке для сжатия стержневых образцов, заключенных в тонкую платиновую оболочку» [14]. В описанных условиях эксперимента с изоляцией из Al_2O_3 или MgO , а также Ta или Pt вряд ли можно говорить об отсутствии катализаторов в ячейке высокого давления.

Свой выбор катализатора для превращения гексагонального нитрида бора в кубический весьма оригинально обосновали авторы работы [20]: «В качестве катализатора лучше выбрать такой металл, который с трудом образует соединения с бором и азотом или совсем их не образует. С этой целью нами были проведены вычисления свободной энергии образования боридов и нитридов для всех металлов в условиях высоких температур и давлений. При этом учитывалось, что применяемые в качестве катализатора металлы или сплавы изменяют температуру плавления при высоком давлении. В итоге нами были выбраны для использования сплавы Fe–Al и Ag–Cd». Удивительно, но авторы работы [20] преднамеренно или же случайно полностью дезавуировали концепцию, которую предложил R.H. Wentorf и которая как

раз заключается в необходимости получения в ячейке высокого давления соединений металлов с бором и азотом – боридов и нитридов.

Авторам работы [20] в некоторой степени противопоставлено изобретение, запатентованное, в частности, во Франции под № 2223304: «В соответствии с общепринятым методом синтеза кубического нитрида бора смесь гексагонального нитрида бора с катализатором (щелочной металл, щелочноземельный металл, сурьма, олово или свинец) подвергается действию давления свыше 40 кбар и температуры более 1200 °С. Однако эти катализаторы недостаточно устойчивы и легко окисляются, поэтому регулировать процесс синтеза трудно. В другом методе используются меньшие давления и температуры, а в качестве катализатора служит серебряно-кадмиевый сплав. Но в этом случае выход готового продукта не превышает 20%.

Повысить выход и преодолеть трудности с катализатором можно, применяя новый метод, согласно которому при обычно используемых давлениях и температурах применяется устойчивый катализатор – кремний, сплавы кремния, нитрид кремния, нитриды сплавов кремния. Соотношение катализатора и гексагонального нитрида бора составляет 1:4, а выход продукта достигает 60%. Устойчивыми катализаторами являются сплавы кремния с алюминием, медью, марганцем, титаном и цирконием».

Список литературы

1. Wentorf R.H. Cubic Form of Boron Nitride // The Journal of Chemical Physics. 1957. Vol. 26, No. 4. P. 956.
2. Wentorf R.H. Abrasive Material and Preparation Thereof. US Patent No 2947617, Aug. 02, 1960. Filed Jan. 06, 1958.
3. Wentorf R.H. Synthesis of the Cubic form of Boron Nitride // The Journal of Chemical Physics. 1961. Vol. 34, No. 3. P. 809–812.
4. Bundy F.P., Wentorf R.H. Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Denser Forms // The Journal of Chemical Physics. 1963. Vol. 38, No. 5. P. 1144.
5. Wentorf R.H. Growth of Large Cubic Form of Boron Nitride. US Patent No 3192015, June 29, 1965. Filed Apr. 01, 1963.
6. Wentorf R.H. Process for Making Cubic Crystal Boron Nitride. US Patent No 3150929, Sept. 29, 1964. Filed Jan. 17, 1963.
7. Wentorf R.H., Rocco W.A. Verfahren zur Herstellung von kubischen Bornitrid. Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2232225, 11.06.1973.

References

1. Wentorf R.H. Cubic Form of Boron Nitride // The Journal of Chemical Physics. 1957. Vol. 26, No. 4. P. 956.
2. Wentorf R.H. Abrasive Material and Preparation Thereof. US Patent No 2947617, Aug. 02, 1960. Filed Jan. 06, 1958.
3. Wentorf R.H. Synthesis of the Cubic form of Boron Nitride // The Journal of Chemical Physics. 1961. Vol. 34, No. 3. P. 809–812.
4. Bundy F.P., Wentorf R.H. Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Denser Forms // The Journal of Chemical Physics. 1963. Vol. 38, No. 5. P. 1144.
5. Wentorf R.H. Growth of Large Cubic Form of Boron Nitride. US Patent No 3192015, June 29, 1965. Filed Apr. 01, 1963.
6. Wentorf R.H. Process for Making Cubic Crystal Boron Nitride. US Patent No 3150929, Sept. 29, 1964. Filed Jan. 17, 1963.
7. Wentorf R.H., Rocco W.A. Verfahren zur Herstellung von kubischen Bornitrid. Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2232225, 11.06.1973.



8. Wentorf R.H., De Lai A.J. Cubic Boron Nitride Compact and Method for its Production. US Patent No 3233988, Feb. 08, 1966. Filed May 19, 1964.
9. Wentorf R.H., Rocco W.A. Cubic Boron Nitride Sintered Carbide Abrasive Bodies. US Patent No 3767371, Oct. 23, 1973. Filed July 01, 1971.
10. Birle J.D., Wentorf R.H., Rocco W.A. Abrasive Boron Nitride Particles Containing Phosphorus. US Patent No 3881890, May 06, 1975. Filed Apr. 20, 1973.
11. De Vries R.C, Hills B., Fleischer J.F. Continuous Growth of Cubic Boron Nitride. US Patent No 3772428, Nov. 13, 1973. Filed Jan. 28, 1971.
12. De Vries R.C, Hills B., Fleischer J.F. Cubic Boron Nitride Preparation from Lithium-Boron-Nitrogen Mixtures. US Patent No 3701826, Oct. 31, 1972. Filed Jan. 28, 1971.
13. De Vries R.C, Fleischer J.F. Phase Equilibria Pertinent to the Growth of Cubic Boron Nitride // Journal of Crystal Growth. 1972. No. 13/14. P. 88–92.
14. Corrigan F.R, Bundy F.P. Directs Transitions Among the Allotropic Forms of Boron Nitride at High Pressures and Temperatures // The Journal of Chemical Physics. 1975. Vol. 63, No. 9. P. 3812.
15. Шарупин Б.Н. Структура и свойства пиронитрида бора. В сб. Химическое газофазное осаждение тугоплавких неорганических материалов. Л.: ГИПХ, 1976. С. 66–101.
16. Порада А.Н., Гасик М.И. Электротермия неорганических материалов. М.: Metallurgia, 1990.
17. Дигонский В.В. (научный руководитель темы), Фельдгун Л.И., Сохор М.И., Фарафонов В.И., Блинков В.А., Андрощук А.Ф., Вильк Ю.Н., Никитина Т.П., Орданьян С.С., Ткаченко Н.Н. Совершенствование технологических процессов получения композитных материалов на основе нитрида бора методами синтеза и спекания. Отчет ВНИИАШ по теме: 9-76 (1977).
18. Лысанов В.С., Букин В.А., Глаговский Б.А., Боровский Г.В., Ипполитов Г.М., Каменкович А.С., Кремьен З.И., Попов С.А., Филоненко Н.Е. Эльбор в машиностроении. Л.: Машиностроение, 1978.
19. Bradley R.S., Munro D.C., Whitefield M. The Reactivity and Polymorphism of Selected Nitrides at High Temperatures and High Pressures // Journ. Inorg. Nucl. Chem. 1966. Vol. 28. P. 1803–1812.
20. Saito H., Ushio M., Hagao S. Synthesis of Cubic Boron Nitride // Yogyo-Kyokai Shi. 1969. Vol. 78, No. 893. P. 7.
8. Wentorf R.H., De Lai A.J. Cubic Boron Nitride Compact and Method for its Production. US Patent No 3233988, Feb. 08, 1966. Filed May 19, 1964.
9. Wentorf R.H., Rocco W.A. Cubic Boron Nitride Sintered Carbide Abrasive Bodies. US Patent No 3767371, Oct. 23, 1973. Filed July 01, 1971.
10. Birle J.D., Wentorf R.H., Rocco W.A. Abrasive Boron Nitride Particles Containing Phosphorus. US Patent No 3881890, May 06, 1975. Filed Apr. 20, 1973.
11. De Vries R.C, Hills B., Fleischer J.F. Continuous Growth of Cubic Boron Nitride. US Patent No 3772428, Nov. 13, 1973. Filed Jan. 28, 1971.
12. De Vries R.C, Hills B., Fleischer J.F. Cubic Boron Nitride Preparation from Lithium-Boron-Nitrogen Mixtures. US Patent No 3701826, Oct. 31, 1972. Filed Jan. 28, 1971.
13. De Vries R.C, Fleischer J.F. Phase Equilibria Pertinent to the Growth of Cubic Boron Nitride // Journal of Crystal Growth. 1972. No. 13/14. P. 88–92.
14. Corrigan F.R, Bundy F.P. Directs Transitions Among the Allotropic Forms of Boron Nitride at High Pressures and Temperatures // The Journal of Chemical Physics. 1975. Vol. 63, No. 9. P. 3812.
15. Šarupin B.N. Struktura i svojstva pironitrida bora. V sb. Hemičeskoe gazofaznoe osadženie tugoplavkih neorganičeskikh materialov. L.: GIPH, 1976. S. 66–101.
16. Porada A.N., Gasik M.I. Ëlektrotermiã neorganičeskikh materialov. M.: Metallurgijã, 1990.
17. Digonskij V.V. (naučnyj rukovoditel' temy), Fel'dgun L.I., Sohor M.I., Farafontov V.I., Blinkov V.A., Androšuk A.F., Vil'k Ū.N., Nikitina T.P., Ordan'an S.S., Tkačenko N.N. Soveršenstvovanie tehnologičeskikh processov polučeniã kompozitnyh materialov na osnove nitrida bora metodami sinteza i spekaniã. Otčet VNIIAŠ po teme: 9-76 (1977).
18. Lysanov V.S., Bukin V.A., Glagovskij B.A., Borovskij G.V., Ippolotov G.M., Kamenkovič A.S., Kremen' Z.I., Popov S.A., Filonenko N.E. Ël'bor v mašinstroenii. L.: Mašinstroenie, 1978.
19. Bradley R.S., Munro D.C., Whitefield M. The Reactivity and Polymorphism of Selected Nitrides at High Temperatures and High Pressures // Journ. Inorg. Nucl. Chem. 1966. Vol. 28. P. 1803–1812.
20. Saito H., Ushio M., Hagao S. Synthesis of Cubic Boron Nitride // Yogyo-Kyokai Shi. 1969. Vol. 78, No. 893. P. 7.

Транслитерация по ISO 9:1995