

УДК 621.921:661.652

И. А. Боримский, инж; **В. Н. Квасница**, **А. Н. Соколов**, кандидаты техн. наук;
А. А. Шульженко, член-кор. НАН Украины

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
г. Киев, Украина*

СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, ВЫРАЩЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

The influence of the additional crystallization centers, which were entered into reactional (furnace) charge, grain distribution and synthesized cBN crystals morphology are examined. Thanks to contents increase in the cBN crystals in the synthesis product, which were presented as twins and also the surface area is increasing by irregular and parallel joints without physical and mechanical properties reduction were shown. As the result of cBN crystals application in cutting wheels during hardened steel machining the efficiency increases thanks to the better holding of crystals in the bond.

Кубический нитрид бора (КНБ) – синтетический сверхтвердый материал, не имеющий природного аналога. Занимая второе место по твердости после алмаза и превосходя его по термостойкости, КНБ в виде кристаллов различных марок и зернистостей [1] широко применяется в качестве абразивного материала при шлифовании трудно обрабатываемых и закаленных сталей, чугунов и других материалов на основе железа, с которым КНБ, в отличие от алмаза, не взаимодействует при нагреве до высоких температур.

Синтез кристаллов кубического нитрида бора осуществляют при высоких давлениях и температурах в области его термодинамической стабильности [2]. Физико-механические свойства, зерновой состав и габитус кристаллов КНБ зависят от давления, температуры (p, T -параметры), времени синтеза и состава применяемой для синтеза реакционной шихты.

Обычно в условиях промышленного производства получают кристаллы КНБ в виде шлифпорошков зернистостью от 250/200 до 50/40 и микропорошков с размерами кристаллов менее 40 мкм. Введение в ростовую среду дополнительных центров кристаллизации (д.ц.к.) [3], в качестве которых могут использоваться порошки того же КНБ определенного диапазона зернистостей, позволяет направленно влиять на фракционный состав продукта синтеза [4], увеличивая в нем содержание кристаллов требуемого диапазона зернистостей (рис. 1).

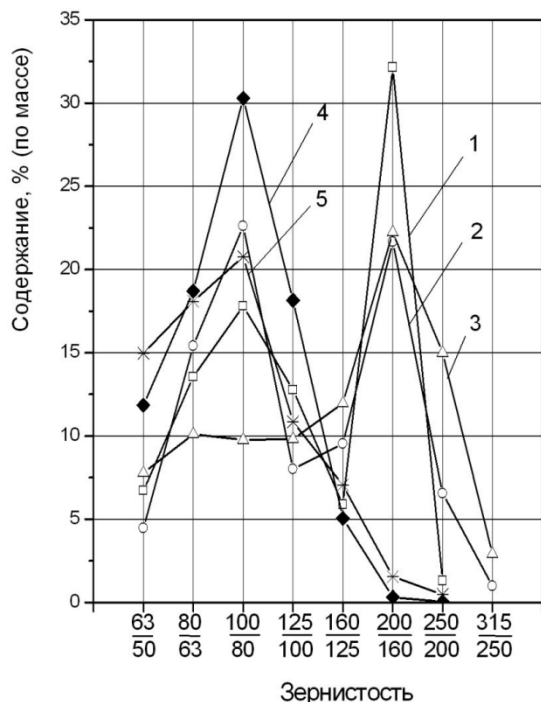


Рис. 1. Зерновой состав порошков КНБ, полученных при использовании д.ц.к. зернистостью 80/63 (1); 100/80 (2); 125/100 (3) и 50/40 (4), содержание которых в реакционной шихте составляло 6 % (по массе), и без применения д.ц.к. (5).

Введение в ростовую среду д.ц.к. приводит к тому, что при синтезе КНБ одновременно идет два процесса – спонтанная кристаллизация и рост кристаллов на д.ц.к. Имеются отдельные данные о том, что кристаллы, выращенные на д.ц.к., отличаются по габитусу от кристаллов, полученных при спонтанной кристаллизации [4–6].

Учитывая, что габитус кристаллов оказывает существенное влияние на их свойства, целью настоящей работы являлось более детальное исследование морфологии кристаллов КНБ, получаемых при синтезе с применением д.ц.к. в условиях, когда, в отличие от [6], одновременно протекают два процесса – спонтанная кристаллизация и рост кристаллов на д.ц.к.

Синтез КНБ осуществляли в аппаратах высокого давления (АВД) типа наковальни с углублениями [7], используя реакционную шихту, содержащую в качестве компонентов гомогенную смесь порошков hBN и магния, покрытого слоем его гидроокиси [8]. Синтез КНБ осуществляли при p, T -параметрах (время синтеза в экспериментах составляло 240 с), при которых обеспечивалась степень превращения $hBN \rightarrow cBN$, составляющая 30–40 % (по массе).

Морфологию кристаллов КНБ изучали, используя гониометр ГД-1, а зерновой состав продукта синтеза и физико-механические свойства кристаллов – используя методики, приведенные в [1].

Как известно [6, 9], в зависимости от условий роста, состава и свойств среды кристаллизации зерна КНБ представляют собой агрегаты, друзы нарастания, перекристаллизации, сростки, двойники или монокристаллы различной степени кристаллического совершенства.

Огранка кристаллов КНБ чутко реагирует на изменения условий роста. Изменение ростовой системы ведет к существенному изменению морфологических особенностей кристаллов, что открывает перспективы для целевого получения кристаллов КНБ с заданной огранкой, например, введением в ростовую среду д.ц.к.

Рассмотрим результаты исследования морфологии кристаллов КНБ зернистостью 315/250, которые были получены с использованием в качестве д.ц.к. кристаллов КНБ зернистостью 125/100. Все указанные кристаллы были выращены на д.ц.к. (при синтезе КНБ без применения д.ц.к. при прочих равных условиях образуются кристаллы зернистостью не более 250/200). Указанные кристаллы имели огранку, характерную для кристаллов других зернистостей, которые получали с применением д.ц.к.

Простое наблюдение под микроскопом кристаллов КНБ, полученных при использовании д.ц.к. и без их применения, позволяет однозначно определить различия в их морфологии (рис. 2).

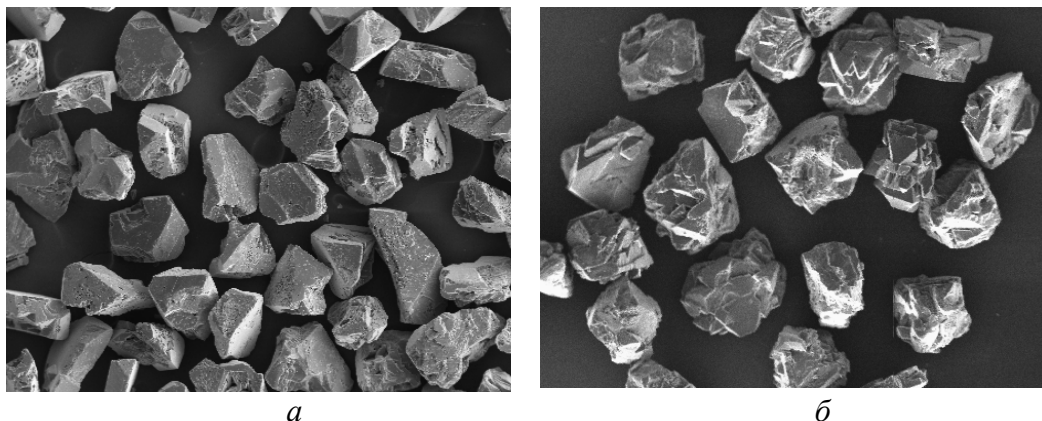


Рис. 2. Кристаллы КНБ зернистостью 200/160 (а), полученные по традиционной технологии, и кристаллы зернистостью 315/250 (б), полученные с применением в качестве д.ц.к. кристаллов КНБ зернистостью 160/125.

Для кристаллов КНБ, полученных с применением д.ц.к., установлено лишь две простые формы их огранки: положительный $\{111\}$ и отрицательный $\{1\bar{1}1\}$ тетраэдры. При больших увеличениях на растровом электронном микроскопе заметны узкие полоски граней тригон-тритетраэдров и тетрагон-тритетраэдров, которые невозможно измерить на гониометре.

Эти две простые формы определяют два типа габитуса кристаллов: тетраэдрический $\{111\}$ в комбинации с $\{1\bar{1}1\}$ и тетраэдрический $\{1\bar{1}1\}$ в комбинации с $\{111\}$. Степень развития граней этих простых форм по площади и степень искажения кристаллов в объеме определяют несколько морфологических типов кристаллов нитрида бора (рис. 3): тетраэдрический изометрический, тетраэдрический уплощенный по (111), псевдооктаэдрический с более или менее одинаковым развитием граней обоих тетраэдров и псевдогексагональный с более или менее одинаковым развитием граней обоих тетраэдров и сильным уплощением кристаллов вдоль $[111]$. Значительная часть кристаллов КНБ представлена незакономерными сростками его тетраэдрических форм (рис. 4), а также параллельными сростками, как правило, разновеликих тетраэдров (рис. 5).

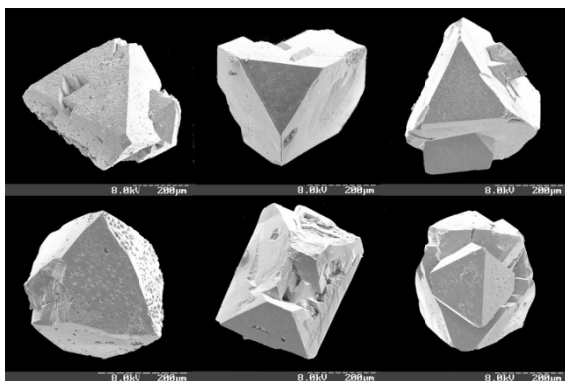


Рис. 3. Тетраэдрические и псевдо-октаэдрические кристаллы.

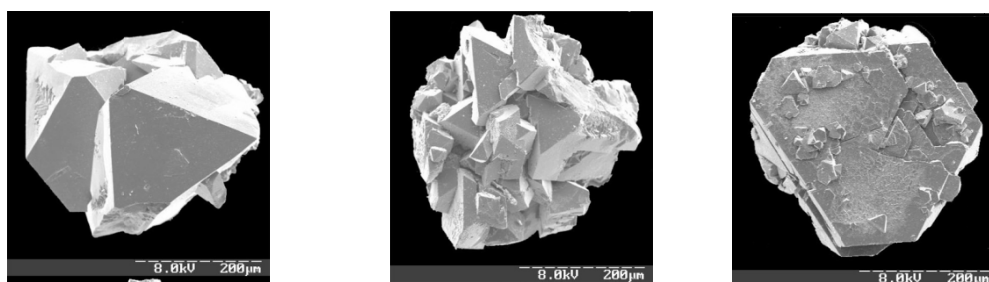


Рис. 4. Незакономерные сростки и наросты.

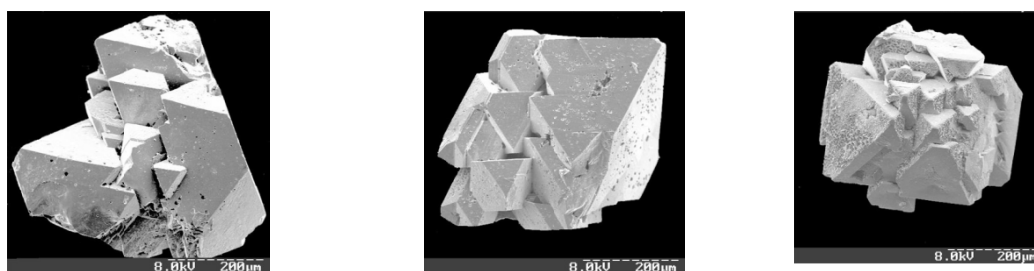


Рис. 5. Параллельные сростки.

Имеются также в большом количестве двойники тетраэдрических кристаллов с плоскостью двойникования (111) (рис. 6), что указывает на перенасыщение среды кристаллизации. При этом среди двойников много искаженных сростков, которые образуют пластинчатые формы. Сростки также различаются между собой по степени развития индивидов, образующих двойники.

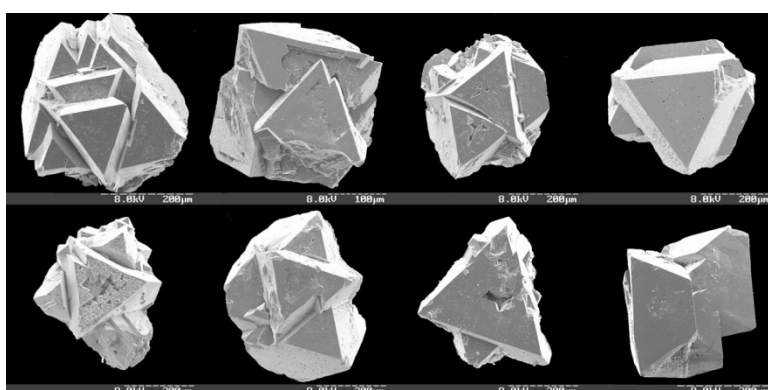
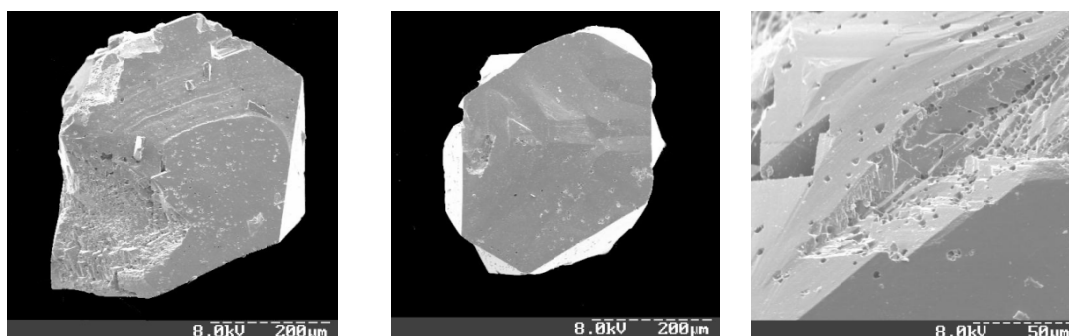
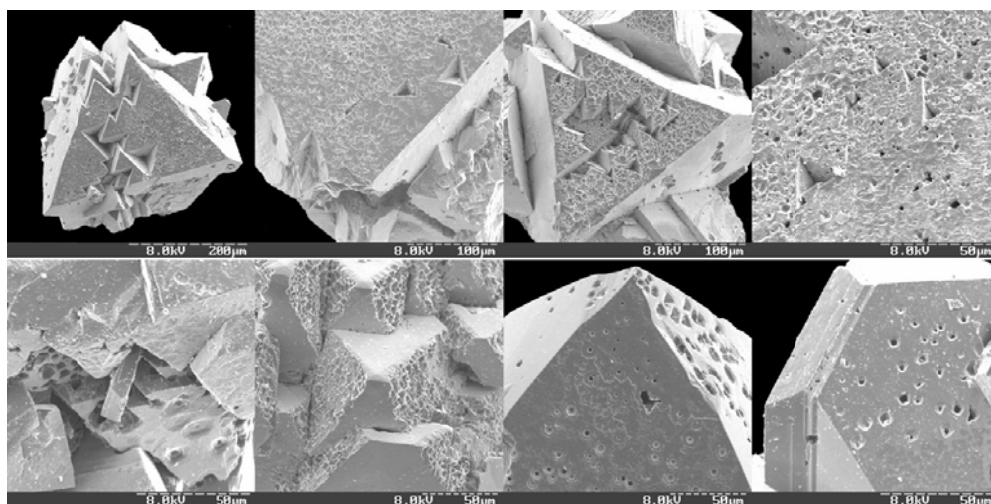


Рис. 6. Двойники.

Грням тетраэдров свойственны разные скульптуры роста и растворения. На гранях положительного тетраэдра развиты округлые и треугольные пирамидальные образования (рис. 7, а), на гранях отрицательного тетраэдра – разные коррозионные впадины (рис. 7, б). Очень часто кристаллы пронизаны мелкими порами.



а



б

Рис. 7. Фигуры роста.

Часть кристаллов представлена скелетными образованиями (рис. 8).

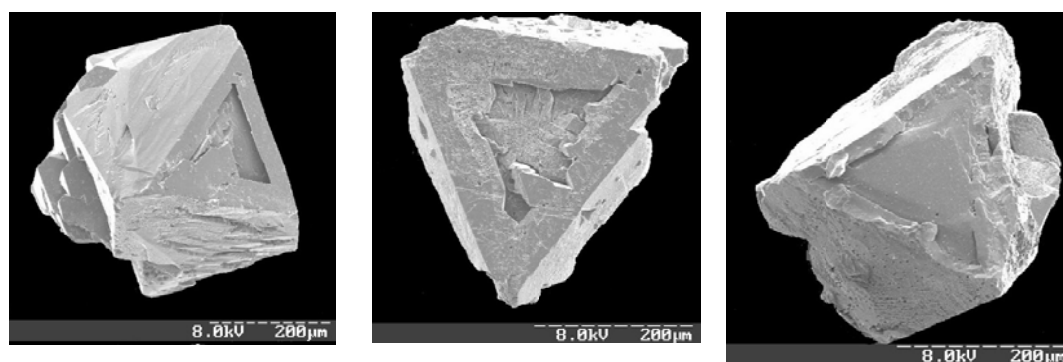


Рис. 8. Скелетные образования.

Таким образом, для кристаллов КНБ, полученных при синтезе с применением д.ц.к., зафиксирована простая их огранка – два тетраэдра.

Условно более гладкогранный тетраэдр по аналогии с данными предыдущих исследований [6, 9] принят за положительную форму, а тетраэдр с шероховатой поверхностью – за отрицательную форму.

Грани отрицательного тетраэдра $\{1 \bar{1}1\}$ подвергнуты более интенсивному растворению (коррозии). Коррозионные впадины имеют разную морфологию: округлые ямки с плоским дном или порами в центре впадины, округлые концентрически-ступенчатые, округло-треугольные и неправильные четырехугольные, не соответствующие симметрии грани. При этом интенсивное развитие рельефа из узоров неправильных многочисленных впадин на гранях тетраэдров напоминает элементы дендритной кристаллизации, то есть строго идентифицировать это явление (рост или растворение) сложно.

Более четко определяются скульптуры роста на гранях положительного тетраэдра – это вихрициальные образования в виде округлых наплывов или округлых треугольных пирамидок.

К фигурам роста следует относить и глубокие обратнопараллельные отрицательные треугольные пирамидки, возникающие на гранях обоих тетраэдров вследствие полицентризма роста.

Грубослоистые наплывы и параллельная штриховка на гранях положительного тетраэдра свидетельствуют о значительных скоростях роста кристаллов. Об этом говорит также полицентризм (многочисленные зародыши на гранях) кристаллов, весьма частое двойникование по (111) и образование агрегатов кристаллов (незакономерные сростки).

Следует отметить, что практически все кристаллы КНБ, выращенные на д.ц.к., представляют собой либо двойники, либо незакономерные и параллельные сростки, в то время как доля таких кристаллов, полученных при синтезе без применения д.ц.к., незначительна (см. рис. 1).

При этом кристаллы КНБ с развитой поверхностью по своим характеристикам, таким как разрушающая нагрузка при статическом сжатии, динамическая прочность и термостойкость, не уступают, а в некоторых случаях превосходят кристаллы, полученные при прочих равных условиях по традиционным технологиям [4].

Как показали исследования, проведенные в ИСМ им. В. Н. Бакуля (Шепелев А. А., Дуброва А. Е., Боримский И. А.), применение кристаллов (порошков) КНБ различных зернистостей в шлифовальных кругах при обработке закаленных сталей повышает эффективность их использования благодаря лучшему удержанию кристаллов в связке.

Выводы

Применение д.ц.к. при синтезе кристаллов КНБ позволяет направленно влиять на зерновой состав продукта синтеза, обеспечивая возможность увеличения содержания в продукте порошков требуемого диапазона зернистостей.

Кристаллы КНБ, полученные с применением д.ц.к., представлены преимущественно двойниками, а также незакономерными и параллельными сростками, что приводит к увеличению площади их поверхности без снижения физико-механических характеристик.

Применение кристаллов КНБ в связи с их особой морфологией в шлифовальных кругах при обработке закаленных сталей повышает их работоспособность благодаря лучшему удержанию кристаллов в связке.

Литература

1. ТУ У 88.090.018–98. Порошки кубического нитрида бора. Технические условия. – Введ. 09.03.1999.
2. Corrigan F. R., Bandy F. P. Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperatures // J. Chem. Phys. – 1975. – V. 63, N 9. – P. 3812–3820.
3. Патент 65367 А Україна, С10В21/06, С01В31/06. Спосіб отримання кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, М. В. Новіков, І. О. Боримський. – Опубл. 15.03.2004, Бюл. № 3.
4. 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.

5. К выбору конструкции реакционной ячейки аппарата высокого давления и состава ростовой среды, содержащей дополнительные центры кристаллизации, для синтеза кубического нитрида бора / И. А. Боримский // Международная конференция «Современное материаловедение: достижения и проблемы» MMS–2005, Киев, Украина, 26–30 сентября 2005 г.: Тез. докл. – К.: Видавничий дім «Академперіодика» НАН України, 2005. – Т. 1. – С. 281–282.
6. Крочук В. М., Петруша И. А., Соколов А. Н., Соложенко В. Л. Морфология кристаллов сфалеритного нитрида бора, выращенных в различных системах // Сверхтв. материалы. – 1990. – № 5. – С. 28–33.
7. Патент 5087 Україна, МПК² В 01 J 3/06. Пристрій для створення високого тиску і високої температури / О. Й. Пріхна, О. І. Боримський, П. А. Нагорний. – Опубл. 28.12.94, Бюл. № 7–1.
8. Патент 4580 Україна, С01В21/064. Спосіб приготування шихти для одержання порошків кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, В. М. Давиденко, В. С. Лисанов та ін. – Опубл. 28.12.1994, Бюл. № 7–1.
9. Шульженко А. А., Вишнеvский А. С., Соколов А. Н., Петруша И. А. Полиэдрические формы роста кристаллов кубического нитрида бора // Сверхтв. материалы. – 1981. – № 6. – с. 6–11.

Поступила 04.07. 07.