

На основании структурной схемы решения проблемы основными задачами исследований, связанных с энерго- и ресурсосбережением, являются следующие:

1) разработать общую постановку математической модели теплотехнологических процессов, на основании которых можно было бы решить конкретные производственные задачи;

2) предложить методы решения поставленных задач, учитывая общую постановку и возможные частные случаи;

3) проверить адекватность математической модели реальному теплотехнологическому процессу;

4) уточнить все параметры математической модели, найти теплофизические характеристики модели;

5) на основании уточненных либо эффективных теплофизических характеристик получить реальные температурные поля, соответствующие математической модели;

6) поставить и решить задачу оптимизации теплотехнологического процесса (по времени, получению конкретных технологически требуемых результатов, стоимости, материалопоглощению и др.);

7) внедрить результаты исследований в производство.

ВЫВОДЫ

Выявлено, что оптимизация теплотехнологических процессов состоит из следующих этапов:

- экспериментально-теоретические исследования теплотехнологических процессов;
- постановка, математическая формулировка задачи по определению температурных полей;
- определение основных параметров теплотехнических режимов;
- разработка алгоритма оптимального управления по заданному критерию;
- разработка рекомендаций по реализации оптимальных теплотехнологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутковский, А. Г. Методы управления системами с распределенными параметрами / А. Г. Бутковский. – М.: Наука, 1975. – 568 с.
2. Воронова, Н. П. Математическое моделирование энергосберегающих режимов нагрева, сушки и термообработки / Н. П. Воронова. – Минск: БНТУ, 2006. – 86 с.

Поступила 26.06.2009

УДК 546.273.171

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КНБ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

**БАЙЛУК Н. Д., канд. техн. наук, доц. ДЕМИДКОВ С. В., канд. физ.-мат. наук, доц. ЗАНКЕВИЧ В. А.,
инж. КОСАРЕВ О. М., РАКИЦКАЯ Л. И., канд. техн. наук, доц. СИЗОВ В. Д.**

*Белорусский национальный технический университет,
Белорусский государственный аграрный технический университет,
НПЦ НАН Беларуси по материаловедению*

Интерес к кубическому нитриду бора (КНБ) вызван уникальностью его физико-механических свойств, в частности модулей упругости, микротвердости [1]. В связи с этим поликристаллические сверхтвердые материалы (ПСТМ)

на основе КНБ наиболее широко используются в качестве лезвийного и абразивного инструментов для обработки закаленных сталей с HRC = 50, труднообрабатываемых материалов, например вольфрамкобальтовых сплавов (ВК)

и др. В настоящее время известны десятки торговых марок ПСТМ на основе КНБ. Высокие значения ряда электрофизических и тепловых свойств делают его перспективным материалом в электронике и СВЧ-технике. Тем не менее использование КНБ для данных целей не нашло широкого применения. Это связано не только с тем, что процесс получения КНБ достаточно трудоемкий и дорогостоящий, но и с трудностью получения КНБ со строго определенными величинами, например удельного электросопротивления ρ , теплопроводности λ и т. д. На значения величин ρ , λ существенно влияют не только технологические факторы синтеза КНБ, но в первую очередь примеси исходного сырья [1–7]. Представляют практический интерес в этом плане также поликристаллы КНБ, синтезируемые из порошков гексагонального нитрида бора $\text{BN}_\text{г}$ по методике [2], но легированные различными добавками [1].

В данной работе в качестве исходного сырья использовали пиролитический нитрид бора (ПНБ), который содержит минимальное количество примесей и является монокристаллическим материалом с плотностью близкой к теоретической [1–6]. Данный материал получают методом газофазного осаждения. Графитоподобная структура ПНБ имеет различную степень упорядоченности от ромбоэдрической $\text{BN}_\text{р}^\text{n}$ до турбоэдрической (гексагональной) $\text{BN}_\text{г}^\text{n}$ [1–6]. Плотные фазы КНБ имеют вюрцитную $\text{BN}_\text{в}^\text{n}$ и сфалеритную $\text{BN}_\text{сф}^\text{n}$ структуры.

Исследованию фазового превращения графитоподобного нитрида бора $\text{BN}_\text{г}$ в плотные модификации КНБ с катализаторами и прямым методом посвящено значительное число работ [1]. Из пластин ПНБ вырезали заготовки цилиндрической формы диаметром 6 мм и высотой 4 мм, которые помещали в графитовый нагреватель и экранировали снаружи танталовой фольгой от контейнера [2–5]. Синтез проводили на аппаратах высокого давления типа «наковальня с лункой». Градуировку камеры по давлению и калибровку по температуре нагревательного элемента проводили аналогично [2–5]. Синтез $\text{BN}_\text{г}^\text{n} - \text{BN}_\text{сф}^\text{n}$ проводился по методике [2, 3], состоял из двух термодинамических процессов: 1) повышение давления до 7,7 ГПа при

293 К; 2) повышение температуры от 293 до 2500 К при давлении 7,7 ГПа. На первой стадии синтеза величина коэффициента сжимаемости в направлении, перпендикулярном плоскости осаждения $\text{BN}_\text{г}^\text{n}$, на 16 % выше (ось c), чем в направлении плоскости осаждения (ось a). Это связано с анизотропией физических свойств $\text{BN}_\text{г}^\text{n}$, что обусловлено сильной химической связью борнитридных гексагонов в направлении плоскости осаждения и слабой энергией взаимодействия между слоями [1]. На второй стадии синтеза вследствие термического расширения в камере давление повышается на 30 % [5]. Высокие физико-механические свойства поликристаллов КНБ, полученных из порошков графитоподобного нитрида бора, достигаются, если синтез проводят со скоростью $dT/dt = 1000 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ [3]. Синтез $\text{BN}_\text{г}^\text{n} - \text{BN}_\text{сф}^\text{n}$ при данной скорости нагрева приводил к неоднородности микроструктуры и большому количеству микротрещин. В связи с этим синтез $\text{BN}_\text{г}^\text{n} - \text{BN}_\text{сф}^\text{n}$ проводили по двухступенчатой схеме: до пороговой температуры синтеза нагрев осуществляли со скоростью $500\text{--}600 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ с последующей выдержкой 30–60 с; нагрев до окончательной температуры синтеза – со скоростью $800\text{--}1000 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ [2–5].

Кристаллоориентированный характер образования поликристаллов $\text{BN}_\text{сф}^\text{n}$ с осью текстур $[111]_\text{сф}$ является характерной особенностью синтеза $\text{BN}_\text{г}^\text{n} - \text{BN}_\text{сф}^\text{n}$ на первой стадии кристаллизации, что связывается с анизотропией теплофизических и упругих свойств исходного сырья [2–7]. В [2–4] отмечено, что на данных поликристаллах наблюдается пьезоэлектрический эффект. Положительный заряд при одноосном сжатии возникает только на поверхности $\text{BN}_\text{сф}^\text{n}$, являющейся у исходного $\text{BN}_\text{г}^\text{n}$ поверхностью, обращенной к подложке. Следует отметить, что монокристаллы $\text{BN}_\text{сф}^\text{n}$ имеют точечную группу симметрии $\overline{F}43m$ и относятся к материалам с продольной пьезоэлектрической симметрией [1, 7]. К соединениям $\text{A}^\text{III}\text{B}^\text{V}$ относится и пьезополупроводник ZnS. Дипольный момент элементарной ячейки $\text{BN}_\text{сф}^\text{n}$ в равновесном состоянии составляет 4,89Д, а степень

ионности $f_i = 0,26$ согласно диэлектрической теории Филиппса, т. е. они относятся к ионно-ковалентным веществам с шириной валентной зоны $\Delta E_{\text{вал}} = 27,0$ эВ, шириной верхней подзоны $\Delta E_{\text{вал}} = 14,0$ эВ, шириной запрещенной зоны $E_d = 5,5\text{--}7,0$ эВ [1]. Температурные зависимости удельного электросопротивления поликристаллов $\text{BN}_{\text{сф}}^{\text{II}}$ характерны для широкозонных полупроводников, и данные зависимости существенно изменяются при наличии примесей и условий синтеза [1].

Подобраны такие параметры синтеза $\text{BN}_{\text{r}}^{\text{II}}$ – $\text{BN}_{\text{сф}}^{\text{II}}$ по давлению и температуре, при которых величины модулей упругости E_a , E_c , микротвердости ($HV = 99,5$ ГПа) максимальны, а значение теплопроводности $\lambda_a \sim 300$ Вт/(м·К). Данные поликристаллы (торговая марка «Светланит» [2]) имеют блестящие сколы, а полированные шлифы – глубокий черный цвет. Они являлись объектами исследования и имели размер зерна $0,01\text{--}0,03$ мкм. С увеличением температуры синтеза $T > 2500$ К в результате диффузионной рекристаллизации $\text{BN}_{\text{сф}}^{\text{II}}$ при данном давлении синтеза происходит разрушение текстуры и на образцах пьезоэлектрический эффект не наблюдается. Сколы данных $\text{BN}_{\text{сф}}^{\text{II}}$ не имеют блеска, величина микротвердости значительно ниже, но значение коэффициента теплопроводности увеличивается. На поликристаллах $\text{BN}_{\text{сф}}^{\text{II}}$, полученных из порошков графитоподобного нитрида бора, и на образцах из ПНБ пьезоэлектрический эффект также не наблюдается.

Отжиги влияют на перераспределение внутренних напряжений, деформаций, дислокаций плотных модификаций КНБ, что отражается на их физических свойствах [1, 11–13]. Отжиг образцов проводили в вакуумной печи в течение 1 ч. В работе проводили измерение диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ на частотах 1,0 и 100 кГц по методике [8]. Измерение пьезоэлектрического модуля проводили методом прямого пьезоэлектрического эффекта $d_{\text{II}} = \left(\frac{\partial P_s}{\partial X} \right)_E$, где P_s – поляризация, возникающая под действием

внешнего напряжения X , по методике [8]. Плотность определялась по известной методике гидростатического взвешивания [2]. Скорость продольных ультразвуковых волн измеряли импульсным методом на частоте 10,0 МГц [9, 10]. Измерения проводили на серии образцов с одинаковыми значениями ϵ , $\text{tg}\delta$, d_{II} .

Значение пьезоэлектрического модуля d_{II} зависит от структуры исходного сырья, параметров синтеза $\text{BN}_{\text{сф}}^{\text{II}}$, что во многом определяется количеством гексагональной фазы $\text{BN}_{\text{r}}^{\text{II}}$ в поликристаллах [3, 6]. Так, в полупрозрачных образцах $\text{BN}_{\text{сф}}^{\text{II}}$, полученных из ГРПНБ (ГРПНБ содержало 60 % ромбоэдрической фазы $\text{BN}_{\text{p}}^{\text{II}}$ и 40 % гексагональной $\text{BN}_{\text{r}}^{\text{II}}$), значения величин d_{II} на порядок выше, чем на поликристаллах $\text{BN}_{\text{сф}}^{\text{II}}$, полученных из $\text{BN}_{\text{r}}^{\text{II}}$. Следует отметить, что величина d_{II} $\text{BN}_{\text{сф}}^{\text{II}}$ на два-три порядка ниже чем значение пьезоэлектрического модуля d_{33} пьезокерамики ЦТС-19 при 293 К [8]. Провести измерения пьезомодуля d_{II} с помощью обратного пьезоэффекта $d_{\text{II}} = \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial E} \right)_x$, где x_{ij} – механическая деформация, возникающая под действием внешнего электрического поля E в диапазоне частот от 10,0 до 1,0 МГц по методике [8], не удалось. Вероятно, это связано с малыми значениями констант упругой податливости S_{ij} $\text{BN}_{\text{сф}}^{\text{II}}$. Увеличить значение поляризации P_s во внешнем постоянном электрическом поле по методикам поляризации пьезоэлектриков не удалось.

По значениям d_{II} можно судить о степени кристаллоориентации поликристаллов $\text{BN}_{\text{сф}}^{\text{II}}$. Если исходить из того, что образование междолинных связей происходит за счет пластической деформации материала [5], то изменение относительного пьезоэлектрического модуля $\delta = d_{\text{II}}^T / d_{\text{II}}^{T_0}$, где d_{II}^T , $d_{\text{II}}^{T_0}$ – пьезоэлектрические модули при температуре отжига T и $T_0 = 293$ К, в области низкотемпературного отжига 700–773 К, вероятно, связано с перераспределением внутренних напряжений, а также деформаций зерен во взаимно перпендикулярных направлениях

(рис. 1), что согласуется с данными [3–7]. Существенное изменение при $T > 1673$ К связано с фазовым переходом $\text{BN}_\Gamma^n - \text{BN}_{\text{сф}}^n$. Погрешность измерения d_{II} данным методом при температуре отжига $T > 1673$ К возрастает вследствие растрескивания образцов при измерении.

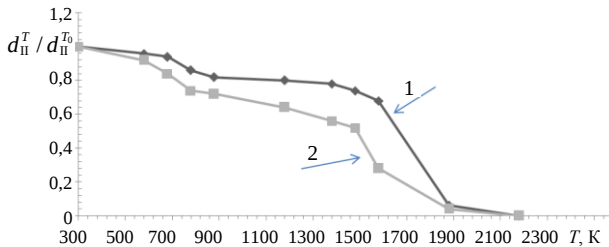


Рис. 1. Зависимость $d_{\text{II}}^T / d_{\text{II}}^{T_0}$ образцов $\text{BN}_{\text{сф}}^n$ от температуры отжига: 1 – исходное сырье 60 % BN_p^n + 40 % BN_Γ^n ; 2 – BN_Γ^n

Степень анизотропии диэлектрической проницаемости ϵ_a / ϵ_c , (ϵ_a , ϵ_c – диэлектрическая проницаемость, измеренная вдоль плоскости осаждения BN_Γ^n (ось a) и в перпендикулярном направлении (ось c)) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_a / \text{tg}\delta_c$ у образцов $\text{BN}_{\text{сф}}^n$ значительно ниже, чем у BN_Γ^n . Она составляет: для $\text{BN}_{\text{сф}}^n$: $\epsilon_a / \epsilon_c = (1,5 - 2,0)$; $\text{tg}\delta_a / \text{tg}\delta_c = (2,0 - 10,0)$; для образцов $\text{BN}_{\text{сф}}^n$: $\epsilon_a / \epsilon_c = (1,05 - 1,4)$; $\text{tg}\delta_a / \text{tg}\delta_c = (1,1 - 1,6)$. Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{BN}_{\text{сф}}^n$ ($\epsilon_a \sim 4,0$; $\epsilon_c \sim 3,0$; $\text{tg}\delta_a \sim 5 \cdot 10^{-4}$; $\text{tg}\delta_c \sim 2,5 \cdot 10^{-4}$) меньше аналогичных величин поликристаллов $\text{BN}_{\text{сф}}^n$ ($\epsilon_a \sim 7,9$; $\epsilon_c \sim 6,5$; $\text{tg}\delta_a \sim 4,5 \cdot 10^{-3}$; $\text{tg}\delta_c \sim 2,0 \cdot 10^{-3}$), измеренных на частоте 100 кГц при $T_0 = 293$ К. Дисперсии диэлектрической проницаемости при 293 К в диапазоне частот от 1,0 кГц до 1,0 МГц не обнаружено. С увеличением температуры отжига $T > 773$ К поликристаллов $\text{BN}_{\text{сф}}^n$ степень анизотропии ϵ , $\text{tg}\delta$ возрастает, а значения диэлектрической проницаемости ϵ_a , ϵ_c и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_a$, $\text{tg}\delta_c$ уменьшаются, особенно

но в области фазового перехода $\text{BN}_\Gamma^n - \text{BN}_{\text{сф}}^n$ (рис. 2). Увеличение степени анизотропии $\text{tg}\delta$, ϵ при температуре отжига $T > 773$ К поликристаллов $\text{BN}_{\text{сф}}^n$ связано с изменением энергетических

уровней, приводящих к изменению проводимости, что согласуется с результатами ИК-спектроскопии, рентгенографии [3, 4]. При температуре отжига 1473 К образцы $\text{BN}_{\text{сф}}^n$ мутнеют, а при $T > 1673$ К начинает изменяться их цвет. Низкотемпературный отжиг $\text{BN}_{\text{сф}}^n$ при 700–773 К приводит к стабилизации электро-механических и диэлектрических свойств, что представляет определенный практический интерес.

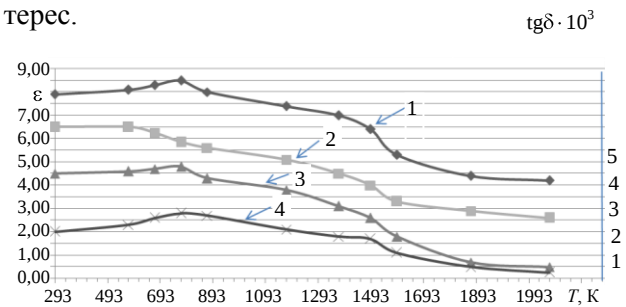


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_a (кривая 1), ϵ_c (кривая 2) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_a$ (кривая 3), $\text{tg}\delta_c$ (кривая 4) образцов $\text{BN}_{\text{сф}}^n$ (исходное сырье BN_Γ^n) от температуры отжига

Установлено, что значение модулей упругости BN_Γ^n при 293 К составляет: $E_a = 21,5$ ГПа; $E_c = 15,0$ ГПа, что выше данных [1]. Наибольшее поглощение продольной ультразвуковой волны наблюдалось на образцах BN_Γ^n вдоль оси c и $\text{BN}_{\text{сф}}^n$, отожженных при $T > 1673$ К. Во всех неотожженных образцах $\text{BN}_{\text{сф}}^n$ $E_a > E_c$. Значения модулей упругости поликристаллов $\text{BN}_{\text{сф}}^n$ не противоречат данным [14]. В области низкотемпературного отжига 700–773 К происходит перераспределение внутренних деформаций поликристаллов $\text{BN}_{\text{сф}}^n$ во взаимно перпендикулярных плоскостях, что приводит к увеличению значения E_c на 3,2 % и уменьшению E_a на 1,2 % (рис. 3). Вероятно, оптимальный интервал температур низкотемпературного отжига в плотных модификациях КНБ зависит от их структуры, размеров поликристаллов, содержания в ПСТМ гексагонального нитрида бора [11–13], т. е. от режимов синтеза $\text{BN}_\Gamma^n - \text{BN}_{\text{сф}}^n$ и наличия примесей в исходном сырье. Высокие значения модулей упругости поликристаллов $\text{BN}_{\text{сф}}^n$ (рис. 3) в [5] связывают с высокой величиной микротвердости $HV = 99,5$ ГПа. Для

сравнения в [5] отмечено, что величина микротвердости HV поликристаллов $BN_{\text{сф}}^{\text{п}}$ выше подобных величин монокристаллов BN ($HV = 66,6$ ГПа), карбида кремния $\alpha\text{-SiC}$ ($HV = 35,1$ ГПа), но ниже величины HV моно- и поликристаллов алмаза (величина HV природного алмаза типа 1а (001) составляет 213 ГПа). Вследствие высокой величины HV поликристаллов $BN_{\text{сф}}^{\text{п}}$ их трещиностойкость $K_{\text{IC}} = 6,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ ниже, чем K_{IC} других ПСТМ на основе КНБ, например киборита $K_{\text{IC}} = 13,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$. Относительно небольшую величину K_{IC} $BN_{\text{сф}}^{\text{п}}$ в [5] связывают с низким содержанием устойчивых центров закрепление дислокаций, препятствующих распространению трещин. К основным дислокациям в [5] относят малоподвижные вакансионные комплексы, а также границы зерен с разным уровнем напряжений во взаимно перпендикулярных плоскостях.

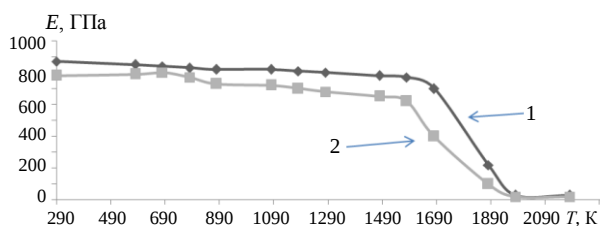


Рис. 3. Зависимость модулей упругости E_a (кривая 1) и E_c (кривая 2) образцов $BN_{\text{сф}}^{\text{п}}$ (исходное сырье $BN_{\text{г}}^{\text{п}}$) от температуры отжига

В связи с этим поликристаллы $BN_{\text{сф}}^{\text{п}}$, полученные из $BN_{\text{г}}^{\text{п}}$, можно использовать в качестве лезвийного инструмента в основном для финишной обработки труднообрабатываемых материалов. Наибольшие изменения модулей упругости E_a , E_c наблюдаются в области фазового превращения $BN_{\text{г}}^{\text{п}} - BN_{\text{сф}}^{\text{п}}$. Следует отметить, что данные значения E_a , E_c поликристаллов $BN_{\text{сф}}^{\text{п}}$ после отжига при 2173 К несколько выше, чем у исходного $BN_{\text{г}}^{\text{п}}$.

ВЫВОДЫ

1. Низкотемпературный отжиг при 700–773 К поликристаллов $BN_{\text{сф}}^{\text{п}}$, полученных из пиролитического нитрида бора $BN_{\text{г}}^{\text{п}}$, приводит к стабилизации диэлектрических и электромеханических свойств.

2. Наибольшие изменения диэлектрических, электромеханических и упругих свойств $BN_{\text{сф}}^{\text{п}}$ наблюдаются в области фазового превращения $BN_{\text{г}}^{\text{п}} - BN_{\text{сф}}^{\text{п}}$ при температуре отжига $T > 1673$ К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев, А. С. Нитрид бора. Структура, свойства, получение / А. С. Голубев, А. В. Курдюмов, А. Н. Пилянкевич. – Киев: Наук. думка, 1987. – 187 с.
2. Новый сверхтвердый материал «светланит» / А. М. Мазуренко [и др.] // Техника и технологии высоких давлений. – Минск: Ураджай, 1990. – С. 109–117.
3. Особенности образования КНБ из пиролитического нитрида бора и его свойства / А. М. Мазуренко [и др.] // Техника и технологии высоких давлений. – Минск: Ураджай, 1990. – С. 189–196.
4. Синтез пьезоэлектрической прозрачной керамики на основе плотных модификаций нитрида бора / А. М. Мазуренко [и др.] // Техника и технологии высоких давлений. – Минск: Ураджай, 1990. – С. 196–201.
5. Особенности прямого фазового превращения пиролитического нитрида бора в кубическую модификацию и исследование ее свойства / В. Б. Шипило [и др.] // Вестн. НАНБ. – Сер. физ.-техн. наук. – 2004. – № 1. – С. 8–13.
6. Превращение высокоупорядоченных графитоподобных фаз в пиролитическом нитриде бора при высоких давлениях статистического сжатия / В. Ф. Бритун [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 2003. – № 3. – С. 14–25.
7. Ракицкая, Л. И. Особенности формирования поликристаллического КНБ_{сф} на основе графитоподобного нитрида бора различного структурного состояния / Л. И. Ракицкая, О. М. Косарев, Н. В. Даниленко // Междунар. конф. СТИМ-2001. Сверхтвердые инструментальные материалы на рубеже тысячелетий: получение, свойства, применение. – Киев, 2001. – С. 40–41.
8. Исследование пьезоэлектрических текстур / А. В. Шубников [и др.]. – М.: Из-во АН СССР, 1955. – 185 с.
9. Труэлл, Р. Ультразвуковые методы в физике твердого тела / Р. Труэлл, Ч. Эльбаум, В. Чик. – М.: Мир, 1972. – 307 с.
10. Глазовский, Б. А. Исследование физико-механических свойств синтетических высокотемпературных материалов акустическим методом / Б. А. Глазовский, И. Б. Масковенко, Л. Я. Славина // Труды ВНИИАШ. Вопросы автоматизации контроля и испытаний абразивных инструментов. – 1978. – С. 63–69.
11. Шипило, В. Б. Зависимости некоторых свойств поликристаллов кубического нитрида бора от отжига / В. Б. Шипило, А. Е. Рудь, Н. А. Шишонко // Сверхтвердые материалы. – 1983. – № 4. – С. 16–19.
12. Температурные зависимости твердости нитрида бора / А. В. Бочко [и др.] // Порошковая металлургия. – 1977. – № 6. – С. 64–69.
13. Футергендлер, С. Н. Субструктура и механические свойства монокристаллов кубического нитрида бора при отжиге в вакууме / С. Н. Футергендлер, М. С. Друй // Сверхтвердые материалы. – 1983. – № 4. – С. 13–14.

14. **Упругие** свойства плотных модификаций нитрида бора / В. М. Добрянский [и др.] // Техника и технологии высоких давлений. – Минск: Ураджай, 1990. – С. 290–294.

Поступила 11.11.2009