

В. Н. Волов¹ (✉), д. т. н. А. П. Гаршин² (✉)

¹ ООО Петербургский абразивный завод «Ильич»
(ООО «ПАЗИ»), Санкт-Петербург, Россия

² ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3-13:661.657.5

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ АБРАЗИВНЫХ ПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА РАЗНЫХ МАРК

Приведены сравнительные данные синтеза кубического нитрида бора (КНБ) марки эльбор в системе Mg–B–N с использованием разных катализаторов на прессах усилием 25 МН (ДО044) за период 1997–2009 гг. Представлено описание технических характеристик КНБ разных марок эльбора в сравнении с порошками КНБ марок ABN (DeBeers) и CBN800 (Китай).

Ключевые слова: кубический нитрид бора (КНБ), реакционная шихта, примеси в КНБ.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кубический нитрид бора (КНБ) является непревзойденным материалом (в том числе и по отношению к алмазу) в ряду сверхтвердых, тугоплавких и стойких к износу при обработке ими чугунов и закаленных сталей: микротвердость КНБ близка к значениям у кристаллов алмаза и существенно выше, чем у таких абразивных материалов, как корунд, SiC и B₄C [1, 2]. КНБ обладает более высокой абразивной способностью и износостойкостью по сравнению с этими материалами. Порошки КНБ и компакты из спеченных его микропорошков успешно используются [3, 4] для изготовления на их основе шлифовальных абразивных инструментов и лезвийного инструмента, используемых при обработке (шлифование и резание) изделий из сталей с твердостью HRC 42–65 и выше, твердых серых чугунов, а также титановых сплавов, керамики, пластиков, стеклопластиков, графитов, камней и других пород, войлока, кожи, ДСМ (древесно-стружечных материалов) и др. Изучение технологии синтеза КНБ и его свойств является актуальной задачей в современном машиностроении, и совершенствование технологии производства моно- и поликристаллического КНБ имеет большое значение для развития инструментального производства.

ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЬБОРА В СИСТЕМЕ Mg–B–N

В данной работе показано изменение качественных параметров порошков КНБ марки эльбор (ООО «ПАЗИ»), производимых на прессах усилием 25 МН (ДО044) в системе Mg–B–N с использованием разных технологий синтеза за период с 1997 по 2009 г.: при синтезе КНБ марок ЛКВ40 – ЛКВ50 с использованием катализатора на основе порошка магния с покрытием из гидроокиси магния (условное название Р.550) и при синтезе КНБ марок ЛКВ40Д – ЛКВ50Д с использованием катализатора на основе диборида магния (условное название Р.651).

Составы реакционной шихты, параметры реакционных ячеек и $p - T$ (давление – температура) параметры синтеза были подобраны разработчиками данных технологий эмпирически. Незначительное отклонение по содержанию лютого из исходных компонентов шихты или условий ее подготовки приводит к падению показателей выхода и качества КНБ.

Необходима постоянная корректировка установленных соотношений между компонентами реакционной шихты для каждой партии, исходя из точного химического анализа исходных материалов и учета внешних условий приготовления реакционной шихты. Необходимо регулировать как общее содержание катализатора, так и соотношение в нем магния и других компонентов, а также учитывать такие параметры, как индекс графитации ГНБ, его корреляция с содержанием кислорода в его кристаллической решетке [5].

Состав реакционной среды задавали выбором исходных компонентов с известным содержанием примесей и подбором соотношения этих компонентов с учетом всех возможных приме-



В. Н. Волов
E-mail: vnici@yandex.ru

А. П. Гаршин
E-mail: apgarshin@gmail.com

сей, вносимых в среду извне. Все компоненты шихты взвешивали на весах марки ВЛКТ-5000 с точностью 0,5 г и перед началом подготовки просушивали в печи СНОЛ4,0 при 100 °С до по-

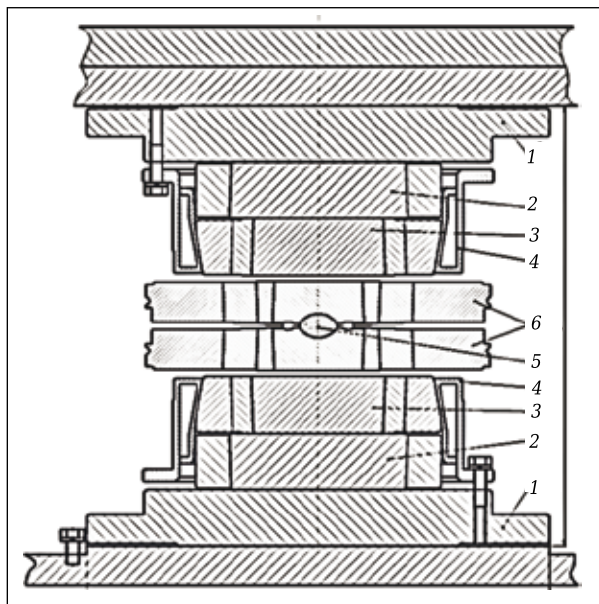


Рис. 1. Схема АВД конструкции ИСМ: 1 — плиты подкладные нижние; 2 — плиты подкладные промежуточные; 3 — плиты опорные; 4 — кожух охлаждающий; 5, 6 — блок-матрицы высокого давления

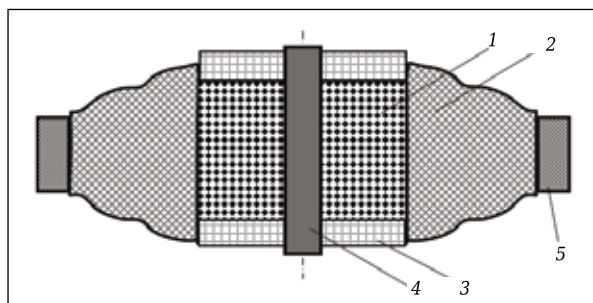


Рис. 2. Схема сборки реакционной ячейки: 1 — реакционная шихта; 2 — контейнер; 3 — изолирующие шайбы; 4 — нагреватель; 5 — пластиковая муфта

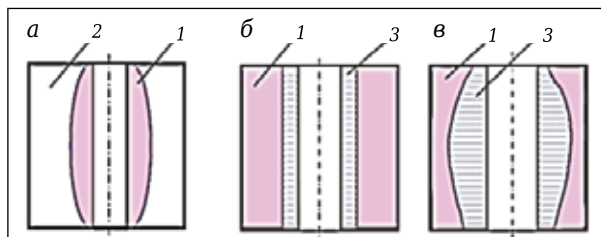


Рис. 3. Схема внешнего вида спеков при разной температуре: а — низкая температура; б — оптимальная температура; в — высокая температура; 1 — область образования КНБ; 2 — шихта, в которой не прошли реакции синтеза КНБ из-за низкой температуры; 3 — область спека с высокой температурой: обратный переход КНБ с образованием вторичного ГНБ

стоянного веса (обычно в течение 16–24 ч). Учитывали гигроскопичность реакционной шихты и количество влаги, которое шихта могла поглотить из воздуха. При проведении опытов в производственных условиях в цехе строго исполняли установленные регламенты сушки, подготовки и хранения всех используемых материалов и снаряженных контейнеров.

Основные операции производства (снаряжение камер высокого давления КВД и подготовка аппаратов высокого давления (АВД), синтез КНБ, обогащение продукта синтеза (ПС), классификация эльбора) осуществляли согласно рабочим инструкциям, действующим в ООО «ПАЗИ».

Синтез КНБ проводили на АВД типа «чечевица с лункой»: в блок-матрицах со вставкой-матрицей из стали Р6М5 с диаметром лунки 60,5–63,0 мм, запрессованной в блок из трех колец из стали 35ХГСА (рис. 1). В работе использовали сборку реакционной ячейки с центральным нагревателем, с рабочим реакционным объемом около 20 см³ (рис. 2).

Существенную погрешность в результаты синтеза материалов при высоком давлении и температуре вносят $p - T$ условия. Определенную трудность представляет точное воспроизведение заданных параметров от опыта к опыту, что связано в том числе и с постепенным изменением конфигурации (профиля) самих АВД из-за пластической деформации, термической эрозии и разным (к тому же изменяющимся во времени) термическим расширением деталей АВД.

Оптимальные $p - T$ параметры синтеза подбирали, исходя из внешнего вида спека (рис. 3) так, чтобы область кристаллизации КНБ занимала максимальный объем спека при общем времени синтеза 5 мин — при мощности, соответствующей оптимальной температуре (см. рис. 3, б) для данного давления. Граница перехода от оптимального визуального вида спека к другому типу (см. рис. 3, в) составляла по мощности при данном давлении около 25–30 Вт (около 0,8–0,9 %), или около 10–12 °С.

Погрешность в воспроизводимости давления может удвоить ошибку: отклонения в давлении около $\pm 0,5$ кбар могут изменить температуру плавления катализатора на ± 20 °С. Отклонения в давлении, вызываемые разбросом массы реакционной ячейки (РЯ) и температуры блок-матриц, минимизировали за счет использования в каждой серии опытов контейнеров одной партии с одинаковой массой и ограниченного количества пар блок-матриц с близкой температурой. Найденную величину мощности, обеспечивающую средний вид спека (см. рис. 3, б), поддерживали для всей партии.

Также имеется погрешность, связанная с градиентами температуры и давления по применяемой реакционной ячейке, дающими значительные изменения в течение процесса кон-

центрации водорода, аммиака, других летучих соединений, и в целом катализатора по реакционной ячейке, изменением их концентраций в результате термобарической диффузии. Причем сами $p - T$ условия синтеза значительно зависят от содержания водорода в шихте [6, 7].

Точность поддержания температуры в отобранных спексах оценивается величиной около ± 20 °С или $\pm 1,6$ % в одном опыте и в серии опытов около ± 30 °С или $\pm 2,4$ % (при общей длительности времени нагрева 5 мин).

Полученный при синтезе продукт обогащали до не более 0,2 мас. % общего содержания примесей (ГНБ + углерод) по принятой промышленной схеме:

- дробление на центробежной мельнице до крупности мельче 630 мкм;
- деактивация остатков катализатора в дробленом продукте кипячением в воде с последующей промывкой и подсушиванием на инжекционном фильтре;
- удаление остатков катализатора травлением в соляной кислоте и царской водке (с последующей промывкой);
- удаление остатков ГНБ сплавлением с гидроксидом калия КОН при 400–450 °С в тиглях из нержавеющей стали (с последующей промывкой плава);
- удаление остатков графита флотацией в перекиси водорода или обработкой в хромовой смеси с последующей промывкой и сушкой.

Порошки КНБ, полученные в результате этих операций, проходили следующие этапы классификации:

- предварительный рассев порошков в наборе стандартных сит по ГОСТ 9206 на вибростенде;
- оценка качества порошков КНБ на соответствие требованиям гранулометрическому составу;
- оценка прочности порошков КНБ методом истирания (МПи) согласно ТУ ОСТ2 МТ79-2–82;
- упрочнение прокаткой валком на столе порошков, не удовлетворяющих требованиям

прочности (разрушение слабых зерен). При необходимости проводили выборочную химическую очистку этих порошков в кислоте;

- конечный рассев порошков с доводкой качества до требований по грансоставу;
- оценка качества порошков КНБ: прочности на истирание (МПи) и прочности единичного зерна по ГОСТ 9206, по насыпному весу, РФА — определение содержания примеси оксида магния, ГНБ и углерода.

ПОКАЗАТЕЛИ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЬБОРА МАРОК ЛКВ40–ЛКВ50

На рынке для производства шлифовального инструмента наиболее востребованы крупнозернистые КНБ (фракция от 250 до 80 мкм, особенно 125/100), имеющие наибольшую цену и потребляемые на 100 %. Поэтому чем выше содержание таких КНБ в общем объеме выпуска и меньше количество низколиквидных фракций 63–40 мкм и мельче 5 мкм, тем выше рентабельность производства.

Все представленные в табл. 1 данные относятся к порошкам промышленного выпуска, то есть доведенные по чистоте, грансоставу и механической прочности до требований к торговой марке «Эльбор» ТУ 3978-019-05748371-97 марок ЛКВ40, ЛКВ40Д, ЛКВ50, ЛКВ50Д (рис. 4).

В табл. 2 приведены расчетные показатели степени превращения ГНБ в КНБ с 1997 по 2009 г.

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ПОРОШКОВ КНБ

Для работы и анализов использовали порошки зернистости 125/100, как наиболее удобной и показательной для сравнения, наиболее корректно отражающей общие результаты синтеза. Для их выделения применяли ситовой анализ с помощью контрольных сит по ГОСТ 9206.

Качество порошков КНБ оценивали по следующим характеристикам: насыпному весу, со-

Таблица 1. Показатели степени превращения по зернистостям порошков эльбора марок ЛКВ40, ЛКВ50 по технологии с условным названием Р.550 и Р.651 за 1997–2009 гг.

Зернистость	Технология Р.550 в период синтеза (степень превращения)				Технология Р.651 в период синтеза (степень превращения)			
	1997–2004 гг. (36,5 %)		2005–2009 гг. (40,0 %)		1999–2003 гг. (56,0 %)		2005–2009 гг. (65,7 %)	
	содержание, %	степень превращения, %	содержание, %	степень превращения, %	содержание, %	степень превращения, %	содержание, %	степень превращения, %
>250	0,57	0,208	0,3	0,104	4,88	2,732	0,13	0,086
250/200	1,23	0,449	1,52	0,608	3,36	1,882	0,48	0,313
200/160	6,52	2,381	7,36	2,942	7,58	4,244	7,91	5,199
160/125	8,11	2,958	11,24	4,497	7,65	4,283	18,81	12,356
125/100	18,06	6,593	20,58	8,234	14,41	8,070	27,32	17,952
100/80	15,55	5,676	17,40	6,960	13,69	7,664	14,17	9,310
80/63	13,40	4,891	14,94	5,976	9,82	5,500	11,15	7,326
63/50	14,25	5,201	11,76	4,704	14,69	8,226	8,31	5,460
50/40	7,90	2,884	6,30	2,520	6,74	3,744	3,94	2,589
<40	12,24	4,468	8,07	3,228	14,94	8,366	6,34	4,165
250/100, %	33,92	12,382	40,70	16,281	33,0	18,48	54,5	35,82

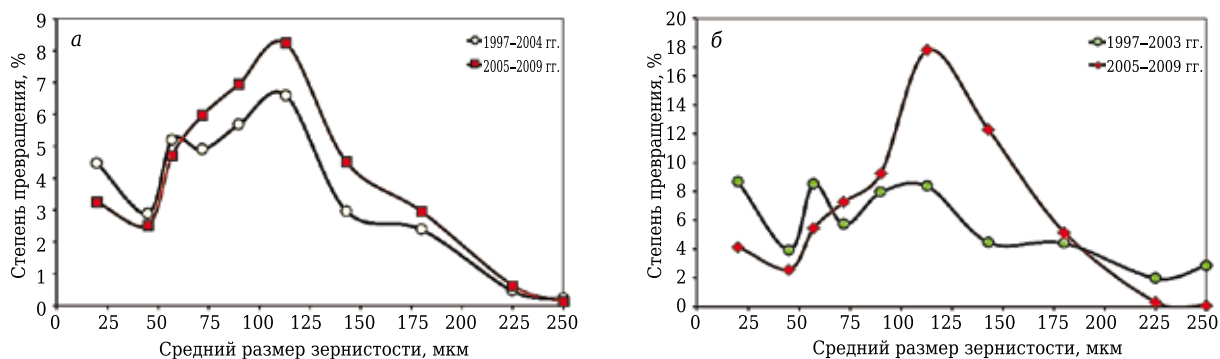


Рис. 4. Сравнительные показатели степени превращения порошков эльбора по зернистости: а — P.550; б — P.651

Таблица 2. Степень превращения ГНБ в КНБ в период с 1997 по 2009 г.

Марка (технология)	Степень превращения, %, в период				Изменение степени превращения, %	
	1997–2004 гг.		2005–2009 гг.			
	общая	250/100	общая	250/100	общей	250/100
ЛКВ50 (P.550)	36,5	12,4	40,0	16,3	+9,6	+31,5
ЛКВ40Д (P.651)	56,0	18,5	65,7	35,8	+17,3	+93,8

держанию оксида магния (основной примеси в КНБ), механической прочности порошков зернистости 125/100 при сжатии и истирании, а также термостойкости.

Насыпной вес измеряли на приборе с тарированным объемом $1 \pm 0,01 \text{ см}^3$. Прибор представлял собой стаканчик высотой 50 мм с тонкой металлической воронкой во всю глубину стаканчика. Для определения насыпного веса выполняли следующие операции: порошок засыпали в стаканчик через воронку, далее воронку извлекали для равномерного распределения порошка по объему стаканчика, затем лишний порошок с поверхности удаляли ровным ножом, а порошок из стаканчика взвешивали на весах ВЛКТ-500 с точностью 0,001 г. Измерение для одного образца выполняли 3 раза и рассчитывали среднее значение. Полученный в результате проведенных измерений вес являлся истинным насыпным весом, г/см^3 .

Содержание примеси оксида магния в КНБ определяли методами РФА на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 и ДРОН-2.0 (режим съемки 40 кВ, 20 мА, Си K_α -излучение, фильтр Ni). Метод определения массовой доли оксида магния основан на сравнительном измерении интегральной интенсивности рентгеновского дифракционного отражения (220) MgO в анализируемой пробе КНБ (I_o) и в материале с известной массовой долей MgO (чистотой не ниже ЧДА) (I_к) в интервале углов 60–64 град. Массовую долю содержания оксида магния X(MgO), %, определяли по формуле: $X(\text{MgO}) = [0,23 \cdot (I_o)/(I_k)] / [1 - 0,77 \cdot (I_o)/(I_k)] \cdot 100$, %, где числовое значение 0,23 — экспериментально определенное отношение массовых коэффициентов поглощения рентгеновских лучей для фаз BN и MgO, $0,23 = \mu_{\text{BN}} / \mu_{\text{MgO}}$.

Исследуемые образцы КНБ измельчали в ступке Абиха до размера мельче 100 мкм. Пробу набивали в 2 кюветы глубиной 0,5 мм, уплотняли стеклянной пластинкой и пропитывали спиртовым раствором клея БФ.

Интегральную интенсивность определяли как разницу суммарной интенсивности дифракционного отражения и фона. Съемку производили 2 раза для двух параллельных образцов. Массовую долю оксида магния вычисляли по среднему арифметическому четырех замеров.

Механическую прочность полученных порошков КНБ оценивали двумя методами: по методике прочности единичного зерна согласно ГОСТ 9206 и прочности при истирании МПи согласно ТУ ОСТ2 МТ79-2-82 [12].

Для определения прочности порошков узко классифицированной фракции КНБ при относном статическом сжатии единичные кристаллы КНБ или алмаза (АС) помещали в прибор между двумя параллельными полированными корундовыми пластинами. Прибор позволяет плавно, со скоростью увеличения нагрузки 5–20 Н/мин, увеличивать нагрузку на кристалл до момента его разрушения, которое фиксируется при помощи микроскопа визуально. Это разрушение, как правило, сопровождается характерным щелчком.

Количество зерен, подвергаемых испытанию, для получения достоверных статистических данных было не менее 50 шт. для образца порошков.

На основе проведенных испытаний определяли:

– среднюю нагрузку разрушения зерна P_{cp} в образце порошков по формуле $P_{cp} = \Sigma P_i / n$, где P_i — значение величины разрушающей нагрузки для

каждого зерна, N ; n — число разрушенных зерен данной узкой фракции;

– относительную ошибку измерений (коэффициент вариации) f_p по формуле:

$$f_p = (\sigma_p / P_{cp}) \cdot 100 \%,$$

где σ_p — средняя квадратичная ошибка, $\sigma_p = \sigma / \sqrt{n}$.

Достоинством данного метода является сопоставимость результатов и получение данных, позволяющих судить о неоднородности образца порошков по разрушаемости. Недостатком метода является его трудоемкость, заключающаяся в необходимости проведения большого количества параллельных измерений для получения достоверных результатов.

Механическую прочность при истирании (МПи) согласно ТУ ОСТ2 МТ79-2-82 [12] определяли с помощью специального прибора (рис. 5) по остатку на сите (%) пробы порошков весом 1 карат или 2 карата после 10 оборотов истирания пробы в специальной ступке пуансоном из закаленной стали диаметром 30 мм и весом 1,0 кг и последующим рассевом на сите на номер меньше (для зернистости 125/100 использовали контрольные сита с размером ячейки 80 мкм).

Между этим методом и методом измерения прочности единичного зерна по ГОСТ 9206 есть корреляционная зависимость в достаточно широких пределах, и данный метод позволяет очень быстро произвести оценку средней величины прочности порошков КНБ. Это позволило определить, соответствует ли проба порошков требованию ГОСТ 9206 по прочности или требуется упрочнение (разрушение частиц эльбора с пониженной прочностью одним из способов механического воздействия: прокаткой валком, дроблением в центробежной мельнице или обдавливанием в пресс-форме).

На рис. 6 показано соотношение МПи и механической прочности МП единичного зерна порошков КНБ.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И УСТОЙЧИВОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ ПОРОШКОВ КНБ

Термостойкость порошков КНБ оценивали по степени снижения их прочности после термообработки порошков и измеряли в процентах к исходной прочности. У термообработанных порошков КНБ изучали те же параметры качества: МП единичного зерна при сжатии и насыпной вес.

Пробы исследуемых порошков КНБ зернистостью 125/100 массой 10–50 карат подвергали термоциклированию в муфельной электропечи в фарфоровых лодочках на воздухе при 1010–1020 °С по схеме, описанной в работе [8]. Циклы нагрев – остывание общей длительностью 10 мин проводили 30 раз: нагрев за 4 мин от 60–80 до 1010–1020 °С; выдержка 2 мин при 1020 °С; остывание до 60–80 °С за 4 мин на стальной плите с водным охлаждением.

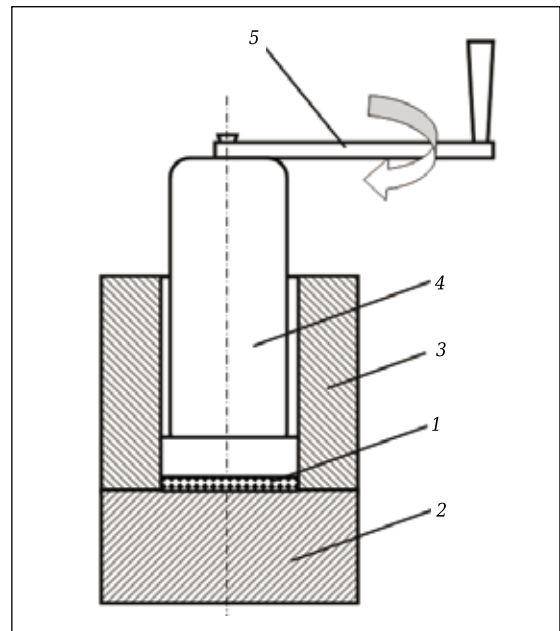


Рис. 5. Прибор для измерения МПи: 1 — образец порошка КНБ (алмаза); 2 — ступка; 3 — матрица; 4 — пуансон; 5 — ручка

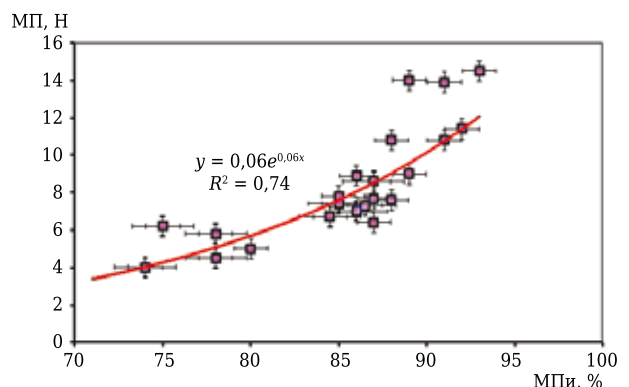


Рис. 6. Соотношение МПи и МП единичного зерна порошков КНБ

При сравнительных испытаниях порошков КНБ разных марок также оценивали их устойчивость к окислению: потерю веса порошков, %, после термообработки при 1080 °С в течение 60 мин, последующего кипячения в течение 20 мин в растворе 10 %-ной соляной кислоты и промывки этиловым спиртом (для растворения боратов магния и окиси бора с их поверхности).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КНБ РАЗНЫХ МАРК

На рис. 7, 8 показаны диаграммы распределения по МП единичного зерна порошков КНБ разных марок эльбора исходных порошков и после термообработки (30 циклов 80–1020 °С) для зернистости 125/100 и 125/106 для марки СВN800. Измерения механической прочности проведе-

ны согласно ТУ ОСТ2 МТ79-2. В измерениях использовали по 100 шт. кристаллов от каждого образца. МП порошков до и после термообработки составила 6,2 и 4,4 Н для порошка ЛКВ40Д, а также 9,6 и 4,9 Н для порошка ЛКВ50, соответственно (см. рис. 7). Уплотненные кристаллы в порошке ЛКВ50 составляют около 15 %. МП порошков КНБ марки СВН800 до и после термообработки составила 8,4 и 6,4 Н соответственно. Уплотненные кристаллы в этом порошке составляют около 25 %.

На рис. 9 показаны микрофотографии порошков эльбора зернистостью 125/106 марок ЛКВ40, ЛКВ50, ЛКВ40Д.

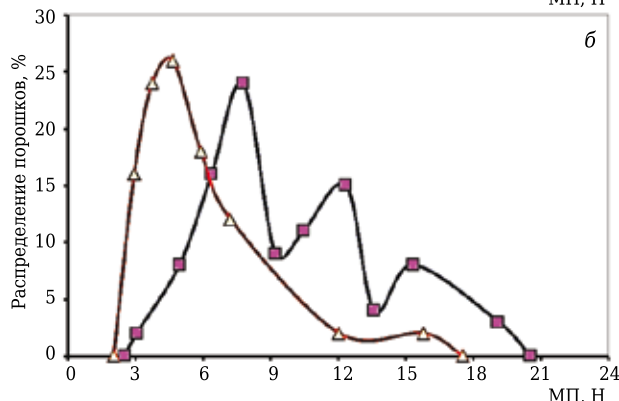
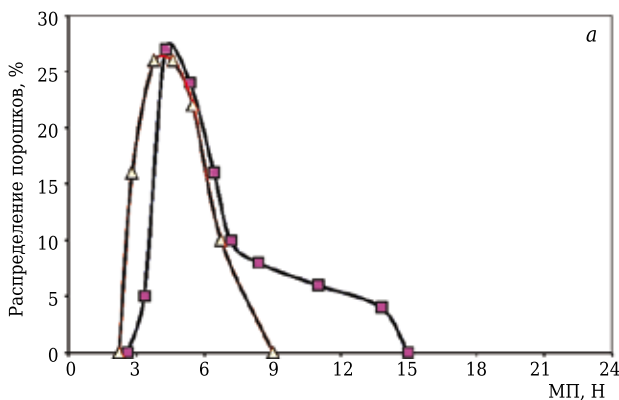


Рис. 7. Распределение порошков эльбора ЛКВ40Д (а) и ЛКВ50 (б) по МП до (■) и после термообработки (Δ)

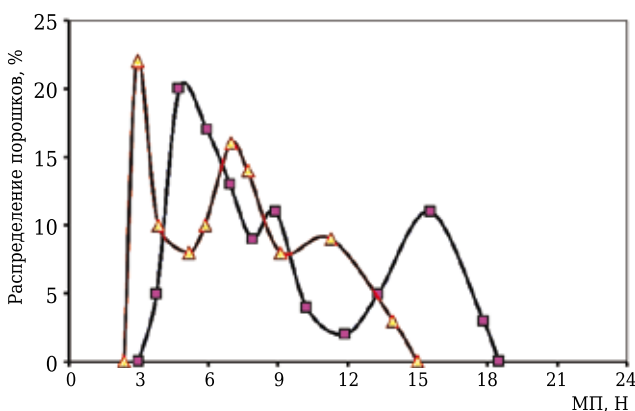


Рис. 8. Распределение порошков КНБ марки СВН800 (Китай) по МП до (■) и после термообработки (Δ)

Большая часть кристаллов в порошках КНБ, синтезируемых в системе Mg–B–N, имеет блочное строение [9], обусловленное высокой вязкостью среды кристаллизации. Между марками эльбора имеются различия, связанные с присутствием в расплаве модификаторов, меняющих свойства среды кристаллизации.

Морфология кристаллов КНБ у марок ЛКВ40 и ЛКВ50 (см. рис. 9, а, б) различается незначительно. Порошки эльбора ЛКВ40 имеют более низкий насыпной вес, меньшую прочность за счет большего содержания в общей массе порошков сrostков и агрегатов. В порошках эльбора ЛКВ50 содержание сrostков и агрегатов ниже, так как основная часть этих порошков получена, как правило, из эльбора марки ЛКВ40 после разрушения частиц с пониженной прочностью одним из способов механического воздействия — прокаткой

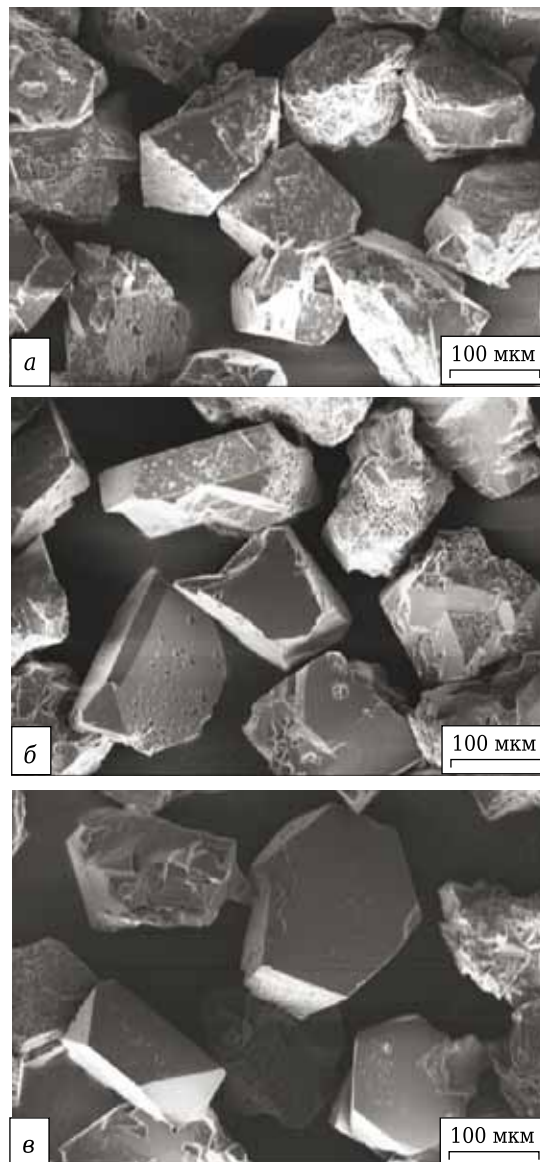


Рис. 9. Микрофотография порошка эльбора марки ЛКВ40 (а), ЛКВ50 (б) и ЛКВ40Д (в) зернистостью 125/106

валком, дроблением в центробежной мельнице или обдавливанием в пресс-форме. После термообработки показатель механической прочности этих порошков становится близок к показателю для ЛКВ40Д и ЛКВ50Д, а порошки КНБ становятся более однородными по свойствам.

Порошки эльбора ЛКВ40Д, ЛКВ50Д (см. рис. 9, в) имеют пониженный насыпной вес, отличаются большей дефектностью самих монокристаллов: кристаллы более блочные; на их поверхности наблюдаются многочисленные каверны и ямки травления (места захвата примеси оксида магния и выхода дислокаций на поверхность граней), грани многих кристаллов выглядят как мозаичные. Относительно низкая величина прочности этих порошков связана с тем, что в порошках эльбора ЛКВ40Д, ЛКВ50Д практически нет уплотненных кристаллов в отличие от ЛКВ40 и ЛКВ50 (до 15–20 %), а также с относительно большим содержанием примеси оксида магния. По диаграмме распределения МП (см. рис. 7, а) видно, что порошки эльбора ЛКВ40Д исходно однородные по строению — на кривой наблюдается один максимум. После термообработки эти порошки КНБ становятся еще более однородными по свойствам.

Неоднородность формы кристаллов КНБ и их строения в порошках эльбора ЛКВ50 хорошо проявляется на диаграмме распределения МП: наблюдаются три максимума содержания кристаллов с прочностью 8, 12 и 15 Н (см. рис. 7, б).

На диаграмме распределения МП для порошков КНБ марки CBN800 (см. рис. 8) также наблюдаются три максимума при 5, 9 и 16 Н. Порошки КНБ этой марки после термообработки сохраняют свою неоднородность по свойствам.

Наличие второго дополнительного пика на диаграммах распределения МП для ЛКВ50 (и CBN800 соответственно) можно объяснить неоднородностью формы кристаллов: пик 12 Н (9 Н) соотносится с присутствием 15 % (25 %) уплотненных кристаллов, требующих большей нагрузки для разрушения. За наличие третьего дополнительного пика 15 Н (16 Н) отвечают кристаллы повышенной прочности с мелкоблочным характером разрушения.

Общую прочность порошков эльбора марок ЛКВ40, ЛКВ50 можно повысить за счет увеличения доли кристаллов с мелкоблочным характером разрушения и снижения доли кристаллов с пониженной прочностью (сростков, агрегатов), а также уменьшения содержания основной примеси в КНБ (оксида магния).

Еще одним результатом проведенных технологических работ стало повышение качественного уровня (выросли общая прочность и их термостойкость) основных марок порошков КНБ (ЛКВ40 и ЛКВ50), выпускаемых на ООО «ПАЗИ» после 2005 г. Для сравнения приведены параметры МП для других порошков КНБ производства ООО «ПАЗИ» ЛКВ60, ЛКВ100, борей В2, а также марок КНБ АВН производства De Beers и CBN800 (Китай). В табл. 3 и на диаграммах (рис. 10–12) приведены сравнительные данные по термостойкости и устойчивости к окислению разных марок КНБ.

Пониженная устойчивость к окислению порошков эльбора марок ЛКВ40, ЛКВ50 может быть связана не только с морфологией этих порошков (развитая поверхность кристаллов с мозаичными гранями), но и с элементным составом поверхности КНБ. В работе [10] отмечено очень высокое содержание примесей углерода и кислорода в поверхностном слое граней КНБ (синтез в системе Li–B–N), измеренное методами рентгеновской фотоэлектронной и Оже-спектроскопии до 40 и 12 % соответственно. Присутствие кислорода объяснено образованием на поверхности КНБ оксинитрида бора типа B_xON_y , в котором около половины атомов бора и азота связаны с кислородом. Присутствие углерода связано с его диффузией из графитового нагревателя в реакционную зону и захватом поверхностными слоями кристаллов КНБ на конечных стадиях роста. В работе [11] показано, что в порошках КНБ, синтезированных в системе Mg–B–N в среде кристаллизации с меньшим содержанием кислорода (катализатор на базе MgB_2), в приповерхностном слое кристаллов КНБ наблюдается относительно большее содержание примесей углерода от 30 до 54 %, чем в порошках КНБ, синтезированных в среде кристаллизации с высоким содержанием кислорода (катализатор на базе $Mg-Mg(OH)_2$): в них содержание углерода также высокое (от 25

Таблица 3. Свойства КНБ зернистостью 125/106*1 при термообработке при 1080°C в течение 1 ч

Показатель	Марка								
	ЛКВ40	ЛКВ50	ЛКВ60	ЛКВ100	В2	ABN200	ABN300	ABN600	ABN800
Исходная МП единичного зерна, Н	4,5	8,4	9,0	8,8	14,0	7,7	6,4	11,0	11,5
МП после термообработки при 1080 °С, Н	3,2	4,0	6,4	7,0	10,1	4,5	5,0	8,7	10,0
Снижение МП*2	1,3 / 28,9	4,4 / 55,0	3,5 / 35,2	1,8 / 20,0	3,9 / 27,9	3,2 / 41,2	1,4 / 21,9	2,3 / 20,9	1,5 / 13,0
Потеря веса, %	10,7	9,3	7,5	2,0	4,8	7,6	6,0	5,7	3,1

*1 Борей В2 и эльбор ЛКВ40 зернистостью 125/100.

*2 В числителе указано снижение МП, Н, в знаменателе — снижение МП, %.

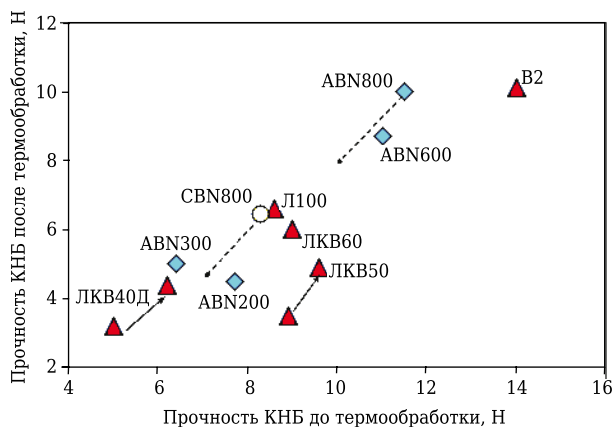


Рис. 10. Изменение термостойкости КНБ разных марок: ▲ — эльбор производства ООО ПАЗИ; ◆ — КНБ АВН; ○ — СВН800. Изменение механической прочности в 2008 г. по отношению к 2004 г. показано сплошной стрелкой. Порошки КНБ марок СВН800, АВН800 имеют уплощенную форму, что завышает их реальную величину прочности (показано стрелкой со штрихом)

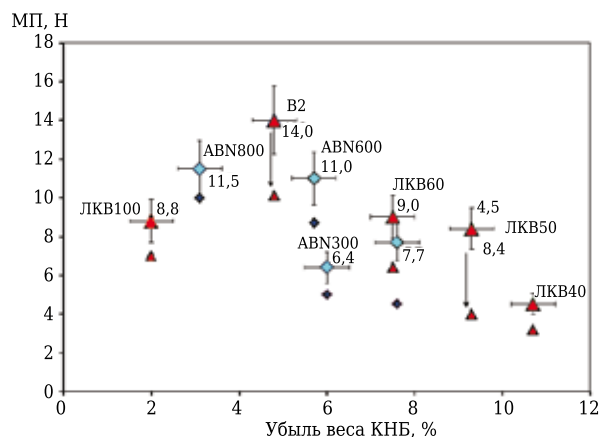


Рис. 11. Устойчивость к окислению КНБ разных марок: ▲ — эльбор производства ООО ПАЗИ; ◆ — КНБ производства DeBeers

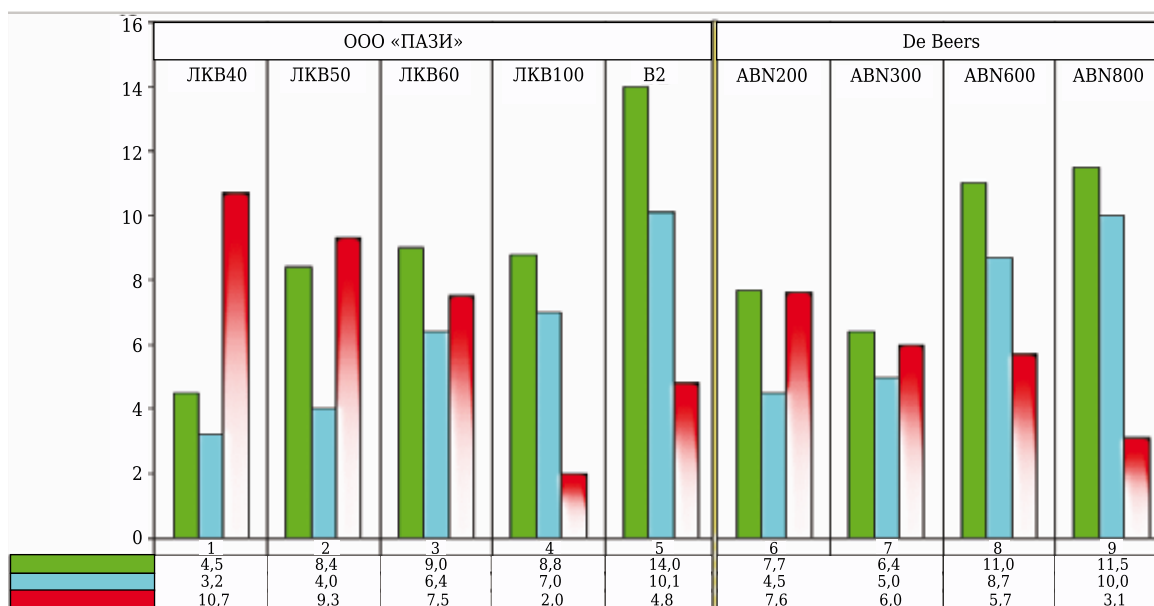


Рис. 12. Прочность, термостойкость, и устойчивость к окислению КНБ разных марок: ■ — МП, Н; ■ — МП после термообработки, Н; ■ — убыль веса, %

до 32 %). При этом содержание кислорода в поверхностном слое КНБ, измеренное в этой работе, для сред кристаллизации как с высоким, так и с низким содержанием кислорода примерно одинаково для всех зернистостей (9–12 %) [11].

Учитывая, что условия обогащения порошков КНБ одинаковы для всех марок эльбора, т. е. состав хемосорбированных примесей, привнесенных на поверхность порошков КНБ воздействием кислот и щелочей, не должен заметно отличаться, то за устойчивость к окислению порошков КНБ марки Эльбор должны отвечать в первую очередь примеси углерода на поверхности и морфология этих порошков. В порошках эльбора ЛКВ40 и ЛКВ40Д наблюдается самая низкая устойчивость к окислению. Эти порошки имеют наиболее развитую поверхность кристаллов и повышенное содержание примеси углерода на поверхности. В порошках КНБ марок АВН на устойчивость к окислению может оказать влияние комплекс других примесей, хемосорбированных порошками при их обогащении.

Марка ЛКВ100 имеет самый высокий показатель по термостойкости и устойчивости к окислению по сравнению со всеми изученными марками КНБ, а марка Борей В2 имеет самый высокий показатель МП.

Необходимо отметить, что за счет доработки технологии подготовки реакционной шихты и оптимизации $p - T$ параметров синтеза уровень всех марок эльбора ЛКВ–40–50, –60, –100 можно повысить по прочности единичного зерна еще на 15–25 % (до 10–11 Н/зерно), а потерю прочности при термообработке снизить до 5–10 %. В табл. 4 приведены сравнительные характеристики порошков КНБ производства ООО «ПАЗИ».

Таблица 4. Характеристики порошков КНБ производства ООО «ПАЗИ»

Параметры	Марка					
	ЛКВ40	ЛКВ40Д	ЛКВ50	ЛКВ50Д	ЛКВ60	ЛКВ100
Цвет, вид	Блестящие порошки черного цвета, встречается до 10 % полупрозрачных и белесых кристаллов	Порошки черного цвета, блеск ниже, чем у ЛКВ40, из-за высокой блочности и мозаичной поверхности кристаллов	Блестящие порошки черного цвета, встречается до 5 % полупрозрачных и белесых кристаллов	Порошки черного цвета, блеск ниже, чем у ЛКВ50, из-за высокой блочности и мозаичной поверхности кристаллов	Блестящие порошки черного, коричневого цвета, встречается до 15 % прозрачных янтарных кристаллов	Блестящие порошки черного цвета с высокой блочностью кристаллов
Габитус – форма кристаллов	Сростки, блочные кристаллы с мозаичной поверхностью октаэдрического габитуса, монокристаллы и их обломки до 40 %	Сильноблочные кристаллы октаэдрического габитуса и изометричные сростки. Кристаллы имеют развитую мозаичную поверхность	Сростки, блочные кристаллы октаэдрического габитуса, обломки монокристаллов. Кристаллы с мозаичной поверхностью. Содержание монокристаллов до 60 %	Сильноблочные кристаллы октаэдрического габитуса и изометричные сростки. Кристаллы имеют развитую мозаичную поверхность	Монокристаллы тетраоктаэдрического габитуса и блочные изометричные сростки. Содержание монокристаллов до 70 %	Блочные кристаллы тетраоктаэдрического габитуса и изометричные сростки. Кристаллы имеют развитую мозаичную поверхность. Содержание монокристаллов до 60 %
Термостойкость	Низкая — на уровне ABN200	Повышенная	Низкая — на уровне ABN200	Повышенная	Прочность и термостойкость — на уровне ABN300	Высокая — на уровне ABN600
Устойчивость к окислению	Низкая	Низкая	Пониженная	Низкая	Средняя	Высокая
Особенности работы в инструменте	Хорошее удержание в керамической и органической связке. Кристаллы КНБ работают с самозатачиванием, что уменьшает прижоги и увеличивает ресурс инструмента	Высокое удержание в связке за счет формы. Кристаллы КНБ работают с самозатачиванием. Лучший материал для инструмента на органической связке	Хорошее удержание в керамической и органической связке. Кристаллы КНБ работают с самозатачиванием, что уменьшает прижоги и увеличивает ресурс инструмента	Высокое удержание в связке за счет формы. Кристаллы КНБ работают с самозатачиванием. Лучший материал для инструмента на органической связке	Хорошее удержание в керамической и гальванической связке. Кристаллы КНБ работают с самозатачиванием, что уменьшает прижоги и увеличивает ресурс инструмента	Высокое удержание в органической, керамической и гальванической связке за счет формы. Кристаллы КНБ работают с самозатачиванием
МП при сжатии единичного зерна для фракции 125/106, Н	6–7	5–6	8–10	7–8	9–10	8,5–10
МП фракции 125/106, % в среднем	79–83	79–83	84–90	84–88	88–92	88–92
Насыпной вес, г/см ³	1,58–1,65	1,56–1,63	1,63–1,70	1,58–1,65	1,73–1,76	1,70–1,74
Примеси, мас. %, не более:						
Mg _{общ}	2,0	2,2	2,0	2,2	0,2	2,0
С				0,4*		
α-VN				0,2*		
другие				0,2*		

* Содержание данных примесей определяется условиями обогащения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пониженная устойчивость к окислению порошков эльбора марок ЛКВ40, ЛКВ50, ЛКВ40Д, ЛКВ50Д может быть объяснена присутствием повышенного содержания примеси углерода на поверхности кристаллов КНБ этих марок и развитой поверхностью этих порошков.

Порошки КНБ марки «Эльбор» имеют повышенное содержание примеси окиси магния и при работе в шлифовальном инструменте должны показывать пониженную стойкость, так как в процессе шлифования в точке контакта режущей кромки кристаллов КНБ и металла разви-

вается высокая температура, которая должна провоцировать разрушение кристаллов КНБ в силу большой разницы ТКЛР оксида магния и КНБ. Данное явление должно облегчать выкрашивание затупившихся кромок кристаллов (т. е. облегчать их самозатачивание), что повышает производительность инструмента с КНБ марки «Эльбор» при шлифовании.

Особенности морфологии порошков эльбора марок ЛКВ40, ЛКВ50, ЛКВ40Д, ЛКВ50Д: повышенная блочность кристаллов, мозаичная поверхность граней, относительно других марок КНБ пониженная устойчивость к окислению —

обеспечивают активное взаимодействие этих порошков с материалами связок и образование прочного сцепления со связками в шлифовальном инструменте.

Совокупность указанных особенностей порошков КНБ марки «Эльбор» обеспечивает высокую работоспособность данных порошков в инструменте на керамической, органической и на гальванической связках.

Авторы выражают благодарность за содействие в работе и советы С. П. Богданову и В. А. Песину.

Библиографический список

1. **Дуб, С. Н.** Микротвердость, вязкость разрушения и хрупкость монокристаллов кубического нитрида бора. Производство и применение сверхтвердых материалов : сб. науч. трудов / С. Н. Дуб, А. Н. Соколов. — Киев : ИСМ АН УССР, 1983. — С. 72–75.
2. **Гаршин, А. П.** Абразивные материалы и инструменты. Технология производства : уч. пособие / А. П. Гаршин, С. М. Федотова ; под общ. ред. проф. А. П. Гаршина. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2008. — 1010 с.
3. **Лысанов, В. С.** Эльбор в машиностроении / В. С. Лысанов, В. А. Букин, Б. А. Глагоевский [и др.]. — Л. : Машиностроение, 1978. — 280 с.
4. **Гаршин, А. П.** Материаловедение. Сверхтвердые материалы в машиностроении : уч. пособие для бакалавриата и магистратуры / А. П. Гаршин, Т. М. Связкина. — М. : РУСИАНС, 2019. — 114 с.
5. **Перфилов, С. А.** Влияние физико-химических характеристик ГНБ на процесс синтеза шлифпорошков и монокристаллов сфалеритоподобного нитрида бора : автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М. : МИСИС, 1990.
6. **Верещагин, Л. Ф.** Синтез монокристаллов кубического нитрида бора в системах, содержащих водород / Л. Ф. Верещагин, И. С. Гладкая, Г. А. Дубницкий, В. И. Слесарев / Изд. АН СССР. Неорганические материалы. — 1979. — Т. 15, № 2. — С. 256–259.

7. **Бурдина, К. П.** Химические аспекты синтеза кубического нитрида бора : автореферат ... дис. докт. хим. наук. — М. : МГУ, 2000.
8. **Богданов, С. П.** Влияние примесей на прочность зерна кубического нитрида. Проблемы рудной и химической электротермии : сб. трудов Всероссийской науч.-техн. конф. «Электротермия-2010» (1–3 июня 2010 г., СПб) / С. П. Богданов ; под ред. Ю. П. Удалова. — СПб. : Проспект науки, 2010. — С. 44–52.
9. **Никитина, Т. П.** Микроструктурно-морфологический анализ кубического нитрида бора / Т. П. Никитина // Труды ВНИИАШ. — 1974. — № 15.
10. **Алешин, В. Г.** Исследование состава поверхности кубического нитрида бора методами рентгеновской фотоэлектронной и Оже-спектроскопии. Влияние высоких давлений на структуру и свойства сверхтвердых материалов : сб. науч. трудов / В. Г. Алешин, А. А. Смехнов, А. Н. Соколов, М. Г. Чудинов. — Киев : ИСМ АН УССР, 1985. — С. 32–36.
11. **Нешпор, В. С.** Химический состав поверхности структурных разновидностей нитрида бора / В. С. Нешпор, Е. П. Денисов, В. А. Пономаренко, В. М. Давиденко // Сверхтвердые материалы. — 1995. — № 6. — С. 3–6.
12. **ТУ ОСТ2 МТ79-2-82** «Материалы шлифовальные из эльбора». ■

Получено 11.06.20

© В. Н. Волон, А. П. Гаршин, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

