

УДК 661.657.5:539.89

И. А. Боримский

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

ВЛИЯНИЕ СХЕМЫ РАСПОЛОЖЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИОННОЙ ШИХТЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРУЕМЫХ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

The comparative analysis of characteristics of the cubic boron nitride crystals, gained at a synthesis with application of the homogeneous and level-by-level arrangement of the reaction mixture components was carried out. It was shown, that at the homogeneous arrangement of a reaction mixture components the weight of crystals gained at every working cycle increases and their isomerizes is raised.

Введение

Синтез кубического нитрида бора ($\text{BN}_{\text{сф}}$) осуществляют при высоких давлении и температуре в области его термодинамической стабильности [1]. В качестве компонентов реакционной шихты при синтезе кристаллов $\text{BN}_{\text{сф}}$, используют различные бор- и азотсодержащие соединения (обычно – гексагональный нитрид бора – $\text{BN}_{\text{г}}$), а так же инициаторы и модификаторы превращения $\text{BN}_{\text{г}} \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$ [2]. Компоненты реакционной шихты чаще всего применяют в виде гомогенной смеси компонентов-порошков (способ синтеза 1). В то же время известно применение послойного расположения компонентов реакционной шихты (способ синтеза 2) [3], при котором получают кристаллы, отличающиеся по свойствам от кристаллов, синтезируемых по способу 1. На практике способ 2, ввиду сложности реализации, находит ограниченное применение.

Сравнительные данные о влиянии способа размещения компонентов шихты на характеристики получаемых кристаллов $\text{BN}_{\text{сф}}$ в литературе отсутствуют.

В то же время известно большое количество работ по синтезу алмаза с применением как гомогенного, так и послойного размещения компонентов реакционной шихты. Применение способа 2 при синтезе алмаза позволяет получать более крупные и прочные кристаллы и поэтому широко применяется на практике.

С учетом изложенного, в настоящей работе исследуем влияния схемы расположения компонентов реакционной шихты на характеристики синтезируемых кристаллов $\text{BN}_{\text{сф}}$.

Методика экспериментов

В качестве компонентов реакционной шихты при синтезе $\text{BN}_{\text{сф}}$ применяли $\text{BN}_{\text{г}}$ марки ГК, изготовленный согласно [4], и инициатор превращения, изготовленный согласно [5]. Отношение массы инициатора превращения к массе $\text{BN}_{\text{г}}$ составляло 1:3.

Синтез $\text{BN}_{\text{сф}}$ осуществляли в аппарате высокого давления (АВД) [6] с реакционным объемом 22 см^3 . Давление при синтезе составляло $\sim 5 \text{ ГПа}$, а время синтеза – 240 с.

Схема контейнера АВД, применявшегося при синтезе $\text{BN}_{\text{сф}}$ по способу 2, показана на рис. 1.

Диски 2 и 3 из инициатора превращения и диски 4 из $\text{BN}_{\text{г}}$ изготавливали прессованием из исходных порошков-компонентов. Следует от-

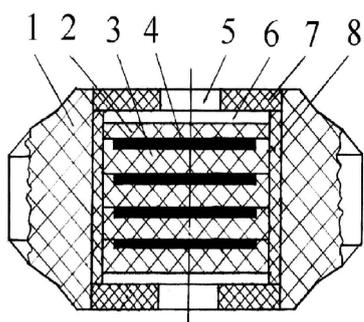


Рис. 1. Схема контейнера АВД для синтеза $\text{BN}_{\text{сф}}$ по способу 2: 1 – корпус контейнера; 2 и 3 – диски из $\text{BN}_{\text{г}}$; 4 – диски из инициатора превращения; 5, 6 и 8 – элементы нагревателя; 7 – электроизоляционные шайбы

метить, что из-за низкой механической прочности возникали затруднения при изготовлении дисков из инициатора превращения, а сами диски имели сравнительно низкую плотность, в результате чего уменьшалась масса шихты, размещаемой в контейнере АД. Элементы нагревателя 5–7 изготавливали прессованием из гомогенной смеси порошков графита и наполнителя.

При синтезе $BN_{сф}$ по способу 1 применялся такой же по конструкции и размерам контейнер, как и при синтезе по способу 2 (см. рис. 1).

После синтеза образовавшийся порошок $BN_{сф}$ извлекали из реакционной шихты с помощью известных технологий.

Зерновой состав порошков $BN_{сф}$ определяли путем ситовой классификации, а свойства порошков – используя методики, приведенные в [7].

Состав фаз, образующихся в реакционной шихте после синтеза $BN_{сф}$, определяли с помощью метода рентгенофлуоресцентного интегрального анализа с использованием ретрового электронного микроскопа «BS-340», энергодисперсионного анализатора рентгеновских спектров «Linc-860» и других устройств в соответствии с методиками, разработанными в ИСМ им. В. Н. Бакуля.

Результаты и их обсуждение

Степень превращения $BN_{сф} \rightarrow BN_{сф}$ при синтезе по способу 2 составляла 38,5 % (по массе) и находилась в диапазоне значений, достигаемом, при прочих равных условиях, при синтезе по способу 1. В то же время масса реакционной шихты, размещаемой в контейнере АД при синтезе по способу 2, была на 23 % (по массе) меньше, чем при синтезе по способу 1, в результате чего масса кристаллов $BN_{сф}$ уменьшалась в 1,8 раза.

Исследование образцов из реакционной шихты, полученных после синтеза $BN_{сф}$ по способу 2 (рис. 2), показало следующее.

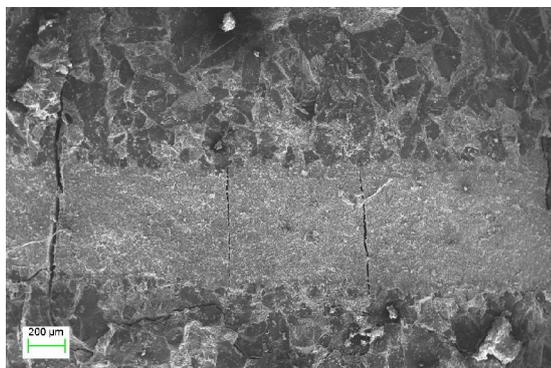


Рис. 2. Фотография излома образца из реакционной шихты после синтеза $BN_{сф}$ по способу 2

Кристаллы $BN_{сф}$ образовывали плотные слои толщиной ~ 1 мм, которые примыкали с двух сторон к дискам из инициатора превращения. Наличие указанных плотных слоев затрудняло дальнейшую диффузию инициатора превращения вглубь окружающего их массива из BN_r и тем самым препятствовало образованию дополнительного количества кристаллов.

Среди кристаллов $BN_{сф}$, полученных по способу 2, содержались в большем количестве, чем при синтезе по способу 1, зерна удлиненной формы, которые были вытянуты преимущественно вдоль оси контейнера.

Анализ элементного состава слоев из инициатора превращения после синтеза $BN_{сф}$ показал, что он в различных зонах (непосредственно в слоях и в промежутках между кристаллами) различался незначительно и содержал следующие основные элементы (усредненные данные), % (ат.): В – 36,3; С – 9,9; N – 13,9; O – 27,0; Mg – 12,0; Na – 0,9.

Высокое содержание бора в составе инициатора превращения свидетельствует о взаимодействии в процессе синтеза содержавшегося в его исходном составе свободного маг-

ния с BN_r . Состав инициатора превращения также свидетельствует об интенсивной диффузии компонентов нагревателя (Na и C) в реакционную шихту в процессе синтеза $\text{BN}_{\text{сф}}$.

Зерновой состав порошков $\text{BN}_{\text{сф}}$, полученных по способам 1 и 2 при прочих равных условиях, представлен на рис. 3.

Несмотря на увеличение в процентах в продукте синтеза, полученном по способу 2, содержания порошков $\text{BN}_{\text{сф}}$ крупных зернистостей 315/250–125/100 от 18 до 35 % (по массе), масса порошков указанных зернистостей, полученных при синтезе по способам 1 и 2, находилась в сравнимом диапазоне значений.

Порошки $\text{BN}_{\text{сф}}$, полученные по способам 1 и 2, по значению показателя прочности при статическом сжатии соответствовали марке KB.

Способ синтеза 1 обеспечивал получение более изометричных порошков, чем способ 2. Так, значения коэффициента формы кристаллов зернистостей 200/160, 125/100 и 80/63, полученных по способу 2, равнялись соответственно 1,40; 1,48 и 1,50, тогда как аналогичные характеристики кристаллов, полученных по способу 1, равнялись соответственно 1,25; 1,26 и 1,31.

Вывод

При синтезе кристаллов $\text{BN}_{\text{сф}}$ гомогенное расположение компонентов реакционной шихты по сравнению с послойным позволяет увеличить массу шихты, размещаемой в контейнере аппарата высокого давления, и массу получаемых в каждом рабочем цикле кристаллов, а так же повышает изометричность получаемых кристаллов.

Литература

1. 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.
2. Shulzhenko A. A., Sokolov A. N. Experience in using modifiers which provide the reduction in pressure of hBN to cBN transformation // J. of Chemical Vapor Deposition. – 1996. – VI. 4, N 4. – P. 318–329.
3. Искусственные абразивные материалы под микроскопом. Фазовый состав и микроструктура / М-во станкостроит. и инструмент. пром-сти СССР. Всесоюз. науч.-исслед. ин-т абразивов и шлифования. – Л.: Недра, 1981. – 160 с.
4. ТУ 26.8-00222226-007-2003. Нитрид бору. Технічні умови. – Запоріжжя: ВАТ «Запоріжський абразивний комбінат», 2003.
5. 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.
6. Пат. 5087 Україна, МПК² В 01 J 3/06. Пристрій для створення високого тиску і температури / О. Й. Пріхна, О. І. Боримський, П. А. Нагорний. – Заявл. 06.12.76, Опубл. 28.12.94, Бюл. № 7–1.
7. ДСТУ 3292–95. Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови. – К.: Держстандарт України, 1995.

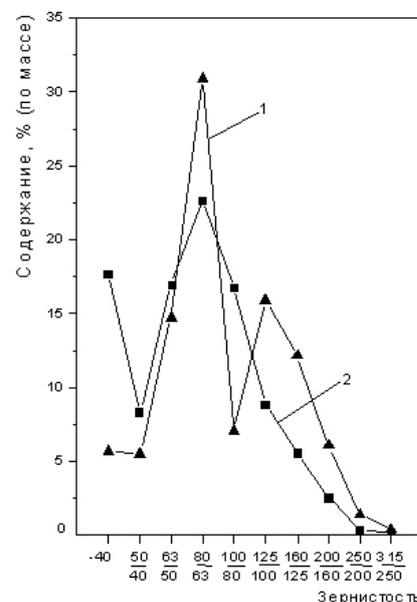


Рис. 3. Зерновой состав порошков $\text{BN}_{\text{сф}}$, полученных при послойном (1) и гомогенном (2) расположении компонентов реакционной шихты

Поступила 25.05.10