

В.І. Лавріненко, Г.А. Петасюк, доктори технічних наук,
В.Г. Полторацький, В.В. Скрябін¹, В.Ю. Солод², Л.А. Проць³,
кандидати технічних наук

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, 04074, м. Київ, e-mail: lavrinen52@gmail.com

²Дніпровський державний технічний університет МОН України,
вул. Дніпробудівська, 2, Дніпропетровська обл., 51918, м. Кам'янське

³Ужгородський національний університет МОН України,
пл. Народна, 2, 88000, м. Ужгород

СУЧАСНІ РОЗРОБКИ В ОТРИМАННІ ТА ЗАСТОСУВАННІ АНТИФРИКЦІЙНИХ ТА ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ З НІТРИДУ БОРУ (h-BN ТА c-BN)

Покриття абразивних зерен для інструменту для алмазно-абразивної обробки є одним з важливих факторів впливу на зміну його властивостей та підвищення стійкості. В статті переважна увага зупинена на сучасних публікаціях, пов'язаних із нанесенням на абразивні зерна саме покриттів з нітриду бору (h-BN та c-BN). Дослідження зародження BN в атомному масштабі може бути корисним для планування експериментів з виготовлення плівок h-BN. Церівві абразиви реалізували нову функцію надзмащування під час полірування завдяки покриттю з h-BN, запобігаючи пошкодженням і досягаючи надгладенької поверхні. Розглянута також міжфазна взаємодія між алмазом і гексагональним нітридом бора (hBN). Аналіз просвічуючої електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю показав, що тонкі плівки кубічного нітриду бору складаються із суміші фаз c-BN і t-BN, причому c-BN є домінуючою фазою. Показано, що зменшення періоду модуляції є ефективним способом поліпшення механічних і трибологічних властивостей багатошарового композиційного покриття cBN/NCD. Тобто, розробки у напрямку створення на поверхні шліфпорошків алмазних зерен покриттів з нітриду бору (h-BN та c-BN) є важливими і актуальними для підвищення експлуатаційних характеристик алмазного шліфувального інструменту.

Ключові слова: антифрикційне і захисне покриття, покриття з нітриду бору, механічні і трибологічні властивості, алмазні зерна.

Вступ

Для досягнення гарної різальної здатності шліфувального інструменту слід забезпечити збільшення кількості ріжучих зерен (розвинення мікрорельєфу поверхні) у шліфпорошків синтетичного алмазу та/або кубічного нітриду бору (cBN). При цьому важливо, щоб зерна абразиву не тільки достатньо виступали над поверхнею робочого шару інструменту, а ще й добре утримувалися у зв'язці. Зерна НТМ мають різну морфологію та, відповідно, різняться за міцністю. Чим зерна міцніші, тим гладкішою є їх поверхня, і тому більш важливим стає закріплення такого зерна у зв'язці. Так, міцніші зерна потребують міцнішої зв'язки, наприклад, не полімерної, а металічної. Разом з тим, полімерні зв'язки є більш технологічними. Тому саме для таких випадків і застосовують покриття зерен НТМ. Крім того, сучасні технології абразивної обробки матеріалів потребують використання в абразивному інструменту більш міцних порошків з унікальними властивостями термостабільності та зносостійкості, специфічною морфологією зерен абразиву з підвищеною величиною питомої

поверхні, яка покращує процес формування захисного покриття зерен для кращого утримання в зв'язці та для досягнення підвищеної хімічної і термічної стійкості.

Мета статті

Спрямована зміна поверхневого шару абразивних матеріалів є одним з чинників зміни їх властивостей та експлуатаційних характеристик. Тому цьому постійно приділяється увага дослідниками, особливо у напрямку нанесення на поверхню зерен абразивів різних функціональних покриттів: оксидних, карбідних, нітридних. В даній статті нами зупинена увага на найновіших сучасних розробках, а саме 2023 року, в нанесенні різних захисних покриттів на поверхню алмазів та супутніх матеріалів, які формуються з нано-, субмікро- та мікропорошків нітриду бору, в тому числі кубічного.

Аналіз сучасних досліджень

Останні дослідження в процесах алмазної обробки пов'язані із особливостями модифікації поверхні алмазів для спрямованої зміни їх властивостей [1]. Доведена ефективна захисна (проти окислення) дія оксидів (B_2O_3 , TiO_2 та Al_2O_3), а також карбідів при модифікуванні поверхні алмазних зерен [2]. Для нас такі дослідження є цікавими з точки зору нанесення нітридних покриттів на алмаз [3, 4]. Саме тому в даному огляді основна увага приділена викладенню сучасних розробок, пов'язаних із вказаними вище питаннями.

Виклад основного матеріалу

Покриття абразивних зерен для інструменту для алмазно-абразивної обробки є одним з важливих факторів впливу на зміну його властивостей та підвищення стійкості. В даній роботі нами переважно приділено увагу публікаціям, пов'язаним із нанесенням на абразивні зерна саме бор-нітридних покриттів (h-BN та c-BN), причому ми зупинилися на сучасних розробках 2023, оскільки цей напрямок останнім часом є важливим і актуальним.

Але спочатку звернемо увагу на розробку з створення нових гібридних структур BN [5]. Надтверді BN матеріали з регульованими властивостями можуть мати потенційне застосування за екстремальних умов. Вісім нових структур BN запропоновані шляхом полімеризації нанотрубок BN (BNNT), включаючи дві повністю sp^2 -гібридаційні структури (tP14-BN і tP16-BN), дві повністю гібридаційні структури sp^3 (hP24-BN і hP48-BN) і чотири гібридаційні структури sp^2/sp^3 (mP44-BN, oI28-BN, mP76-BN і mP84-BN). Вперше повідомляється про чотири надтверді структури sp^2/sp^3 BN (B:N = 1:1). Слід зазначити, що mP76-BN із твердістю 52,55 ГПа є найтвердішою структурою серед усіх зареєстрованих sp^2/sp^3 гібридних структур BN (рис. 1). Крім того, oI28-BN, mP76-BN і mP84-BN демонструють високу в'язкість до руйнування. Це дослідження розкриває механізм переходу BNNT під високим тиском і теоретично представляє ефективний шлях для отримання шляхом гібридації sp^2/sp^3 нових надтвердих алотропів BN.

З рис. 1 можливо уявити діапазон твердостей h-BN та c-BN, тому далі розглянемо публікації з нанесення плівок з цих матеріалів.

Так, в статті [6] досліджували енергію утворення та стабільність кластерів h-BN на 10 типах поверхонь перехідних металів. Результати свідчать, що кластери h-BN на різних металічних підкладках можуть зазнати переходу до найбільш стабільної структури при критичному розмірі, але він є різним для металічних підкладок. Найбільш стабільні структури для кластерів BN на поверхнях Cu, Pd і Co змінюються від ланцюгоподібної до sp^2 -стілникової при критичному розмірі $n = 8, 7$ і 8 відповідно. Після цього стільникова структура стає найбільш енергетично вигідною і продовжує рости, поки не покриє весь субстрат.

Дослідження зародження BN в атомному масштабі може бути корисним для планування експериментів з виготовлення плівок h-BN [6].

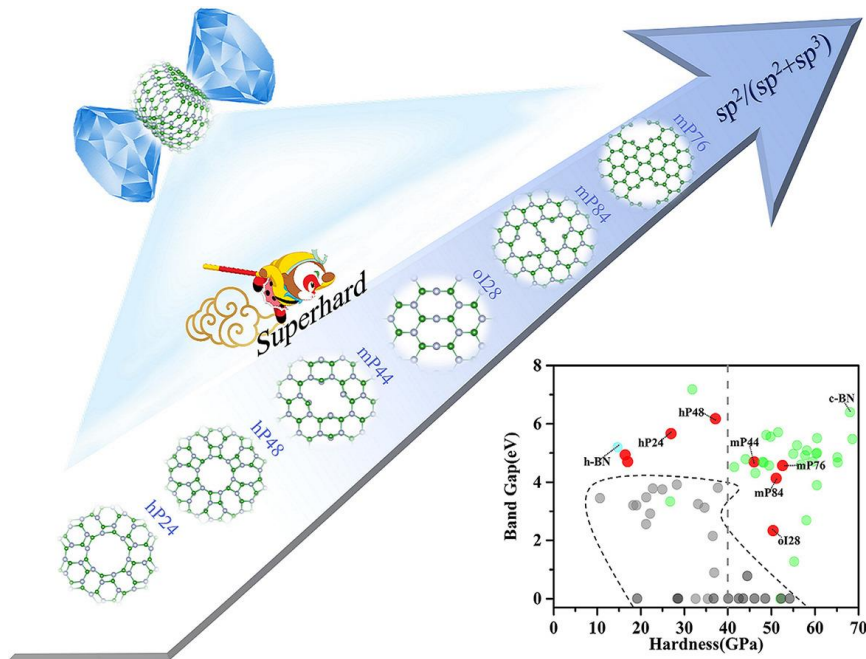


Рис. 1. Схематичне представлення позицій нових надтвердих алотропів BN, отриманих шляхом полімеризації нанотрубок BN [5]

Отримати поверхню плавленого кремнезему на атомарному рівні з високою швидкістю видалення матеріалу (MRR) за допомогою хімічно-механічного полірування (CMP) є складним завданням. Для вирішення цього була розроблена нова суспензія для CMP на основі олеату калію та деіонізованої води з використанням абразиву CeO_2 , покритого гексагональним нітридом бору (h-BN), який зменшує тертя в зоні контакту [7]. Церієві абразиви реалізували нову функцію надзмащування під час CMP завдяки цьому покриттю, запобігаючи пошкодженням і досягаючи надгладенької поверхні (рис. 2).

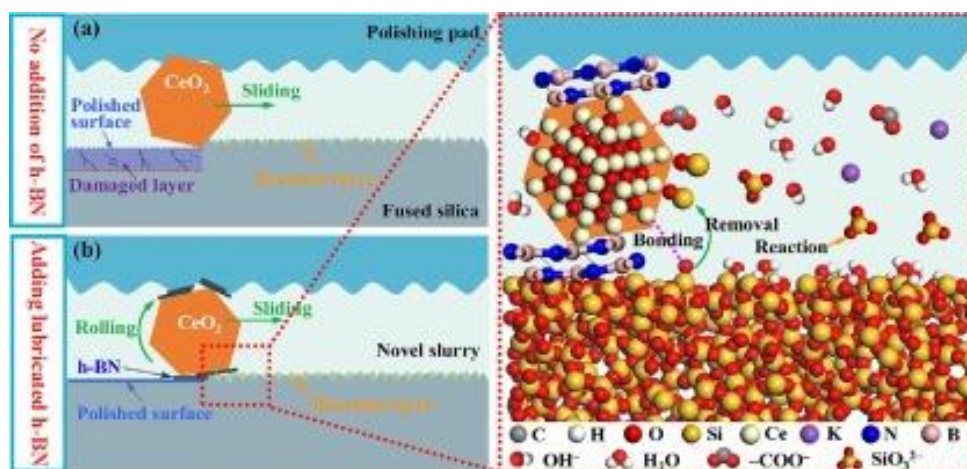


Рис. 2. Схематичне представлення механізму надзмащування за допомогою h-BN під час CMP плавленого кремнезему [7]

Дослідження підтвердили, що товщина пошкодженого шару після СМР становить лише 2,7 нм. MRR при цьому складає $31,92 \text{ мкм} \cdot \text{год}^{-1}$ під час СМР, а шорсткість поверхні (Sa) становить 0,124 нм після СМР. Ці результати уможливають нові підходи до отримання для крихкого матеріалу поверхні на атомарному масштабі з високим MRR за допомогою синергічного ефекту абразивів.

В роботі [8] розглянута вже інша міжфазна взаємодія між алмазом і гексагональним нітридом бора (hBN). Слабка ван-дер-ваальсова (vdW) взаємодія між hBN і алмазом з водневими кінцевими групами (H-алмаз) забезпечує основу для введення кута закручування як нової степені свободи для модуляції властивостей гетероструктур (рис. 3). Результати засвідчили, що додаткові вільні орбіталі, які утворюються внаслідок спонтанної релаксації hBN при більшій деформації, викликаній скручуванням, можуть посилити vdW-зв'язок між hBN і H-алмазом, що буде сприяти переносу заряду на межі розділу, тим самим послабляючи поверхневе розсіяння домішок і збільшуючи накопичення дірок на поверхні H-алмаза.

До речі, вуглецеві точки (CD), свого роду наноматеріали на основі вуглецю, широко використовувалися як високоефективні мастильні присадки [9]. Нещодавні дослідження показують, що легування поверхні гетероатомами, особливо декількома гетероатомами, може значно підвищити їхні трибологічні характеристики. Причому встановлено [9], що трибологічна поведінка N,B,P-CD є кращою, ніж у N,B-CD та P-CD за ідентичних умов випробування, демонструючи багатоатомний синергічний ефект змащування. Відмінні трибологічні характеристики N,B,P-CD пояснюються їх сприятливою плівкоутворювальною здатністю та ефектом нанозмащення на різних стадіях тертя.

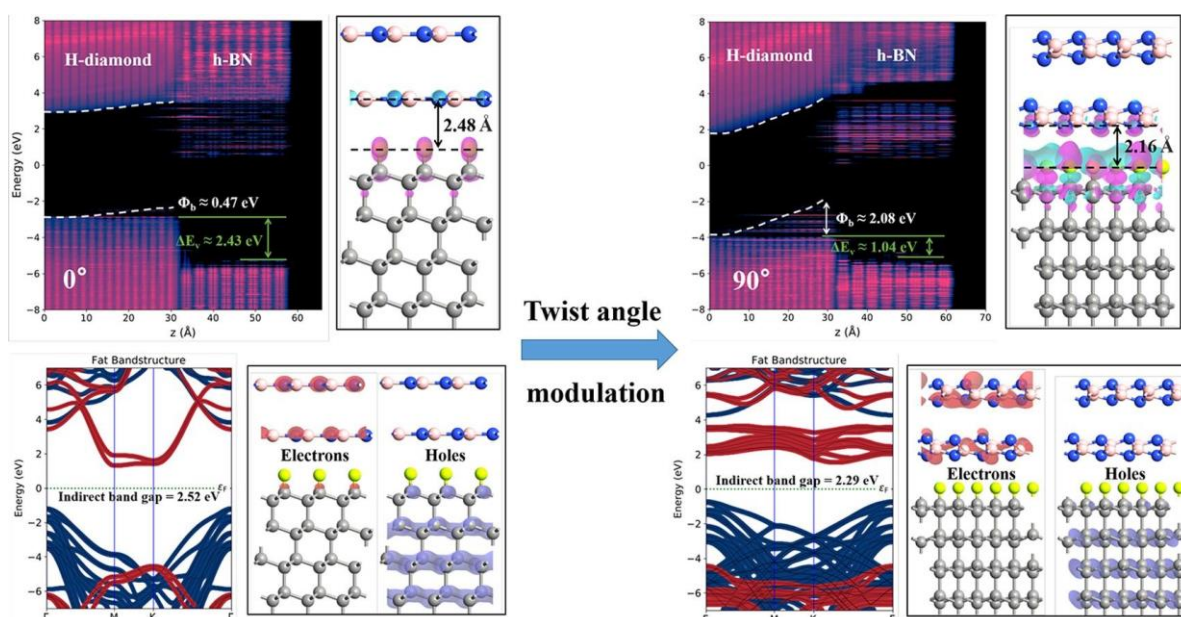


Рис. 3. Наукові принципи застосування слабкої ван-дер-ваальсової (vdW) взаємодії між гексагональним нітридом бора (hBN) і алмазом з водневими кінцевими групами (H-алмаз) [8]

Заключними у нашому невеликому огляді є дві публікації, присвячені захисним покриттям із застосуванням кубічного нітриду бору (c-BN).

В статті [10] розглядалися тонкі плівки турбостратичного нітриду бору (t-BN) і кубічного нітриду бору (c-BN), вирощені на В-легованому полікристалічному та монокристалічному алмазі. Аналіз просвічуючої електронної мікроскопії з високою

роздільною здатністю показав, що тонкі плівки кубічного нітриду бору складаються із суміші фаз c-BN і t-BN, причому c-BN є домінуючою фазою. Ці висновки дають цінну інформацію про характеристики c-BN і алмазних інтерфейсів і мають важливе значення для управління температурою при їх застосуванні.

В роботі [11] багат шарове композиційне покриття cBN/NCD (кубічний нітрид бору та нанокристалічний алмаз) з періодами модуляції 1 мкм, 1,5 мкм та 3 мкм було нанесено за допомогою лінійного іонного джерела радіочастотного магнетронного розпилення та мікрохвильового плазмохімічного осадження з парової фази (MPCVD) на вольфрамокобальтових твердих сплавах (YG6) і кремнієвих підкладках. Встановлено, що із зменшенням періодів модуляції шорсткість поверхні багат шарових композиційних покриттів cBN/NCD мала тенденцію до підвищення, але механічні властивості значно поліпшилися. При зменшенні періоду модуляції до 1 мкм залишкові напруження композиційного покриття можуть бути знижені, а тріщиностійкість підвищується. Випробування на тертя і знос засвідчили, що зносостійкість багат шарового композиційного покриття cBN/NCD пов'язана з залишковими напруженнями і в'язкістю руйнування, коефіцієнт тертя зберігає стабільність біля 0,12–0,15, а швидкість зносу значно знижується із зменшенням періоду модуляції (рис. 4). Тим самим, в роботі [11] показано, що зменшення періоду модуляції є ефективним способом поліпшення механічних і трибологічних властивостей багат шарового композиційного покриття cBN/NCD.

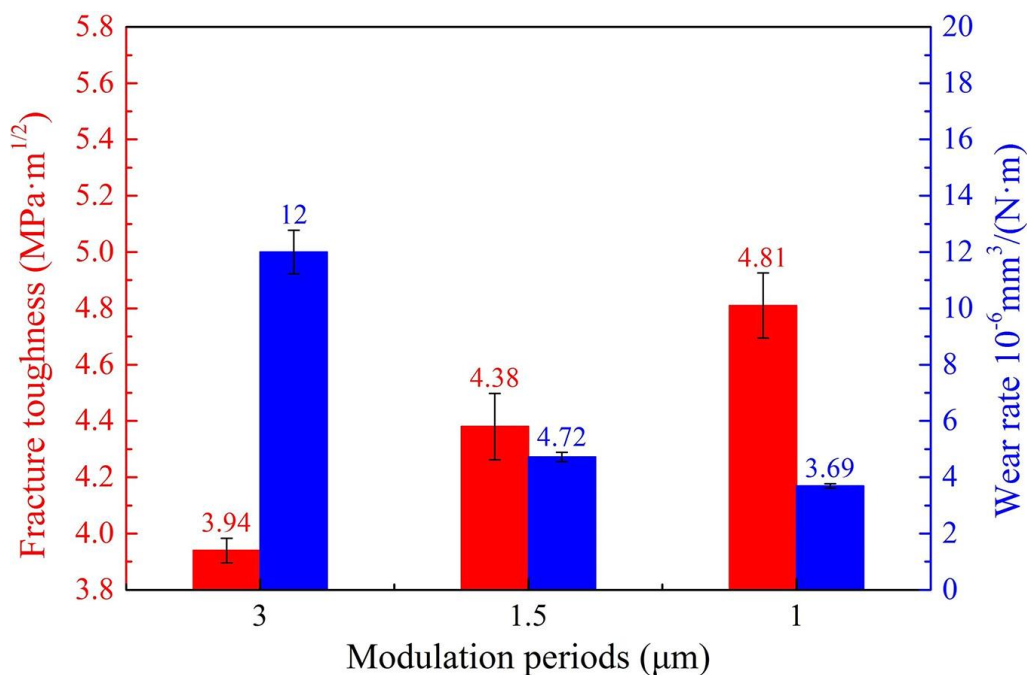


Рис. 4. Механічні характеристики та зносостійкість багат шарового композиційного покриття cBN/NCD при різних періодах модуляції [11]

Висновки

Аналіз літературних даних свідчить про ефективну дію саме бор-нітридних покриттів (h-BN та c-BN). Так, дослідження [5] розкриває механізм переходу BNNT під високим тиском і теоретично представляє ефективний шлях для отримання шляхом гібридизації sp^2/sp^3 нових надтвердих алотропів BN. Дослідження зародження BN в атомному масштабі може бути корисним для планування експериментів з виготовлення плівок h-BN [6]. Церієві абразиви

реалізували нову функцію надзмащування під час полірування завдяки покриттю з h-BN, запобігаючи пошкодженням і досягаючи надгладенької поверхні [7]. В роботі [8] розглянута вже інша міжфазна взаємодія між алмазом і гексагональним нітридом бора (hBN). Слабка ван-дер-ваальсова (vdW) взаємодія між hBN і алмазом з водневими кінцевими групами (H-алмаз) забезпечує основу для модуляції властивостей отриманих гетероструктур [8]. Аналіз просвічуючої електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю показав [10], що тонкі плівки кубічного нітриду бору складаються із суміші фаз c-BN і t-BN, причому c-BN є домінуючою фазою. В роботі [11] показано, що зменшення періоду модуляції є ефективним способом поліпшення механічних і трибологічних властивостей багатошарового композиційного покриття cBN/NCD. Тобто, розробки у напрямку створення на поверхні шліфпорошків алмазних зерен покриттів з нітриду бору (h-BN та c-BN) є важливими і актуальними для підвищення експлуатаційних характеристик алмазного шліфувального інструменту.

V.I. Lavrinenko¹, G.A. Petasyuk¹, V.G. Poltoratskyi¹, V.V. Skryabin¹,
V.Yu. Solod², L.A. Prots³

¹V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

²Dniprovsk State Technical University, Ukraine

³Uzhgorod National University, Ukraine

MODERN DEVELOPMENTS IN THE PRODUCTION AND APPLICATION OF ANTI-FRICTION AND PROTECTIVE COATINGS FROM BORON NITRIDE (h-BN AND c-BN)

The coating of abrasive grains for a tool for diamond-abrasive processing is one of the important factors influencing the change in its properties and increasing its stability. The article focuses mainly on modern publications related to the application of boron nitride (h-BN and c-BN) coatings on abrasive grains. The study of BN nucleation at the atomic scale can be useful for planning experiments on the production of h-BN films. Cerium abrasives have implemented a new function of superlubrication during polishing thanks to h-BN coating, preventing damage and achieving an ultra-smooth surface. The interfacial interaction between diamond and hexagonal boron nitride (hBN) is also considered. High-resolution transmission electron microscopy analysis showed that cubic boron nitride thin films consist of a mixture of c-BN and t-BN phases, with c-BN being the dominant phase. It is shown that reducing the modulation period is an effective way to improve the mechanical and tribological properties of the cBN/NCD multilayer composite coating. That is, developments in the direction of creating boron nitride coatings (h-BN and c-BN) on the surface of grinding powders of diamond grains are important and relevant for improving the operational characteristics of diamond grinding tools.

Key words: anti-friction and protective coating, boron nitride coating, mechanical and tribological properties, diamond grains.

Література

1. Lavrinenko V., Poltoratskiy V., Bochechka O., Solod V., Ostroverkh Ye., Fedorovich V. Surface modification of synthetic grinding powders diamond with heat-resistant oxides and chlorides liquid phase application method. *Cutting&Tools in Technological System*, 2022, Edition 97. p. 39–58.
2. Sun Y., Zhang C., Wu J., Meng Q., Liu B., Gao K., He L. Enhancement of oxidation resistance via titanium boron carbide coatings on diamond particles. *Diamond and Related Materials*. 2019. Vol. 92. P. 74–80.
3. Qi Z., Shen W., Li R., Sun X., Li L., Wang Q., Wu G., Liang K. AlN/diamond interface nanoengineering for reducing thermal boundary resistance by molecular dynamics simulations. *Applied Surface Science*. 2023. Vol. 615, N 1. 156419.

4. Wang Y., Zhou B., Ma G., Zhi J., Yuan C., Sun H., Ma Y., Gao J., Wang Y., Yu S. Effect of bias-enhanced nucleation on the microstructure and thermal boundary resistance of GaN/SiN_x/diamond multilayer composites. *Materials Characterization*. 2023. Vol. 201. 112985.
5. Liu Y., Xu D., Wang Y., Hu K., Yao Z. Superhard BN allotropes with tunable hybridization sp²/sp³ ratios by compressed nanotubes. *Diamond and Related Materials*. 2023. Vol. 139. 110313.
6. Zhu H., Chen C., Niu J., Zhao R. Revealing the nucleation mechanism of CVD-prepared hexagonal boron nitride on transition metal surfaces: A study from DFT calculations. *Diamond and Related Materials*. 2023. Vol. 140, Part A. 110402.
7. Liu J., Zhang Z., Shi C., Ren Z., Feng J., Zhou H., Liu Z., Meng F., Zhao S. Novel green chemical mechanical polishing of fused silica through designing synergistic CeO₂/h-BN abrasives with lubricity. *Applied Surface Science*. 2023. Vol. 637. 157978.
8. Wang B., Ning J., Zhang J., Zhang C., Wang D., Hao Y. Twist angle modulated electronic properties and band alignments of hydrogen-terminated diamond (111)/hexagonal boron nitride heterostructures. *Applied Surface Science*. 2023. Vol. 614. 156245.
9. Zhu W., Tan Y., Tang W., Li Y., Tang Y. Late-model N, B, and P-co-doped carbon dots as additives for friction-reduction and anti-wear. *Diamond and Related Materials*. 2023. Vol. 139. 110315.
10. Guzman E., Kargar F., Patel A., Vishwakarma S., Wright D., Wilson R. B., Smith D. J., Nemanich R. J., Balandin A. A. Optical and acoustic phonons in turbostratic and cubic boron nitride thin films on diamond substrates. *Diamond and Related Materials*. 2023. Vol. 140, Part A. 110452.
11. Tian S., Xu F., Ma Z., Zhou Q., Zhao Y., Li Z., Wang D., Zeng G., Zuo D. Effect of the modulation periods on the mechanical and tribological properties of cBN/NCD multilayer composite coating / *Diamond and Related Materials*. 2023. Vol. 132. 109628.

Надійшла 22.02.24

References

1. Lavrinenko, V., Poltoratskiy, V., Bochechka, O., et al. (2022). Surface modification of synthetic grinding powders diamond with heat-resistant oxides and chlorides liquid phase application method. *Cutting&Tools in Technological System*, Edition 97. p. 39–58.
2. Sun Y., Zhang C., Wu J., et al. (2019). Enhancement of oxidation resistance via titanium boron carbide coatings on diamond particles. *Diamond and Related Materials*, 92, 74–80.
3. Qi Z., Shen W., Li R., Sun X., et al. (2023). AlN/diamond interface nanoengineering for reducing thermal boundary resistance by molecular dynamics simulations. *Applied Surface Science*, 615, 156419.
4. Wang Y., Zhou B., Ma G., Zhi J., et al. (2023). Effect of bias-enhanced nucleation on the microstructure and thermal boundary resistance of GaN/SiN_x/diamond multilayer composites. *Materials Characterization*, 201, 112985.
5. Liu Y., Xu D., Wang Y., Hu K., & Yao Z. (2023) Zhen Yao. Superhard BN allotropes with tunable hybridization sp²/sp³ ratios by compressed nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 139, 110313.
6. Zhu H., Chen C., Niu J., & Zhao R. (2023). Revealing the nucleation mechanism of CVD-prepared hexagonal boron nitride on transition metal surfaces: A study from DFT calculations. *Diamond and Related Materials*, 140, Part A, 110402.
7. Liu J., Zhang Z., Shi C., et al. (2023). Novel green chemical mechanical polishing of fused

- silica through designing synergistic CeO₂/h-BN abrasives with lubricity. *Applied Surface Science*, 637, 157978.
8. Wang B., Ning J., Zhang J., et al. (2023). Twist angle modulated electronic properties and band alignments of hydrogen-terminated diamond (111)/hexagonal boron nitride heterostructures. *Applied Surface Science*, 614, 156245.
 9. Zhu W., Tan Y., Tang W., et al. (2023). Late-model N, B, and P-co-doped carbon dots as additives for friction-reduction and anti-wear. *Diamond and Related Materials*, 139, 110315.
 10. Guzman E., Kargar F., Patel A., et al. (2023). Optical and acoustic phonons in turbostratic and cubic boron nitride thin films on diamond substrates. *Diamond and Related Materials*, 140, Part A, 110452.
 11. Tian S., Xu F., Ma Z., et al. (2023). Effect of the modulation periods on the mechanical and tribological properties of cBN/NCD multilayer composite coating. *Diamond and Related Materials*, 132, 109628.

УДК 620.22:621.921

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-243-251

В. І. Куш, д-р фіз.-мат. наук, **В. Г. Кулич**, канд. техн. наук, **Л. Б. Бологова**

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, 04074, м. Київ, e-mail: vkushch56@gmail.com*

ПРОГНОЗУВАННЯ ЩІЛЬНОСТІ УПАКОВКИ БІНАРНОЇ СУМІШІ ПОЛІДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК

Розвинуто теоретичний підхід до прогнозування максимальної щільності упаковки одно- і двокомпонентних сумішей полідисперсних порошків, який базується на прямому комп'ютерному експерименті і забезпечує адекватне врахування статистичних параметрів реальних порошкових систем. Принциповою перевагою чисельного алгоритму методу є його швидкодія, що забезпечує оперативне проведення параметричного аналізу з метою вибору оптимальних, з точки зору щільності упаковки, компонентів суміші і їх об'ємного вмісту. На підтвердження працездатності і достовірності розвинутого методу наведено результати порівняння з дослідними даними. Досліджено вплив притаманної реальним порошкам полідисперсності на щільність упаковки та показано, що раціональний вибір складу суміші дозволяє сформулювати методом шлікерного лиття керамічну заготовку з пористістю порядку 25%.

Ключові слова: полідисперсний порошок, бінарна суміш, щільність упаковки, теоретична модель, комп'ютерне моделювання

Вступ

Порошкові системи та суспензії на їх основі широко використовують в сучасних промислових технологіях виробництва матеріалів конструкційного, інструментального та іншого призначення. Типовим представником таких технологій є шлікерне лиття під тиском, яке є ефективним способом виготовлення заготовок великогабаритних виробів складної форми з безоксидної кераміки. Повна реалізація потенціалу цієї технології можлива за умови розуміння закономірностей впливу структурних параметрів шлікера і технологічних