

УДК 621.921:661.65

И. А. Боримский¹, инж.; **Н. Н. Белявина**², канд. физ.-мат. наук; **В. Я. Маркив**², канд. хим. наук

¹ Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина

² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КРУПНОЗЕРНИСТОГО КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

High pressure–high temperature synthesis of cBN by various methods has been analyzed. The possibility is shown to essentially increase the concentration of coarse grains in the synthesis product if additional crystallization centers are inserted into the growth medium. The morphology and physico-mechanical properties of coarse-grained cBN powders (of size up to 500 μm) both at room temperature and on heating at 1000 °C are discussed.

Кубический нитрид бора (сBN) наряду с алмазом относится к сверхтвердым материалам. Впервые сBN был получен при высоких давлении и температуре (p , T –параметры) Р. Венторфом в 1956 г. [1]. Диапазоны давлений и температур, при которых возможен синтез сBN, определяются фазовой диаграммой нитрида бора [2].

Благодаря уникальному сочетанию физико-механических и химических свойств сBN в виде порошков различных марок и зернистостей широко используется в инструментальном производстве в качестве абразивного материала [3]. Высокая эффективность применения сBN является одной из причин постоянного расширения объемов его производства.

Производство сBN относится к наукоемким технологиям. К числу основных производителей сBN следует отнести фирмы США («GE Superabrasives»), ЮАР («Elementsix»), Японии («Showa Denco K. K.», «Sumitomo Denco»), Китая («Henan Huanghe Enterprises Co., Ltd.», «Yellow River Super-abrasive Co., Ltd.», «Hunan Sukan Ultra-Hard Materials Co. Ltd.» и др.), Южной Кореи («Iljin Diamond Co., Ltd.»), РФ (ОАО «Абразивный завод «Ильич») и др. В Украине сBN изготавливается предприятием «АЛКОН–Диамант».

В зависимости от механизма образования применяемые на практике способы получения сBN при высоких p , T –параметрах можно разделить на две большие группы [4]. Он может быть получен либо в результате прямого превращения гексагонального нитрида бора (hBN), либо кристаллизацией из расплавов многокомпонентных систем, содержащих бор и азот.

Способы получения сBN прямым превращением при промышленном производстве не используются, так как они являются неэкономичными вследствие необходимости применять для их осуществления высокие p , T –параметры [5]. Кроме того, при прямом превращении hBN→сBN получают преимущественно мелкодисперсные порошки сBN, которые имеют ограниченное применение.

На практике сBN получают при высоких p , T –параметрах кристаллизацией из расплавов многокомпонентных систем, содержащих бор и азот. Наличие в ростовой среде жидкой фазы приводит к резкому снижению активационного барьера превращения hBN, используемого при синтезе, в сBN. Это позволяет осуществлять процесс при более низких p , T –параметрах по сравнению с необходимыми для прямого превращения hBN→сBN [6]. Наряду с химическим воздействием на hBN применяемые инициаторы превращения должны обеспечивать образование устойчивых жидких фаз – среды для растворения и перекристаллизации hBN при синтезе сBN.

В продукте синтеза, который получают в производственных условиях по различным технологиям, в максимальном количестве содержатся порошки сBN преимущественно зернистостей 80/63–125/100. При этом порошки более крупных зернистостей, обеспечивающие наиболее высокую эффективность при использовании в инструменте, содержатся в сравнительно небольших количествах.

Так как повышение давления при синтезе сBN приводит к увеличению количества образующихся в ростовой среде центров кристаллизации и, как следствие, к уменьшению размеров получаемых порошков, то для получения продуктов синтеза с повышенным содержанием порошков крупных зернистостей процесс необходимо осуществлять вблизи линии равновесия hBN–сBN.

Увеличить содержание в продуктах синтеза порошков сBN крупных зернистостей возможно при введении в среду кристаллизации специальных модификаторов превращения [7] или дополнительных центров кристаллизации (д.ц.к.), в качестве которых используются порошки сBN более мелких зернистостей [8–10].

В настоящей работе представлены результаты исследований по синтезу крупнозернистых порошков сBN с использованием д.ц.к. [10], а также рассмотрены физико-механические свойства получаемых порошков как при комнатной температуре, так и после нагрева при 1000 °С в течение 1200 с в среде водорода.

Синтез сBN осуществляли в аппарате высокого давления (АВД) типа наковальни с углублениями [6] с реакционным объемом 18 см³ при p , T -параметрах, которые обеспечивали 35–40 % (по массе) выхода сBN из исходного hBN. При синтезе применяли реакционную шихту, изготовленную согласно [11], основными компонентами которой являлись hBN, Mg и Mg(OH)₂. Реакционная шихта и д.ц.к. применялись в виде гомогенной смеси порошковых компонентов. Время синтеза при проведении экспериментов составляло 240 и 420 с.

Содержание порошков сBN различных зернистостей в продукте синтеза определяли, используя общепринятый метод ситовой классификации. Разрушающую нагрузку при статическом сжатии и показатель динамической прочности порошков различных зернистостей определяли в соответствии с методиками, приведенными в [12].

Фазовый состав, периоды кристаллической решетки и параметры реальной структуры порошков сBN устанавливали по данным рентгеновского исследования совокупности зерен, равномерно (в один слой) нанесенным на поверхность кварцевой кюветы. Дифрактограммы получали на автоматизированном рентгеновском аппарате ДРОН-3 в медном фильтрованном излучении (в зависимости от исследуемого объекта анодное напряжение составляло 20–30 kV, сила тока – 5–20 mA). Съемку осуществляли от вращающегося образца при входных щелях шириной 2 и 4 мм и щели на детекторе шириной 0,1 мм. Дифракционные данные записывали в угловом интервале 2θ–140° в дискретном режиме: шаг сканирования составлял 0,05°, а время экспозиции в каждой точке – 2 с.

Первичную обработку дифрактограмм (расположение центров тяжести $K\alpha_1$ пиков и значения их интегральных интенсивностей) проводили методом полнопрофильного анализа с использованием комплекса программ [13]. Реализованные в программе алгоритмы интерполяции профилей дифракционных отражений кривыми Лоренца с дальнейшим уточнением параметров функции методом наименьших квадратов позволяли корректно определять положения центров тяжести пиков и их интегральных интенсивностей с погрешностями не более ±(0,001–0,005°) и ±(3–10 %) соответственно.

Качественный рентгеновский фазовый анализ выполняли с помощью комплекса программ [13], в который на программном уровне был включен банк эталонных дифрактограмм. В программе фазового анализа предусмотрена возможность автоматического поиска фазовых составляющих, графического сопоставления дифрактограммы исследуемого образца с дифрактограммой эталона, аналитического сопоставления межплоскостных расстояний образца и эталона с последующим уточнением по методу наименьших квадратов периодов кристаллической решетки каждой фазовой составляющей, а также ошибки $\Delta 2\theta$ за счет не-

точности юстировки образца. Относительная ошибка определения периодов кристаллической решетки не превышала 0,03 %.

Усредненное значение параметров тонкой структуры зерен cBN определяли по профилям дифракционных отражений (111) и (222). В качестве эталона использовали специально отобранные совершенные монокристаллы cBN. Выбор качественного эталона, подбор ширины входных и выходной щелей (на рентгеновской трубке и детекторе), использование математических методик сглаживания экспериментальных пиков (метод сплайнов) позволяли корректно выделять профили физического уширения отражений (111) и (222) от зерен исследовавшихся порошков.

Совокупное использование математических методик обработки кривых физического уширения (методы аппроксимации, Стокса и гармонического анализа) позволили получить достоверную информацию о размерах блоков когерентного рассеяния, микронапряжениях и др. Корректность определения параметров реальной структуры контролировали в графическом режиме по ходу функций для коэффициентов $A(n) = f(n)$, а также для $\ln A(n)$.

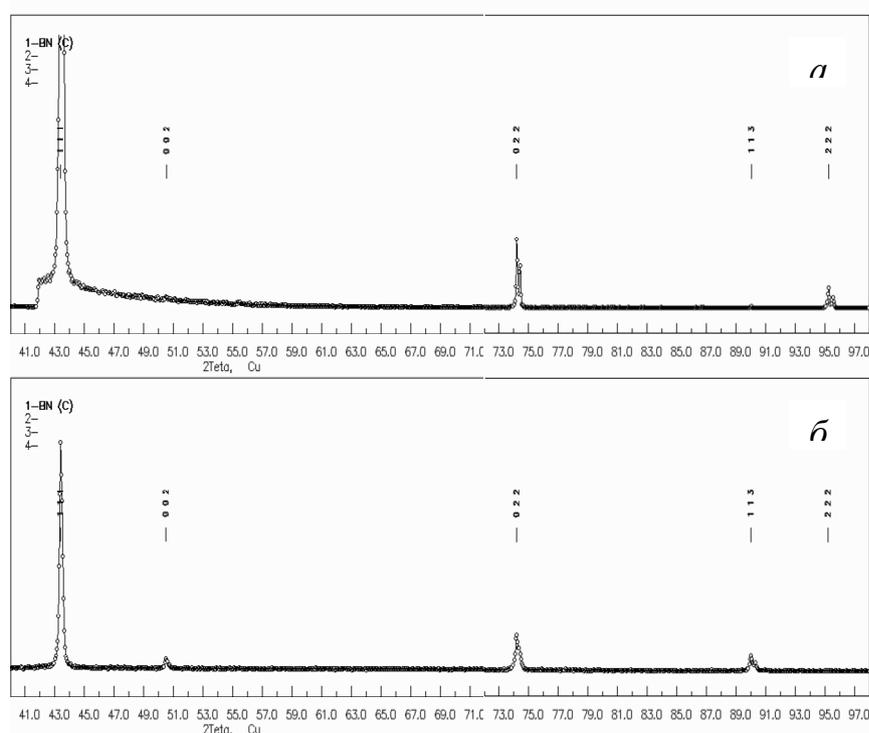


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм от порошка cBN зернистостью 200/160 в исходном состоянии (а) и после его измельчения (б).

Фрагменты дифрактограмм, записанных от порошка cBN зернистостью 200/160 одной из исследовавшихся партий в исходном состоянии и после его измельчения представлены на рис. 1. Сопоставление дифрактограмм от крупнозернистого (см. рис. 1, а) и механически измельченного (см. рис. 1, б) порошков свидетельствует о значительной текстурируемости крупнозернистых порошков cBN (ось текстуры [111]). На это указывает существенное увеличение интенсивностей отражений типа (111) и, соответственно, ослабление отражений других типов вплоть до их исчезновения. Аналогичное перераспределение интенсивностей отражений является типичным и для дифрактограмм, полученным от порошков cBN других исследовавшихся партий.

Таким образом, в процессе приготовления образцов для рентгеновского исследования направление [111] подавляющего большинства крупных зерен cBN совпадает с нормалью к плоскости кюветы (образца). При съемке эти зерна формируют сильные по интенсивности отражения (111) и (222), которые вполне пригодны для определения параметров реальной структуры образцов cBN. Естественно, что наличие в образцах текстуры не влияет на результаты качественного фазового анализа и корректность определения периодов решетки фаз.

В результате проведенных исследований установлены зависимости зернового состава продуктов синтеза cBN от размеров вводимых в ростовую среду д.ц.к. В качестве примера на рис. 2 представлено содержание порошков cBN зернистостей 63/50–500/400 в продуктах

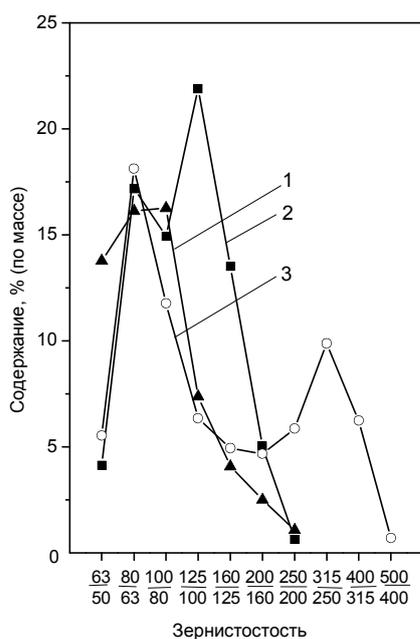


Рис. 2. Содержание порошков cBN зернистостей 63/50–500/400 в продуктах синтеза, полученных без применения д.ц.к. (1) и при использовании д.ц.к. зернистостью 80/63 (2) и 160/125 (3).

синтеза, полученных как без использования д.ц.к. (традиционно применяемые технологии), так и при использовании д.ц.к. различных зернистостей. Время синтеза при проведении экспериментов составляло 240 с.

Из полученных результатов также следует, что использование д.ц.к. дает возможность в несколько раз увеличить содержание в продуктах синтеза порошков cBN крупных зернистостей, а изменение размеров д.ц.к. — направленно влиять на диапазон зернистостей дополнительно получаемых крупнозернистых порошков. Кроме того, применение д.ц.к. позволяет получать крупнозернистые порошки с размерами, которые не могут быть получены по традиционным технологиям при прочих равных условиях.

Исследование морфологии порошков cBN, полученных с применением д.ц.к., показало, что в отличие от порошков, получаемых по традиционным технологиям [3, 14–16], они преимущественно состоят из двойников, незакономерных сростков и наростов с более развитой удельной поверхностью (рис. 3). Это дает основания предположить, что порошки cBN, полученные с использованием д.ц.к., в случае использования их в инструменте будут лучше удерживаться в связке благодаря более развитой поверхности, что должно повысить эффективность их применения.

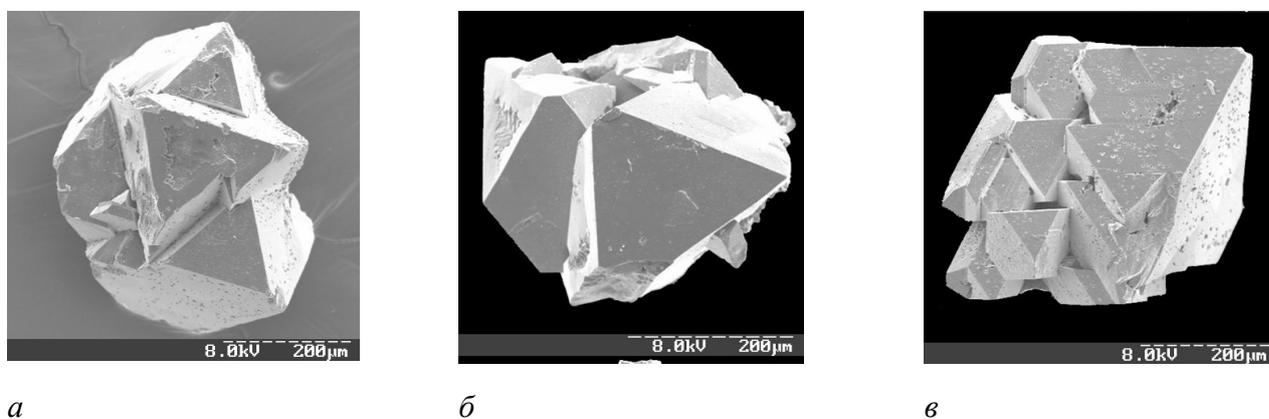


Рис. 3. Зерна cBN синтезированные с применением д.ц.к. зернистостью 400/315 в форме двойников (а), незакономерных (б) и параллельных (в) сростков.

Проведенные нами испытания показали, что порошки различных зернистостей, полученные с применением д.ц.к., по значениям показателей прочности при статическом сжатии, динамической прочности и термостойкости не уступают порошкам cBN, получаемым по традиционным технологиям при прочих равных условиях. Порошки удовлетворяют техническим требованиям, предъявляемым к порошкам из кубического нитрида бора марок КР и КВ [17].

После нагрева порошков зернистостей 160/125–400/315 до 1000 °С в течение 1200 с в среде водорода значения показателя их прочности при статическом сжатии в большинстве случаев снижались на 20–50 % от исходного значения. Для получения порошков с более высокой термостойкостью необходимо использовать специальные реакционные составы [18].

Результаты рентгеновских исследований порошков сBN различных зернистостей, которые были отобраны из 5 различных партий продуктов синтеза, представлены в таблице. Для исследовавшихся порошков определены фазовый состав, период решетки, размеры блоков когерентного рассеяния и напряжения 2-го рода (σ). Свойства порошков исследовались как в исходном состоянии, так и после нагрева при 1000 °С в течение 1200 с в среде водорода.

Таблица. Параметры тонкой структуры порошков сBN различных зернистостей, полученным по различным технологиям

Номер партии	Зернистость д.ц.к., мкм	Время синтеза, с	Зернистость с BN, мкм	Период решетки, Å	Размеры блоков, Å	σ , ГПа
1	Д.ц.к. не применялись	420	200/160	3,61482(5)	~1500	–
			200/160*)	3,61492(4)	~1500	–
			250/200	3,61637(8)	~1500	–
2	80/63		125/100	3,61593(4)	~1500	–
			200/160	3,61593(4)	~1500	–
3	160/125	240	200/160	3,61523(5)	404(15)	0,59(4)
			200/160*)	3,61522(6)	410(10)	0,74(5)
4	250/200		400/315	3,61553(5)	315(15)	0,35(4)
5	315/250		400/315	3,61543(5)	391(20)	0,65(6)

*) Образцы подвергались нагреву при 1000 °С в среде водорода в течение 1200 с.

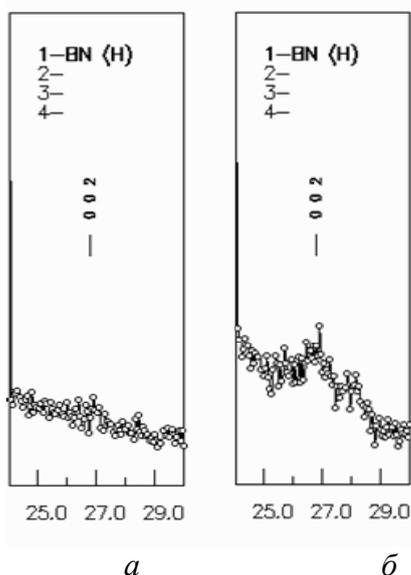


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм от порошков сBN зернистостью 200/160 (см. таблицу, партия 3) в исходном состоянии (а) и после нагрева при 1000 °С в течение 1200 с в среде водорода (б).

изменяется в зависимости от условий синтеза и зернистости порошков сBN в диапазоне от 3,615 до 3,616 Å.

Результаты исследований показывают (см. таблицу), что рост зерен сBN на д.ц.к. сопровождается формированием субструктуры, для которой характерно уменьшение размеров блоков когерентного рассеяния по сравнению с зёрнами, полученными без применения д.ц.к. при прочих равных условиях. При этом наблюдается тенденция к уменьшению размеров блоков когерентного рассеяния по мере увеличения зернистости и скорости роста порошков, получаемых при одних и тех же условиях синтеза.

Следует отметить, что значения размеров блоков когерентного рассеяния и уровня напряжений σ для порошков, полученных с применением д.ц.к., находятся в диапазоне, характерном для некоторых марок порошков сBN фирм «GE Superabrasives» и «Elementsix» [16].

Результаты фазового анализа показывают, что во всех синтезированных нами порошках сBN содержится в небольших количествах в виде примеси окись магния, значение периода кристаллической решетки которой

Результаты фазового анализа также показывают, что высокотемпературный нагрев зерен cBN приводит к их частичной графитизации с образованием hBN (рис. 4) и сопровождается, как известно [16], ростом напряжений σ (см. таблицу).

Исследование параметров тонкой структуры порошков cBN различных зернистостей показало (рис. 5), что увеличение размеров порошков сопровождается увеличением физического уширения отражений (111) и (222), что свидетельствует о снижении степени совершенства.

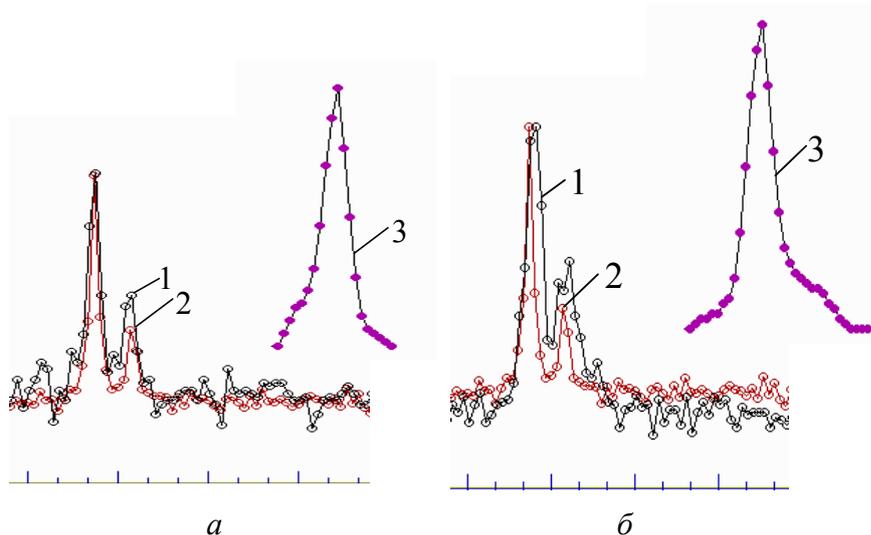


Рис. 5. Профили дифракционных отражений (111) и (222) от порошков зернистостей 200/160 (а; график 1), 400/315 (б; график 1) и от порошка–эталоны (а, б; графики 2); профили физического уширения отражений (увеличено) от порошков зернистостей 200/160 и 400/315 соответственно (а, б; графики 3 соответственно).

Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Содержание в продуктах синтеза крупнозернистых порошков кубического нитрида бора может быть существенно увеличено при введении в ростовую среду дополнительных центров кристаллизации, изменение размеров которых дает возможность управлять диапазоном дополнительно получаемых порошков крупных зернистостей.

По уровню механических характеристик крупнозернистые порошки, полученные с применением дополнительных центров кристаллизации, не уступают порошкам, полученным по традиционным технологиям.

Использование дополнительных центров кристаллизации сопровождается образованием крупнозернистых порошков кубического нитрида бора с развитой поверхностью, что может найти эффективное применение в абразивном инструменте благодаря лучшему удержанию в связке.

Литература

1. Wentorf R. H. Cubic form boron nitride // J. Chem. Phys. – 1957. – **226**, N 4. – P. 956.
2. 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.
3. Инструменты из сверхтвердых материалов / Под ред. Н. В. Новикова. – М.: Машиностроение, 2005. – 555 с.

4. Сверхтвердые материалы / И. Н. Францевич, Г. Г. Гнесин, А. В. Курдюмов и др. Под общ. ред. И. Н. Францевича. – Киев: Наук. думка, 1980. – 296 с.
5. Bundy F. P., Wentorf R. H. Direct transitions hexagonal boron nitride in denser forms // J. Chem. Phys. – 1963. – **38**, N 5. – P. 1144–1149.
6. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: Монография в 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова. – Том 1: Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А. А. Шульженко. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2003. – 320 с.
7. Кубический нитрид бора: условия получения, морфология, физические свойства / А. Н. Соколов, А. А. Будяк, Г. Д. Ильницкая и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 7. – Киев.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – С. 145–151.
8. Пат. 3192015 США, кл. 23–191. Growth of large cubic form of boron nitride crystals / R. H. Wentorf. – Publ. 29.06.1965.
9. Пат. 2159736 Россия, C01B21/06, C01B31/06. Метод получения сверхтвердых материалов кубической структуры / С. В. Боровиков, В. М. Давиденко, Э. Я. Довгаль и др. – Оpubл. 27.11.2000 г.
10. Пат. 65367 А Украина, C10B21/06, C01B31/06. Спосіб отримання кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, М. В. Новіков, І. О. Боримський. – Оpubл. 15.03.2004, Бюл. № 3.
11. Пат. 4580 Україна, C01B21/064. Спосіб приготування шихти для одержання порошків кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, В. М. Давіденко, В. С. Лисанов та ін. – Оpubл. 28.12.1994, Бюл. № 7–1.
12. ДСТУ 3292–95. Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови. – Введ. 28.12.1995.
13. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Конструкційні та функціональні матеріали «КФМ'97»: Тез. доп. Другої Міжнар. конф., Львів, 14–16 жовтня 1997 р. – Львів: НТШ, 1997. – С. 260–261.
14. Кубический нитрид бора: условия получения, морфология, физические свойства / А. Н. Соколов, А. А. Будяк, Г. Д. Ильницкая и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 7. – Киев.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – С. 145–151.
15. Зарецкая Г. М., Лавров И. В., Н. Е. Филоненко. Искусственные абразивные материалы под микроскопом. Фазовый состав и микроструктура. – Ленинград: Недра, 1981. – 160 с.
16. Исследование реальной структуры монокристаллов кубического нитрида бора, выращенных в различных средах / Н. Н. Белявина, И. Ю. Игнатьева, В. Я. Маркив и др. // Воздействие высоких давлений на материалы: Сб. научн. тр. – Киев: ИПМ АН УССР, 1993. – С. 25–28.
17. ТУ У 88.090.018–98. Порошки кубического нитрида бора. Технические условия. – Введ. 09.03.1999.
18. Шульженко А. А., Новиков Н. В., Кислый П. С. и др. Некоторые свойства кубонита новой марки. – Сверхтв. материалы. – 1980. – № 3. – С. 17–18.

Поступила 24.07.2006 г.