

УДК 621.921:661.65

Г.П.Богатырева, А. А.Соколов, Г.Д.Ильницкая, Н.А.Олейник
Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

В работе приведены результаты исследования влияния различных видов адгезионно-магнитной сортировки на эффективность получения и характеристики порошка кубического нитрида бора. На примере зернистости 160/125 экспериментально подтверждено, что адгезионное закрепление ферромагнитных частиц на поверхности кристаллов в процессе их дробления с последующим разделением в полиградиентном магнитном поле позволяет получить порошки, значительно различающиеся по дефектности поверхности, прочности и характеризующиеся высокой однородностью по прочности и линейным размерам.

Ключевые слова: порошки кубического нитрида бора, адгезия, сортировка, магнитное поле.

Введение. Сверхтвердый материал - кубический нитрид бора (сBN) как и синтетический алмаз, получают путем синтеза при высоких температуре и давлении. По своим свойствам и эксплуатационным характеристикам сBN существенно отличается от синтетического алмаза, он более хрупкий и имеет меньшую прочность. Кубический нитрид бора наибольшее распространение получил как инструментальный материал для обработки сталей и сплавов.

Синтез кристаллов сBN осуществляют из пересыщенных растворов нитрида бора в расплавах щелочных, щелочноземельных металлов и их соединений. Как правило, используют спонтанную кристаллизацию из многокомпонентного реакционного состава [1].

Специфика кристаллизации состоит в том, что равновесие между твердой и жидкой фазами на диаграмме состояния определяется не точкой, как в однокомпонентных составах, а линией, так что интервал кристаллизации изменяется от десятков до сотен градусов, вследствие чего изменяется и термодинамика процесса [1-3]. В результате кристаллы зарождаются не одновременно и растут с разными скоростями, как следствие, прочность, размеры и морфология поверхности кристаллов значительно различаются.

Материал, полученный после синтеза – многокомпонентный технологический композицит следующего состава: кристаллы сBN и их сростки (16–26 %), гексагональный нитрид бора (hBN) (50–52 %), металлосодержащие фазы $Mg_3B_2N_4$, MgB_2 , h- Mg_3BN , l- Mg_3BN_3 , примесные фазы MgO , B_2O_3 , $B(OH)_3$, HBO_2 , C (графит) [4]. Состав примесных фаз зависит от ростовой системы, в которой получен сBN.

С целью выделения сBN (сырья для изготовления порошков кубического нитрида бора (КНБ)) материал подвергают механическому дроблению, дезинтеграции, термохимической обработке расплавами гидроксидов щелочных металлов или обработке концентрированной серной кислотой с добавлением сульфата калия, гравитационному обогащению [5, 6]. Выделенный сBN представляет собой совокупность зерен: монокристаллы различной степени совершенства, агрегаты, друзы нарастания и перекристаллизации, сростки и двойники.

Сырье рассеивают, используя набор сит. Получают шлифпорошки узких зернистостей от 400/315 до 50/40. Эти порошки состоят из зерен КНБ одного размера, но могут различаться по дефектности поверхности (рис. 1, рис. 2), форме зерен и прочности [7].

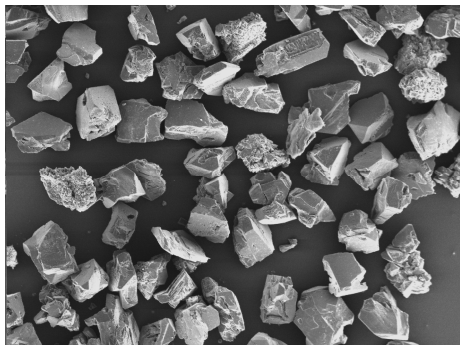


Рис. 1. Шлифпорошок КНБ, полученный методом спонтанной кристаллизации из многокомпонентного реакционного состава.

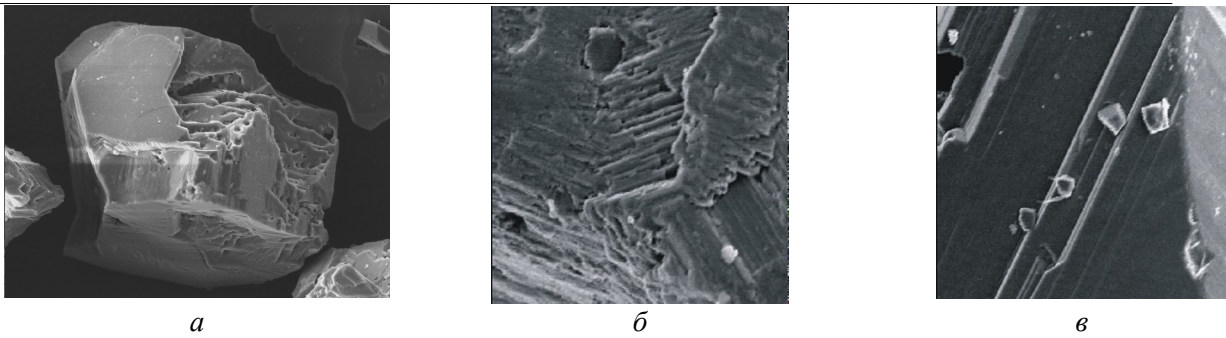


Рис.2. Микроморфологія поверхні кристалів cBN (зображення во вторичних електронах) при збільшенні 1000 (а), 1500 (б), 1000 (в).

По мере розвитку і совершенствования процесів синтезу cBN, а також по мере підвищення вимог до інструменту, зростають вимоги до характеристикам якості порошків кубічного нітрида бора, а саме, крупності (зернистості), однорідності зернового складу, міцності і однорідності порошку по міцності.

Одним із способів підвищення ефективності отримання порошків КНБ підвищеної якості є розроблений в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.Н. Бакуля НАН України спосіб адгезійно-магнітної сортування, який оснований на відмінності кристалів порошків надтвердих матеріалів (СТМ) як синтетичного алмаза, так і кубічного нітрида бора по рівню дефектності поверхні. Раніше нами встановлено, що домішками в порошках КНБ є hBN, C, O₂, Si, Al, Mg, Ca, Fe, Ni. Їх загальна кількість становить не більше 0,9 мас. %, удільна магнітна чутливість порошків знаходиться в межах від 0 до $2 \cdot 10^{-8}$ м³/кг і, відповідно, розділення кристалів в поліградієнтному магнітному полі малоефективно.

Поверхність кристалів КНБ, особливо дефектні ділянки поверхні, містить активні зв'язі. При певних умовах ці некомпенсовані зв'язі можуть міцно утримувати адгезійно-закріплені тверді наночастинки [8]. Виникають сили адгезійного взаємодіяння, які є досить значущими і реально забезпечують можливість розділення кристалів в магнітному полі. Величина сили адгезії сферичної частинки заліза діаметром 1 мкм до гладкої поверхні кристала кубічного нітрида бора розміром 200 мкм становить $\sim 10^{-2}$ дин, а вага кристала – порядку 10^{-3} дин. Відповідно, сила адгезійного взаємодіяння перевищує силу тяжкості кристала КНБ. Тому поверхні сили можуть ефективно застосовуватися в процесах розділення порошків КНБ, а закріплені частинки заліза будуть виконувати роль магнітних носіїв. Адгезійна сила закріплення зростає з зменшенням розміру ферромагнітних частинок.

При нанесенні ферромагнітних частинок на поверхню кристалів, вони КНБ набувають магнітні властивості. Їх величина пропорційна рівню дефектності поверхні і масі закріплених частинок заліза, що забезпечує умови їх високоселективного розділення.

Розроблений спосіб сортування включає дроблення сировини, її класифікацію по крупності, перемішування порошків окремих крупностей з мелкодисперсним ферромагнітним порошком з нанесенням ферромагнітних частинок на дефектні ділянки поверхні кристалів, розділення кристалів в поліградієнтному магнітному полі на групи з різною ступенем дефектності поверхні, хімічну обробку [7]. Дефектність поверхні тісно пов'язана з міцністю кристалів. Тому спосіб адгезійно-магнітної сортування порошків дозволяє сортувати зерна порошку по міцності.

Для підвищення селективності розділення кристалів з розвинутою дефектністю поверхні, а саме, низькоміцних кристалів кубічного нітрида бора, необхідно підвищення селективності закріплення частинок.

Відомо, що процес руйнування кристалів починається з формування напруженого стану і відбувається внаслідок розвитку мікротріщин. При цьому на поверхні утворюються некомпенсовані зв'язі, на яких адсорбуються молекули, які не дозволяють змикатися краям тріщин (виконують розклинюючу дію).

Цель данной работы - разработка способа сортировки позволяющего повысить эффективность разделения порошков кубического нитрида бора.

Методика эксперимента. Исследования проводили на порошках КНБ.

Процесс разделения порошков КНБ выполняли с помощью адгезионно-магнитной сортировки традиционным способом и новым. Отличие нового способа – нанесение ферромагнитных частиц крупностью 1–5 мкм в процессе дробления сырья.

После дробления порошки кубического нитрида бора с закрепившимися на поверхности зерен кубонита ферромагнитными частицами рассеивали на ситах с размерами ячеек сит от 630 мкм до 40 мкм с образованием зернистостей от 400/315 до 50/40. После проведения отсева определяли выход и прочность каждой зернистости. После этой операции порошки разделяли в полиградиентном магнитном поле разной напряженности от 1 до 20 кА/м. Определяли выход каждой фракции порошков, их прочность (Р, Н) [9]. Дефектность поверхности зерен кубонита оценивали по коэффициенту поверхностной активности (K_a %) [10]. Кроме того, оценивали состав шлифпорошков кубонита по прочности и линейным размерам единичных зерен и рассчитывали коэффициенты однородности по прочности ($K_{одн пр}$) и по линейным размерам ($K_{одн л.р.}$) [11, 12]. По техническим условиям "Шлифпорошки кубического нитрида бора" ТУ У 26.8-5417377-170:2007 определяли марки, полученных в результате сортировки порошков кубонита [9].

Результаты и их обсуждение. Характеристика порошков КНБ после дробления сырья представлена в табл.1.

Таблица 1.

Результаты отсева по зернистостям сырья кубического нитрида бора после дробления

Зернистость	Выход, % масс.	Прочность, Н
400/315	3,4	8,7
315/250	5,1	8,5
250/200	8,1	10,5
200/160	12,3	13,9
160/125	14,5	13,5
125/100	15,6	11,2
100/80	15,9	8,3
80/63	11,5	5,6
63/50	8,3	3,3
50/40	5,3	1,3
Итого	100,0	

Как видно из таблицы, кристаллы сBN присутствуют в интервале зернистостей от 400/315 до 50/40, причем наибольшее количество порошка (69,8 % масс.) представлено основными зернистостями 200/160-80/63. Прочность порошка различных зернистостей отличается в 2,5 - 10,7 раз. Различие прочности в основных зернистостях составляет до 2,4 раза.

Порошки одной из основных зернистостей, а именно, зернистости 160/125 с прочностью 13,5 Н с ферромагнитными частицами на поверхности, разделяли в магнитном поле разной напряженности от 1 до 20 кА/м с получением 4 продуктов разделения. В полученных продуктах определяли выход, дефектность поверхности (K_a), прочность (Р), однородность по прочности ($K_{одн пр}$) и по линейным размерам ($K_{одн л.р.}$). По результатам контроля устанавливали марки полученных порошков КНБ согласно [9]. Результаты сортировки представлены в табл.2.

Таблица 2.

Результаты разделения порошка КНБ зернистости 160/125 по дефектности поверхности зерен новым способом

№ продуктов разделения	Выход, %	K_a , %	Р, Н	$K_{одн пр}$, %	$K_{одн л.р.}$	Марка ТУ У 88.090.018-98
1	17,4	0,47	17,5	65	71	К9
2	36,4	0,65	14,7	60	70	К8
3	41,3	1,03	11,4	50	65	К7
4	4,9	1,88	9,2	37	50	К6
Исходный	100,0	0,71	13,5	18	28	К7

Как следует из табл.2, в результате сортировки получены порошки КНБ с разной дефектностью поверхности. С уменьшением дефектности поверхности от 1,88 % до 0,47 % возрастает прочность порошков от 9,2 Н до 17,5 Н.

Прочность порошков кубического нитрида бора, выделенных в 1-й продукт, по сравнению с прочностью исходного порошка возрастает приблизительно в 1,3 раза. Однородность порошка, как по прочности, так и по линейным размерам, также увеличивается. Так, в продуктах разделения по сравнению с исходным порошком однородность по прочности возрастает в 2,1 – 3,6 раза, а однородность по линейным размерам – 1,8 – 2,5 раза.

Для сравнения в табл.3 приведены результаты разделения порошка КНБ традиционным способом [5].

Таблица 3.

Результаты разделения порошка КНБ зернистости 160/125 по дефектности поверхности зерен традиционным способом

№ продуктов разделения	Выход, %	K_a , %	P, Н	$K_{одн. пр.}$ %	$K_{одн. л.р}$	Марка ТУУ88.090.018-98
1	18,8	0,76	13,8	45	51	К8
2	27,2	0,88	12,4	40	50	К7
3	36,6	1,08	11,6	40	45	К7
4	17,4	1,37	11,0	23	37	К7
Исходный	100,0	0,71	12,1	18	28	К7

Как следует из табл.3, в результате сортировки традиционным способом получены порошки КНБ с разной дефектностью поверхности. С уменьшением дефектности поверхности от 1,37 % до 0,76 % возрастает прочность порошков с 11,0 Н до 13,8 Н. В продуктах разделения, по сравнению с исходным порошком, однородность порошков по прочности возрастает в 2,5 – 1,3 раза, а по линейным размерам – в 1,8 – 2,1 раза.

Анализ данных, приведенных в табл.1 и табл.2, показывает, что в результате разделения новым способом получены порошки КНБ, которые более значительно различаются как по дефектности поверхности, так и по прочности. При этом различие порошка по прочности первого и четвертого продуктов составляет 47 %, а при сортировке традиционным способом – 20 %.

На рис.3а графически представлено отличие однородности порошков продуктов разделения по прочности ($K_{одн. пр. прод.} / K_{одн. пр. иск.}$); на рис.3 б – однородности порошков продуктов разделения по линейным размерам ($K_{одн. л-р пр.} / K_{одн. л-р иск.}$), полученных новым (кривая 1) и традиционным способом (кривая 2) в сравнении показателями исходного порошка, принятыми за 1 (кривая 3).

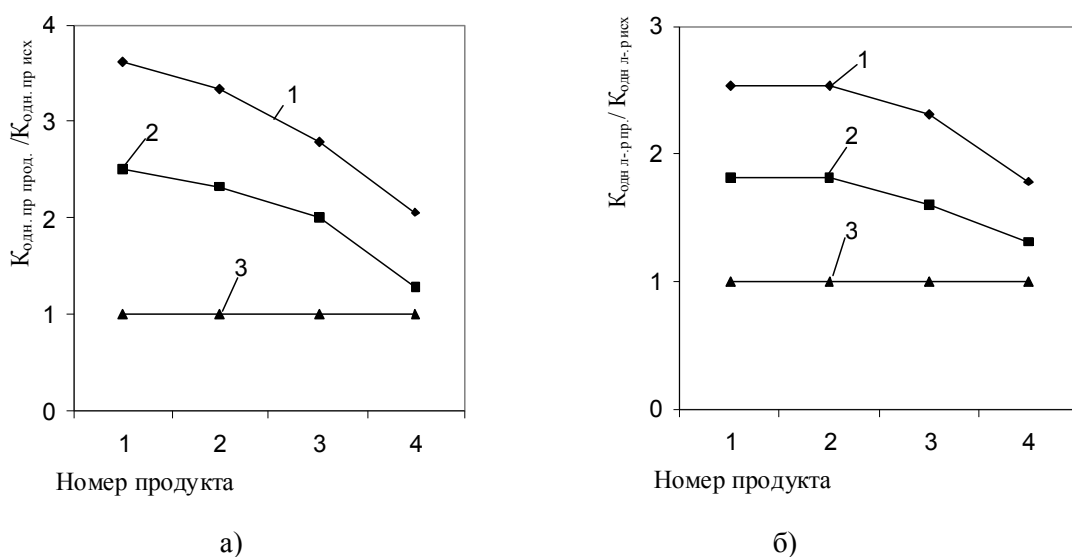


Рис.3. Отличие однородности порошков продуктов разделения в полиградиентном магнитном поле порошка КНБ зернистости 160/125: по прочности (а); по линейным размерам (б).

Способ разделения порошка – адгезионно-магнитная сортировка: 1 – новый способ; 2 – традиционный способ; 3 – исходный порошок.

Из рис. 3 видно, что однородность порошка, полученного новым способом, как по прочности, так и по линейным размерам (рис.3 б, кривая 1), выше чем однородность порошка, полученного традиционным способом (рис.3 а б, кривые 2). Это объясняется тем, что в новом способе ферромагнитные частицы закреплялись на поверхности кристаллов в процессе дробления исходного сырья. Дробление порошков КНБ (разрушение кристаллов) сопровождается образованием новой поверхности, а, следовательно, образованием новых некомпенсированных связей, что приводит к закреплению большего количества ферромагнитных частиц на поверхности, что, в свою очередь усиливает магнитные свойства кристаллов КНБ. Адгезионная сила закрепления частиц при этом значительно меньше, что обеспечивает избирательность их закрепления и удерживания на развитой поверхности и создает условия для эффективного селективного разделения порошков КНБ в магнитном поле.

Выводы

1. Адгезионно-магнитная сортировка кристаллов порошков КНБ, независимо от способа нанесения ферромагнитных частиц на поверхность кристаллов, позволяет производить в полиградиентном магнитном поле разделение кристаллов по степени дефектности, по прочности при высокой однородности порошка по прочности и линейным размерам.

2. В результате адгезионно-магнитной сортировки при нанесении ферромагнитных частиц в процессе дробления исходного сырья получены порошки кубического нитрида бора, значительно более различающиеся между собой по степени дефектности поверхности, прочности, однородности по прочности и линейным размерам.

3. Экспериментально установлено, что закрепление ферромагнитных частиц на поверхности кристаллов КНБ во время дробления, по сравнению с нанесением ферромагнитных частиц при перемешивании, позволяет получать порошки зернистости 160/125, различающиеся между собой по прочности на 47 %.

1. Шульженко А.А., Божко С.А., Соколов А.Н. и др. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора. Киев. Наукова думка. – 1993. – 256 с.
2. Carius Alan C. The grindability of powder metal materials using CBN abrasives. — The Publication GE Superabrasives, Intertech—2000, Vancouver, BC, Canada, July 17 — 21, 2000. — 7 p.
3. Божко С.А., Беженарь Н.П. Термодинамика твердофазного взаимодействия кубического нитрида бора с переходными металлами групп IVa и VIa при высоких давлениях // Влияние высоких давлений на свойства сверхтвердых материалов. – Киев: Наук. Думка, 1985. – С. 11 – 16.
4. Туркевич В. З., Богатырева Г. П., Олейник Н. А. и др. Исследование фазового состава продукта синтеза кубического нитрида бора // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр. Вып. 8. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 132–135.
5. Олейник Н.А. Ресурсосберегающая технология переработки продукта синтеза кубического нитрида бора с повышенным содержанием микропорошков // Резание и инструмент в технологических системах: Междунар. науч.-техн. Сб. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2007. — Вып. 73. — С. 228–233
6. Богатирьова Г.П., Майстренко А. Л., Олійник Н.О., Петасюк Г. А., Базалій Г. А., Гвяздовська В. Л., Пюра Г. Г. Технологічні особливості переробки продукту синтезу кубічного нітриду бору/ Наукові нотатки: міжвуз. зб. – Луцьк. – 2007, Вип. 20 с.33-37.
7. Шульженко А.А., Богатырева Г.П., Соколов А.Н. и др. Получение однородных по качеству термостабильных шлифпорошков кубического нитрида бора // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАНУ, 2003. – С. 124–129.
8. Новіков М.В., Богатирьова Г.П., Ільницька Г.Д., Невструєв Г.Ф. Спосіб розподілу зернистого матеріалу за дефектністю поверхні зерен. Патент України № UA65128, МПК В03С 7/00, В03С 1/00 № 2003065195; Заявлено 05.06.2003; Опубл. 15.03.2004. Бюл. № 3.
9. ТУ У 88.090.018-98 Порошки кубического нитрида бора. – Киев: ГОССТАНДАРТ Украины, 1998. – 62 с.
10. Пат. 65129 А України, МКИ G01N27/12. Спосіб оцінки дефектності зерен порошкового матеріалу / Г.Ф. Невструєв, Г.Д. Ільницька. – № 2003065196; Заявл. 05.06.2003, Опубл. 15.03.2004, Бюл. № 3.