

УДК 541.128.13:541.183.26

**Н. В. Новиков**, академик<sup>1</sup>; **Г. П. Богатырева**, докт. техн. наук<sup>1</sup>;  
**М. А. Маринич**, канд. хим. наук<sup>1</sup>; **Е. В. Ищенко**, докт. хим. наук<sup>2</sup>;  
**Г. А. Базалий**, инженер<sup>1</sup>; **Г. К. Козина**, канд. техн. наук<sup>1</sup>;  
**В. Л. Гвяздовская**, **И. Н. Зайцева**, инженеры<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина

<sup>2</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев, Украина

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

*The physical-chemical properties of micro-, submicron cBN powders are conditioned by chemistry of their surface, i.e. by nature of substances adsorbed therein, functional groups. All this has an essential effect on sintering process. It has been established that on the surface of micro-, submicron cBN powders there are present physically and chemically adsorbed water vapours, oxygen in molecular and atomic form, nitrogen, ammonia, oxides and dioxides of nitrogen and boron, magnesium oxide and boron hydride. This, in its turn, is the basis for creating the directed modification of powders supplied to the synthesis of polycrystalline materials and articles on their base.*

В настоящее время порошки кубического нитрида бора (cBN) являются одним из наиболее перспективных сверхтвердых материалов при создании поликристаллов и композиционных материалов инструментального назначения [1–3]. Особое место среди них занимают порошки cBN микро-, субмикро- и нанодиапазона. В связи с тем, что частицы этих порошков обладают высокой удельной поверхностью, основной вклад в их физико-химические свойства вносят характеристики поверхности. Процессы спекания порошков кубического нитрида бора зависят от физико-химических свойств их поверхности [4, 5]. В свою очередь, поверхностные свойства этих порошков во многом определяются природой функционального покрытия, химическим составом этих частиц [6, 7].

При исследовании термодесорбционных спектров было показано, что на поверхности порошков cBN уже при температуре 400 °С фиксируются химически связанные кислородсодержащие функциональные группы и соединения, такие как пары воды, атомарный и молекулярный кислород, оксиды азота, бора, магния [7], присутствие которых может отрицательно влиять на качество изделий. Так, для спекания поликристаллов и изготовления инструмента требуются порошки cBN с минимальным количеством поверхностных примесей и отсутствием кислородсодержащих групп, т.е. с гидрофобной поверхностью. Гидрофильная поверхность порошков cBN необходима для изготовления суспензий и паст на их основе.

Целью настоящей работы было исследование влияния различных видов физико-химической обработки на поверхностные свойства микро-, субмикро- и нанопорошков cBN. Поскольку в основе поверхностных свойств лежат адсорбционные процессы, поэтому основное внимание в работе было уделено изучению этих свойств порошков.

### Методики эксперимента

Адсорбционные свойства порошков кубического нитрида бора оценивали:  
по изотермам адсорбции–десорбции азота (метод БЭТ);  
по изменению параметров электрохимической адсорбции водорода;  
по термодесорбционным спектрам.

Адсорбционно-структурные характеристики порошков cBN рассчитывали на основании изотерм, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе «Акусорб–2100» (метод БЭТ). Были рассчитаны величины удельной поверхности ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г), по-

ристости ( $V_p$ , мл/г), адсорбционного потенциала ( $A$ , Дж/г), удельного адсорбционного потенциала ( $A^1$ , Дж/м<sup>2</sup>), а также распределение адсорбционного потенциала [8].

Термодесорбционные спектры кубонитовых порошков снимали на масс-спектрометре МИ 1201 со скоростью нагрева 30 град/мин в вакууме  $1 \cdot 10^{-6}$  в интервале температур 20 – 600 °С [9]. Элементный состав определяли на приборе «CamScan».

Электрохимическую адсорбцию водорода на поверхности кубонитовых порошков оценивали методом катодных потенциодинамических импульсов. Метод заключается в оценке изменения количества электричества, затрачиваемого на адсорбцию водорода из фонового раствора. Фоновым раствором был выбран 0,9 % раствор хлористого натрия [10].

Опыты проводили на исходных и модифицированных микропорошках сBN зернистости 3/2, субмикронных порошках 1/0,5 и нанопорошках 0,25/0.

Термическую обработку порошков сBN проводили в среде аргона при температуре 900 °С. Термохимическую обработку осуществляли двумя методами: жидкофазным окислением в кипящем растворе перманганата калия с пероксидом водорода и в кипящем растворе смеси едкого калия и натрия в соотношении 1:1,5. Электрохимическую обработку — в 1N солянокислом и щелочном растворах при плотности тока 1 А/м<sup>2</sup>.

### Результаты и обсуждение

Адсорбционная активность поверхности микронных, субмикронных и нанопорошков сBN зависит от структурных и энергетических факторов. К структурным факторам относятся: удельная поверхность ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г), общая пористость ( $V$ , мл/г), распределение пор по размерам. К энергетическим факторам относятся такие характеристики, как энергетическая неоднородность поверхности; гидрофильно-гидрофобный баланс; адсорбционный ( $A$ , Дж/г) и удельный адсорбционный ( $A^1$ , Дж/м<sup>2</sup>) потенциал; количество электричества, затраченное на адсорбцию водорода ( $Q$ , Кл).

По результатам, приведенным в табл. 1, видно влияние термической и термохимической обработок на адсорбционно-структурные характеристики порошков сBN зернистости 1/0,5.

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики исходных и обработанных порошков сBN зернистости 1/0,5

Вид обработки	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$A$ , Дж/г	$A^1$ , Дж/м <sup>2</sup>	$V$ , мл/г	$Q$ , Кл
Исходный	9,68	42,3	4,4	0,056	0,45
Термическая обработка в аргоне	10,0	21,8	2,1	0,039	0,5
Обработка в растворе $KMnO_4 + H_2O_2$	0,90	20,2	22,4	0,046	0,22
Обработка в растворе $NaOH + KOH$	1,70	13,7	8,0	0,021	0,16

Установлено, что после термической обработки порошков сBN зернистости 1/0,5, удельная поверхность их несколько увеличивается, а адсорбционный и удельный адсорбци-

онный потенциалы уменьшаются в два раза. После обработки порошков в растворе  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  их удельная поверхность снижается почти на порядок, а адсорбционный потенциал – вдвое. Вследствие обработки щелочным раствором их удельная поверхность снижается в пять раз, адсорбционный потенциал – в три раза.

Распределение адсорбционного потенциала на исходных порошках  $\text{cBN}$  зернистости 1/0,5 и подвергнутых различным обработкам показало, что после каждой обработки значения адсорбционного потенциала сдвигаются в область более низких значений. Однако после термообработки в аргоне поверхность становится энергетически более гомогенной, а после термохимической обработки – более гетерогенной.

Одним из весомых информативных методов характеристики поверхностных свойств порошков  $\text{cBN}$  является термодесорбционная спектроскопия. При анализе спектров на поверхности порошков  $\text{cBN}$  были обнаружены пары воды, молекулярный и атомарный кислород, молекулярный азот, аммиак, двуокислы и оксиды азота и бора, оксид магния и боргидрат  $\text{B}_6\text{H}_{10}$ . Соединения и функциональные группы, десорбируемые с поверхности порошков  $\text{cBN}$ , условно разделяются на две группы – физически или химически адсорбированные. Определяющим фактором разделения соединений на группы является температура десорбции. Так, соединения, десорбируемые с поверхности при температуре от 25 до 150 °С, относятся к физически адсорбированным, а выше 150 °С – к химически связанным. Поэтому основное внимание в работе было уделено кислородсодержащим соединениям и функциональным группам, которые оказывают наиболее существенное влияние на спекание поликристаллических материалов из кубического нитрида бора. В табл. 2 приведена температура, при которой наблюдается максимум десорбции соединений, определяемых на термодесорбционных спектрах.

Таблица 2. Температура максимума десорбции соединений на спектрах порошков  $\text{cBN}$  зернистости 0,25/0

Наименование соединения	Физическая адсорбция		Химическая адсорбция	
	Температура максимума, °С			
	первого	второго	первого	второго
$\text{H}_2\text{O}$	25	75	275	–
$\text{O}_2$	100	–	–	–
$\text{O}$	–	–	450	–
$\text{NO}$	100	–	–	–
$\text{NO}_2$	100	–	250	–
$\text{BO}$	75	–	450	–
$\text{B}_2\text{O}_3$	–	–	275	–
$\text{N}_2$	50	–	–	–
$\text{NH}_3$	50	–	350	–
$\text{MgO}$	–	–	400	–
$\text{B}_6\text{H}_{10}$	–	–	275	–

Из табл. 2 следует, что только у паров воды наблюдаются два максимума физически адсорбированной воды: при 25 и 75 °С. Для молекулярного кислорода и оксидов азота максимум физической десорбции соответствует 100 °С, оксида бора – 75 °С, аммиака и молекулярного азота – 50 °С.

Для химической десорбции характерен один максимум, находящийся в интервале температур 275–450 °С. Атомарный кислород десорбируется при температуре 450 °С и связан, по видимому, с диссоциативной хемосорбцией паров воды с образованием атомарного кислорода.

В работе исследовали процесс адсорбции водорода на порошках  $\text{cBN}$  различной зернистости, а также влияние предварительной обработки на электроактивность поверхности

порошков к адсорбции водорода. На рис. 1 представлены катодные потенциодинамические кривые, полученные на исходных и обработанных порошках *c*BN зернистости 1/0,5: термообработка в атмосфере аргона (кр. 2); термохимическая обработка в растворе  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  (кр. 3); в растворе щелочи (кр. 4).

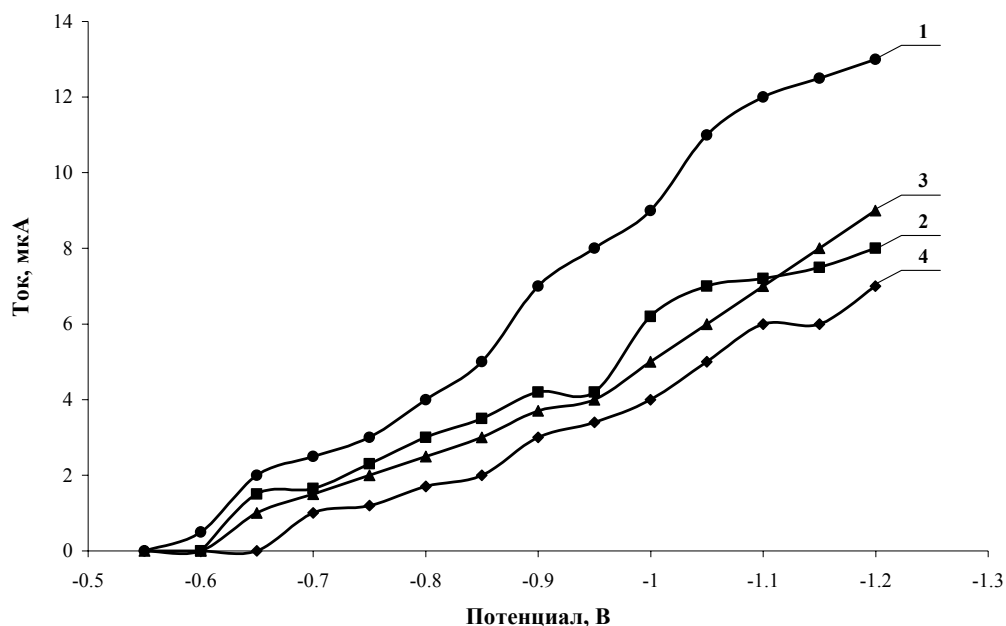


Рис. 1. Катодные потенциодинамические кривые, полученные на исходных порошках *c*BN зернистости 1/0,5 (1), термообработанных в аргоне (2), обработанных раствором  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  (3) и раствором  $\text{NaOH} + \text{KOH}$  (4).

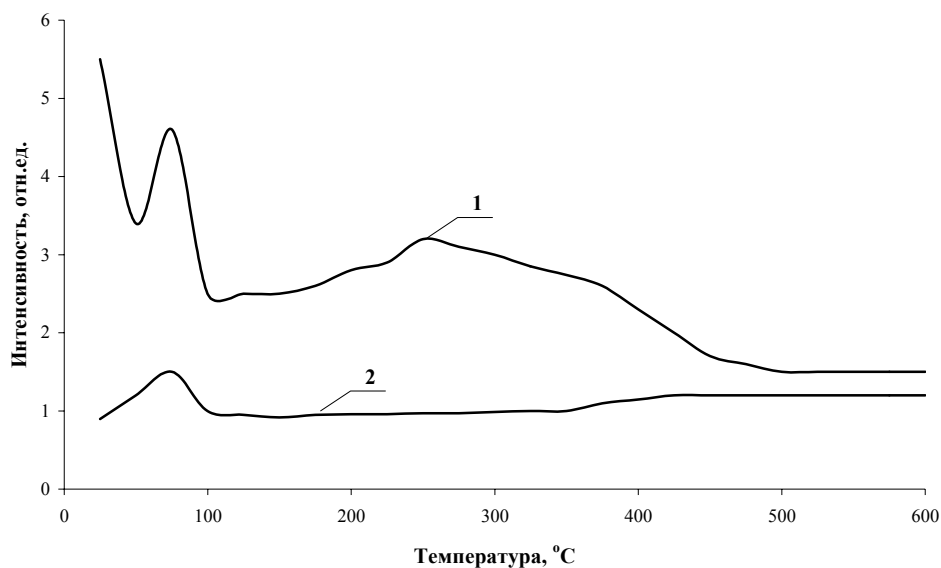
Из рисунка следует, что катодные потенциодинамические кривые, полученные на обработанных порошках *c*BN, расположены ниже кривых, полученных на исходных порошках, что свидетельствует о снижении электроактивности их поверхности. Эти данные подтверждаются термодесорбционными спектрами.

На рис. 2 сопоставлены термодесорбционные спектры паров воды (а) и атомарного кислорода (б), полученные на исходных (кривые 1 а, б) порошках *c*BN зернистости 0,25/0 и термообработанных в аргоне (кривые 2 а, б). Характеристикой адсорбции водорода на порошках *c*BN является величина *Q*, равная количеству электричества, затраченного на адсорбцию водорода. При этом величина *Q* обработанных порошков уменьшается в 1,5 раза по сравнению с исходными порошками, что связано с уменьшением активных поверхностных центров за счет очистки поверхности порошка.

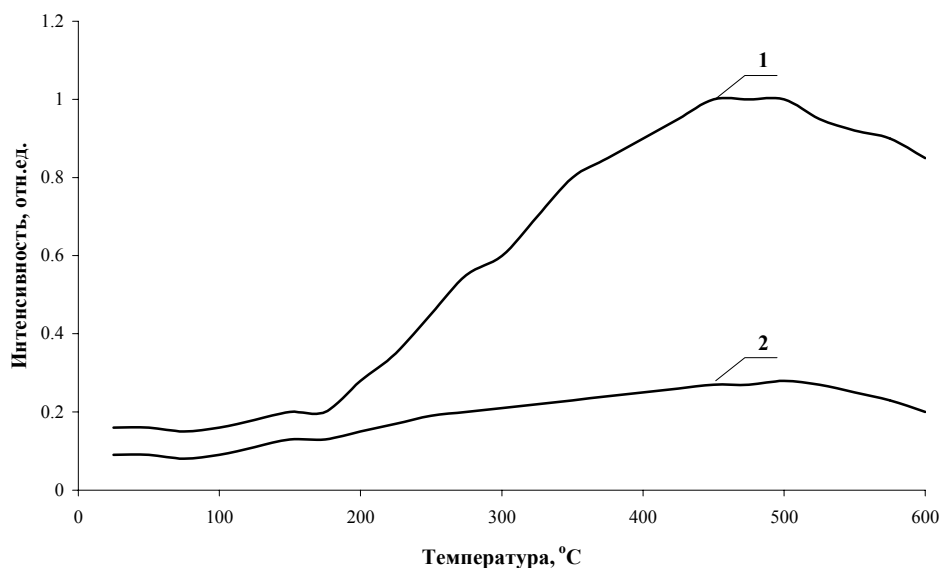
Изучено влияние химической и электрохимической обработки микронных порошков *c*BN зернистости 3/2 на состояние их поверхности.

Анализ элементного состава примесей в порошках *c*BN показал, что после химической обработки суммарное количество примесей уменьшается в пять раз, после электрохимической обработки в солянокислом растворе – также в пять раз, а после электрохимической обработки в щелочном растворе – в три раза. Основными примесями в порошках *c*BN являются железо и кальций.

Таким образом, проведение различных видов обработок (термохимической, химической, электрохимической) позволяет значительно снизить количество примесей в порошках *c*BN.



*a*



*б*

Рис. 2. Термодесорбционные спектры паров воды (*a*) и атомарного кислорода (*б*) на исходных (1) и термообработанных в аргоне (2) порошках *cBN* зернистости 1/0,5.

На рис. 3 сопоставлены катодные потенциодинамические кривые, полученные на исходных и электрохимически обработанных порошках *cBN* зернистости 3/2. Из рисунка следует, что вследствие обеих электрохимических обработок подавлен процесс электровыделения водорода на порошках, что связано с пассивацией их поверхности и образованием, по-видимому, оксидной пленки на них. Очистка поверхности порошков *cBN* зернистости 3/2, вероятно, осуществляется за счет образующихся на аноде ионов  $\text{ClO}^-$  и  $\text{ClO}_3^-$ .

Следует отметить, что проведение такой обработки значительно повысило гидрофильность порошка *cBN*. Подобный эффект мы наблюдали и на алмазных порошках [11, 12]. Интенсивность десорбции паров воды после электрохимической обработки возросла почти в 30 раз.

На основании полученных результатов разработана схема изготовления новых марок микро-, субмикро- и нанопорошков *cBN* (рис. 4).

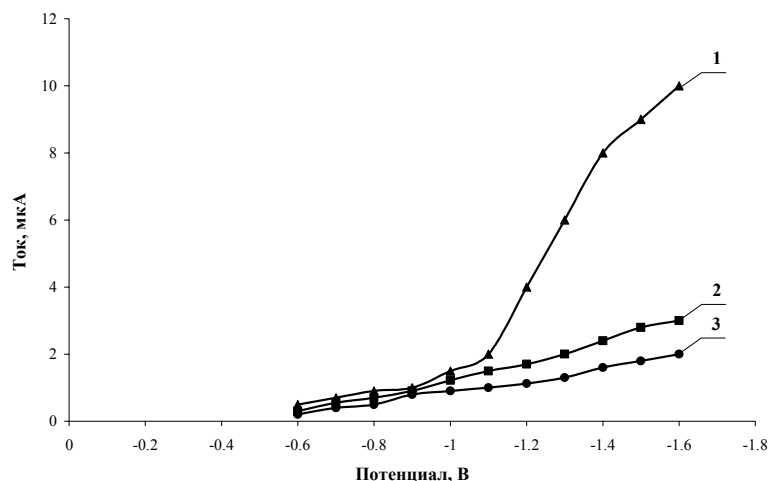


Рис. 3. Катодные потенциодинамические кривые, полученные на исходных порошках сBN зернистости 3/2 (1) и электрохимически обработанных в солянокислом (2) и щелочном растворах (3).

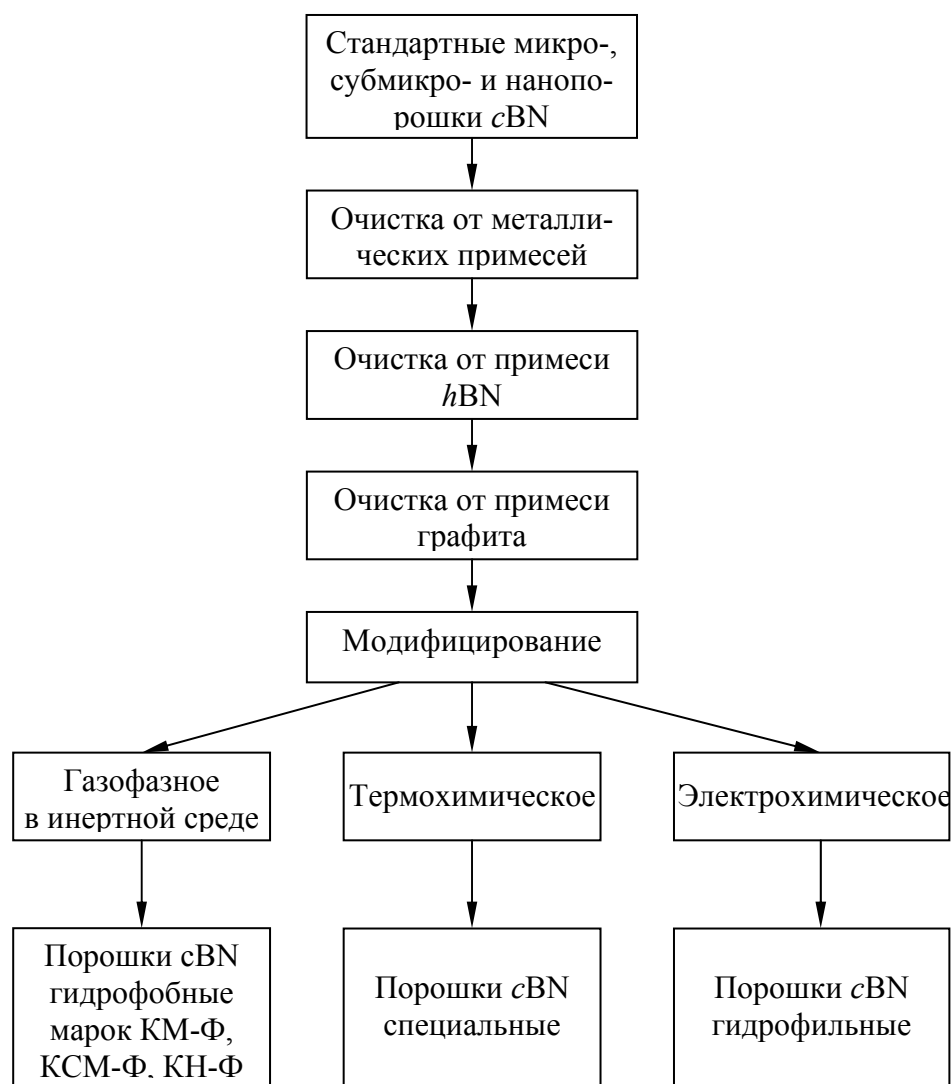


Рис. 4. Схема изготовления новых марок микро-, субмикро- и нанопорошков сBN.

Согласно данной схеме, стандартные порошки cBN подвергают двухстадийной обработке. Первая стадия обработки включает дополнительную очистку порошков от примесей, вторая – модифицирование поверхности порошков с целью придания им специальных свойств.

### Выводы

Показано, что на поверхности порошков кубического нитрида бора находятся пары воды, атомарный и молекулярный кислород, азот, аммиак, оксиды азота и бора, оксид магния, боргидрат водорода. Все эти вещества могут находиться как в физически, так и в химически связанной форме.

Показано, что поверхность порошков cBN гетерогенна, адсорбционный потенциал изменяется от 4 до 300 Дж/г.

Установлено, что термообработка порошков cBN в атмосфере аргона и термохимическая обработка растворами KOH+NaOH и KMnO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> снижают их адсорбционную активность.

Электрохимическая обработка растворами щелочи или соляной кислоты очищает поверхность порошков cBN и пассивирует ее до такой степени, что на ней практически подавляется процесс электровыделения водорода.

На основании полученных результатов были разработаны новые марки микро-, субмикро- и нанопорошков cBN: KM-Ф, KCM-Ф, KH-Ф.

### Литература

1. Шульженко А. А., Божко С. А., Соколов А. Н. и др. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора. – К.: Наук. думка, 1993. – 256 с.
2. Синтез алмаза и подобных материалов. / Под ред. А. А. Шульженко. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИВЦ «Алкон», НАНУ, 2003. – Т. 1. – 319 с.
3. Шульженко А. А., Беженар Н. П., Божко С. А. и др. Исследование порошков кубического нитрида бора с размером частиц в субмикро- и нанодиапазонах // Сверхтв. материалы. – 2003. – № 2. – С. 76–80.
4. Алешин В. Г., Смехнов А. А., Соколов А. Н., Шульженко А. А. Влияние среды кристаллизации на химический состав поверхности монокристаллов кубического нитрида бора // Докл. АН УССР. Сер. А. – 1984. – № 12 – С. 71–73.
5. Алешин В. Г., Соколов А. А., Шульженко А. А. Состав поверхности кубического нитрида бора // Сверхтв. материалы. – 1985. – № 5. – С. 12–15.
6. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Гвяздовская В. Л., Базалий Г. А. Химия поверхности субмикронных алмазных и кубонитовых порошков // Сверхтв. материалы. – 2001. – № 3. – С. 30–36.
7. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Базалий Г. А. и др. Адсорбционные свойства субмикронных порошков кубического нитрида бора // Сверхтв. материалы. – 2006 – № 3. – С. 72–79.
8. Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств СТМ / Под ред. Г. П. Богатыревой. – К.: ИСМ, 1992. – 38 с.
9. Богатырева Г. П., Ищенко Е. В., Маринич М. А. и др. Каталитические свойства Pd, Pd-Ag, Ag, нанесенных на алмазные субмикропорошки // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 2. – С. 65–72.
10. Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Gvyzdovskay V. L., Gavrilova V. S. The use of cathode potentiodynamic pulses for a quatitative assessment of efficient conducting centers at the surface // Papers of 7<sup>th</sup> European conference on applications of surface and interface analysis. – Göteborg: John Wiley Sons. – 1997. – P. 2263–2266.
11. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Жутаева Г. В., Тарасевич М. Р. и др. Исследование каталитических реакций, протекающих на алмазной поверхности в жидких и газовых средах // Сверхтв. материалы. – 2001. – № 3. – С. 30–35.
12. Пат. 36551А Україна, С01В31/06. Спосіб очистки надтвердих матеріалів / М. В. Новіков, Г. П. Богатирьова, М. А. Мариніч, Г. А. Базалій. – Опубл. 16.04.2001, Бюл. № 3.

Поступила 03.07.07.