

## ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Соколов А.Н., Ильницкая Г.Д., Невструев Г.Ф., Будяк А.А.  
Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,  
04074 Киев-74, ул. Автозаводская. 2, Украина, E-mail: [kybor@ism.kiev.ua](mailto:kybor@ism.kiev.ua)

Выращивание кристаллов из растворов-расплавов является одним из важнейших направлений в области синтеза кристаллов вообще и получения кристаллов сверхтвердых материалов (алмаза и кубического нитрида бора – cBN). Этот метод лежит в основе большинства разрабатываемых технологий синтеза шлифпорошков и кристаллов cBN, предназначенных для использования в инструменте различного назначения, приборах и технических устройствах.

Специфика раствор-расплавной кристаллизации состоит в том, что равновесие между твердой и жидкой фазой на диаграмме состояния определяется не точкой, как в однокомпонентных составах, а линией, так что интервал кристаллизации растягивается на десятки и сотни градусов, вследствие чего изменяется и термодинамика процесса.

Из-за особенностей формирования высокотемпературных растворов (свыше 1000 К) в условиях высоких давлений в области стабильности cBN большинство созданных технологий базируется на приемах спонтанной кристаллизации, особенность которой заключается в том, что кристаллы зарождаются не одновременно и растут с разными скоростями, вследствие чего они различаются как по размерам, так и огранкой, габитусом. При этом процесс кристаллизации определяется следующими важнейшими факторами: 1) химическим составом растворителя; 2) шириной метастабильной области; 3) природой химических процессов, протекающих в среде кристаллизации, и свойствами образующихся при этом комплексов [1]. Существенным недостатком метода спонтанной кристаллизации является неоднородность и непостоянство физико-химических условий в процессе синтеза. Вследствие чего всегда в синтезированном порошке cBN наряду с совершенными кристаллами присутствуют их сростки, а иногда и друзы нарастания и перекристаллизации.

Поэтому одним из важнейших направлений исследований по получению порошков cBN являются работы, направленные на разработку способов производства порошков, состоящих из однородных по структуре и с высокой степенью изометричности кристаллов. В этом случае обеспечивается стабильность физико-механических и теплофизических свойств порошка cBN, и, соответственно, высокая надежность инструмента, что особенно важно при автоматизации технологических процессов обработки деталей.

Обобщение накопленного экспериментального материала по синтезу cBN позволяет выделить три основных этапа, реализация которых даст возможность существенно повысить эффективность изготовления однородных по качеству порошков cBN.

Первый, важнейший этап это формирование среды кристаллизации. Свойства кристаллов cBN и снижение баротермических параметров кристаллизации зависят от применения веществ-модификаторов [2, 3]. При этом подбор компонентов исходной шихты осуществляется таким образом, чтобы обеспечить синтез cBN при небольших пересыщениях, вблизи линии равновесия, в среде с избытком азота возле растущего кристалла, что обеспечивает рост кристаллов, состоящих, как правило, из изометричных, блочной структуры монокристаллов, двойников, прозрачных, коричневой, янтарной или желтых окрасок. Кристаллы характеризуются достаточно высокой прочностью и термостойкостью [4].

Следующий этап – это оптимизация температурного поля в реакционном объеме аппарата высокого давления (АВД). Поскольку проблема определения температурного поля в реакционном объеме является чрезвычайно сложной экспериментальной задачей, в данной

работе она решалась комплексно: экспериментально с помощью термопар, вводимых в реакционный объем, определяли температуру в центре реакционного объема, распределение же температурного поля по всему объему в зависимости от схемы снаряжения ячейки высокого давления оценивали по результатам моделирования тепловых полей.

Математическое моделирование заключалось в последовательном решении уравнения электропроводности в форме Лапласа и уравнения теплопроводности в форме Пуассона при соответствующих условиях. Явное представление решения уравнений электро- или теплопроводности в виде ряда или интеграла практически невозможно ввиду сложности геометрии АД и задания граничных условий, а также ввиду многосвязности области, занимаемой АД. Поэтому для расчета теплового поля АД был применен один из численных методов решения дифференциальных уравнений - метод конечных разностей (МКР). При использовании этого метода задача в конце концов сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений высокого ( $\sim 10^5$ ) порядка. Системы линейных алгебраических уравнений решались итерационным методом Гаусса-Зейделя с ускоряющим множителем. Для сокращения количества уравнений, и, как следствие, сокращения объема вычислений и времени счета, аппроксимация линейных уравнений разностными операторами проводилась на неравномерной сетке, что позволило сгущать сеточную область только в областях высоких градиентов температур. Количество линейных уравнений в нашем случае составляло  $\cong 3 \cdot 10^4$ , а точность решения - 2-3%.

Примером успешной реализации работ по оптимизации схемы снаряжения ячейки высокого давления по результатам моделирования и обеспечению оптимального сочетания компонентов, формирующих среду кристаллизации, является получение высокопрочных и термостойких шлифпорошков cBN (кибор КТ) [2]. Данные рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии свидетельствуют о совершенстве внутреннего строения кристаллов, благодаря чему они обладают высокой термостабильностью.

Третий, важный этап в процессе изготовления однородных по качеству порошков cBN – это использование методов специальной сортировки в соответствии с определенными физическими свойствами порошков.

Нами разработан высокоэффективный метод разделения исходных (после синтеза) порошков cBN на ряд фракций - метод адгезионно-магнитной сепарации (АМС) [5].

Сущность метода заключается в следующем. На дефектных микроучастках поверхности зерен cBN благодаря силам адгезии закрепляют ферромагнитные микрочастицы, количество которых возрастает пропорционально увеличению степени дефектности поверхности. При этом магнитная восприимчивость зерен cBN возрастает на 1–2 порядка, а шлифпорошок cBN после такой подготовки представляет смесь зерен с разными магнитными характеристиками. После этого шлифпорошок cBN разделяют в магнитном поле при различной напряженности магнитного поля.

Разработанный процесс АМС прошел успешные испытания при сортировке шлифпорошков кибора КТ. В результате АМС получены продукты с максимальным различием по прочности в 3,5 раза, различие в величине магнитной восприимчивости составляло 5,5 раза.

Сводные результаты адгезионно-магнитной сортировки порошков кибора всего диапазона зернистостей от 250/200 до 63/50 представлены на рис. 1.

Сортировка кристаллов кибора по уровню дефектности поверхности сопровождается не только их разделением по прочности, но и рядом других свойств. В частности по содержанию примесей и включений, а следовательно, по термостабильности (рис. 2).

Таким образом, направленные изменения в технологии синтеза cBN и применение метода адгезионно-магнитной сортировки позволяют получать термостабильные

шлифпорошки различной прочности, состоящие из однородных по структуре и степени изометричности кристаллов. В результате обеспечивается стабильность физико-механических и теплофизических свойств однородных фракций порошка cBN и, как следствие, высокая производительность и надежность инструмента.

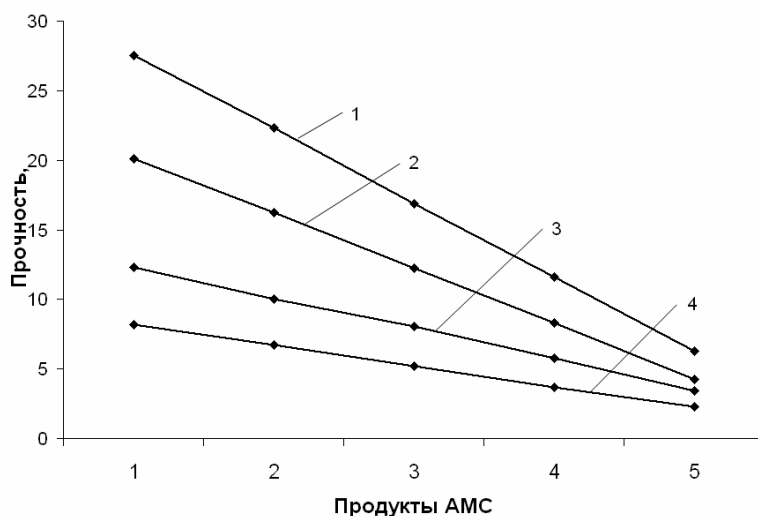


Рис. 1. Прочность порошков кибора разной Зернистости в продуктах АМС: 1 – 250/200; 2 – 160/125; 3 – 125/100; 4 – 100/80.

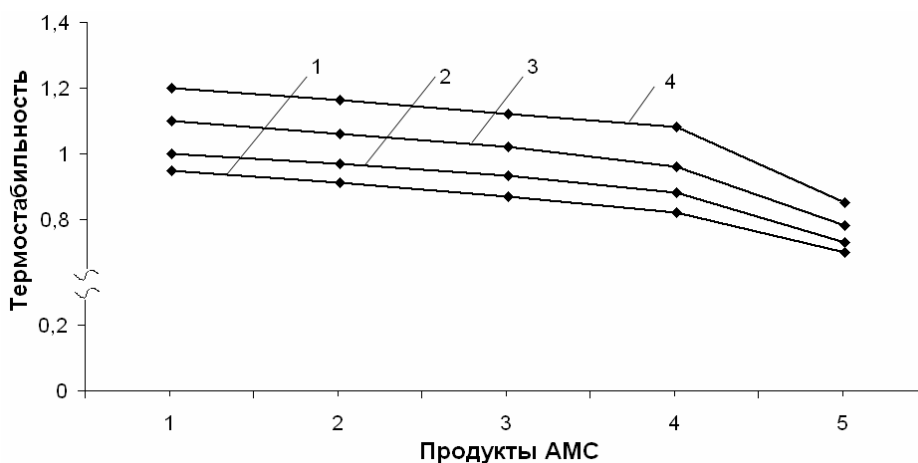


Рис. 2. Термостабильность порошков кибора разной зернистости в продуктах АМС: 1 – 250/200; 2 – 160/125; 3 – 125/100; 4 – 100/80

#### Список литературы

- [1] Тимофеева В.А.. Физико-химические и методические основы раствор-расплавного поиска новых технических кристаллов. Институт кристаллографии АН СССР им. А.В. Шубникова. М. (1990). 498 с.
- [2] Шульженко А.А., Божко С.А., Соколов А.Н., Петруша И.А., Беженарь Н.П., Игнатуша А.И. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора. Наукова думка. К. (1993). 225 с.
- [3] Shulzhenko A.A., Sokolov A.N. Chemical Vapor Deposition **4**, 4, 318 (1996).
- [4] Шульженко А. А., Соколов А. Н. Сверхтвердые материалы **4**, 40 (1999).
- [5] Невструев Г.Ф., Ильницкая Г.Д., Соколов А.Н. Синтез спекание и свойства сверхтвердых материалов. ИСМ НАН Украины. К. (2000). С. 172.