

УДК 546.273.171

А. Н. Соколов

, канд. техн. наук

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
г. Киев, Украины***СИНТЕЗ ШЛИФПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕТРАДИЦИОННЫХ ИНИЦИАТОРОВ
ПРЕВРАЩЕНИЯ**

In yielded article we studied an opportunity of application of gallous compounds and indium as transformation initiator of $hBN \rightarrow cBN$. Efficiency of application of such compounds, as $(NH_4)_3GaF_6 \cdot 10H_2O$ and $NH_4Ga(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ is shown.

Введение

Кубический нитрида бора (cBN) – уникальный инструментальный материал, сочетающий высокую твердость с высокой температурной устойчивостью (1300 °С против 650 °С у алмаза) и химической инертностью. Благодаря этим свойствам инструменты из cBN значительно эффективнее алмазных инструментов при обработке закаленных сталей, жаропрочных и титановых сплавов, а также отбеленных чугунов и твердых сплавов с содержанием кобальта более 15 %.

Поскольку при выращивании cBN требуется поддержание жестких термобарических параметров, обеспечивающих фазовое превращение $hBN \rightarrow cBN$ (давление выше 4,0 ГПа и температура выше 1500 К), способы выращивания базируются в основном на приемах спонтанной кристаллизации из многокомпонентного реакционного состава, который включает hBN , инициатор превращения и модифицирующие добавки.

Несмотря на широкий круг веществ, пригодных для использования в качестве инициаторов превращения нитрида бора в кубическую модификацию, реально применяют в практике синтеза щелочные и щелочноземельные металлы (чаще всего литий, магний) и их соединения [1]. В работе [2] показана возможность использования в качестве инициаторов превращения нитридов галлия и индия. Это обеспечивает получение бесцветных кристалликов cBN , размер которых, как правило, не превышает 20 мкм.

В результате исследований различных авторов установлены эффективность применения при синтезе cBN предварительно термообработанного во фторе hBN [3], соединений фтора – фторидов [4], гидрофторидов [5] в качестве инициаторов превращения.

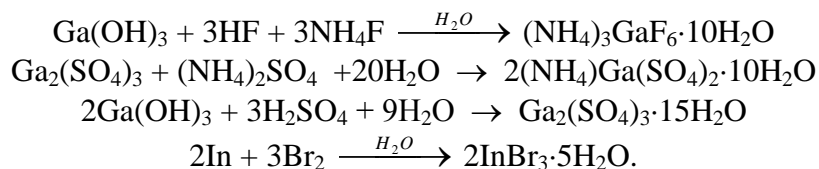
Использование нетрадиционных веществ, выступающих в роли инициаторов фазовых превращений в нитриде бора, позволяет значительно расширить взгляды на механизмы образования и последующий рост кристаллов cBN . Например, аммиакаты и полиаммиакаты боргидридов металлов выполняют роль внутренних доноров нитрида бора. Другие вещества (азотсодержащие органические соединения, соединения состава $Zn(BN_4)_2 \cdot 4NH_3$ или $NaBN_4 \cdot 2NH_3$, а также нитриды индия и галлия) могут выступать и как модификаторы, и как генераторы газовой атмосферы. В конечном итоге они могут существенно влиять на габитус и совершенство кристаллической структуры cBN .

В данной работе нами предпринята попытка расширить круг веществ, применяемых для синтеза cBN . Изучена возможность применения в качестве инициаторов превращения некоторых соединений галлия и индия: $(NH_4)_3GaF_6 \cdot 10H_2O$ (кристаллогидрат гексафторгалла-

та аммония), $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кристаллогидрат сульфата галлия (III)), $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (кристаллогидрат сульфата галлия (III)) и InBr_3 (кристаллогидрат трибромид индия).

Исходные материалы и методика эксперимента

Указанные выше соединения были получены в результате реакций присоединения или ионного обмена:



Эксперименты при высоком давлении были проведены в аппарате высокого давления типа тороид с диаметром центрального углубления 20 мм. Силу тока нагрева и напряжение, подаваемые на нагреватель, регистрировали самопишущим измерительным прибором. Температура оценивалась по определенному ранее соотношению между потребляемой электрической мощностью и э. д. с. термопары *Pt6%Rh-Pt30%Rh* без учета влияния давления. Давление было определено при комнатной температуре по известным фазовым превращениям в *Vi*. В центральную часть ячейки высокого давления помещали смесь *hBN* и инициатора превращения, затем создавали давление 5,5 ГПа, нагревали до температуры 1500 °С, выдерживали 60 с, охлаждали до комнатной температуры и снимали давление. Баротермические параметры синтеза подбирали таким образом, чтобы исключить прямое фазовое превращение *hBN* → *cBN*. Для сравнения при тех же параметрах были проведены эксперименты по синтезу из шихты, содержащей в качестве инициатора превращения магний.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В таблице приведены данные по степени превращения *hBN* → *cBN* (которая определялась в данном случае как отношение массы синтезированного *cBN* к массе исходного *hBN*, помещенного в реакционный объем), полученные при наших экспериментах с использованием нетрадиционных инициаторов превращения.

Таблица. Степень превращения *hBN* → *cBN* в изученных ростовых системах

Реакционная система	Степень превращения, % (по массе)
BN–Mg	36
BN– $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	29
BN– $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8
BN– $\text{Ga}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	0
BN– InBr_3	0

На рис. 1 и 2 представлены растрово-микроскопические изображения и рентгеновские спектры участков среды кристаллизации различного химического состава.

Изображения во вторичных электронах были получены с помощью растрового электронного микроскопа BS-340 с цифровой системой анализа изображений.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием методик, разработанных сотрудниками лаборатории металлофизики кафедры физики металлов физического факультета Киевского национального университета им. Тараса Шевченка.

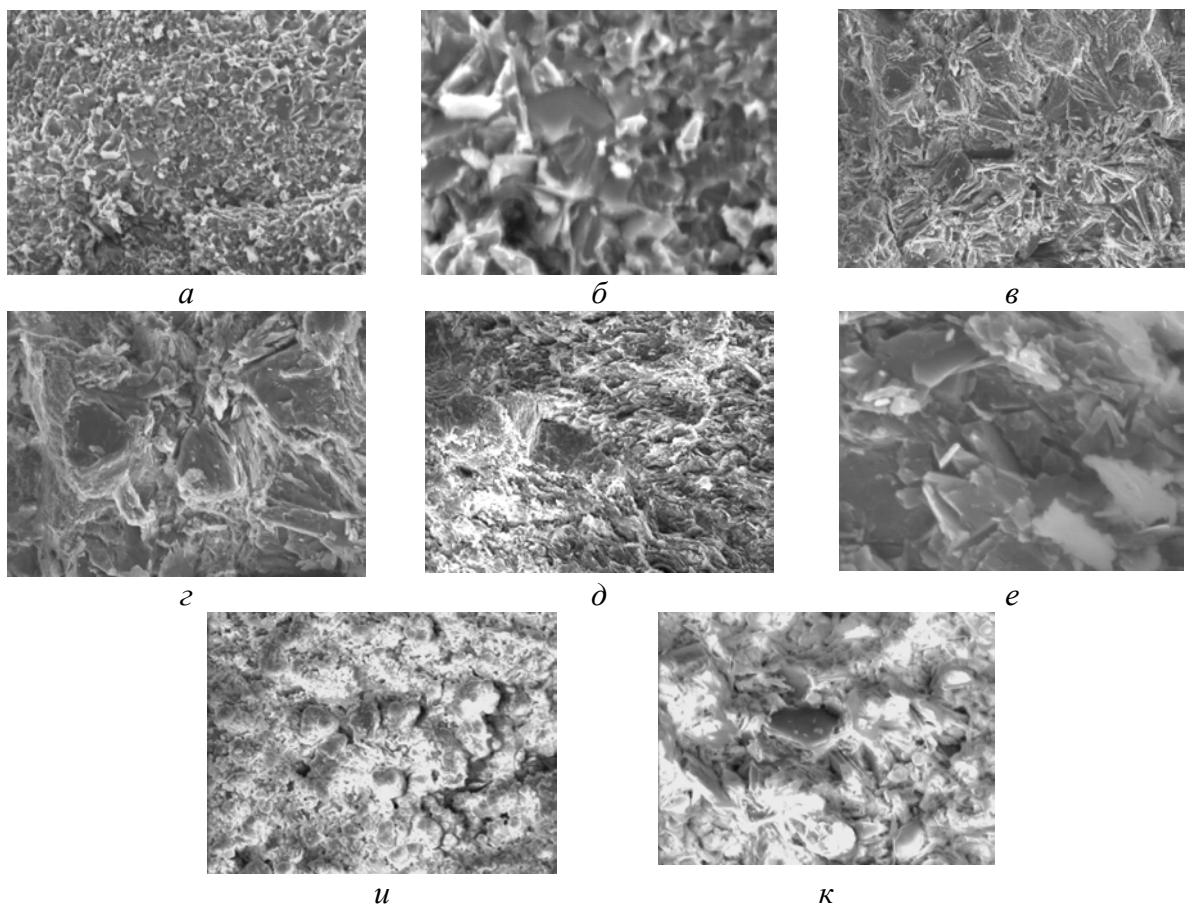


Рис.1. Растрово-микроскопическое изображение участка продукта синтеза, исходная шихта которого включала Mg (а, б), $(NH_4)_3GaF_6 \cdot 10H_2O$ (в, г), $(NH_4)Ga(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (д, е) и $InBr_3$ (и, к): а – $\times 1000$; б – $\times 3000$; в – $\times 500$; г – $\times 1000$; д – $\times 800$; е – $\times 6000$; и – $\times 1000$; к – $\times 2000$

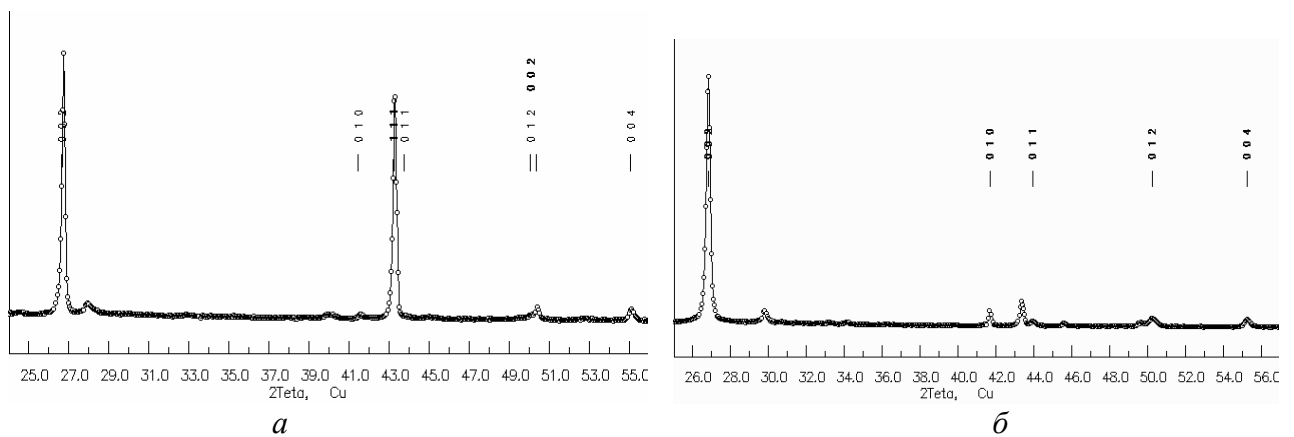


Рис. 2. Рентгеновские спектры продукта синтеза, исходная шихта которого включала $(NH_4)_3GaF_6 \cdot 10H_2O$ (а), $(NH_4)Ga(SO_4)_2$ (б).

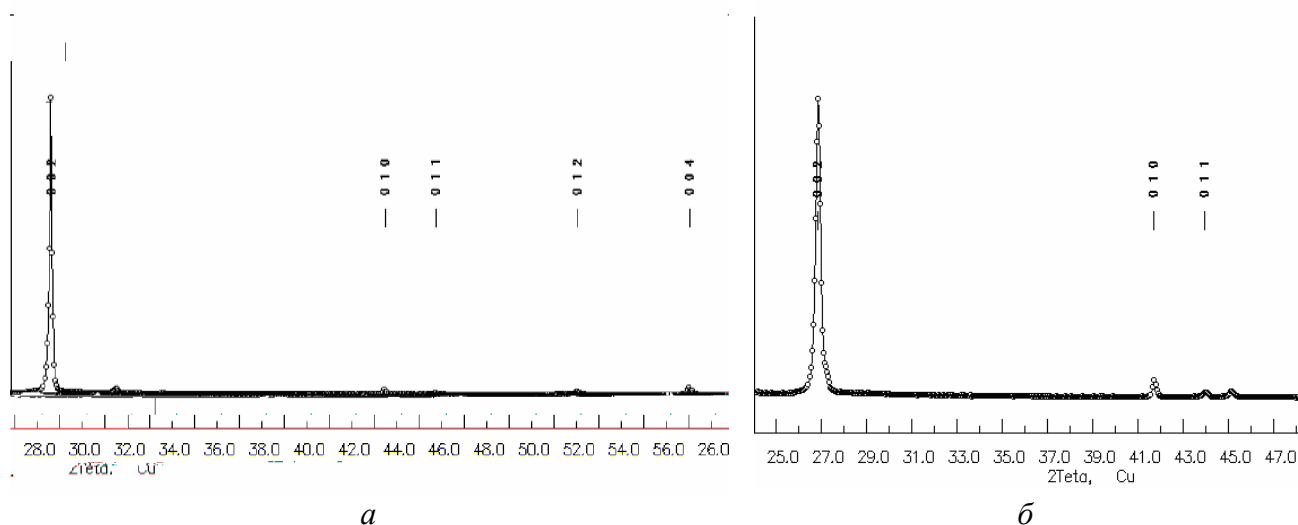


Рис. 3. Рентгеновские спектры продукта синтеза, исходная шихта которого включала $\text{Ga}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (а) и InBr_3 (б).

Выводы

В данной работе впервые были синтезированы кристаллы cBN с использованием в качестве инициаторов превращения таких соединений, как $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования в качестве инициатора превращения соединения состава $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Как видно из таблицы, при использовании такого инициатора превращения степень превращения сравнима со степенью превращения $\text{hBN} \rightarrow \text{cBN}$ в ростовой системе BN-Mg . Оптимальное сочетание в данном соединении азот- и фторсодержащих компонент обеспечивает синтез порошков cBN с минимальным уровнем примесей и включений.

Автор выражает благодарность чл.-корр. НАН Украины Шульженко А. А. за методическую помощь в работе, к. ф.-м. н. Ткачу В. Н. за помощь при получении растрово-микроскопических изображений и к. ф.-м. н. Белявиной Н. Н. за помощь при проведении рентгенофазового анализа продукта синтеза, к. т. н. Стратийчуку Д. А. за предоставленные соединения, использованные в качестве инициаторов превращения.

Литература

1. Бурдина К. П. Химические аспекты синтеза кубического нитрида бора: Автореф. Дис. докт. хим. наук. – М., МГУ, 2000. – 78 с.
2. Пат. 1095551 Россия. Способ получения порошков кубического нитрида бора /Ю. А. Павлов, К. Н. Семенов, В. П. Поляков и др. – Оpubл. 07.10.1999 г.
3. Шульженко А. А., Соколов А. Н. Влияние химического состава среды кристаллизации на стехиометрию cBN // Сверхтв. материалы. – 1999. - № 4. – С. 40 – 44.
4. Kobayashi T. Solvent effects of fluorides in cubic BN high pressure synthesis // Mater. Res. Bull. – 1979. –14, № 12. – P. 1541–15151.
5. Исследование каталитического превращения в присутствии фторидов щелочных металлов / Л. Г. Севастьянова, К. П. Бурдина и др. // Журнал физической химии. – 1982. –56, № 11. – С. 2877–2879.

Поступила 05.07.2006 г.