

2. Wentorf R.H., Jr. Some Studies of Diamond Growth Rates // J. Phys. Chem. – 1971. 75. – N 12. – P. 1833–1837.
3. Игнатков Д. А. Остаточные напряжения в неоднородных деталях. – Кишинев: «Штиинца», 1992 – 302 с.
4. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. – М.: Наука, 1962 – 325 с.
5. Прохоров Н. Н. Физические процессы в металлах при сварке. Т. 2. Внутренние напряжения, деформации и фазовые превращения – М.: Металлургия, 1976. — 600 с.
6. Кочегаров Г. Г. Неупругость твердых тел при малых деформациях // Письма в ЖТФ. – 1999. – 5. – Вып.17. – С. 29–35.
7. Матусевич Л. Н., Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Металлургия.– 1968 – 314 с.
8. Физические свойства алмаза . Справочник // Под. ред. Н. В. Новикова – К.: Наукова Думка, 1987. – 188 с.
9. Тепловые свойства металлов и сплавов. Справочник // Л. Н. Лариков, Ю. Ф. Юрченко. – К.: Наукова думка, 1985. – 438 с.
10. Anthony T. R.. Effects of included material and extrinsic impurities in mineral bodies / GE Research and development centre // Technical report. 98CRD093– May 1998.– Class 1.– 27 p.
11. Механические свойства металлов и сплавов . Справочник / Л. В. Тихонов, В. А. Кононенко, Г. И. Прокопенко и др.– К.: Наукова думка, 1986. – 567 с.
12. Зайцев В. М. Физика пластичности гидростатически сжатых кристаллов. К.: Наукова думка, 1983 – 186 с.
13. Кузнецов Г. Ф. Количественный анализ вспучивания при отжиге монокристаллов алмаза, имплантированных ионами водорода // ЖТФ. – 2006 –76. – Вып. 10. – С. 115–119.

Поступила 08.07.16

УДК 621.921:661.65

И. А. Боримский

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ ВЫРОСШИХ НА ЗАТРАВКАХ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Исследовано влияние условий синтеза на морфологию выросших на затравках кристаллов кубического нитрида бора. Установлено, что одной из причин образования кристаллов кубического нитрида бора преимущественно в форме двойников, а также незакономерных и параллельных сростков является изменение поля температуры в зоне их роста при синтезе.

Ключевые слова: *кристалл кубического нитрида бора, морфология кристалла, затравочный кристалл (затравка), поле температуры, аппарат высокого давления, реакционная ячейка.*

Введение

Синтез кубического нитрида бора (сBN) осуществляют при высоком давлении и высокой температуре в области его термодинамической стабильности [1]. В качестве

компонентов реакционной шихты при синтезе кристаллов cBN используют различные бор- и азотсодержащие соединения (обычно гексагональный нитрид бора – αBN), а также инициаторы и модификаторы превращения $\alpha\text{BN} \rightarrow \text{cBN}$ различного состава.

Для получения кристаллов cBN применяют аппараты высокого давления (АВД) различных конструкций [2], способные создавать необходимые для синтеза высокое давление и высокую температуру.

Полученные в результате синтеза кристаллы cBN характеризуются многообразием форм, широким диапазоном размеров и различными физико-механическими характеристиками [3].

Как отмечено в [4], реальные формы роста кристаллов всегда отражают влияние внешних условий: положение кристалла во время роста, наличие соседних кристаллов, влияние концентрационных потоков, равномерность или неравномерность отвода тепла от растущего кристалла, вязкость окружающей среды, наличие колебаний температуры и множество других факторов, изменяющих форму растущего кристалла.

В силу конструктивных особенностей АВД в реакционной шихте, размещаемой в его реакционной ячейке (РЯ), при синтезе cBN создаются неоднородные по величине поля давления и особенно температуры [3]. Следовательно, каждый локальный объем РЯ, в котором зарождается и растет кристалл cBN , характеризуется специфическими, характерными для этого объема условиями роста. В результате синтеза получают кристаллы cBN , различающиеся размерами, габитусом и физико-механическими характеристиками [3]. В то же время вся масса кристаллов, получаемых при одинаковых условиях синтеза в последовательно проводимых экспериментах, незначительно различается по указанным характеристикам.

Одним из эффективных способов направленного влияния на свойства получаемых при синтезе кристаллов cBN является введение в исходную реакционную шихту затравочных кристаллов (далее – затравок) [5], в качестве которых часто применяют cBN . При использовании затравок в процессе синтеза одновременно происходит два процесса – рост кристаллов на затравках и образование кристаллов в результате спонтанной кристаллизации. Получаемые в результате указанных процессов кристаллы cBN существенно различаются морфологией [3]. Так, кристаллы cBN , выросшие на затравках, представлены преимущественно двойниками, наростами, а также незакономерными и параллельными сростками, в то время как содержание таких кристаллов в продукте синтеза, полученном без применения затравок, незначительно.

Цель настоящей работы – определить основные факторы образования морфологии, характерной для кристаллов cBN , выросших на затравках.

Методика исследования

Синтез cBN осуществляли в АВД типа «наковальни с углублениями» [6] со стальными матрицами. Реакционный объем АВД составлял 22 см^3 . Аппараты были оснащены РЯ двух конструкций – с нагревателями в форме стержня и комбинированными нагревателями (рис. 1), в которых при синтезе cBN создавались различные поля температуры, как показано на рис. 2 [7]. Температуру в АВД определяли расчетно методом конечных элементов.

Все эксперименты по синтезу cBN проводили при одном и том же усилии сжатия АВД прессом и мощности тока нагревания W , при которой обеспечивалось наиболее равномерное распределение кристаллов cBN по всему ростовому объему РЯ, которое определяли визуально. При синтезе использовали реакционную шихту, состоящую из гомогенной смеси компонентов-порошков [8]. Общая длительность нагревания реакционной шихты при синтезе cBN во всех экспериментах составляла 240 с.

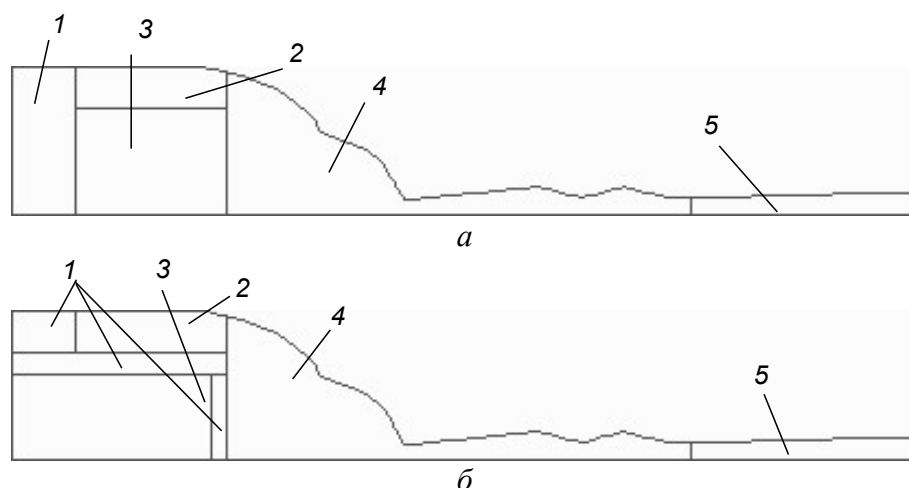


Рис. 1. Схемы АВД в сжатом состоянии, оснащенных реакционными ячейками с нагревателем: а – в форме стержня; б – комбинированным; 1 – контейнер; 2 – электроизоляционная шайба; 3 – нагреватель; 4 – брикет из реакционной шихты; 5 – уплотнение из упруго-пластичного материала

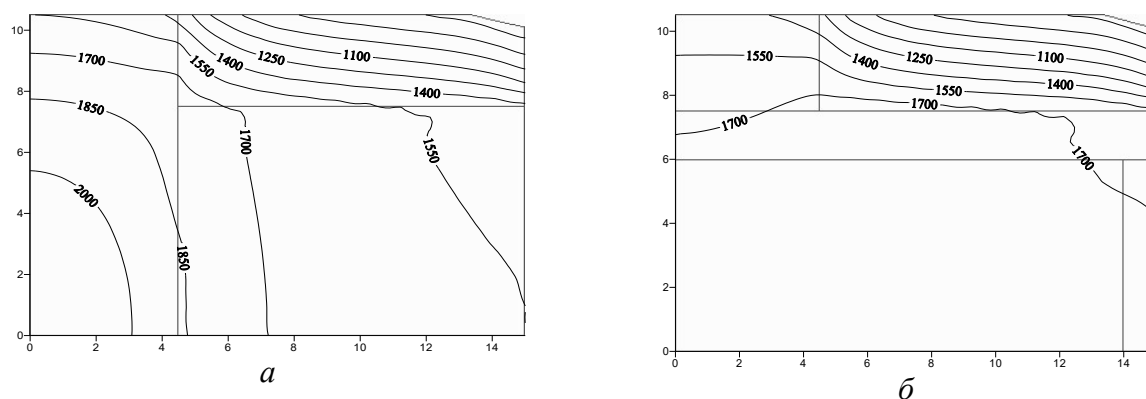


Рис. 2. Поля температуры при синтезе cBN в РЯ с нагревателем: а – в форме стержня; б – комбинированным

Кристаллы cBN извлекали из продукта синтеза по общепринятой технологии. Зерновой состав кристаллов и их показатель прочности при статическом сжатии определяли по стандартным методикам [9].

Морфологию кристаллов cBN изучали с применением оптического микроскопа МБС-10, оснащенного цифровой видеокамерой, и электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP фирмы «ZEISS».

Результаты исследования и их обсуждение

Провели четыре серии экспериментов по синтезу cBN (серии А–Г), которые различались конструкцией РЯ и схемой нагревания реакционной шихты. Каждая серия экспериментов состояла из пяти последовательно проводимых одинаковых опытов в целях повышения достоверности полученных результатов. В экспериментах серий А–В применяли РЯ, схема которых показана на рис. 1, а, а в экспериментах серии Г – РЯ, схемы которых показаны на рис. 1, а, б.

Рассмотрим результаты экспериментов серий А–В, которые различались схемой нагревания реакционной шихты (рис. 3). Синтез сBN проводили при мощности тока нагревания W_1 .

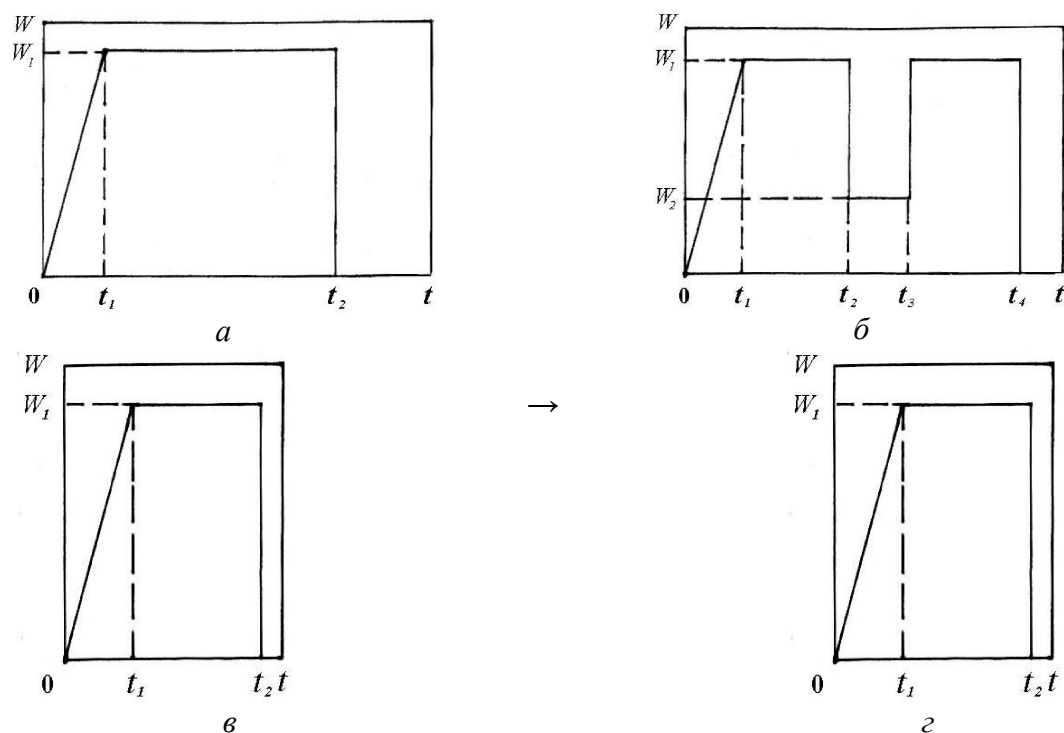


Рис. 3. Схемы нагревания реакционной шихты в экспериментах серий: а – А; б – Б; в, г – В

При выполнении экспериментов серии А (см. рис. 3, а), которая являлась базой сравнения, синтез сBN осуществляли по традиционной схеме при постоянной мощности тока нагревания и постоянном усилии сжатия АД прессом в течение всего синтеза при длительности $t_2 - t_1 = 240$ с. Затравки при синтезе не применяли.

При проведении экспериментов серии Б (см. рис. 3, б) реакционную шихту нагревали в два этапа при мощности тока нагревания W_1 . На первом этапе осуществляли спонтанный синтез кристаллов сBN при $t_2 - t_1 = 120$ с. После этого синтез временно прекращали, для чего реакционную шихту охлаждали, снижая мощность тока нагревания до $W_2 = 0,4W_1$ при $t_3 - t_2 = 60$ с. Затем (второй этап) реакционную шихту, уже содержащую кристаллы сBN, снова нагревали до температуры синтеза, для чего повышали мощность тока нагревания до W_1 при $t_4 - t_3 = 120$ с. При этом возобновлялся рост кристаллов, при котором ранее образовавшиеся кристаллы сBN выполняли роль затравок. Таким образом, общая длительность синтеза кристаллов сBN в экспериментах серии Б составляла 240 с. Отметим, что условия роста кристаллов на первых двух этапах синтеза не изменялись.

В экспериментах серии В (см. рис. 3, в, г) синтез кристаллов сBN также осуществляли в два этапа.

На первом этапе (см. рис. 3, в) проводили синтез cBN при $t_2 - t_1 = 120$ с, как на первом этапе экспериментов серии Б. Затем из полученного продукта синтеза извлекали кристаллы cBN, которые использовали в качестве затравок на втором этапе экспериментов при $t_2 - t_1 = 120$ с и мощности тока нагревания W_1 (см. рис. 3, з).

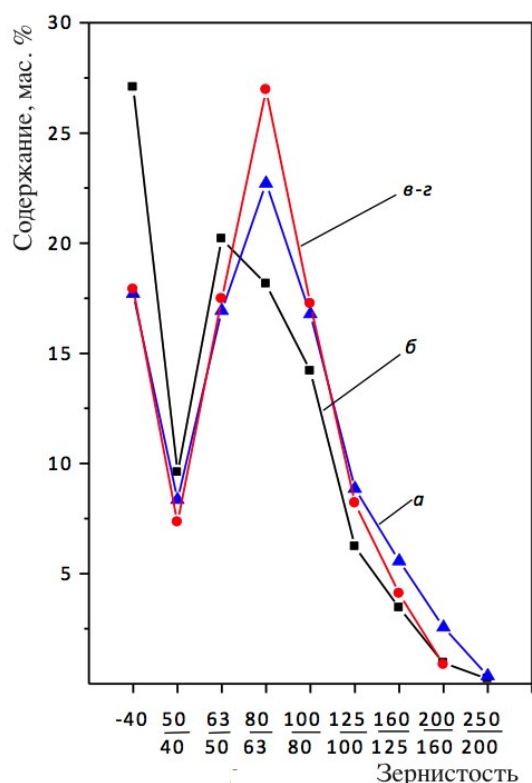


Рис. 4. Зерновой состав кристаллов cBN, полученных в экспериментах серий: а – А; б – Б; в, з – В

в качестве затравок на втором этапе экспериментов при $t_2 - t_1 = 120$ с и мощности тока нагревания W_1 (см. рис. 3, з). Таким образом, общая длительность синтеза в экспериментах серии В составляла 240 с.

Отметим, что условия образования и роста кристаллов cBN на первых этапах синтеза в экспериментах серий Б и В были идентичны, следовательно, количество и характеристики полученных кристаллов различались незначительно. На втором этапе синтеза в экспериментах серии В условия роста для всей массы кристаллов-затравок, расположенных в РЯ, не отличались от условий их роста на первом этапе, тогда как условия роста для каждого отдельно взятого кристалла на втором этапе были другими, поскольку изменялось место расположения

кристалла в РЯ и, следовательно, локальное поле температуры, в котором рос этот кристалл.

Рассмотрим подробнее некоторые характеристики кристаллов, полученных в экспериментах серий А–В.

Значения степени превращения $\alpha\text{BN} \rightarrow \text{cBN}$ в экспериментах серий А–В различались незначительно и составляли соответственно 42,1; 40,9 и 34,8 мас. %. Степень превращения $\alpha\text{BN} \rightarrow \text{cBN}$ на первом этапе экспериментов серии В составляла 15,7 мас. %.

Зерновой состав кристаллов cBN, полученных в экспериментах серий А–В, показан на рис. 4.

Показатель прочности при статическом сжатии и коэффициент формы для кристаллов cBN некоторых зернистостей, выделенных из продуктов синтеза, приведены соответственно в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Показатель прочности при статическом сжатии кристаллов cBN различных зернистостей в экспериментах серий А–В

Серия эксперимента	Показатель прочности, H , для кристаллов зернистостью		
	160/125	125/100	100/80
А	11,3	11,0	7,6
Б	10,6	8,0	7,1
В	8,7	6,5	6,4

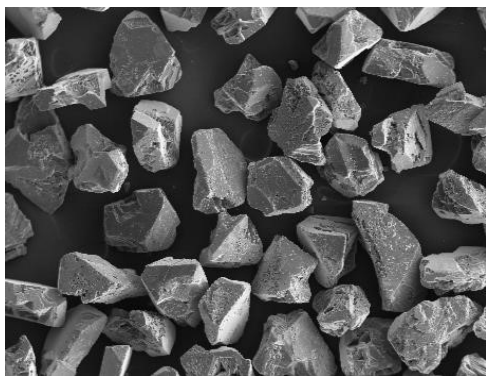
Таблица 2. Коэффициент формы кристаллов cBN различных зернистостей в экспериментах серий А–В

Серия эксперимента	Коэффициент формы для кристаллов зернистостью		
	160/125	125/100	100/80
А	1,25	1,21	1,26
Б	1,22	1,22	1,29
В	1,14	1,15	1,20

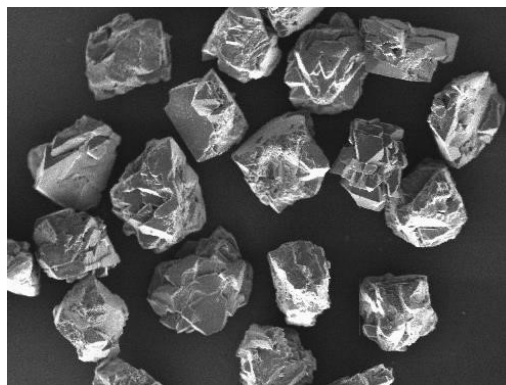
Согласно полученным результатам кристаллы серии В имеют наиболее изометричную форму.

В то же время более низкий показатель прочности при статическом сжатии кристаллов серии В обусловлен меньшим содержанием в них кристаллов пластинчатой формы, для которых характерен более высокий показатель прочности.

Общий вид кристаллы cBN серий А–В представлен на рис. 5.



а



б

Рис. 5. Общий вид кристаллов cBN зернистостью 160/125 серий: а – А; б – В

Изучение морфологии кристаллов cBN показало следующее.

Кристаллы cBN серий А (без применения затравок) и Б (с применением затравок) мало различались по форме зерен и имели форму, характерную для кристаллов, получаемых по традиционной технологии без применения затравок.

Кристаллы серии В (с применением затравок) представлены преимущественно двойниками, наростами, а также незакономерными и параллельными сростками, в то время как содержание таких кристаллов в продуктах синтеза серий А и Б незначительно.

Следовательно, отличие поля температуры при росте кристаллов cBN на затравках от поля температуры, при котором эти затравки были получены (см. рис. 3, в, г), является одной из причин образования на затравках кристаллов cBN в форме двойников, наростов, а также незакономерных и параллельных сростков.

Влияние поля температуры на морфологию кристаллов cBN также подтверждено экспериментами серии Г, схема проведения которых показана на рис. 6.



Рис. 6. Схема проведения экспериментов серии Г с применением контейнеров, оснащенных РЯ с нагревателем: а, б – в форме стержня; в – комбинированным

Эксперименты серии Г проводили в два этапа.

На первом этапе (рис. 6, а) осуществляли синтез сBN с использованием РЯ, оснащенной центральным нагревателем, как показано на рис. 1, а. Длительность синтеза составляла 120 с.

По завершении синтеза из реакционной ячейки извлекали спек (см. рис. 6, б), содержащий брикет с частью нагревателя 1 и реакционной шихтой 2, и помещали его в новый контейнер, оснащенный комбинированным нагревателем (см. рис. 6, в). Для электрической изоляции спека от нагревателя РЯ в новом контейнере дополнительно устанавливали прокладки 3, изготовленные прессованием из порошка α BN. Затем в новом контейнере, содержащем брикет с образовавшимися на первом этапе синтеза кристаллами сBN, которые выполняли роль затравок, синтезировали сBN в течение 120 с. Таким образом, общая длительность синтеза кристаллов сBN в экспериментах серии Г составляла 240 с.

Отметим, что при синтезе кристаллов серии Г в процессе их роста не менялось взаимное расположение кристаллов, но изменялось поле температуры, в котором они росли.

Результаты исследования морфологии кристаллов серии Г, полученных с применением затравок, показали их идентичность кристаллам, полученным в экспериментах серии В.

При синтезе сBN в каждом микрообъеме РЯ создаются специфические условия для роста кристалла, определяющие его размеры, свойства и морфологию. Различия условий роста в различных микрообъемах РЯ определяют разнообразие получаемых при синтезе кристаллов сBN.

Учитывая, что в целом условия синтеза сBN в объеме РЯ от эксперимента к эксперименту повторяются (либо различаются несущественно), несмотря на то что в каждой фиксированной точке объема они различны, в каждом эксперименте получали практически одинаковый (трудноразличимый) набор кристаллов различных размеров и морфологии.

При синтезе сBN с применением кристаллов-затравок каждая из них располагалась в микрообъеме РЯ, условия роста в котором заведомо отличались от тех, при которых была выращена затравка и которые определили морфологию кристалла-затравки. В этой связи новый кристалл на поверхности затравки рос с образованием новых, соответствующих новым условиям синтеза.

Так, схема образования характерной для кристалла сBN, выросшего на затравке, морфологии показана на рис. 7: на рис. 7, а – форма кристалла-затравки сBN, морфология которого соответствует условиям его роста; на рис. 7, б – форма кристалла сBN, соответствующая локальным условиям его роста в месте расположения затравки; на рис. 7, в – форма кристалла сBN, выросшего на затравке (комбинация форм, показанных на рис. 7 а, б).

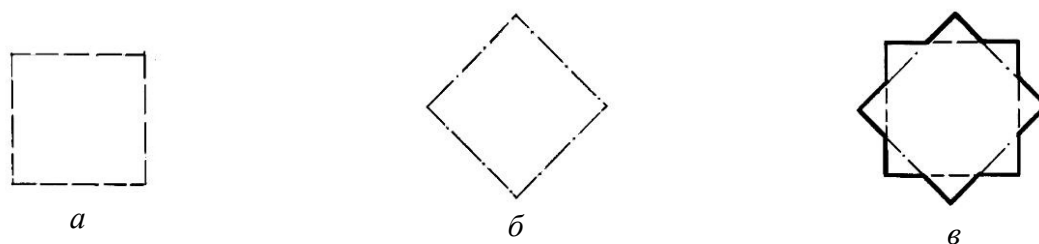


Рис. 7. Схема образования характерной морфологии кристаллов сBN, выросших на затравке (объяснение в тексте)

Выводы

1. Установлено, что одной из причин образования выросших на затравках кристаллов сBN преимущественно в форме двойников, а так же незакономерных и параллельных сростков является различие полей температуры при росте кристалла на затравке и непосредственно затравки.

2. Показано, что при изменении поля температуры в процессе роста кристаллов сBN образуются кристаллы преимущественно в форме двойников, а также незакономерных и параллельных сростков.

3. Для синтеза совершенных по форме кристаллов сBN необходимо обеспечить постоянные температурные условия в зоне их роста.

4. Направленное изменение поля температуры в реакционной ячейке АД в процессе роста кристаллов сBN – одна из возможностей управлять формой получаемых кристаллов.

Досліджено вплив умов синтезу на морфологію кристалів кубічного нітриду бору, що виростили на затравках. Встановлено, що одним з чинників утворення кристалів кубічного нітриду бору переважно у формі двійників, а також незакономірних і паралельних зростків є зміна поля температури в зоні їх росту при синтезі.

Ключові слова: кристал кубічного нітриду бору, морфологія кристалу, затравка, поле температури, апарат високого тиску, реакційна комірка.

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON MORPHOLOGY OF CUBIC BORON NITRIDE CRYSTALS GROWN ON THE SEED CRYSTAL

The effect of synthesis conditions on the morphology of cubic boron nitride crystals grown on the seed was studied. It is found that one of the reasons for the formation of cubic boron nitride crystals predominantly in the form of doubles, as well as bundles of parallel irregular motions is the change in the temperature field in the zone of their growth at the synthesis process.

Key words: cubic boron nitride crystal, crystal morphology, seed crystal (seed), the temperature field, a high-pressure apparatus, the reaction cell.

Литература

1. Corrigan F. R., Bandy F. P. Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperatures // J. Chem. Phys. – 1975. – V. 63. – N 9. – P. 3812–3820.
2. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. – Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов / Под ред. А. А. Шульженко – Киев, 2003. – 320 с.

3. Синтез и морфология кристаллов кубического нитрида бора, выращенных с использованием дополнительных центров кристаллизации / И. А. Боримский, В. Н. Квасница, А. Н. Соколов, А. А. Шульженко // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К. : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 347–353.
4. Шаскольская М. П. Кристаллография: учебник для вузов. – М. : Высш. шк., 1976. – 391 с.
5. Пат. 65367 А Україна, С10В21/06, С01В31/06. Спосіб отримання кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, М. В. Новіков, І. О. Боримський. – Опубл. 15.03.04, Бюл. № 3.
6. Пат. 5087 Україна, МПК2 В 01 J 3/06. Пристрій для створення високого тиску і високої температури / О. Й. Пріхна, О. І. Боримський, П. А. Нагорний. – Опубл. 28.12.94, Бюл. № 7-1.
7. Боримский И. А., Лещук А. А. Исследование полей температуры в аппаратах высокого давления типа «наковальни с углублениями» при синтезе кубического нитрида бора // Сверхтв. материалы. – 2003. – № 5. – С. 26–32.
8. Пат. 4580 Україна, С01В21/064. Спосіб приготування шихти для одержання порошків кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, В. М. Давіденко, В. С. Лисанов та ін. – Опубл. 28.12.94, Бюл. № 7-1.
9. ТУ У 88.090.018–98. Порошки кубического нитрида бора. Технические условия. – Введ. 09.03.99.

Поступила 13.06.16

УДК 62-987:539.89

П. А. Балабанов, канд. техн. наук¹; **P. Klimczyk**, PhD²; **S. Cygan**²

¹*Фирма «SedKrist GmbH», Seddiner See, Германия*

²*Institut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania, Krakow, Польша*

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ ДЛЯ НАГРЕВА АППАРАТА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ «ТОРОИД–30»

Приведены результаты калибровки температуры в аппарате высокого давления «Тороид-30» при его нагревании с применением импульсного тока. Показана возможность применения источника питания инверторного типа для создания высокой температуры в аппаратах высокого давления.

Ключевые слова: импульсный нагрев, инвертор, аппарат высокого давления.

Высокое давление и высокую температуру широко применяют как в промышленности, так и различных научных исследованиях. Яркие примеры их практического использования – синтез алмаза, кубического нитрида бора, спекание поликристаллических композиционных материалов на их основе. Для создания необходимых параметров применяют специальные аппараты высокого давления (АВД) различных типов.

Нагревают АВД обычно пропусканием через его резистивную систему электрического тока. Для получения требуемых параметров тока используют понижающие