

4. Spriggs, R. M. (1986). Expression for Effect of Porosity on Elastic Modulus of Polycrystalline Refractory Materials, Particularly Aluminum Oxide // *Science of Sintering. Vol. 18, Special Issue*, 68–70.
5. Company "HTTC" (HitechCeramic), St. Petersburg. (n.d.). *hitech-ceramics.com*. Retrieved from <http://hitech-ceramics.com/material/ru-aln> [in Russian].
6. Baskakova, E. S., Efimov, V. V., Shorin, A. M., & Kochaev, A. I. (2018). Uprugiye svoystva neuglerodnykh nanomaterialov [Elastic properties of non-carbon nanomaterials] *Vestnik Ul'yanovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta [Bulletin of the Ulyanovsk State Technical University]. (1)*, 24–31 [in Russian].
7. Tsubouchi, K., Sugai, K., & Mikoshiba, N. (1981). AlN material constants evaluation and SAW properties on AlN/Al₂O₃ and AlN/Si, *IEEE 1981. Ultrasonics Symp.* P. 375.
8. Yonenaga, I., Shima, T., & Sluiter, M. H. F. (2002). Nano-indentation hardness and elastic moduli of bulk single-crystal AlN, *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41, 7A*, 4620.
9. Jian, S.–R., & Juang, J.–Y. (2012). Indentation-induced mechanical deformation behaviors of AlN thin films deposited on *c*-plane sapphire *J. Nanomaterials. Vol. 2012, 1*. Article No. 36. Doi: 10.1155/2012/914184.
10. Fesenko, I. P., & Dub, S. M. (2004). Mechanical properties of polycrystalline AlN *J. Superhard Materials. 26, 4*, 39–45.
11. Kisly, P. S., Kuzenkova, M. A., Bodnaruk, N. I., & Grabchuk, B. L. (1988). *Karbid bora [Boron carbide]* Kiev: Naukova Dumka [in Russian].

УДК 621.921:661.65

DOI: 10.33839/2708-731X-23-1-282-288

І. О. Боримський, інж.

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, 04074, м. Київ, e-mail: iborimsky@gmail.com*

СИНТЕЗ cBN ЗА РІЗНИХ УМОВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ У ПРИСУТНОСТІ ЯК ЗАТРАВОК МІКРОПОРОШКІВ cBN

Досліджено процес синтезу кубічного нітриду бору (cBN) в апаратах високого тиску з реакційним об'ємом 5,7 і 22 см³ за часу кристалізації 60 і 240 с із реакційної шихти, що містить у якості затравок (додаткових центрів кристалізації) мікропорошки cBN марок КМ0,5/0, КМ3/1 і КМ5/3. Встановлено вплив зернистості і вмісту в реакційній шихті затравок за різного часу кристалізації cBN на фракційний склад продукту синтезу. Показано, що застосування затравок підвищує загальний вміст мікропорошків у продукті синтезу від 35–55 (без застосування затравок) до 70–75 мас. % як за часу синтезу 60, так і 240 с.

Ключові слова: кубічний нітрид бору (cBN), мікропорошок, затравка, додатковий центр кристалізації, апарат високого тиску, зернистість, продукт синтезу.

Вступ

Кубічний нітрид бору (cBN), займаючи друге місце за твердістю після алмазу, перевершує його за термостійкістю, а хімічна інертність cBN по відношенню до заліза робить його незамінним інструментальним матеріалом під час абразивної і лезовій обробці широкого класу переважно залізовмісних важкооброблюваних матеріалів. Використовується cBN і для виготовлення виробів конструкційного призначення.

Синтез cBN здійснюють в області його термодинамічної стабільності, використовуючи як вихідні компоненти реакційної шихти гексагональний нітрид бору (hBN) і різні за складом ініціатори та модифікатори його перетворення у cBN [1].

Залежно від тиску, температури і тривалості процесу кристалізації cBN та складу реакційної шихти, у кожному експерименті отримують кристали широкого діапазону зернистостей – від шліф- до мікропорошків (порошки зернистістю менше 40 мкм), які в подальшому методами класифікації та сортування поділяють на марки різних зернистостей.

Одним із факторів, який суттєво впливає на зерновий склад продукту синтезу, є затравки (додаткові центри кристалізації – д.ц.к.), які вводять у реакційну шихту і в якості яких часто використовуються кристали cBN [2]. Застосування як затравок шліфпорошків cBN дозволяє збільшити вміст у продукті синтезу переважно кристалів cBN великих зернистостей [3, 4].

Вивчався вплив на зерновий склад одержуваних під час синтезу порошків cBN як затравок і мікропорошків cBN [5], використання яких дає змогу збільшити загальний вміст у продукті синтезу мікропорошків.

З огляду на спостережуване останнім часом підвищення попиту на мікропорошки cBN у зв'язку з високою ефективністю застосування в різних галузях промисловості полікристалів і композитів на їхній основі, актуальним напрямом робіт є продовження досліджень та розробка процесів синтезу cBN з високим вмістом мікропорошків.

В представленій роботі подано результати розширених досліджень у зазначеному напрямі, у яких вивчався вплив часу кристалізації cBN на зерновий склад продукту синтезу, отриманого з реакційної шихти, що містить у якості затравок мікропорошки cBN різних зернистостей.

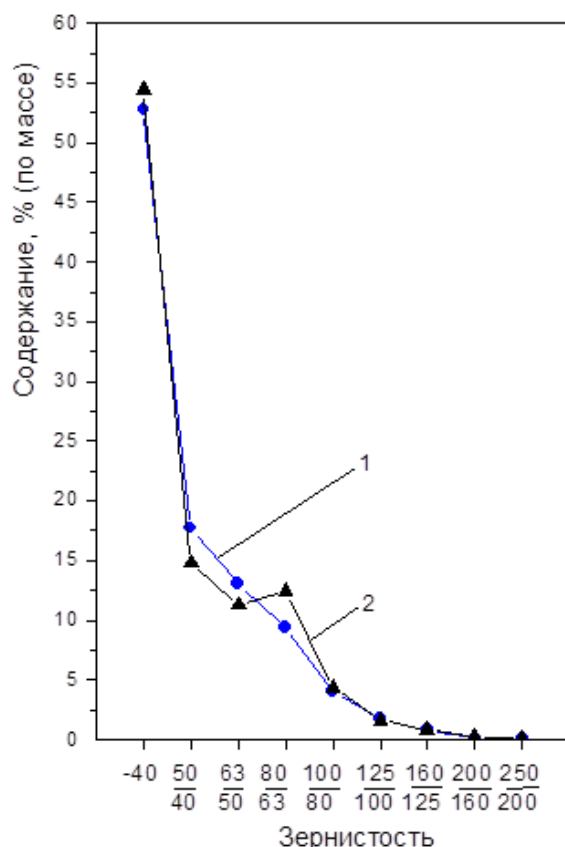


Рис. 1. Зерновий склад порошків cBN, отриманих із застосуванням як затравок порошку КМ0,5/0 у кількості 0,1 % від маси реакційної шихти і без застосування затравок (2) за час синтезу 60 с

Методика експерименту

Синтез cBN здійснювали в апаратах високого тиску (АВТ) типу «ковадла з поглибленнями» двох типів [6] – в апараті з реакційним об'ємом 5,7 см³, який був оснащений твердосплавними матрицями з поглибленнями діаметром 35 мм у формі конуса, пов'язаного зі сферою, і в апараті з реакційним об'ємом 22 см³, який був оснащений сталевими матрицями зі ступінчастими поглибленнями діаметром 55 мм.

Синтез cBN в АВТ першого типу здійснювали за тиску 5,0–5,5 ГПа, температури 1400–1500 °С і часу синтезу 60 с, а в АВТ другого типу – за тиску 4,5–5,0 ГПа, температури 1350–1450 °С і часу синтезу 240 с. Під час синтезу використовували реакційну шихту згідно [7].

З отриманого під час синтезу продукту виділяли порошок cBN, використовуючи стандартні методи

хімічного очищення, які потім розділяли на окремі зернисті з застосуванням стандартних методів класифікації.

Результати дослідження та їх обговорення

Результати дослідження синтезованих порошків cBN за різного часу кристалізації з використанням як затравок мікропорошків KM0,5/0, KM3/1 і KM5/3, представлені на рис. 1–6. Для порівняння на рисунках також представлені результати з синтезу cBN, отримані за інших рівних умовах, але без застосування затравок.

Зерновий склад порошків cBN, отриманих в АВТ із реакційним об'ємом 5,7 см³ за часу синтезу 60 с, представлено на рис. 1–3.

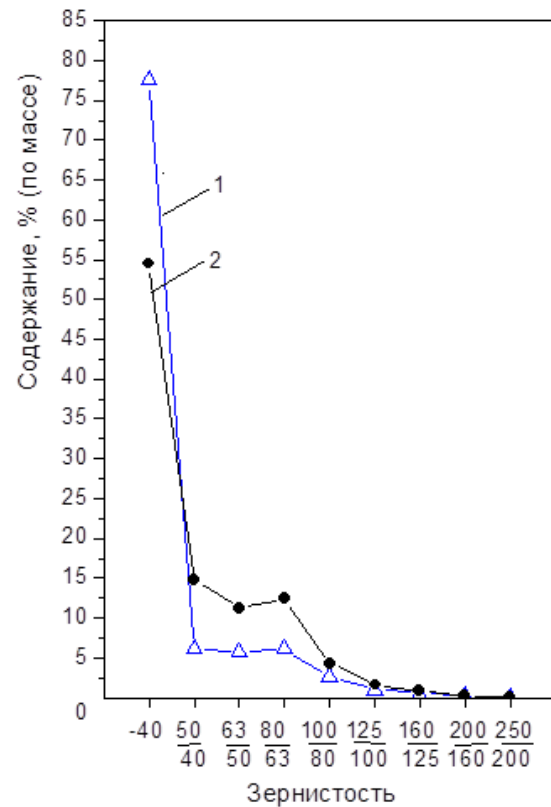
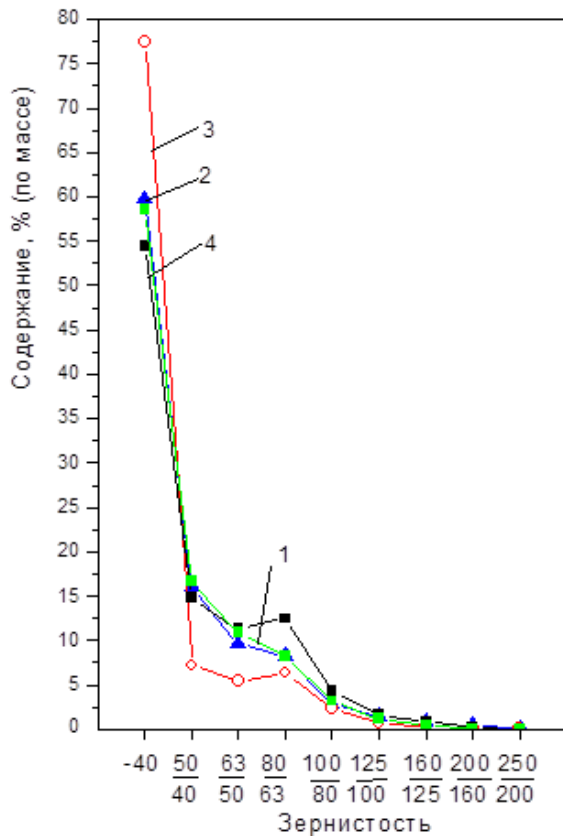


Рис. 2. Зерновий склад порошків cBN, отриманих із застосуванням як затравок порошку KM3/1 у кількості 0,1 (1), 0,3 (2) і 3,0 (3) % від маси реакційної шихти і без застосування затравок (4) за час синтезу 60 с

Рис. 3. Зерновий склад порошків cBN, отриманих із застосуванням як затравок порошку KM5/3 (1) у кількості 3 % від маси реакційної шихти, і без застосування затравок (2) за час синтезу 60 с

Як видно з представлених матеріалів, за низької концентрації затравок (0,1 і 0,3 % від маси реакційної шихти) їх вплив на зерновий склад продукту синтезу незначний. Зі збільшенням концентрації затравок до 3 % від маси реакційної шихти вміст мікропорошків у продукті синтезу збільшувався від ~ 55 (без застосування затравок) до ~ 77 % (за масою).

Відзначимо, що у всіх експериментах, як із застосуванням затравок, так і без них, забезпечувалася висока ступінь перетворення hBN в cBN, яка досягала 59 % (за масою).

Як випливає з рис. 2 і 3, при використанні як затравок мікропорошків КМ3/1 і КМ5/3 отримують близькі за зерновим складом продукти синтезу.

Відзначимо, що застосування під час синтезу як затравок мікропорошків сBN не приводило до істотної зміни значення показника статичної міцності одержуваних шліфпорошків сBN.

Розглянемо результати із синтезу сBN, отримані з використанням АВТ з реакційним об'ємом 22 см³ за часу кристалізації 240 с. Як і в попередніх експериментах, під час синтезу як затравки застосовували мікропорошки КМ0,5/0, КМ3/1 і КМ5/3. Зерновий склад отриманих порошків сBN представлено на рис. 4–6.

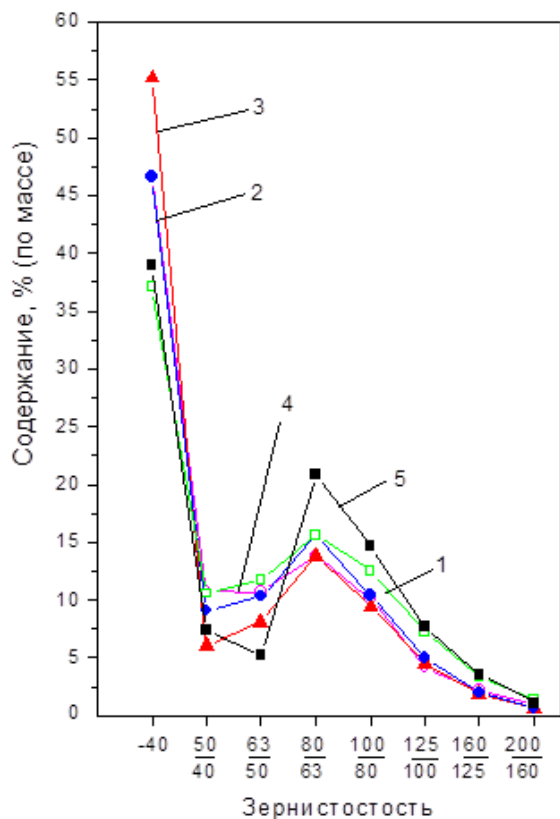


Рис. 4. Зерновий склад порошків сBN, отриманих із застосуванням як затравок мікропорошку КМ 0,5/0 у кількості 0,5 (1), 1 (2), 2 (3) і 4 (4) % від маси реакційної шихти і без застосування затравок (5) за час синтезу 240 с

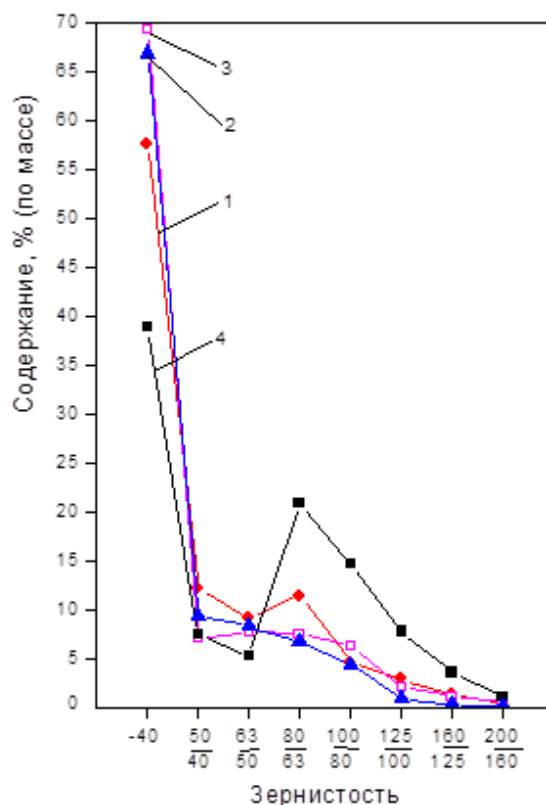


Рис. 5. Зерновий склад порошків сBN, отриманих із застосуванням як затравок мікропорошку КМ 3/1 у кількості 0,3 (1), 2 (2) і 4 (3) % від маси реакційної шихти і без застосування затравок (4) за час синтезу 240 с

Як видно з представлених на рис. 3–6 результатів, зі збільшенням зернистості затравок їх кількість, необхідна для зміни зернового складу продукту синтезу сBN на порівняну величину, зменшується.

Застосування затравок дозволяє збільшити загальний вміст у продукті синтезу мікропорошків від 35–55 (без застосування затравок) до 70–75 мас. %, що відповідає вмісту мікропорошків у продукті синтезу, отриманому за часу синтезу 60 с (рис. 1–3).

Слід зазначити, що використання під час синтезу сBN як затравок мікропорошку КМ0,5/0 чинить менший вплив на зерновий склад одержуваного продукту синтезу в порівнянні з застосуванням затравок більших зернистостей за інших рівних умов, що, на нашу

думку, обумовлено розчиненням частини зерен мікропорошку КМ0,5/0 у реакційній шихті в процесі синтезу.

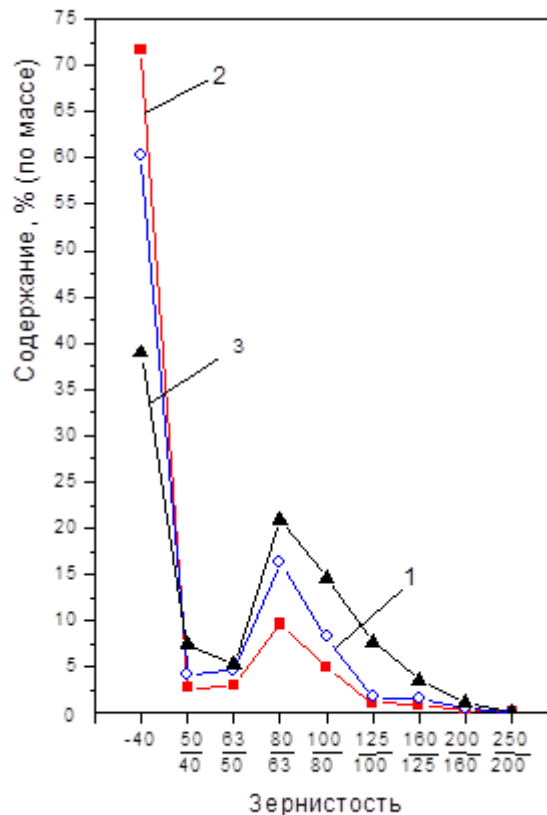


Рис. 6. Зерновий склад порошків сVN, отриманих із застосуванням як затравок мікропорошку КМ5/3 у кількості 0,3 (1) і 3 (2) % від маси реакційної шихти і без застосування затравок (3)

Висновки

Досліджено вплив зернистості та вмісту мікропорошків сVN, які вводяться як затравки у реакційну шихту під час синтезу сVN, на зерновий склад продукту синтезу, отриманого за різного часу кристалізації. Встановлено, що із введенням затравок збільшується вміст у продукті синтезу мікропорошків від 35–55 (без застосування затравок) до 70–75 мас. % як за часу синтезу 60, так і 240 с.

Для синтезу сVN з високим вмістом мікропорошків рекомендується використовувати як затравки мікропорошки сVN з розмірами зерен до 5 мкм за їх вмісту в реакційній шихті 3–5 мас. % та часу кристалізації 60–240 с.

По мірі збільшення зернистості затравок їх кількість, необхідна для зміни зернового складу продукту синтезу сVN на порівнянну величину, зменшується.

I. O. Borymskyi

V. N. Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine

SYNTHESIS OF cBN UNDER DIFFERENT CONDITIONS OF CRYSTALLIZATION IN THE PRESENCE OF MICROPOWDERS cBN AS SEEDS

The process of synthesis of cubic boron nitride (cBN) in high-pressure apparatuses with a reaction volume of 5,7 and 22 cm³ at a crystallization time of 60 and 420 s from a reaction mixture containing cBN micropowders of KM0,5/0, KM3/1 and KM5/3 grades as seeds (additional crystallization centers) was researched. The effect of grain size and the content of seeds in the reaction mixture at different times of cBN crystallization on the fractional composition of the synthesis product has been established. It is shown that the use of seeds increases the total content of micropowders in the synthesis product from 35–55 (without the use of seeds) to 70–75 wt. % both at a synthesis time of 60 and 240 s.

Key words: cubic boron nitride (cBN), micropowder, seed, additional crystallization center, high-pressure apparatus, grain size, synthesis product.

И. А. Боримский, инж.

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

СИНТЕЗ cBN ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ В КАЧЕСТВЕ ЗАТРАВОК МИКРОПОРОШКОВ cBN

Исследован процесс синтеза кубического нитрида бора (cBN) в аппаратах высокого давления с реакционным объемом 5,7 и 22 см³ при времени кристаллизации 60 и 420 с из реакционной смеси, содержащей в качестве затравок (дополнительных центров кристаллизации) микропорошки cBN марок KM0,5/0, KM3/1 и KM5/3. Установлено влияние зернистости и содержания в реакционной смеси затравок при различном времени кристаллизации cBN на фракционный состав продукта синтеза. Показано, что применение затравок повышает общее содержание микропорошков в продукте синтеза от 35–55 (без применения затравок) до 70–75 мас. % как при времени синтеза 60, так и 240 с.

Ключевые слова: кубический нитрид бора (cBN), микропорошок, затравка, дополнительный центр кристаллизации, аппарат высокого давления, зернистость, продукт синтеза.

Література

1. Механізм утворення щільних модифікацій нітриду бору при високому тиску і високій температурі (огляд) / І. О. Боримський // Современные проблемы производства и ремонта в промышленности и на транспорте: Материалы 17-го Международного научно-технического семинара, 20–24 февраля 2017 г., Свалява. – К. : АТМ України, 2017. – С. 51–55.
2. Пат. 65367 А Україна, МПК⁷ C10B21/06, C01B31/06. Спосіб отримання кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, М. В. Новіков, І. О. Боримський. – № 2003076808; Заявл. 18.07.03; Опубл. 15.03.04. Бюл. № 3.
3. Синтез и свойства крупнозернистого кубического нитрида бора, полученного с использованием дополнительных центров кристаллизации / И. А. Боримский, Н. Н. Белявина, В. Я. Маркив // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 9. – К. : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2006. – С. 286–292.
4. Синтез кристаллов кубического нитрида бора с применением затравок / И. А. Боримский // VI Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2013), Минск, 15–18 октября 2016 г.: Сб. докл. – Минск: Вараксин А. Н., 2016. – С. 29–31.

5. Боримський І. О. Синтез кристаллов $BN_{сф}$ с применением в качестве затравок микропорошков $BN_{сф}$ и $BN_{в}$ // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 18. – К. : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАНУ, 2017. – С. 206–212.
6. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах / Под общ. ред. Н. В. Новикова. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ “АЛКОН” НАНУ, 2003. – Том 1: Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А. А. Шульженко. – 320 с.
7. 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.

Поступила 19.08.20

References

1. Borimskii, I. O. (2017). Mekhanizm utvorennya shchilnykh modifykatsiy nitrydu boru pry vysokomu tysku i vysokiy temperaturi (ohlyad) [Mechanism of formation of dense modifications of boron nitride at high pressure and high temperature (review)]. Proceedings from The Modern problems of production and repair in industry and transport: *Materyaly 17-ho Mezhdunarodnoho nauchno-tekhnycheskoho seymnara (20–24 fevralya 2017 hoda) – Materials of the 17th International Scientific and Technical Seminar*. (pp. 51–55). Kyiv: ATM of Ukraine [in Russian].
2. Borimskii, O. I., Novikov, M. V. & Borimskii, I. O. (2004). Patent of Ukraine 65367.
3. Borimskii, I. A., Belyavina, N. N., & Markiv, V. Ya. (2006). Sintez i svoistva krupnozernistogo kubicheskogo nitrida bora, poluchennogo s ispol'zovaniem dopolnitel'nykh tsemtrov kristallizatsii [Synthesis and properties of coarse-grained cubic boron nitride obtained using additional crystallization centers]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 9, 286–292 [in Russian].
4. Borimskii, I. O. (2016). Sintez kristallov kubicheskogo nitrida bora s primeneniyem zatravok [Synthesis of cubic boron nitride crystals using seed]. *VI Mezhdunar. nauch. konf. «Aktual'nyye problemy fiziki tverdogo tela» (FTT-2013) (15–18 oktyabrya 2016 goda) – VI International scientific conf. “Actual problems of solid state physics” (FTT-2013)*. (pp. 29–31). Minsk: Varaksin A. N. [in Russian].
5. Borimskii, I. O. (2017). Sintez kristallov BN_{sf} s primeneniem v kachestve zatravok mikroporoshkov BN_{sf} i BN_{v} [Synthesis of BN_{sf} crystals using BN_{sf} and BN_{v} micropowders as seeds]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 18, 206–212 [in Russian].
6. Novikov, N. V. (Eds.) (2003). Sverkhtverdyye materialy. Polucheniye i primeneniye. [Superhard materials. Receipt and application]. Monografiya v 6 tomakh. Kiyv: ISM im. V. N. Bakulya, IPTS “ALKON” NANU, 2003. – Vol. 1: Sintez almaza i podobnykh materialov / Отв. ред. Shul'zhenko, A. A. – 320 s [in Russian].
7. Borimskii, O. I., Davidenko, V. M., Lysanov, V. S., et al. (1994). Patent of Ukraine 4580.