23. Малиновский И. Ю., Ран Э. Н. Влияние изостатического давления на прочность материалов. Общие закономерности и прочность твердых сплавов // Исследования по экспериментальной минералогии. – Новосибирск, 1978. – С. 117–137.

Надійшла 23.05.17

УДК 621.921:661.65

І. О. Боримський

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

СИНТЕЗ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ЗЕРЕН НА ОСНОВІ ЩІЛЬНИХ МОДИФІКАЦІЙ НІТРИДУ БОРУ

Досліджено вплив на процес синтезу кубічного нітриду бору складу додатково введених до реакційної шихти зерен щільних модифікацій на основі нітриду бору. Встановлено склад зерен, за якого можливо отримати двошарові компакти, які складаються із внутрішньої вкритої шаром з кубічного нітриду бору полікристалічної частини, та склади зерен, за яких збільшується вміст у продукті синтезу зерен дрібних фракцій.

***Ключові слова**: кубічній нітрид бору, зерно, додатковий центр кристалізації, полікристал, апарат високого тиску.*

Вступ

Синтез кубічного нітриду бору (cBN) здійснюють при високому тиску і високій температурі в області його термодинамічної стабільності [1]. Як компоненти реакційної шихти при синтезі кристалів cBN використовують різні бор- і азотвмісні сполуки (зазвичай гексагональний нітрид бору – hBN), а також різні за складом ініціатори і модифікатори перетворення hBN→cBN. Для синтезу cBN застосовують апарати високого тиску (АВТ) різних конструкцій [2]. Отримані в результаті синтезу зерна cBN мають різні форми, широкий діапазон розмірів і різні фізико-механічнимі характеристики.

До перспективних напрямів синтезу cBN належить введення до складу вихідної реакційної шихти додаткових центрів кристалізації (д.ц.к.) [3; 4]. Використання д.ц.к. збільшує як вміст у продукті синтезу великих зерен cBN, так і ступінь перетворення hBN→cBN.

Нині як д.ц.к. при синтезі cBN використовують здебільшого порошки cBN переважно у вигляді монокристалів різної зернистості [4].

Принципову можливість використання при синтезі cBN як д.ц.к. зерен щільних полікристалічних модифікацій на основі нітриду бору показано в [5].

У даній роботі подано результати розширених досліджень у зазначеному напрямі.

Методика досліджень

У дослідженнях як д.ц.к. використовували зерна щільних модифікацій на основі нітриду бору, отримані дробленням таких компактів, як гексаніт-А (у подальшому – гексаніт) [6], у досліджуваних зразках якого вміст вюрцитної модифікації нітриду бору (wBN) становив 20% мас.; кіборит-1 (у подальшому – кіборит) [7]; компакти, отримані спіканням при тиску ~7 ГПа мікропорошків КМ14/10, КМ3/1 і КМ0,5/0; компакт, отриманий прямим фазовим перетворенням піролітичного нітриду бору на його кубічну модифікацію.

Характеристики зерен із зазначених матеріалів, частину яких застосовували для досліджень, зокрема коефіцієнт форми $K_ф$, показник динамічної міцності F та показник статичної міцності P, наведено в таблиці. Характеристики та зернистість зерен визначали за методиками, наведеними у [8].

Як випливає з наведених результатів, для полікристалічних зерен на основі щільних модифікацій BN характерне, на відміну від порошків cBN і алмазу, підвищення значень F у міру збільшення зернистості.

Для синтезу cBN при виконанні досліджень застосовували АВТ типу «ковадла із заглибленнями» зі сталевими матрицями, реакційний об′єм яких становив 22 см^3 [2]. Тривалість синтезу cBN в усіх експериментах становила 240 с. Синтез здійснювали в області термодинамічної стабільності cBN з використанням реакційної шихти [9].

Характеристика зерен із щільних модифікацій нітриду бору

Матеріал зерен	Зернистість, мкм	$K_ф$	F	P, Н
Гексаніт-А із вмістом wBN 20 % мас.	200/160	1,39	52	19,4
Кіборит-1	250/200	1,32	48	16,1
	200/160	1,37	33	11,5
	160/125	1,36	18	8,0
Зерна, отримані прямим фазовим перетворенням піролітичного BN на cBN	250/200	1,61	–	19,5
Зерна, отримані спіканням порошків кубоніту зернистістю:				
КМ14/10	250/200	1,43	79	24,4
	200/160	1,45	44	17,2
	160/125	1,44	36	8,3
КМ 3/1	250/200	1,41	–	10,9
	200/160	1,38	–	9,6
КМ0,5/0	250/200	1,39	–	10,0
	200/160	1,56	–	7,1

Результати дослідження

Синтез cBN за вмісту в реакційній шихті зерен гексаніту. У дослідженнях як д.ц.к. використовували зерна гексаніту фракції 200/160, яких у реакційній шихті містилось 3% мас.

Синтез cBN здійснювали при значеннях p,T-параметрів, за яких ступінь перетворення hBN→cBN становив 27% мас.

Результати експериментів, отримані як із застосуванням зерен гексаніту, так і без їх застосування (база порівняння) засвідчили, що зерна гексаніту є д.ц.к. – у процесі синтезу зароджувались та зростали кристали cBN на поверхні зерен гексаніту, що підтвердили графіки на рис. 1. Так, за вмісту зерен гексаніту значно більше утворювалось зерен фракцій 250/200 і 200/160. Крім того, утворювались зерна фракції 315/250, які взагалі не утворювались без застосування д.ц.к.

Зерна фракцій 315/250 і 250/200 (рис. 2), які утворювались на зернах гексаніту, за формою (незакономірні зростки і нарости, двійники та ін.) були схожі на зерна cBN, які утворювались при використанні як д.ц.к. порошків cBN [3].

Результати дслідження методами рентгенівського структурного аналізу фазового складу зерен гексаніту-cBN фракції 250/200, що утворились при синтезі на зернах гексаніту фракції

200/160, показали таке. Зерна гексаніту-cBN містять ~90% мас. cBN і ~10% мас. wBN, у той час як вихідні зерна гексаніту фракції 200/160 містили ~80% cBN і ~20 % мас. wBN.

Таким чином, вперше отримано двошарові зерна на основі щільних модифікацій нітриду бору, внутрішня полікристалічна частина яких (вихідне зерно гексаніту) вкрита монокристалічным шаром на основі cBN.

Зменшення майже вдвічі вмісту wBN у зернах гексаніту-cBN фракції 250/200 порівняно з вихідними зернами гексаніту фракції 200/160 добре узгоджується зі збільшенням так само майже вдвічі в результаті нарощування маси зерен гексаніту-cBN. Отже, у процесі синтезу cBN в умовах експерименту вихідний склад зерен гексаніту практично не змінився.

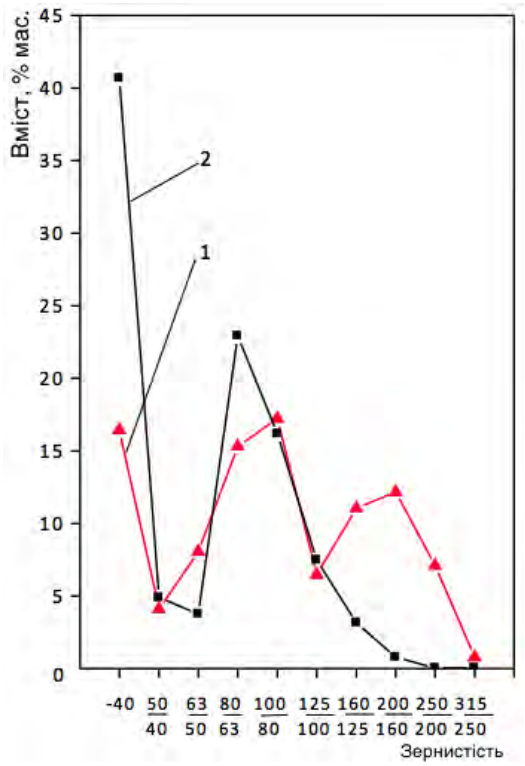
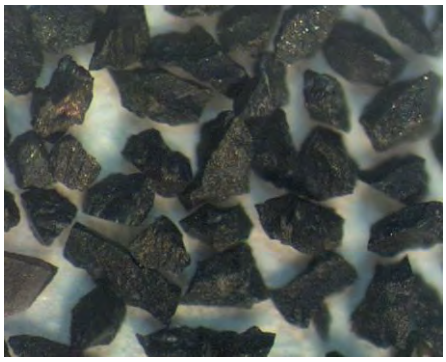
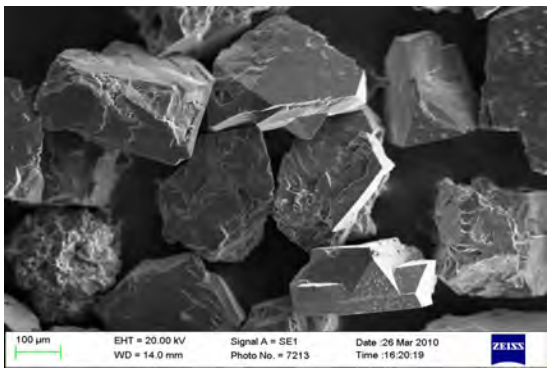


Рис. 1. Фракційний склад зерен, отриманих із застосуванням як д.ц.к. зерен гексаніту фракції 200/160 (1) і без застосування д.ц.к. (2 – база порівняння)



а



б

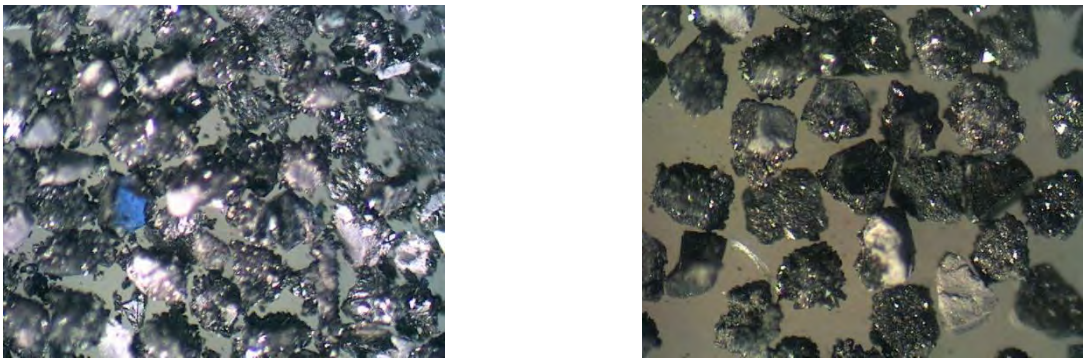
Рис. 2. Фото: а – вихідних зерен гексаніту фракції 200/160, які застосовували як д.ц.к.; б – зерен гексаніту-cBN фракції 250/200, що утворились на д.ц.к.

Коефіцієнт форми для зерен гексаніту-cBN фракцій 315/250 і 250/200 становив відповідно 1,17 і 1,22. Вища ізометричність зерен гексаніту-cBN порівняно з вихідними зернами гексаніту, на нашу думку, сприятиме підвищенню їх працездатності в абразивному інструменті внаслідок більшого радіуса округлення при вершинах зерен [10].

Значення показника статичної міцності зерен гексаніту-cBN фракцій 315/250, 250/200 і 200/160 відповідно становили 15,7; 11,2 і 10,1 *H*, що перевищує значення, встановлені для зерен кубоніту марки КВ [11]. Дещо нижчі значення показника статичної міцності для зерен гексаніту-cBN порівняно із зернами гексаніту (див. таблицю) наймовірніше пов′язані з відсутністю у складі зерен гексаніту-cBN зерен пластинчастої форми, характерних для гексаніту. Останні мають більш високі значення показника статичної міцності порівняно з ізометричними зернами округлої форми, що характерно для зерен гексаніту-cBN.

З підвищенням *p*,*T*-параметрів при синтезі cBN, коли ступінь перетворення hBN→cBN збільшувався до 48% мас., зменшувався вміст у продукті синтезу зерен гексаніту-cBN великої

зернистості. При цьому значна частина зерен складалася з вихідних зерен гексаніту, поверхня яких була вкрита шаром із дрібних зерен cBN, що утворилися при синтезі (рис. 3, *а*). Зерна cBN відокремлювалися від зерен гексаніту за незначних механічних навантажень, наприклад, після овалізації продукту синтезу (рис. 3, *б*).



а *б*

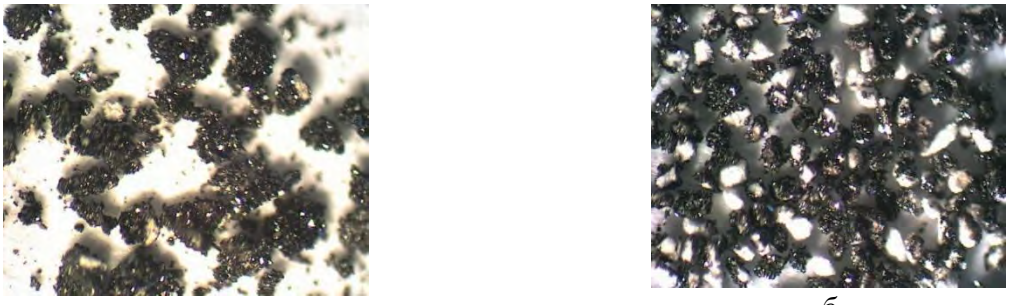
Рис. 3. Фото компактів зернистістю 250/200, що утворилися при синтезі cBN *на зернах гексаніту фракції 200/160: а – у вихідному стані; б – після овалізації*

Рис. 4. Фото зерен кіборит фракції 200/160

Отже, за підвищення *p*,*T*-параметрів синтезу при вмісті зерен гексаніту-д.ц.к. утворюються агрегати у вигляді вихідних зерен гексаніту, вкритих шаром дрібнодисперсних порошків cBN.

Синтез cBN за вмісту в реакційній шихті зерен кіборит. Досліджували синтез cBN за вмісту в реакційній шихті зерен кіборит фракції 200/160 (рис. 4).

Встановили, що при синтезі cBN за вмісту зерен кіборит утворюються агрегати у вигляді вихідних зерен кіборит, вкритих шаром дрібнодисперсних порошків cBN. Агрегати фракцій 315/250 і 250/200, що відокремлювались із продукту синтезу методом ситової класифікації, показано на рис. 5.



а *б*

Рис. 5. Фото агрегатів, які утворились у процесі синтезу cBN на зернах кіборит фракції 200/160: а – фракції 315/250; б – фракції 250/200

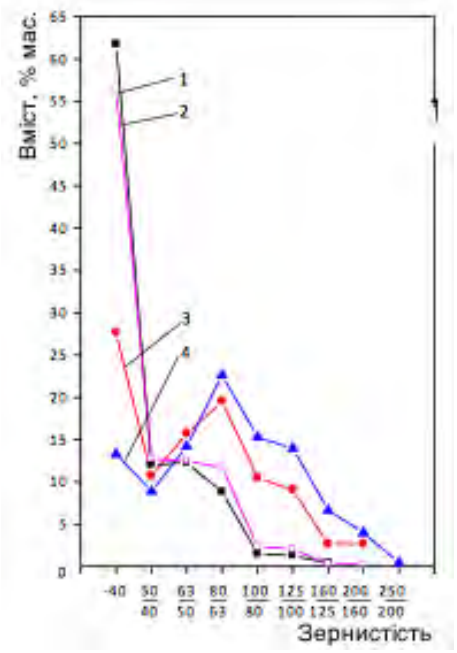


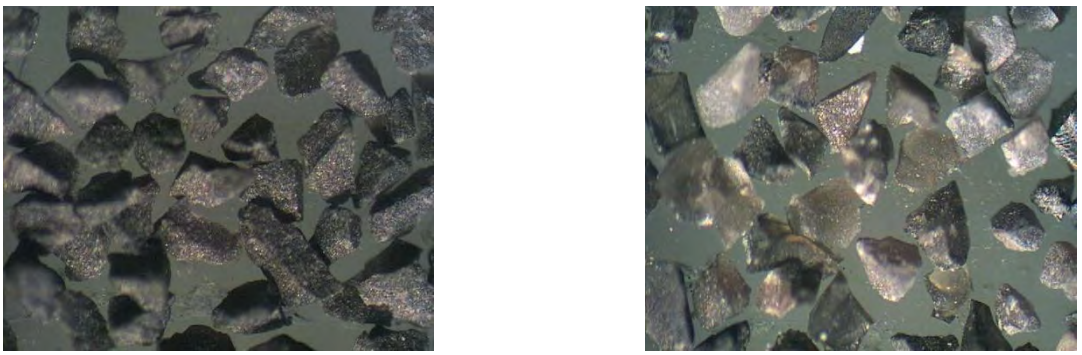
Рис. 6. Фракційний склад продуктів синтезу, отриманих за вмісту зерен кіборіту фракції 200/160 (1 і 2) і без їх застосування (3 і 4)

Як випливає з рис. 5, зерна кіборіту при синтезі cBN виконують роль д.ц.к. – на їх поверхні утворюється багато дрібних зерен cBN. Такі зерна-агрегати характеризуються низькою механічною міцністю – зерна cBN відокремлювались від зерен кіборіту за незначного механічного навантаження.

Слід зауважити, що багато зерен кіборіту розпадалось на дрібні фрагменти під час хімічної обробки отриманих після спікання компактів з метою виділення з їх складу зерен cBN та кіборіту.

Синтез cBN за вмісту зерен кіборіту супроводжувався збільшенням вмісту у продукті синтезу дрібних зерен cBN і зменшенням вмісту зерен великих фракцій (рис. 6).

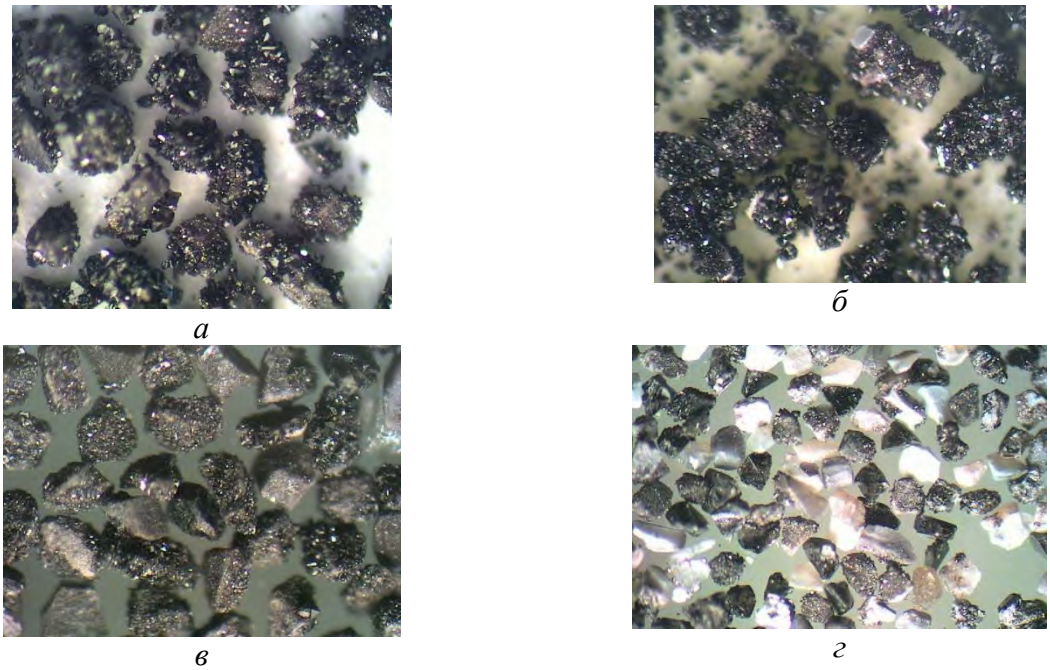
Синтез cBN за вмісту в реакційній шихті полікристалічних зерен cBN. Дослідили синтез cBN із застосуванням як д.ц.к. зерен cBN фракції 200/160, отриманих дробленням полікристалів, спечених з мікропорошків кубоніту КМ14/10, КМ3/1 і КМ0,5/0, а також зерен, отриманих у результаті прямого фазового перетворення піролітичного нітриду бору на cBN (рис. 7).



а *б*

Рис. 7. Фото зерен фракції 200/160, отриманих: а – дробленням компактів, спечених з мікропорошку КМ14/10; б – після прямого фазового перетворення піролітичного нітриду бору на cBN

Встановили, що зазначені зерена відіграють роль д.ц.к. при синтезі cBN – у процесі синтезу на їх поверхнях утворювався шар дрібнозернистих кристалів cBN (рис. 8, *а*, *б*). При цьому зауважимо, що більшість кристалів cBN відокремлювалась від зерен-д.ц.к. за незначного механічного навантаження у процесі овалізації продукту синтезу (рис. 8, *в*, *г*).



а *б* *в* *г*

Рис. 8. Фото компактів фракції 200/160, що утворилися при синтезі на зернах, отриманих спіканням мікропорошків КМ14/10 (а, в) і прямим фазовим перетворенням піролітичного нітриду бору на cBN (б, г) після синтезу (а, б) та овалізації продукту синтезу (в, г)

Мінімальна кількість кристалів cBN, які утримувалися на поверхні полікристалічних зерен-д.ц.к. після овалізації, спостерігалась на зернах з піролітичного BN (рис. 8, *г*) з найгладшою поверхнею.

З утворенням при синтезі cBN на поверхні полікристалічних зерен великої кількості дрібнозернистих кристалів cBN збільшувався вміст у продуктах синтезу зерен дрібних фракцій (рис. 9).

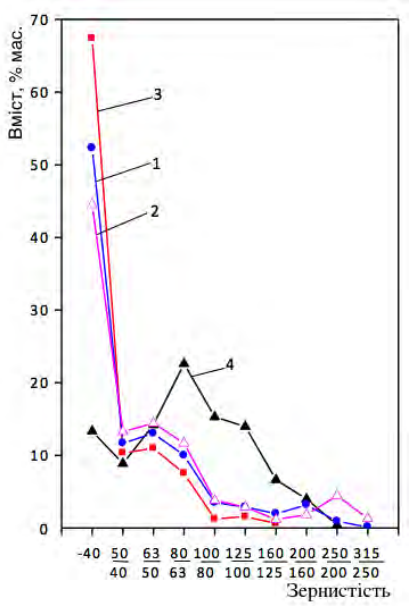


Рис. 9. Зерновий склад продуктів синтезу, отриманих із застосуванням як д.ц.к. зерен, отриманих дробленням полікристалів, спечених з мікропорошків КМ14/10 зернистістю 200/160 (1) і 250/200 (2), а також отриманих прямим фазовим перетворенням піролітичного нітриду бору на cBN (3) і продукту, отриманого без застосування д.ц.к. (4 – база порівняння)

Слід зазначити, що полікристалічні зерна, які застосовували як д.ц.к. при синтезі cBN, після синтезу і хімічної обробки спеків, на відміну від зерен кібориту, майже не змінювали вихідної форми і розмірів за незначного зменшення значення показника статичної міцності. Так, значення показника статичної міцності для зерен фракцій 250/200 і 200/160 зменшувалося

на ~30% і становило відповідно 17,0 і 11,9 Н, а коефіцієнт форми так само зменшився і становив відповідно 1,28 і 1,30.

У результаті встановили, що розміри вихідних мікропорошків cBN у дослідженому діапазоні зернистостей (від КМ14/10 до КМ0,5/0), які використовували при спіканні зерен-д.ц.к., суттєво не вплинули на фракційний склад отриманих за їх застосування продуктів синтезу. Так, вміст мікропорошків у продуктах синтезу, отриманих із застосуванням д.ц.к., спечених з мікропорошків зернистостей 14/10, 3/1 і 0,5/0, становив відповідно 52,2; 56,6 і 51,1% мас.

Висновки

1. Встановлено, що зерна, отримані дробленням компактів на основі щільних модифікацій нітриду бору (гексаніт-А, кіборит-1 і полікристалічні зерна cBN, отримані як спіканням з мікропорошків, так і прямим фазовим перетворенням з піролітичного нітриду бору), є додатковими центрами кристалізації при синтезі cBN у разі їх введення до вихідної реакційної шихти.
2. При застосуванні під час синтезу cBN як додаткових центрів кристалізації зерен гексаніту-А із вмістом вюрциту ~20% мас. утворюються двошарові зерена гексаніту-cBN, які складаються з полікристалічної внутрішньої частини (зерна гексаніту-А), вкритої зовнішнім монокристалічним шаром з cBN.
3. У разі використання як додаткових центрів кристалізації зерен на основі композитів (кіборит-1) та полікристалів на основі cBN, отриманих як спіканням з мікропорошків, так і прямим фазовим перетворенням з піролітичного нітриду бору, збільшується вміст у продукті синтезу дрібнодисперсних зерен.

Исследовано влияние на процесс синтеза кубического нитрида бора состава дополнительно введенных в реакционную шихту зерен плотных модификаций на основе нитрида бора. Установлен состав зерен, при котором возможно получить двухслойные компакты, состоящие из внутренней покрытой слоем из кубического нитрида бора поликристаллического части, и составы зерен, при которых увеличивается содержание в продукте синтеза зерен мелких фракций.

***Ключевые слова**: кубический нитрид бора, зерно, дополнительный центр кристаллизации, поликристалл, аппарат высокого давления.*

SYNTHESIS OF CUBIC BORON NITRIDE WITH USING OF DENSE MODIFICATIONS OF BORON NITRIDE POLYCRYSTALLINE GRAINS

The effect on the synthesis of cubic boron nitride on the composition of dense modifications based on boron nitride additionally introduced into the reaction mixture is studied. A composition of grains is established in which it is possible to obtain two-layer compacts consisting of an inner polycrystalline portion coated with a layer of cubic boron nitride and grain stores in which the content of the fine grain fractions in the product is increased.

***Key words**: cubic boron nitride, grains, additional center of crystallization, polycrystal, high-pressure apparatus.*

Література

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. –63. – N 9. – P. 3812–3820.
2. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: монография: в 6 т. – Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов / отв. ред. А. А. Шульженко. – К. : ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАН Украины, 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. Пат. 2241661 RU, МКИ7 C01B21/064. Способ получения кубического нитрида бора / А. И. Боримский, Н. В. Новиков, И. А. Боримский. – № 2003133706/15; заявл. 19.11.2003; опубл. 10.12. 04, Бюл. № 34.
5. Боримский И. А. Синтез кубического нитрида бора в присутствии дополнительных центров кристаллизации – поликристаллов на его основе // Седьмая Междунар. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», п.г.т. Кацивели, 24–28 сентября 2012 г. : тез. докл. – К. : НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, 2012. – С. 24.
6. Карюк Г. Г., Бочко А. В., Барабан В. П. Гексанит-Р и гексанит-А – новые инструментальные материалы // Станки и инструмент. – 1977. – № 2. – С. 14–15.
7. Киборит: получение, структура, свойства, применение / Н. В. Новиков, А. А. Шульженко, Н. П. Беженарь и др. // Сверхтвердые матер. – 2001. – № 2. – С. 40–51.
8. ДСТУ 3292-95. Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови. – К.: Держстандарт України, 2006. – 69 с.
9. Пат. 4580 Україна, МПК5 С 01 В 21/064. Спосіб приготування шихти для одержання порошків кубічного нітриду бору // О. І. Боримський, В. М. Давіденко, В. С. Лисанов та ін. – заявл. 16.01.90; опубл. 28.12.94, Бюл. № 7-1.
10. Шепелев А. А., Боримский И. А., Дуброва А. Е. Влияние механических характеристик и формы зерен порошков кубического нитрида бора на их работоспособность в шлифовальных кругах // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: сб. научн. тр. – К. : Логос, 2010. – С. 47–51.
11. ТУ У 88.090.018-98. Порошки кубического нитрида бора (кубонита). – К. : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 1998. – 48 с.

Надійшла 05.07.17

УДК 544.146.5:621.921.34

Т. О. Куриляк, О. О. Бочечка, д-р. техн. наук[1];
Г. Г. Цапюк, канд. хім. наук[2], **Д. В. Соколюк**[1]

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ
[2]Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

СТІЙКІСТЬ ДО ОКИСНЕННЯ ВИХІДНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ НАНОКОМПОЗИТУ «АЛМАЗ – КАРБІД ВОЛЬФРАМУ»

Досліджено стійкість до окиснення сумішей нанопорошку алмазу статичного синтезу АСМ5 0,1/0 з додаванням до зразка 1 та 5% вольфраму просочування водним розчином $(NH_4)_2WO_4$, а також 1, 3, 5% вольфраму, введеного у вигляді порошку WO_3 механічним перемішуванням з подальшим відновленням в атмосфері водню. Дериватографічними дослідженнями встановлено, що при введенні вольфраму до зразка із збільшенням вмісту добавки (1–5%) підвищується температура початку окиснення алмазного нанопорошку (620–650 °С).