

6. Biosensing properties of nanocrystalline diamond film grown on polycrystalline diamond electrodes / S.S. Pei, P.L. Kian, C.P. Wei, Z. Heng. //Diamond Relat. Mater. – 2005. – 14. – N 3–7. – P. 426–431.
7. Электрокатализ кислородной реакции на электродах, изготовленных с использованием дисперсных синтетических алмазов, проиотированных порфирином кобальта и его пирополимерами / Г.В. Жугаева, К.А. Радюшкина, М.А. Маринич и др.// Электрохимия. – 2001. – 37. – № 10. – С. 1223–1228.
8. Исследование электродов из нанокмпозитов алмаз-пироуглерод с помощью интеркаляции лития / Ю.В. Плесков, Т. Л. Кулова, А.М. Скундин и др. //Электрохимия. – 2004. – 40. – № 12. – С.1508–1513.
9. Электрохимическое поведение компактов из нано- и микро- дисперсных порошков алмазов в водных электролитах/И.А. Новоселова, Е.Н. Федоришена, А.А. Бочечка и др. //Физика твердого тела. – 2004. – 46. – № 4. – С. 727–729.
10. Новоселова И.А., Федоришена Е.Н., Панов Э.В. Электроды на основе алмазных и алмазоподобных материалов для электрохимического применения //Сверхтвердые матер. – 2007. – № 1. – С. 32–50.

Поступила 11.06.09

УДК 621.762.4:661.657.5-022.532

Г. Р. Петросян, В. С. Панов, д-р техн. наук

Московский Государственный технологический университет стали и сплавов, Россия

ОЦЕНКА УПЛОТНЯЕМОСТИ НАНОПОРОШКА НИТРИДА БОРА ПО ИЗМЕНЕНИЮ ЕГО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Appraisal of compression nanopowder of boron nitride with change his thermal conductivity.

Нитрид бора (BN) и материалы на его основе занимают заметное место в ряду важнейших инструментальных материалов (керамика, сверхтвердые материалы и др) и являются основой многих современных технологий и широко применяются в реакциях промышленного органического синтеза, при крекинге нефти, в изделиях высокотемпературной техники, производстве полупроводников, получении высокочистых металлов, газовых диэлектриков, в качестве огнетушащего средства, в атомной промышленности и др. [1]. Основанием для такого широкого их являются свойства, существенно зависящие от получаемой пористости изделий. Термодинамические особенности полиморфизма нитрида бора обусловили появление большого количества материалов на основе его плотных модификаций и различных технологий получения.

В настоящее время остро стоит вопрос изучения технологии получения керамических материалов с высокой теплопроводностью и высоким электросопротивлением, которые применяются в качестве режущего инструмента, изоляторов в трубчатых нагревателях и т. п.

Получение изделий из BN методом порошковой металлургии невозможно, поскольку прессование порошка нитрида бора с частицами размером 60–120 нм очень затруднено, особенно при необходимости получения прессовки без применения пластификаторов [2]. Прессование в стальных пресс-формах невозможно даже при максимально возможном давлении прессования, так как довольно прочная самосвязанная прессовка не образуется из-за отсут-

ствия пластичности, высокой твердости и абразивности этого алмазоподобного соединения [3, 4]. При давлении 7,7 ГПа плотность не превышает 20 %.

Фактически опрессовывание позволяет только уменьшить насыпной объем порошкового образца вследствие его деаэрации, что наиболее существенно для микропорошков низких фракций. Метод компактирования с пластификаторами и связующими материалами широко используемый в порошковой металлургии, также неприменим для BN, так как последующий длительный обжиг опасен не только нежелательным науглероживанием и окислением микропорошка, но и фазовым превращением метастабильного BN в графитоподобный при температуре обжига выше 1600 К.

Известны несколько способов предварительного прессования BN в пресс-форме [5].

Уплотнение утряской или трамбовкой, приводящее к уменьшению объема свободно насыпанного порошка, применяется для заполнения пресс-формы.

Для гексагонального нитрида бора известен способ прессования смеси нанопорошка нитрида бора с добавлением более крупного, с микронным размером частиц, которые легко разрушаются или деформируются [4, 5]. В этом случае частицы микропорошка играют роль своеобразной связки, удерживающей прессовку от разрушения за счет создания некоего каркаса из деформированных микрочастиц.

Роль связки в данном случае должен сыграть микропорошок из оксида магния, обладающего высокой теплопроводностью, а его электросопротивление его не существенно, если не превышает порогового значения.

Данная работа посвящена выбору состава и разработке технологии получения компактных изделий из нитрида бора⁵.

Для исследования был выбран гексагональный нитрид бора размером частиц 60–80 нм. Размер частиц оксида магния составлял 5–8 мкм. Насыпную плотность определяли по массе свободно насыпанного порошка с помощью волюмометра [6]. Для уплотнения микропорошков прессованием использовали цилиндрическую пресс-форму. В расчетах пористости образцов принимали плотность беспористого образца равную 3,49 г/см³. О величине пористости судили по теплопроводности. Разработанную технологию проверяли на втулках разной толщины.

Поскольку известно, что с уменьшением размеров частиц порошка увеличивается количество точек их контакта и повышается теплопроводность [4], применяли ультрадисперсный порошок нитрида бора, спрессованный по обычной технологии. Спрессованный материал выбран также потому, что ультрадисперсные частицы имеют более однородную структуру, т. е. более низкую плотность дислокаций либо не имеют их при соответствующем размере частиц. В свою очередь это определяет высокую теплопроводность, которая в данном случае зависит только от состояния поверхности частиц и плотности их контакта. Если при изготовлении использовать монокристалльные наполнители в виде втулок, то при последующих операциях монокристалл трескается по плоскостям сдвига и по трещинам образуются границы с высоким теплосопротивлением, поскольку надежного контакта образовавшихся поверхностей достичь не удастся [7]. При опрессовке втулок, спрессованных из выбранного порошка, они не разрушаются, а частицы перераспределяются в объеме в соответствии с приложенным усилием и наличием пустот между частицами. При этом количество точек контакта не уменьшается, а может даже увеличиваться. При этом повышается плотность контакта частиц порошка [3].

Как показали расчеты, а впоследствии и измерения, теплопроводность раздробленных монокристалльных наполнителей снижается по сравнению с теплопроводностью монокристалла в 10–15 раз, а теплопроводность спрессованных наполнителей – в 5–6 по сравнению с теплопроводностью монокристалла, т. е. становится выше теплопроводности раздробленного монокристалла, причем с уменьшением размеров частиц теплопроводность монотонно повышается [7].

⁵ В экспериментальной части работы принимал участие докторант Басов В. В.

Для того, чтобы получить требуемую теплопроводность, и остаточную прочность прессовки и осуществить технологическую операцию – перегрузку вставки, необходимо было установить минимальное давление прессования. В этой связи, прежде всего, рассчитали теплопроводность нитрида бора в свободной засыпке при некотором произвольном уплотнении и по таблицам – теплопроводность монокристалла при различных температурах. По такому расчету для нитрида бора был построен график (рис. 1).

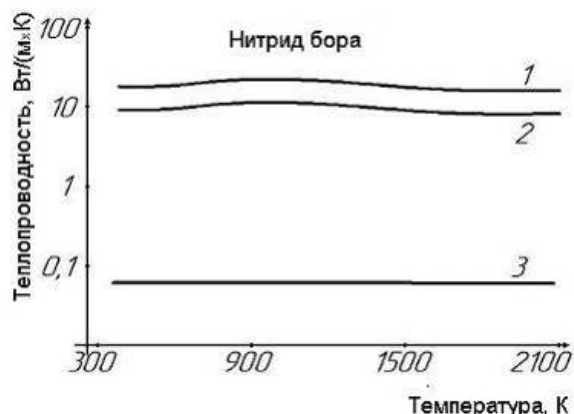


Рис. 1. Зависимость теплопроводности от температуры для нитрида бора: 1 – монокристалл, 2 – спрессованный порошок, 3 – порошок при свободной засыпке

По данным рис. 1 построили срез графиков для рабочей температуры 973 К (рис. 2).

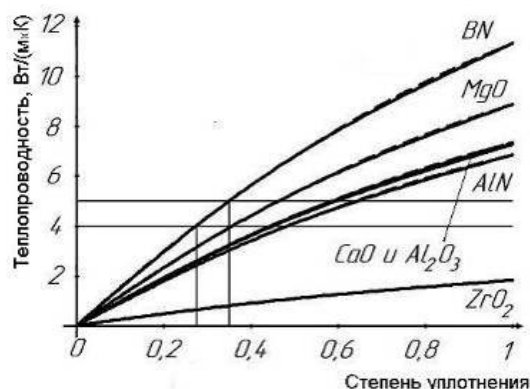


Рис. 2. Зависимость теплопроводности от степени уплотнения

Горизонтальные прямые с соответствующей требуемой теплопроводностью 4–5 Вт/(м·К) соответствуют степени уплотнения порошка изолирующего материала. После построения сечений были найдены полиномиальные уравнения аппроксимаций. Для нитрида бора

$$Y(x) = -4,565x^2 + 15,871x + 0,029,$$

где, Y – теплопроводность, x – температура.

Однако такой степени уплотнения соответствуют нагрузки на детали пресс-формы, превышающие предел прочности большинства инструментальных материалов.

Требуемую степень уплотнения удалось получить добавлением частиц порошка большей крупности из материала, не существенно влияющего на теплоэлектрические свойства изделия и имеющего меньшую твердость, чем основной материал теплопроводного наполнителя. При этом рассчитали предельное количество присадки (в качестве наполнителя выбрали оксид магния), необходимое для повышения коэффициента трения между частицами нитрида бора, поскольку последний является твердой смазкой. При последующем прес-

совании образуется устойчивый каркас, позволяющий сохранять форму и размеры изделия при дальнейших технологических операциях.

Результаты построения совместного графика изменения теплопроводности в зависимости от концентрации веществ в смеси показывают, что состав смеси можно выбрать только с учетом прессуемости и электропроводности, поскольку теплопроводность смеси нитрида бора и оксида магния всегда превышает заданный предел.

Построение математической модели для плотных упаковок из частиц двух размеров, подобных размерам оксида магния и нитрида бора [8] позволяет определить соотношение между содержанием частиц разного размера.

Расчетом было установлено давление прессования, необходимое для получения требуемой плотности и теплопроводности изделия из нитрида бора с оксидом магния. Таким образом, найдены интервалы требуемой степени уплотнения для каждого из исследуемых материалов (табл. 1). Данные о зависимости теплопроводности от различной степени уплотнения (0 и 0,4) для BN и MgO приведены в табл. 2.

Таблица 1. Интервалы требуемой степени уплотнения

Вещество	Степень уплотнения		
	минимум	максимум	средняя
BN	0,275	0,350	0,312
MgO	0,358	0,462	0,410

Таблица 2. Зависимость теплопроводности от различных степеней уплотнения

Соединение	Теплопроводность Вт/(м×К)	Пористость
BN	0,029	0
MgO	0,035	
BN	4,526	0,4
MgO	17,165	

Предложенная технология была проверена на втулках различной толщины стенок. Общий вид спрессованных по этой технологии изделий с различной толщиной стенок показаны на рис. 3. Толщина стенок наименьшей втулки – 1,2 мм.

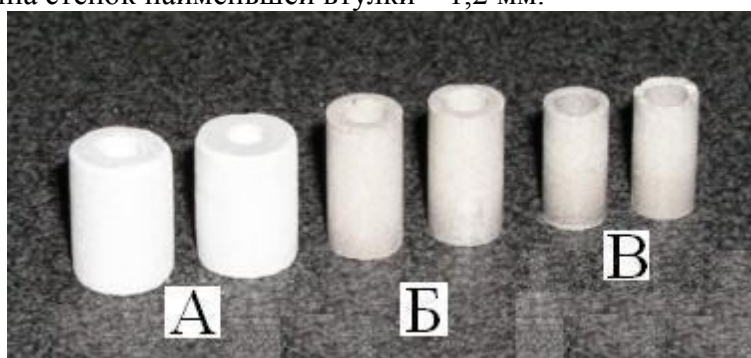


Рис. 3. Спрессованные образцы с различной толщиной стенок: А – с толщиной стенок 3 мм; Б – 2 мм; В – 1,2 мм

Используя предложенную технологию можно получить требуемые изделия с достаточной прочностью, позволяющей манипулировать ими.

Выводы

1. Расчетным путем установлены зависимости теплопроводности от степени уплотнения нанопорошка нитрида бора с добавкой оксида магния.

2. Разработана технология прессования втулок с «тонкой» стенкой из порошка нитрида бора с добавкой оксида магния.

Авторы выражают благодарность доц., к.т.н. Н. И. Борисенко (ЭПИ филиал МИСиС) за помощь, оказанную при проведении ряда экспериментов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ с грант 07-08-00035.

Литература

1. Гёринг Х. Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$. – М. Металлургия, 1967. – 728 с.
2. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
3. Борисенко Н. И., Петросян Г. Р. Формирование наноструктурной переуплотняемой композиции на основе нитрида бора // Конструкции из композиционных материалов. – 2007. – № 3. – С. 33–37.
4. Спечённые материалы для электротехники и электроники. Справочник / Г. Г. Гнесин, В. А. Дубок, Г. Н. Братерская и др. – М.: Металлургия, 1981. – 344 с.
5. Никитина М. В., Петруша И. А. Холодное уплотнение микропорошков кубического нитрида бора без применения пластификатора // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр.– Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 212–218.
6. Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В. Процессы порошковой металлургии: В 2 т. Т. 2. Формование и спекание: Учебник для вузов. – М.: МИСИС, 2002. – 320 с.
7. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография: В 4 т. Т. 4. Физические свойства кристаллов. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
8. Моделирование структуры функционального твёрдого сплава с наноструктурными составляющими. / А. А. Афанасьев, Н. И. Борисенко, О. Н. Борисенко, П. А. Лисин // Конструкции из композиционных материалов. – 2007. – № 3. – С. 25–30.

Поступила 06.04.09

УДК 621.922.079:678

А. А. Шульженко, член-кор. НАН Украины, **О. А. Розенберг**, д-р техн. наук,
А. Н. Соколов, канд. техн. наук

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

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР НА СТРУКТУРУ МОНОКРИСТАЛЛА САПФИРА

The impact of thermal processing under high pressures has been studied, in different environments on the structure and properties of monocrystal sapphire.

Научно-технический прогресс ставит перед материаловедами задачи, которые невозможно решить общепринятыми технологическими приемами. Одним из путей выхода из соз-