

УДК 621.921:661.65

А. Н. Соколов, Г. Д. Ильницкая, Г. Ф. Невструев, кандидаты техн. наук

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина***ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ
НА СВОЙСТВА ШЛИФПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА**

As a result of the made researches it is positioned, that the concentrated and diluted with sulfuric, azotic, saline acids and as a mix of saline and azotic acids ("nitrohydrochloric acid") and solutions of oxyhydroxide of sodium and potassium do not render influence on cBN. At action of a melt of oxyhydroxide of sodium there is a decomposition cBN.

Введение

Кубический нитрид бора (cBN) – синтетический сверхтвердый материал, по твердости уступающий только алмазам, но имеющий теплостойкость почти вдвое более высокую (до 1500 °С).

Высокая теплостойкость и малое химическое сродство с железом определяют основную область применения cBN: чистовая обработка закаленных сталей, инструментальных и быстрорежущих сталей (45–60 HRC); обработка серого и отбеленного чугуна, а также твердого сплава. Отличительная особенность кубического нитрида бора заключается в том, что его твердость очень слабо снижается при высоких температурах. Это сильно увеличивает стойкость и позволяет работать с очень высокими скоростями резания.

В настоящее время способ получения кристаллов cBN, предложенный еще Р. Х. Венторфомом [1], по своему существу практически не изменился. Графитоподобный нитрид бора (hBN) и иницирующие добавки в процессе синтеза подвергаются воздействию высокого давления и температуры. Они выдерживаются в таких условиях от нескольких десятков секунд до нескольких часов. Материал, полученный после синтеза, обрабатывается минеральными кислотами или расплавами щелочей для извлечения из продукта синтеза кристаллов cBN. При такой химической обработке происходит удаление остатков иницирующей добавки и hBN. После этих операций cBN выделяют в отдельный продукт, который представляет собою неклассифицированные зерна. Сырье отсеивают, используя набор сит, в результате чего получают шлифпорошки узких зернистостей от 400/315 до 50/40.

Поскольку порошки состоят из зерен, различающихся по дефектности поверхности, форме зерен и прочности [2], то, очевидно, что процесс физико-химического воздействия на них как при обработке продукта синтеза, так и при изготовлении инструмента (горячее прессование, пайка, гальванические методы) будет оказывать влияние на эксплуатационные характеристики cBN.

В данной работе, в частности, была исследована химическая устойчивость шлифпорошков cBN по отношению к кислотам как разбавленным, так и концентрированным, а также при действии щелочей в виде растворов и расплавов.

При проведении экспериментов было изучено влияние различных химических реагентов на устойчивость к разложению шлифпорошков при воздействии на них различных растворов минеральных кислот и щелочей разной концентрации, а также расплавов щелочей при разных температурах. Оценку взаимодействия производили по изменению веса (массы) шлифпорошков cBN. Взвешивание производили на весах с точностью до четвертого знака после запятой. Погрешность взвешивания составляла $8 \cdot 10^{-4} \%$.

Количество разложившегося cBN, β , % определяли по формуле

$$\beta = \frac{P - P_1}{P} \cdot 100,$$

где Р – вес (масса) исходного образца, карат;
 P_1 – вес (масса) нерастворимого остатка, карат.

Методика эксперимента и исходные материалы

Методика эксперимента заключалась в следующем. Пробу шлифпорошка сBN взвешивали перед химической обработкой, затем зерна обрабатывали разными химическими веществами различной концентрации. После обработки зерна сBN промывали до нейтральной реакции промывных вод, затем высушивали. Высушенную пробу шлифпорошка после химической обработки взвешивали и определяли количество разложившегося сBN.

В качестве исходного материала использовали шлифпорошки сBN производства ИСМ НАН Украины, известные под торговой маркой «кубонит». Для экспериментов была выбрана зернистость 100/80. Навеска шлифпорошка составляла 100 карат. Химическую обработку зерен сBN проводили растворами минеральных кислот серной, азотной и соляной различной концентрации: концентрированной, 50 и 25 %. Кроме того, дополнительно выполняли обработку шлифпорошков смесью соляной и азотной кислот $HCl+HNO_3$ (3:1), так называемой «царской водкой». Время обработки составило соответственно 1; 3 и 6 ч. Обработку зерен сBN растворами щелочи в виде гидроксида натрия и калия, концентрация которых составляла 20 и 10 %, выполняли в течение 2 ч. Во всех экспериментах химическую обработку зерен кубонита проводили при температуре кипения раствора с обрабатываемой пробой шлифпорошка. Кроме того, производили обработку зерен шлифпорошка кубонита расплавом гидроксида натрия при температурах 350 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С, 700 °С в течение 1 ч. Начальная температура обработки 350 °С является несколько выше температуры плавления гидроксида натрия, которая составляет 328 °С.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты обработки минеральными кислотами представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты обработки шлифпорошков кубонита минеральными кислотами

Реагент	Концентрация реагента, %	Температура обработки, °С	Время обработки, ч	Количество разложившегося кубонита, β , %
1	2	3	4	5
Серная кислота (H_2SO_4)	концентр.	Температура кипения раствора	1	0
			3	0
			6	0
	50		1	0
			3	0
			6	0
	25		1	0
			3	0
			6	0
Кислота азотная (HNO_3)	концентр.	– « –	1	0
			3	0
			6	0
	50		1	0
			3	0
			6	0
	25		1	0
			3	0
			6	0

Окончание таблицы 1.

1	2	3	4	5
Соляная кислота (HCl)	концентр.	– « –	1	0
			3	0
			6	0
	50		1	0
			3	0
			6	0
	25		1	0
			3	0
			6	0
Раствор «царской водки» HCl+HNO ₃ (3:1)		– « –	1	0
			3	0
			6	0

Как следует из таблицы, действие минеральных кислот различной концентрации, в том числе и концентрированных, даже при длительной обработке в течение 6 ч не оказывает влияния на разложение зерен cBN.

В табл. 2 представлены данные химической обработки зерен кубонита растворами гидроксида натрия и калия 20 и 10 % концентрации, а также расплавом гидроксида натрия. Из табл. 2 видно, что при действии растворов гидроксида натрия и калия разложения зерен cBN не происходит. При действии расплава гидроксида натрия при температурах 400 °С, 500 °С, 600 °С, 700 °С в течение 1 ч происходит разложение зерен с выделением аммиака. Этот процесс разложения возрастает с увеличением температуры обработки.

Таблица 2. Результаты обработки шлифпорошков кубонита растворами и расплавами щелочей

Наименование реагента	Концентрация реагента, %	Температура обработки, °С	Время обработки, ч	Количество разложившегося кубонита, β, %
Гидроксид натрия (NaOH)	20	Температура кипения раствора	2	0
	10		2	0
Гидроксид калия (KOH)	20	– ” –	2	0
	10		2	0
Гидроксид натрия (NaOH)	–	350		
		400	1	9,2
		500	1	27,3
		600	1	62,8
		700	1	88,1

Были выполнены исследования разложения cBN разных зернистостей (50/40; 100/80 и 250/200) расплавом гидроксида натрия при температурах 350 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С, 700 °С в течение 1 ч. Результаты этих обработок представлены на рис. 1.

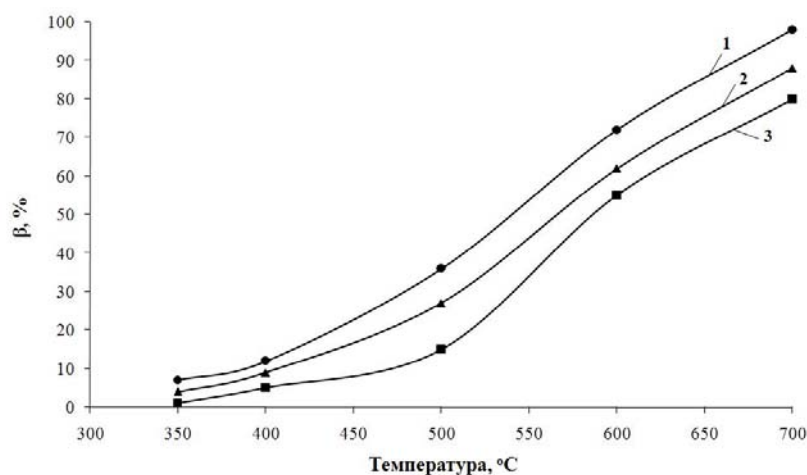


Рис. 1. Количества разложившегося кубического нитрида бора разных зернистостей расплавом гидроксида натрия в зависимости от температуры: 1 – 50/40; 2 – 100/80 и 3 – 250/200.

Результат взаимодействия шлифпорошков кубонита разных зернистостей с расплавом гидроксида натрия выражается в количестве разложившегося сBN. Поскольку площадь поверхности зерен возрастает с уменьшением зернистости шлифпорошков, то эффективность разложения сBN повышается, что хорошо видно из наклона кривых на рис. 1. Так, для зернистости 100/80 с увеличением температуры обработки с 350 до 700 °С количество разложившегося сBN достигает 88 %.

В исходном шлифпорошке зернистости 100/80 и после различных химических обработок определяли содержание примесей. Химическую обработку зерен сBN производили в течение часа раствором «царской водки» $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1); 20 %-м раствором и расплавом гидроксида натрия при температуре 500 °С. Содержание hBN определяли с помощью рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии. Другие примеси в пробах сBN определяли спектральным анализом, рентгеновским микроанализом и масс-спектральными исследованиями [1, 3–5]. Результаты определений различных элементов в пробах шлифпорошка зернистости 100/80 после различных обработок представлены в табл. 3.

Таблица 3. Содержание примесей в шлифпорошке кубического нитрида бора зернистости 100/80 после различных обработок

Наименование элемента	Содержание примесей в шлифпорошке кубонита, % (по массе)			
	Виды обработок			
	Исходный	Раствор «царской водки» $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1)	Гидроксид натрия (NaOH)	
			раствор 20 %	расплав при 500 °С
1	2	3	4	5
hBN	0,1087	0,1086	0,1056	0,0894
C	0,3215	0,3212	0,3214	0,3214
O	0,1467	0,1467	0,1465	0,1175
Si	0,1234	0,1233	0,1231	0,1211

Окончание табл. 3.

1	2	3	4	5
Al	0,0954	0,0953	0,0951	0,0950
Mg	0,0432	0,0430	0,0421	0,0411
Ca	0,0311	0,0310	0,0309	0,0289
Fe	0,0089	0,0087	0,0088	0,0080
Ni	0,0079	0,0078	0,0072	0,0065
Всего	0,8868	0,8856	0,8807	0,8289

Из табл. 3. видно, что после интенсивных химических обработок происходит некоторое снижение общего содержания примесей в шлифпорошке кубического нитрида бора. Наиболее существенное уменьшение содержания примесей в зернах *c*BN происходит при обработке расплавом гидроксида натрия при температуре 500 °С за счет более глубокой очистки от *h*BN.

Выводы

1. В результате проведенных исследований установлено, что концентрированные и разбавленные серная, азотная, соляная кислоты, а также смесь соляной и азотной кислот $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ (3:1), так называемая «царская водка», и растворы гидроксида натрия и калия не оказывают воздействия на *c*BN.

2. При действии расплава гидроксида натрия происходит разложение кубонита. Количество разложившегося КНБ возрастает с увеличением температуры обработки с 350 до 700 °С и с уменьшением зернистости.

Литература

1. Wentorf R. H. Cubic form of boron nitride // J. Chem. Phys. – 1957. 26, N 4. – P. 956.
2. Шульженко А. А., Божко С. А., Соколов А. Н. и др. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора. – К.: Наук. думка, 1993. – 256 с.
3. Вишняков Я. Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов – М.: Металлургия, 1975. – 480 с.
4. Рентгеноструктурные исследования монокристаллов кубического нитрида бора / В. Л. Соложенко, В. В. Чернышов, Г. В. Фетисов и др. – К.: Препр. АН УССР. Ин-т сверхтвердых материалов, № 132. – 1988. – 11 с.
5. Алешин В. Г., Смехнов А. А., Соколов А. Н. и др. Исследование состава поверхности кубического нитрида бора методами рентгеновской фотоэлектронной и Оже-спектроскопии // Влияние высоких давлений на структуру и свойства сверхтвердых материалов. – К.: ИСМ АН УССР, 1985. – С. 32 – 36.

Поступила 03.07.07.