

8. Petrov, E. A., Baraboshkin, K. S., Bychin, N. V., Larionov, B. V. & Bairamian, I. V. Ultradispersnye poroshki, nanostruktury, materialy [Ultradispersed powders, nanostructures, materials]. Proceedings of the scientific and technical conference with international participation: VI Staverovskie chteniia (9–12 sentiabria 2012 hoda). – 6th Staver’s Readings (pp. 14–15). Biysk [in Russian].
9. Anisichkin, V. F., Malkov, I. Yu. & Sagdiev, F.A. Sintez almaza pri detonatsii aromaticheskikh nitrosoedinanii [Synthesis of diamond in the detonation of aromatic nitrocompounds]. Proceedings’91: V Vsesoiuznoe soveshchanie po detonatsii (5–12 avhusta 1991 hoda). –5th All-Union Conference on Detonation. (pp. 27–30). Krasnoiarsk [in Russian].
10. Kashkarov, A. O., Pruel, E. R., Ten, K. A. & Zubkov, P. I. Mikroskopiia detonatsionnoho ugleroda [Microscopy of carbon detonation]. Album of photos. (2016). FGBUN M. A. Lavrentiev’s Institute of hydrodynamics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences [in Russian].
11. Satonkina, N., Ershov, A., Kashkarov, A., Mikhaylov, A. Pruel, E., Rubtsov I., et. al. (2018). *Electrical Conductivity Distribution in Detonating Benzotrifuroxane. Scientific Reports*, 8, 1 (9635).

УДК 621.921:661.65

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-206-212

**И. А. Боримский**, инж.

*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,  
ул. Автозаводская, 2, 04074, г. Киев, e-mail: iborimsky@gmail.com*

### **СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ $\text{BN}_{\text{сф}}$ С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ЗАТРАВОК МИКРОПОРОШКОВ $\text{BN}_{\text{сф}}$ И $\text{BN}_{\text{в}}$**

*Изучено влияние затравок-микророшков из сфалеритного и вюрцитного нитрида бора зернистостью от 0,5/0 до 5/3 мкм, которые вводили в количестве от 0,3 до 4% (по массе) в реакционную шихту при синтезе кубического нитрида бора, на зерновой состав получаемых порошков. Показана возможность в широком диапазоне изменять зерновой состав получаемых при синтезе порошках  $\text{BN}_{\text{сф}}$  в зависимости от зернистости и содержания затравок в реакционной шихте.*

**Ключевые слова:** микророшок, затравка, кубический нитрид бора ( $\text{BN}_{\text{сф}}$ ), вюрцитный нитрид бора ( $\text{BN}_{\text{в}}$ ), гексагональный нитрид бора ( $\text{BN}_{\text{г}}$ ), высокое давление, высокая температура, аппарат высокого давления

В последнее время повышается спрос на микророшки кубического нитрида бора ( $\text{BN}_{\text{сф}}$ ), которые широко используются для спекания при высоком давлении и высокой температуре поликристаллов инструментального и конструкционного назначения [1].

Микророшки  $\text{BN}_{\text{сф}}$  в условиях промышленного производства получают по традиционным технологиям методом спонтанной кристаллизации, используя для синтеза различные составы реакционной шихты, компонентами которой являются гексагональный нитрид бора ( $\text{BN}_{\text{г}}$ ), который является источником бора и азота, и различные модификаторы и инициаторы фазового превращения  $\text{BN}_{\text{г}} \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$  [2]. Синтез  $\text{BN}_{\text{сф}}$  осуществляют в области его термодинамической стабильности [3], используя специальные технологические аппараты высокого давления (АВД) различных конструкций [4].

Отметим, что в процессе синтеза одновременно получают порошки  $\text{BN}_{\text{сф}}$  широкого диапазона зернистостей – от шлиф- до микропорошков, которые в дальнейшем методами классификации и сортировки разделяют на отдельные стандартные зернистости.

Как показали ранее выполненные работы [5, 6], существенное влияние на зерновой состав получаемых при синтезе порошков  $\text{BN}_{\text{сф}}$  оказывают вводимые в реакционную шихту в качестве затравок (дополнительных центров кристаллизации) зерна  $\text{BN}_{\text{сф}}$  различных, преимущественно крупных, зернистостей.

Влияние затравок-микропорошков из  $\text{BN}_{\text{сф}}$  на зерновой состав получаемых при синтезе порошков  $\text{BN}_{\text{сф}}$  ранее не изучали. Не исследовали ранее и влияние затравок-микропорошков из вюрцитного нитрида бора ( $\text{BN}_{\text{в}}$ ) на процесс синтеза  $\text{BN}_{\text{сф}}$ .

С учетом изложенного, целью настоящей работы являлось исследовать влияния затравок-микропорошков из  $\text{BN}_{\text{сф}}$  и  $\text{BN}_{\text{в}}$  различных зернистостей, вводимых в реакционную шихту, на зерновой состав синтезируемых с их применением порошков  $\text{BN}_{\text{сф}}$  и на возможность увеличить при этом содержание в продукте синтеза микропорошков, что может представлять научный и практический интерес.

### **Материалы и методика исследования**

При синтезе порошков  $\text{BN}_{\text{сф}}$  применяли реакционную шихту двух составов – *A* и *B*, каждый из которых состоял из гомогенной смеси компонентов-порошков – порошка  $\text{BN}_{\text{Г}}$  марки Г производства ЗАК (г. Запорожье) и инициатора превращения. В качестве инициатора превращения шихта *A* содержала порошок Mg, покрытый слоем  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [7], а шихта *B* – порошок  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . Инициаторы превращения изготавливали по технологии ИСМ им. В. Н. Бакуля. Количество инициатора превращения в шихте состава *A* составляло 25, а в шихте состава *B* – 15% (по массе). В качестве затравок применяли микропорошки  $\text{BN}_{\text{сф}}$  и  $\text{BN}_{\text{в}}$  различных зернистостей.

При проведении исследований проводили также контрольные эксперименты без применения затравок.

Синтез  $\text{BN}_{\text{сф}}$  осуществляли в АД типа «наковальни с углублениями» с реакционным объемом 22 см<sup>3</sup>, которые оснащались стальными матрицами со специальной формой углублений [8] диаметром 55 мм. Давление при синтезе  $\text{BN}_{\text{сф}}$  составляло 4,5–5,0 ГПа, температура – 1350–1500 °С, а время синтеза – 240 с.

Из полученного в результате синтеза продукта выделяли порошки  $\text{BN}_{\text{сф}}$ , которые затем разделяли на отдельные зернистости с применением стандартных методов классификации.

### **Результаты исследования и обсуждение**

Результаты экспериментов, полученные при синтезе  $\text{BN}_{\text{сф}}$  с использованием в качестве затравок микропорошков КМ 0,5/0; КМ 3/1 и КМ 5/3, представлены на рис. 1–3.

Как видно из полученных результатов (см. рис. 1–3), увеличение содержания затравок в реакционной шихте в исследованном диапазоне значений сопровождается повышением содержания микропорошков в продукте синтеза, которое при повышении содержания затравок до 3–4% (по массе) увеличивается от ~55 до ~77% (по массе), что существенно.

Во всех экспериментах обеспечивалась высокая степень превращения  $\text{BN}_{\text{Г}} \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$ , которая достигала 55–60% (по массе).

Использование при синтезе  $\text{BN}_{\text{сф}}$  наиболее мелкозернистых затравок (микропорошок КМ 0,5/0) с низкой концентрацией в реакционной шихте не оказывало существенного влияния на зерновой состав продукта синтеза (см. рис. 1).

Как видно из полученных результатов, масса затравок, необходимая для увеличения на сравнимую величину содержания микропорошков в продукте синтеза  $\text{BN}_{\text{сф}}$ , с увеличением зернистости затравок уменьшается.

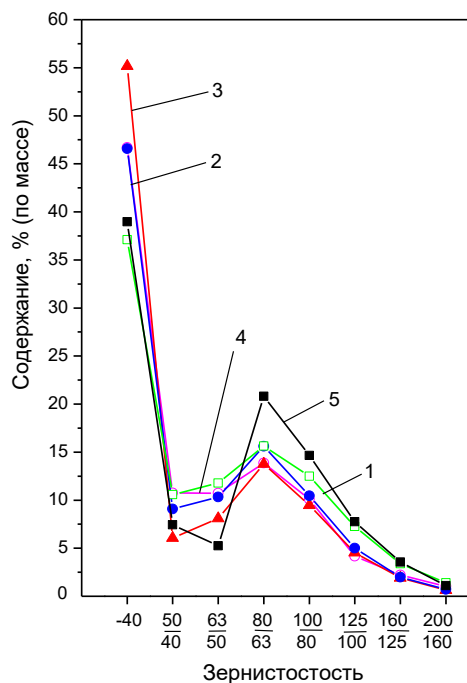


Рис. 1. Зерновой состав партий порошка  $VN_{сф}$ , полученных с применением в качестве затравок микропорошка КМ 0,5/0 в количестве 0,5 (1), 1,0 (2), 2,0 (3) и 4,0 (4)% от массы реакционной шихты, и без применения затравок (5)

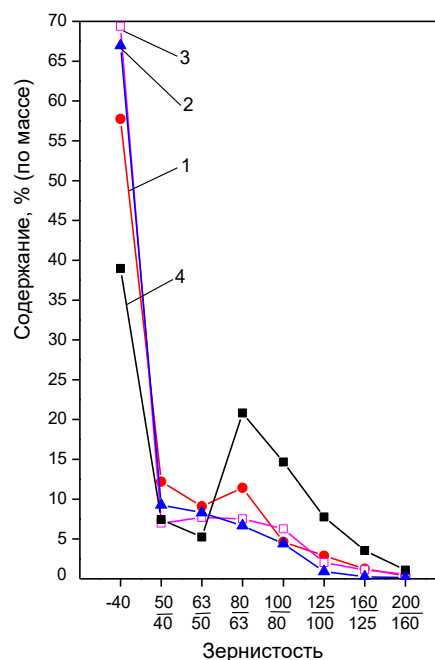


Рис. 2. Зерновой состав партий порошка  $VN_{сф}$ , полученных с применением в качестве затравок микропорошка КМ 3/1 в количестве 0,3 (1), 2,0 (2) и 4,0 (3)% от массы реакционной шихты, и без применения затравок (4)

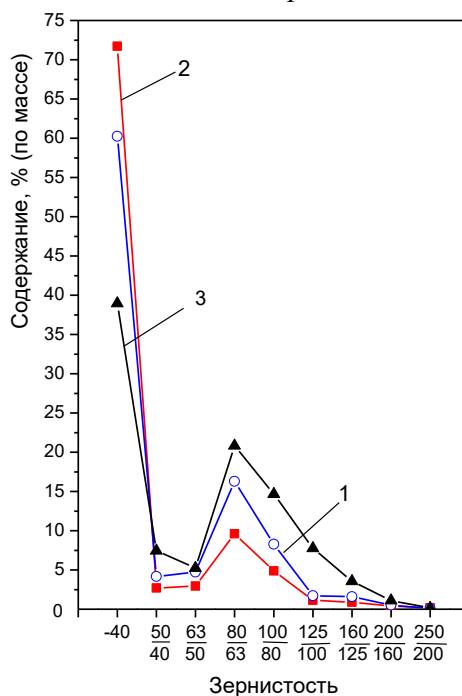


Рис. 3. Зерновой состав партий порошка  $VN_{сф}$ , полученных с применением в качестве затравок микропорошка КМ 5/3 в количестве 0,3 (1) и 3,0 (2) % от массы реакционной шихты, и без применения затравок (3)

Следует отметить, что использование при синтезе  $\text{BN}_{\text{сф}}$  в качестве затравок микропорошка КМ 0,5/0 (см. рис. 1), при прочих равных условиях, оказывает меньшее влияние на зерновой состав получаемого продукта синтеза по сравнению с применением затравок более крупных зернистостей (см. рис. 2, 3). По нашему мнению, это обусловлено растворением части мелкодисперсных затравок микропорошка КМ 0,5/0 в реакционной шихте в процессе синтеза.

Отметим, что применение при синтезе  $\text{BN}_{\text{сф}}$  затравок-микропорошков не приводило к существенному изменению показателя прочности при статическом сжатии получаемых шлифпорошков.

Исследования показали, что степень превращения  $\text{BN}_{\text{г}} \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$  в большинстве экспериментов с использованием затравок превышала аналогичный показатель в экспериментах без их применения тем на большую величину, чем ниже была степень превращения  $\text{BN}_{\text{г}} \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$  в экспериментах без применения затравок.

Так, в случаях, когда при синтезе  $\text{BN}_{\text{сф}}$  без применения затравок достигалась сравнительно высокая степень превращения  $\text{BN}_{\text{г}} \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$ , применение затравок в меньшей степени повышало ее величину. В то же время при сравнительно низкой степени превращения  $\text{BN}_{\text{г}} \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$  применение затравок приводило к ее более существенному увеличению.

На рис. 4 в качестве примера представлена зависимость между величиной  $\Delta\alpha$ , на которую повышалась степень превращения  $\text{BN}_{\text{г}} \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$  при использовании в качестве затравок микропорошка КМ 3/1, от степени превращения  $\alpha$ , которая имела место без применения затравок. Величину  $\Delta\alpha$  определяли по формуле:  $\Delta\alpha = (\alpha - \alpha_{\text{д}}) : \alpha$ , где  $\alpha$  и  $\alpha_{\text{д}}$  – степень превращения  $\text{BN}_{\text{г}} \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$  без применения затравок и с их применением соответственно.

Отметим, что в наших экспериментах снижение степени превращения  $\text{BN}_{\text{г}} \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$  в большинстве случаев было обусловлено физическим износом матриц АВД, в результате чего снижалось давление, создаваемое в АВД при его сжатии прессом, что, в свою очередь, приводило к уменьшению количества спонтанно образующихся центров кристаллизации  $\text{BN}_{\text{сф}}$ .

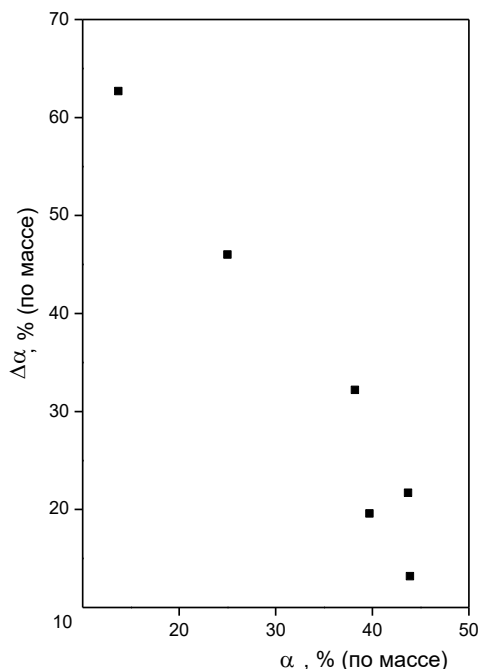


Рис. 4. Зависимость между величинами  $\Delta\alpha$  и  $\alpha$  при синтезе  $\text{BN}_{\text{сф}}$

Рассмотрим результаты, полученные при использовании в качестве затравок зерен  $\text{BN}_{\text{в}}$  с зернистостью 3/1.

Установлено, что зерна  $\text{BN}_{\text{в}}$  в зависимости от состава исходной реакционной шихты могут как увеличивать, так и уменьшать содержание в продукте синтеза микропорошков  $\text{BN}_{\text{сф}}$ , что необходимо учитывать при проведении экспериментов.

Так, при использовании в качестве исходной реакционной шихты, при которой обеспечивается сравнительно низкое содержание микропорошков в продукте синтеза, например, при использовании реакционной шихты состава А, введение в шихту порошка  $\text{BN}_{\text{в}}$  увеличивает содержание микропорошков в продукте синтеза, как показано на рис. 5. В случае же применения в качестве исходной реакционной шихты, которая обеспечивает сравнительно высокое содержание

микропорошков в продукте синтеза, например, при использовании реакционной шихты состава Б, введение в шихту порошка  $\text{BN}_{\text{в}}$  уменьшает содержание микропорошков в продукте синтеза, как показано на рис. 6.

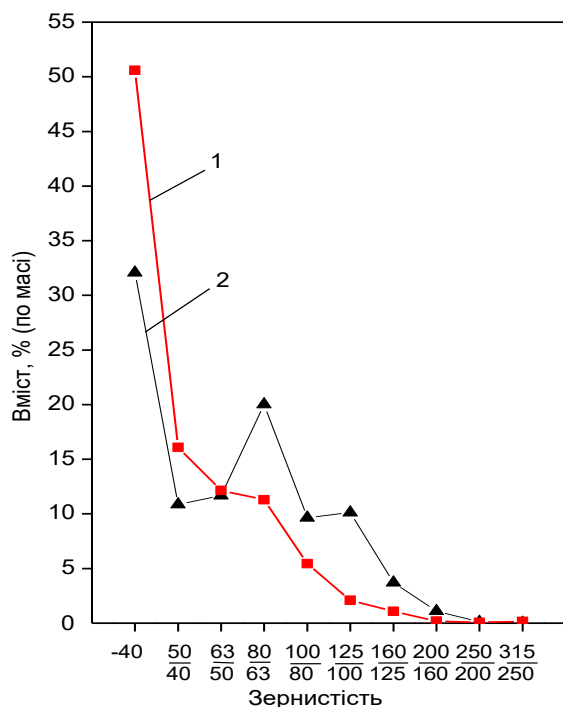


Рис. 5. Зерновой состав партий порошка  $BN_{сф}$ , полученных при использовании шихты состава А, которая содержала в качестве затравок  $BN_в$  в количестве 2% (по массе) (1), и которая не содержит затравок (2)

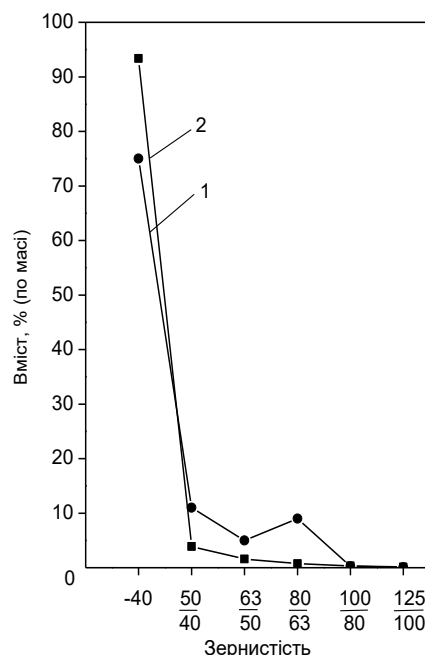


Рис. 6. Зерновой состав партий порошков  $BN_{сф}$ , полученных при использовании шихты состава Б, которая содержала в качестве затравок  $BN_в$  в количестве 2% (по массе) (1), и которая не содержит затравок (2)

Показано, что увеличение содержания зерен-затравок  $BN_в$  в реакционной шихте состава А сопровождается увеличением интенсивности образования  $BN_{сф}$ , в результате чего зерна инициатора превращаются покрываемые плотным слоем из  $BN_{сф}$  (рис. 7), который препятствует дальнейшему образованию и росту кристаллов  $BN_{сф}$ .

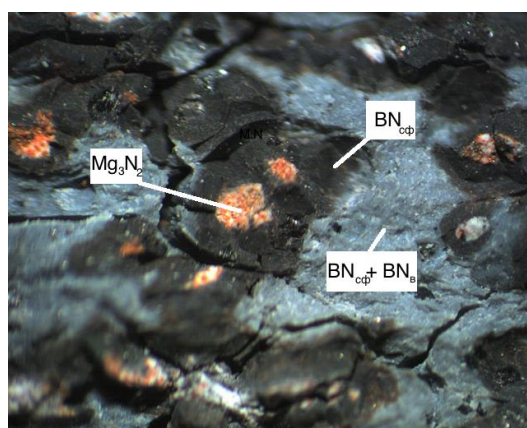


Рис. 7. Фотография излома продукта синтеза  $BN_{сф}$ , полученного при содержании в реакционной шихте затравок-зерен  $BN_в$  в количестве 10% (по массе)

## Выводы

Установлено влияние затравок-микророшков из сфалеритного и вюрцитного нитрида бора зернистостью от 0,5/0 до 5/3 мкм, которые вводили в количестве от 0,3 до 4% (по массе) в реакционную шихту при синтезе  $\text{BN}_{\text{сф}}$ , на зерновой состав получаемых порошков.

Показана возможность в широком диапазоне изменять зерновой состав получаемых при синтезе порошков  $\text{BN}_{\text{сф}}$  в зависимости от зернистости и содержания затравок в реакционной шихте.

*Вивчено вплив затравок-мікророшків із сфалеритного і вюрцитного нітриду бору зернистістю від 0,5/0 до 5/3 мкм, які вводили у кількості від 0,3 до 4% (по масі) в реакційну шихту при синтезі кубічного нітриду бору, на зерновий склад одержуваних порошків. Показана можливість у широкому діапазоні змінювати зерновий склад одержуваних при синтезі порошків  $\text{BN}_{\text{сф}}$  в залежності від зернистості і вмісту затравок у реакційній шихті.*

**Ключові слова:** мікророшок, затравка, кубічний нітрид бору ( $\text{BN}_{\text{сф}}$ ), вюрцитний нітрид бору ( $\text{BN}_{\text{в}}$ ), гексагональний нітрид бору ( $\text{BN}_{\text{г}}$ ), високий тиск, висока температура, апарат високого тиску

## I. O. Borymskyi

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

### SYNTHESIS OF cBN CRYSTALS WITH APPLICATION OF hBN AND wBN MICROPOWDERS AS FUSES

*The effect of seed micropowders made of sphalerite and wurtzite boron nitride with a grain size of 0.5/0 to 5/3  $\mu\text{m}$ , which were added in an amount of from 0.3 to 4% (by mass) to the reaction mixture during the synthesis of cubic boron nitride on composition of the obtained powders was studied. The possibility of varying the grain composition of the cBN powders obtained in the synthesis depending on the grain size and seed content in the reaction mixture is shown in a wide range.*

**Key words:** micropowder, seed, cubic boron nitride (cBN), wurtzite boron nitride (wBN), hexagonal boron nitride (hBN), high pressure, high temperature, high pressure apparatus

## Литература

1. Киборит: получение, структура, свойства, применение / Н. В. Новиков, А. А. Шульженко, Н. П. Беженарь и др. // Сверхтв. материалы. – 2001. – № 2. – С. 40–51.
2. 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.
3. Wentorf R. H. Synthesis of the cubic form of boron nitride // J. Chem. Phys. – 1961. – V. 4, N 3. – P. 809–812.
4. 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.
5. Пат. 65367 А Україна, МПК7 С10В21/06, С01В31/06. 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 стор.
6. 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.
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. (№ 94230280).

8. А. с. 674277 СССР. Устройство для создания высокого давления и высокой температуры / А. И. Прихна, А. И. Боримский, П. А. Нагорный. – Зарег. 22.03.79.  
Поступила 10.07.19

### References

1. Novikov, N. V., Shul'zhenko, A. A., Bezhenar, N. P., et al. (2001). *Kiborit: polucheniye, struktura, svoystva, primeneniye* [Cyborite: obtaining, structure, properties, application]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard Materials*, 2, 40–51 [in Russian].
2. Borimskii, I. O. Mekhanizm utvoreniya shchil'nykh modyfikatsiy nitrydu boru pry vysokomu tysku i vysokoy 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 semynara (20–24 fevralya 2017 hoda) – Materials of the 17th International Scientific and Technical Seminar*. (pp. 51–55). Kyiv: ATM of Ukraine [in Ukrainian].
3. Wentorf R. H. (1961). Synthesis of the cubic form of boron nitride. *J. Chem. Phys.* 4, 3, 809–812.
4. Novikov, N. V. (Eds.) (2003). *Sverkhtverdyye materialy. Polucheniye i primeneniye. [Superhard materials. Receipt and application]*. Monografiya v 6 tomakh. Kyiv: ISM im. V. N. Bakulya, IPTS “ALKON” NANU, 2003. – Tom : Sintez almaza i podobnykh materialov / Otv. red. A. A. Shul'zhenko. – 320 s [in Russian].
5. Borims'kii, O. I., Novikov, M. V. & Borims'kii, I. O. (2004). Patent of Ukraine 65367.
6. Borims'kii, I. A. Sintez kristallov kubicheskogo nitrida bora s primeneniyyem 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].
7. Borims'kii, O. I., Davidenko, V. M., Lysanov, V. S., et al. Patent of Ukraine 4580.
8. Prikhna, A. I., Borimskii, A. I. & Nagornyy, P. A. Certificate of authorship of SSSR 674277 [in Russian].

УДК 621.921.34-492.2

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-212-220

**Г. А. Петасюк, В. І. Лавріненко**, доктори технічних наук, **Ю. В. Сирота**, канд. техн. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,  
м. Київ, вул. Автозаводська 2. E-mail: petasyuk@ukr.net*

### **КІЛЬКІСНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕОМЕТРИЧНОЇ ФОРМОПОДІБНОСТІ ПРОЕКЦІЇ ЗЕРЕН ШЛІФПОРОШКІВ СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗУ ШИРОКОГО ДІАПАЗОНУ МАРОК**

*Обговорюється значимість 3D моделі зерна як невід'ємного методологічного атрибуту опосередковано-аналітичного діагностування технологічних властивостей шліфпорошків синтетичного алмазу. Відзначається важливість проекції зерен як найбільш адекватного виразника їхньої 3D форми. Виконано кількісний аналіз тенденції зміни статичної міцності і її взаємозв'язку із геометричною формою проекції зерен стандартних шліфпорошків синтетичного алмазу в широкому*