

7. Лоладзе Н. Т. Влияние структуры исходного углеродсодержащего вещества на кинетику процесса алмазообразования. Проблемы сварки, металлургии и родственныз технологии // III межд. научно-техническая конференция, Проблемы сварки, металлургии и родственных технологий посв. 80-летию Патона Б.Е., Тбилиси, 15 – 18 декабря 1998, сб.докл. – Тбилиси: Ассоциация сварщиков Грузии, 1998 – с. 170 –177.
8. Munson R.A. Surface Energies of Liquid Metal Interfaces with Carbon.//Carbon. –1967 – v.5 – p.471 –474.
9. Безруков Г. Н., Поляков В. П., Лоладзе Н. Т., Мухаметкулова М. М.. Исследование кинетики каталитического превращения графита в алмаз при различных термодинамических условиях синтеза //Сверхтвердые материалы. –1982 –№ 2 – с. 7 –10.
10. Кацай М. Я., Невструев Г. Ф., Мясников Е. П. Влияние концентрации углерода в сплаве на процессе синтеза и свойства алмазов // Сверхтвердые материалы – 1985 – № 2 – с. 3 –7.

Поступила 05.06.09

УДК 621.921:661.65

И. А. Боримский

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

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ – АЛМАЗА И ГРАФИТА

It is shown, that introduction of carbon materials - diamond and graphite in a reactionary charge mixture for cBN synthesis reduces the fractional conversion $hBN \rightarrow cBN$ and influences a habitus of formed crystals. It is shown, that crystals of diamond with sizes more than 10 microns are not the crystallization centers at a cBN synthesis.

Введение

Высокотвердые и термостойкие кристаллы кубического нитрида бора (cBN) [1] широко применяются при изготовлении различных инструментов, используемых при абразивной и лезвийной обработке широкого класса труднообрабатываемых материалов, таких как закаленные углеродистые, конструкционные и легированные стали, жаропрочные сплавы, высокотвердые наплавленные и напыленные покрытия, высокопрочные и износостойкие чугуны и др. [2].

cBN является синтетическим материалом, который получают из бор- и азотсодержащей реакционной шихты при высоких p, T -параметрах в области термодинамической стабильности [3; 4].

При синтезе cBN в зависимости от состава применяемой реакционной шихты, p, T -параметров, продолжительности синтеза, а также других факторов одновременно получают кристаллы, различающиеся формой, размерами и физико-механическими свойствами [4].

На характеристики синтезируемых кристаллов cBN существенно влияют дополнительные центры кристаллизации. В качестве последних обычно применяют кристаллы cBN, которые вводят в реакционную шихту [5; 6].

Цель настоящей работы – исследовать возможность применения при синтезе *c*BN в качестве дополнительных центров кристаллизации порошки алмаза различной зернистости и изучить их влияние на характеристики получаемых кристаллов *c*BN.

Методика эксперимента

Синтез *c*BN осуществляли в аппарате высокого давления типа «наковальни с углублениями» с реакционным объемом 22 см³ [7]. Продолжительность синтеза *c*BN во всех экспериментах составляла 240 с. Давление в реакционной ячейке аппарата высокого давления, которое при синтезе *c*BN определяли по калибровочной кривой аппарата, составляло 5,0–5,5 ГПа. Температурные условия в реакционной ячейке устанавливали и контролировали по электрической мощности нагревания ячейки. Эксперименты проводили при мощности нагревания, которая обеспечивала наиболее равномерное распределение кристаллов *c*BN по объему реакционной шихты.

Применяли реакционную шихту [8], состоящую из гексагонального нитрида бора (HBN) и инициатора превращения, содержащего Mg и Mg(OH)₂ (далее – шихта 1) и шихту, состоящую из *h*BN и инициатора превращения Mg₃N₂ (далее – шихта 2). Следует отметить, что в шихте 1 соединение Mg(OH)₂ имело вид покрытия на поверхности частиц Mg.

Шихту 1 применяли как в виде гомогенной смеси порошков-компонентов, так и в виде послойно расположенных чередующихся дисков, изготовленных из HBN и Mg+Mg(OH)₂. Компоненты шихты в виде гомогенной смеси смешивали с порошками алмаза. При послойном расположении компонентов порошки алмаза смешивали с порошком *h*BN.

Шихту 2 применяли только в виде гомогенной смеси порошков-компонентов.

При выполнении исследований в качестве добавки к реакционной шихте применяли порошки алмаза АСМ 14/10, АСМ 28/20, АСМ 60/40 и АС80 315/250, которые вводили в шихту в количестве 4 и 6 % ее массы.

Состав фаз, которые образовывались в спеках из реакционной шихты в процессе синтеза *c*BN, а также периоды кристаллической решетки отдельных фаз определяли по данным рентгеновского исследования с использованием стандартных методик. Дифрактограммы получали на автоматизированном рентгеновском аппарате ДРОН-3 в медном фильтрованном излучении.

Форму и размеры кристаллов *c*BN исследовали после извлечения из спеков по стандартным технологиям [9] с помощью оптического микроскопа XSP-139TP, оснащенного цифровым фотоаппаратом.

Площадь удельной поверхности применяемых микропорошков определяли с помощью гранулометра LMS-30 (Япония).

Результаты

Установлено, что введение микропорошков алмаза в реакционную шихту 1 с инициатором превращения, содержащим свободный Mg, снижает степень превращения α гексагонального нитрида бора в кубический.

Результаты исследований, полученные при синтезе *c*BN с применением реакционной шихты, содержащей микропорошки алмаза в количестве 4 % ее массы, приведены в табл. 1 и показаны рис. 1. В табл. 1 также приведены степени превращения *h*BN→*c*BN, полученные при прочих равных условиях без применения микропорошков алмаза, а также площади удельной поверхности $F_{уд}$ применявшихся микропорошков.

Взаимозависимость степени превращения *h*BN→*c*BN и зернистости микропорошков алмаза, введенных в реакционную шихту при синтезе *c*BN

Зернистость микропорошка алмаза	14/10	28/20	60/40	–
Площадь удельная поверхности, м ² ·см ⁻³	0,630	0,311	0,153	–
Степень превращения, % (по массе)	2,1	18,8	22,4	34,8

Как следует из приведенных результатов, наблюдается прямая зависимость между степенью превращения *h*BN→*c*BN и зернистостью применявшихся микропорошков алмаза

и, следовательно, обратная зависимость между степенью превращения и площадью удельной поверхностью микропорошков.

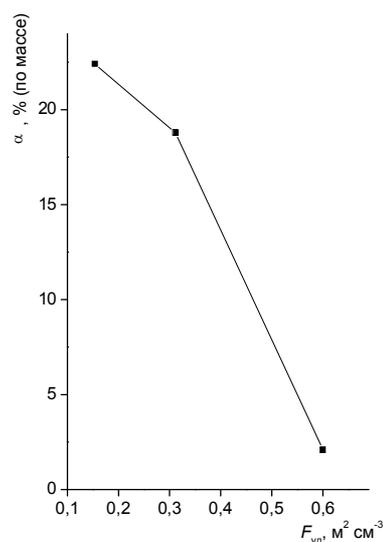


Рис. 1. Зависимость степени превращения $h\text{BN} \rightarrow c\text{BN}$ от площади удельной поверхности введенных в реакцию шихту микропорошков алмаза

При введении в реакцию шихту микропорошков алмаза в количестве 6 % (по массе) кристаллизация $c\text{BN}$ либо прекращалась (при применении порошка АСМ 14/10), либо была незначительной (при применении порошка АСМ 60/40), как показано на рис. 2.

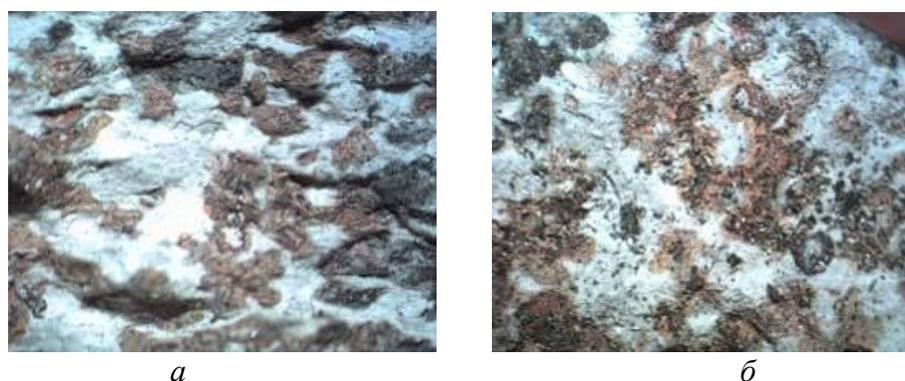


Рис. 2. Общий вид изломов спеков после синтеза $c\text{BN}$, содержавших микропорошки алмаза АСМ 14/10 (а) и АСМ 60/40 (б) в количестве 6 % массы реакционной шихты

В результате рентгенографических исследований фазового состава инициаторов превращения, извлеченных из спеков после синтеза $c\text{BN}$, который осуществляли в присутствии микропорошков алмаза (исследовали спеки, полученные при послойном расположении компонентов реакционной шихты), выявлено следующее.

Синтез $c\text{BN}$ из шихты, содержащей порошок алмаза, сопровождался превращением значительной части исходного металлического Mg в MgO (параметры решетки: $a = b = c = 0,42147$ нм) и MgC_x (параметры решетки: $a = 0,56991$ нм, $b = 0,52747$ нм, $c = 0,50792$ нм). По мере уменьшения количества Mg и увеличения количества MgO и MgC_x , которые вероятнее всего располагались преимущественно на поверхности частиц Mg , уменьшалась активность инициатора превращения, в результате чего степень превращения $h\text{BN} \rightarrow c\text{BN}$ сначала снижалась, а затем прекращалась.

По нашему мнению, MgO и MgC_x образуются из металлического Mg в присутствии порошков алмаза следующим образом.

При высокотемпературном нагревании реакционной шихты в процессе синтеза *c*BN порошок алмаза взаимодействует с соединением $Mg(OH)_2$ или водой, образующейся в случае распада $Mg(OH)_2$ на MgO и H_2O , по реакции $C + Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + CO + H_2$ или $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$. Согласно второй реакции алмаз также взаимодействует с водой, адсорбированной реакционной шихтой, нагревателями и другими деталями контейнера. Образующийся в результате реакций водород высокой диффузионной подвижности покидает реакционную ячейку, а образовавшийся CO взаимодействует с Mg по реакции $Mg + CO \rightarrow MgO + C$. Далее образовавшийся аморфный углерод, который располагается на поверхности Mg , реагирует с последним по реакции $Mg + XC \rightarrow MgC_x$. Возможность образования карбидов магния различного состава при взаимодействии Mg и C под высоким давлением была установлена ранее [10]. Очевидно, что скорость рассмотренных реакций прямо зависит от площади поверхности алмазного порошка, расположенного в шихте, что подтверждается экспериментами.

В качестве примера приведем состав инициатора превращения, который образовался при синтезе *c*BN из шихты, содержащей микропорошок АСМ 14/10, % (по массе): MgO – 67; Mg – 9; BN – 12; MgC_x – 11. Следует отметить, что $Mg(OH)_2$ в составе инициатора превращения не обнаружено.

Если инициатор превращения $hBN \rightarrow cBN$ не содержал свободного магния, что наблюдалось при синтезе *c*BN с использованием в качестве инициатора превращения нитрида Mg_3N_2 (шихта 2), введение в реакционную шихту порошков алмаза не приводило к снижению выхода *c*BN.

По мере уменьшения зернистости вводимых в реакционную шихту порошков алмаза со снижением степени превращения $hBN \rightarrow cBN$ увеличивались размеры синтезируемых кристаллов *c*BN и количество кристаллов с хорошо сформированными отдельными гранями тетраэдра (рис. 3).

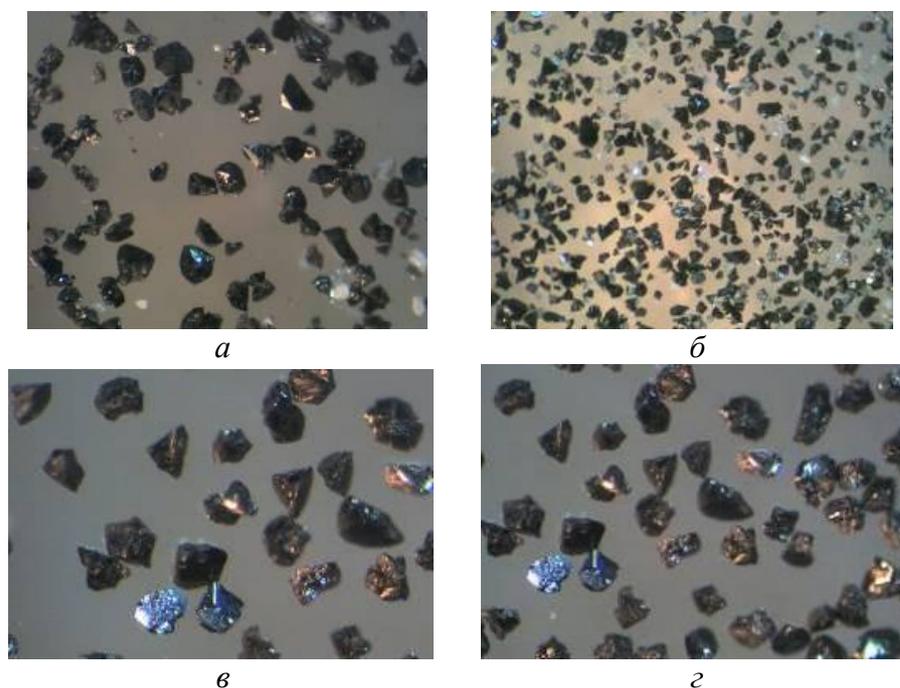


Рис. 3. Общий вид кристаллов *c*BN, полученных при использовании реакционной шихты, содержащей порошки АСМ 14/10 и АСМ 60/40 в исходном неклассифицированном по размерам состоянии (а, б), и порошки зернистости 125/100 (в, г), выделенные из продукта синтеза соответственно

Ранее кристаллы в форме тетраэдров не образовывались в процессе синтезе *c*BN при прочих равных условиях, но без применения порошков алмаза. Образование кристаллов *c*BN в форме тетраэдров возможно связано либо с меньшей стесненностью их роста в результате

значительного уменьшения количества центров кристаллизации, либо с изменением в процессе синтеза состава реакционной шихты.

Отметим, что в экспериментах не обнаруживалось наращивание cBN на применявшиеся микропорошки алмаза, как и на порошки алмаза более крупной зернистости – 315/250. Излом спека из реакционной шихты 1 после синтеза cBN, на котором виден один из кристаллов алмаза (кристалл желтого цвета), на поверхности которого, как и на поверхности остальных кристаллов алмаза, не выявлен наращенный слой из cBN, показан на рис. 4. Рядом с кристаллом алмаза видны кристаллы cBN темного цвета.

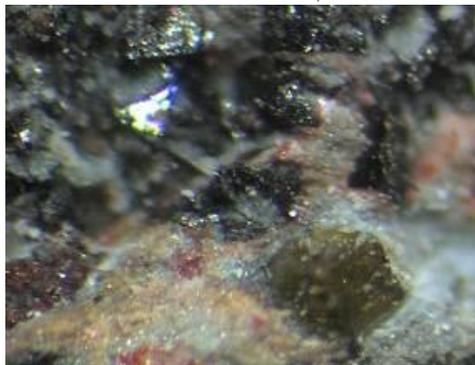


Рис. 4. Общий вид излома брикета из реакционной шихты, содержащей кристаллы AC80 315/125, после синтеза cBN

Таким образом, кристаллы алмаза размером более 10 мкм в условиях экспериментов не являлись центрами кристаллизации для cBN. Возможно, такими центрами могут быть кристаллы алмаза с меньшего размера, соизмеримые с размерами зародышей cBN, например, ультрадисперсные кристаллы алмаза.

При замене порошков алмаза, которые вводились в реакционную шихту при синтезе cBN, порошками графита получили результаты, сравнимые с рассмотренными ранее.

Выводы

1. Изучено влияние углеродных материалов – порошков алмаза и графита, вводимых в реакционную шихту для синтеза cBN, содержащую воду и свободный Mg, и установлено следующее:

введение углеродных материалов в реакционную шихту снижает степень превращения гексагонального нитрида бора в кубический;

существует обратная зависимость между степенью превращения гексагонального нитрида бора в кубический и площадью поверхности содержащегося в реакционной шихте углеродного материала;

снижение степени превращения гексагонального нитрида бора в кубический, наблюдаемое при введении в шихту углеродного материала, связано с превращением части магния в его соединения – оксид и карбид;

введение в реакционную шихту углеродных материалов сопровождается образованием кристаллов с хорошо сформированными отдельными гранями тетраэдра.

2. Кристаллы алмаза размером более 10 мкм в условиях экспериментов не являлись центрами кристаллизации при синтезе cBN.

Литература

1. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: Справоч. изд. / А. В. Курдюмов, В. Г. Малоголовец, Н. В. Новиков и др. – М.: Металлургия, 1994. – 318 с.
2. Инструменты из сверхтвердых материалов / Под ред. Н. В. Новикова. – М.: Машиностроение, 2005. – 556 с.

3. 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.
4. Бурдина К. П. Химические аспекты синтеза кубического нитрида бора: Авторефер. дис. ... д-ра хим. наук / МГУ им. М. В. Ломоносова. – М., 2000. – 78 с.
5. Пат. 65367 А Україна, МПК⁷ C10B21/06, C01B31/06. Спосіб отримання кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, М. В. Новіков, І. О. Боримський. – Заявл. 18.07.03; Опубл. 15.03.04; Бюл. № 3.
6. Боримский И. А., Квасница В. Н., Шульженко А. А. Синтез и морфология кристаллов кубического нитрида бора, полученных с применением дополнительных центров кристаллизации // 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.
7. 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.
8. Пат. 4580 Україна, МПК⁵ С 01 В 21/064. Спосіб приготування шихти для одержання порошоків кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, В. М. Давіденко, В. С. Лисанов та ін. – Опубл. 28.12.94; Бюл. № 7-1.
9. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ / 2003. – Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов. – 320 с.
10. Диаграмма состояния системы магний-углерод при давлении 7,7 ГПа / Шульженко А. А., Игнатъева И. Ю., Белявина Н. Н., Белоусов И. С. // Сверхтвердые матер. – 1988. – № 6. – С. 3–5.

Поступила 10.06.09

УДК 669.017.14:539.89

**А. И. Боримский; В. Г. Делеви, П. А. Нагорный, кандидаты технических наук,
Т. Ю. Чипенко**

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

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ СЛОЯ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПЛАВОВ систем Co–Fe–WC, Co–Fe–TaC И Co–Fe–NbC С ГРАФИТОМ

Special features of the influence of W, Ta and Nb on the interaction between the Co–Fe alloy and graphite at $T = 1600$ K and pressure of 4–5 GPa have been studied. It is shown that a pressure increase up to 5 GPa changes the pattern of the influence of W, Ta and Nb on the structure of the contact melting layer changing it from stable state (solid solution + graphite) to metastable state (solid solution + Me_3C carbide).

Введение

Эффективность синтеза алмаза при использовании растворителей углерода на основе сплавов системы Co–Fe существенно увеличивается при введении в их состав хрома [1]. Последний является карбидообразующим элементом, который в сплавах системы $Me_{VIIa} GP - C$ стабилизирует карбиды типа Me_3C , переводя сплавы из стабильного (твердый раствор + гра-