

УДК 621.762:538

DOI: 10.15372/KhUR20160208

## Исследование структурных особенностей нитрида бора после механоактивации в аттриторе и планетарной мельнице с последующим спеканием в условиях высоких давлений и температур

В. Т. СЕНЮТЬ<sup>1</sup>, С. А. КОВАЛЕВА<sup>1</sup>, Т. В. ГАМЗЕЛЕВА<sup>2</sup>, Т. Ф. ГРИГОРЬЕВА<sup>3</sup><sup>1</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, ул. Академическая, 12, Минск 220072 (Беларусь)

E-mail: vsenyut@tut.by

<sup>2</sup>Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, ул. Платонова, 41, Минск 220005 (Беларусь)

E-mail: iscentr@tut.by

<sup>3</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: grig@solid.nsc.ru

### Аннотация

Исследовано влияние механической активации (МА) различной интенсивности в аттриторе и планетарной шаровой мельнице (ПШМ) порошков гексагонального нитрида бора (*h*BN) на структуру и фазовый состав материала на его основе. Механическую активацию порошка *h*BN проводили с целью снижения параметров синтеза кубического нитрида бора (*c*BN) за счет формирования наноструктуры в *h*BN. В процессе МА наблюдается изменение стехиометрии *h*BN за счет его частичного разложения. Механическая обработка порошков *h*BN в ПШМ проходит более интенсивно и приводит к формированию частиц, размер кристаллитов которых в 5–10 раз меньше по сравнению с размером кристаллитов, образующихся при обработке в аттриторе. При этом их удельная поверхность возрастает в 3–6 раз. При спекании порошков после МА при давлениях свыше 7 ГПа фазовый состав получаемого материала не зависит от интенсивности МА и характеризуется наличием только кубической фазы BN.

**Ключевые слова:** гексагональный нитрид бора, механоактивация, аттритор, планетарная шаровая мельница, удельная поверхность, химическая очистка

### ВВЕДЕНИЕ

Плотные модификации нитрида бора (BN) – кубический (*c*BN) и вюрцитный (*w*BN) – обладают наибольшей силой межатомного взаимодействия и высокой степенью направленности ковалентных связей. Благодаря этому им присущи высокая твердость, механическая прочность, износостойкость, теплопроводность, а также радиационная, химическая и термическая стойкость. Уникальное сочетание высоких физико-механических свойств опре-

деляет их широкое применение в качестве инструментальных и конструкционных материалов [1].

Известно, что процесс синтеза плотных форм BN основан на фазовых превращениях гексагонального (графитоподобного) нитрида бора в условиях высоких давлений и температур [2, 3]. Значительная величина межфазной энергии на поверхности раздела *c*BN – расплав, высокие энергии образования зародышей *c*BN критического размера и активации роста и относительно низкий коэффици-

ент диффузии нитрида бора обуславливают относительно низкую частоту зародышеобразования сBN и делают невозможным кристаллизацию сBN ниже пороговой температуры даже при появлении в системе жидкой фазы [4, 5].

В то же время снижение энергии активации фазовых превращений при синтезе сверхтвердых материалов может наблюдаться при использовании высокодисперсных частиц с повышенной дефектностью структуры за счет высокой энергии упругого искажения кристаллической решетки вблизи дефектов и повышенной поверхностной энергии [6].

Эффективным методом получения дисперсных наноструктурных материалов является механоактивация (МА), которую осуществляют в атриторах, планетарных, вибрационных и шаровых мельницах, а также в различного рода дезинтеграторах [7].

В ходе проведенных ранее исследований [1, 8] установлено, что при обработке *h*BN (пр. гр. *R63/mmc*) в атриторе субструктура BN изменяется от кристаллической до нанокристаллической и аморфной. При механической обработке порошков *h*BN в течение 4 ч формируются частицы BN с размерами 35–300 нм, однако длительная МА способствует появлению большого намола в обрабатываемом материале. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа механоактивированных порошков BN, в продуктах помола наряду с *h*BN присутствуют и другие фазы BN (ромбоэдрический, вюрцитный и кубический BN), находящиеся в разупорядоченном состоянии.

Цель настоящей работы – изучение влияния МА различной интенсивности в атриторе и планетарной шаровой мельнице (ПШМ) АГО-2 на структурные характеристики и фазовый состав порошков BN, а также материала на его основе после воздействия высокого давления и температуры.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного порошка использовали *h*BN производства ПАО “Запорожбразив” (Украина) с содержанием гексагональной фазы 97–98 % и размером частиц от 5 до 100 мкм.

Механическую активацию порошков *h*BN осуществляли в атриторе вертикального ис-

полнения при частоте вращения импеллера ( $\omega$ ) 500 и 700 мин<sup>-1</sup> в течение 30 мин и в ПШМ АГО-2 при частоте вращения барабана 1820 мин<sup>-1</sup> и центробежном ускорении размольных тел 600 м/с<sup>2</sup> в течение 2.5–15 мин. Отношение масс размольных тел к массе обрабатываемого порошка для обработки в атриторе  $(M_{ш}/M)_{аттр} = 30$ , для обработки в ПШМ  $(M_{ш}/M)_{ПШМ} = 10$ .

После МА порошки BN очищали от *h*BN и намола железа путем травления в расплаве NaOH при 340 °C и 10 % водном растворе HCl, затем промывали в дистиллированной воде и сушили. Дополнительно для удаления поверхностных примесей проводили отжиг полученного продукта в восстановительной атмосфере при температуре 900 °C [2, 9].

Спекание МА-порошков выполняли в аппарате высокого давления “наковальня с лункой” в диапазоне давлений 2.5–7.7 ГПа при температурах от 1000 до 2300 °C. В качестве среды, передающей давление, использовали контейнер из литографского камня, внутри которого располагался трубчатый графитовый нагреватель с исследуемым материалом.

Рентгенодифракционные исследования порошков проведены с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Фазовый анализ дифрактограмм выполнен с применением базы рентгенографических стандартов ICDD PDF2. Расчет и уточнение профильных и структурных параметров выполнены по методу наименьших квадратов с проведением полнопрофильного анализа дифрактограмм в ПО TOPAS с использованием итерационной процедуры

ТАБЛИЦА 1

Химический состав *h*BN до и после механоактивации в атриторе

Режимы обработки		Содержание, мас. %			
$\omega$ , мин <sup>-1</sup>	Время, мин	B	N	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe
–	–	43.80	54.3	0.68	0.2
500	10	43.38	53.2	2.22	0.23
500	20	42.01	52.4	4.35	0.27
500	30	40.47	51.3	6.9	0.36
700	10	42.32	50.6	5.82	0.29
700	20	40.72	48.8	9.14	0.37
700	30	40.00	46.4	12.21	0.42

Паули (Pawley). Исследования микроструктурных характеристик (средний размер кристаллитов  $\langle L \rangle$ ) проведены с использованием методологии “дубль-Фойгт” (double Voigt): профили дифракции как на кристаллитах, так и на микронапряжениях обобщенно оценивали с помощью функции Фойгта [10].

Структурные исследования образцов проводили с помощью атомно-силового микроско-

па NT-206 (ОДО “МикроТестМашины”, Беларусь) в контактном режиме, а также сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Mira (Tescan, Чехия). Разрешающая способность СЭМ составляет 1.7 (при 30 кВ) и 2.0 нм (при 20 кВ). Просвечивающую электронную микроскопию образцов выполняли на электронном микроскопе ЭМ-125 с ускоряющим напряжением в диа-

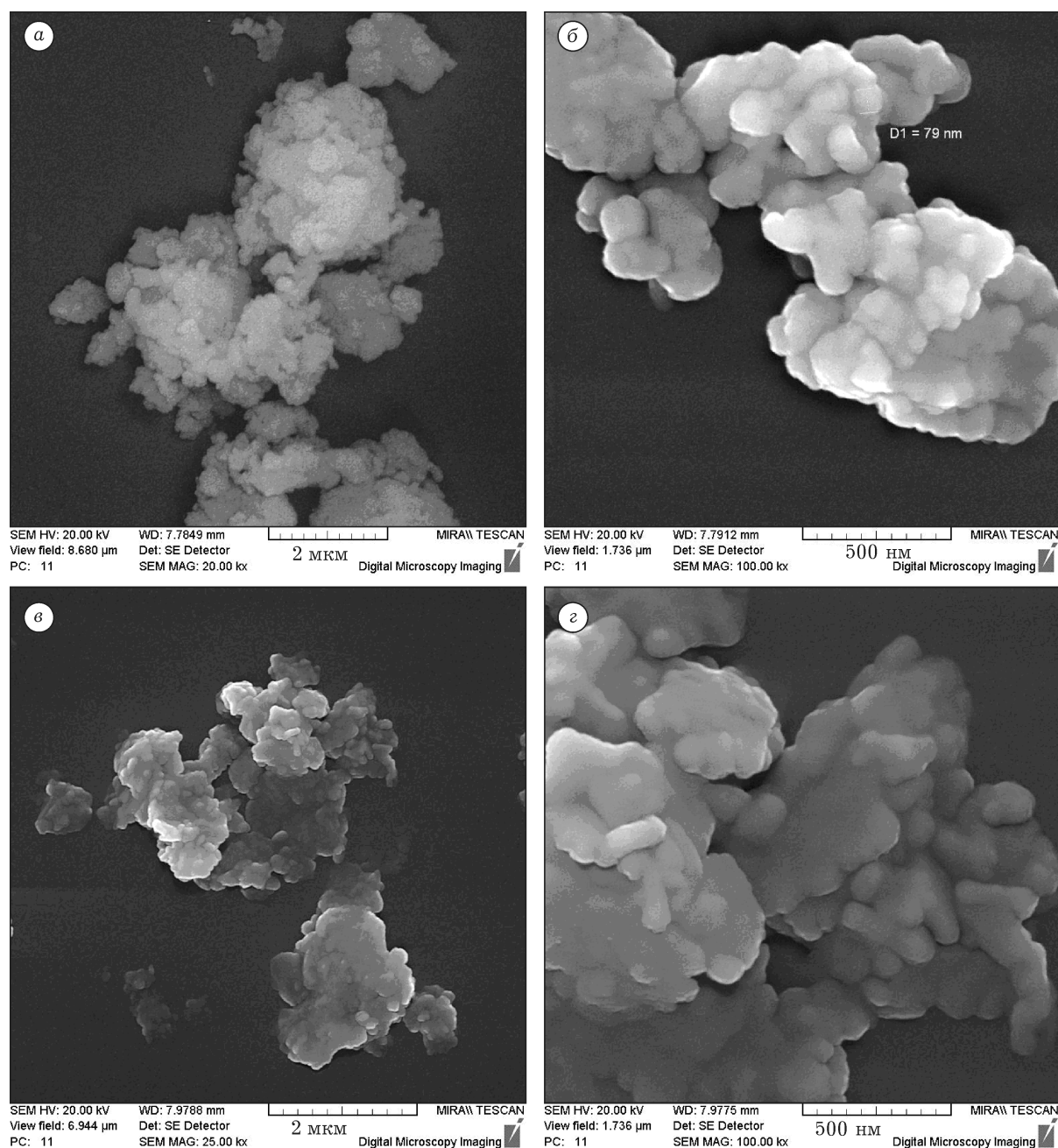


Рис. 1. СЭМ-изображения морфологии порошка BN после МА в атриторе (а, б) в течение 30 мин и ПШМ (в, г) в течение 10 мин: а, в – конгломераты порошка, б, г – отдельные частицы в конгломератах.

пазоне 20–150 кВ. Кристаллографические исследования образцов проводили методом дифракции обратно рассеянных электронов (Electron Backscatter Diffraction, EBSD).

Исследования распределения частиц по размерам выполнены с использованием автоматического анализатора изображения Mini-Magiscan (Joyce Loebel, Англия). Удельная поверхность изучена методом БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) на анализаторе SA 3100 (Beckman Coulter, США). Элементный состав определен с помощью микроанализатора Cameca MS-46 (Франция).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный анализ зависимости элементного состава порошков BN от режимов МА показал, что уже при обработке в атриторе с ростом времени МА и скорости вращения импеллера повышается содержание примеси железа и снижается содержание бора и азота в нитриде бора за счет его разложения (табл. 1). Механоактивированные порошки имеют стойкий запах аммиака вследствие реакции азота с водородом воздуха. Увеличение содержания оксида бора происходит за счет окисления выделившегося свободного бора.

Механическая обработка порошков hBN, как в атриторе, так и в ПШМ, способствует образованию агломератов округлой формы размером в пределах 0.5–2 мкм, состоящих преимущественно из отдельных частиц размерами 50–200 нм. При этом рельеф поверхности у отдельных частиц сглаженный, инородных включений на поверхности не выявлено. Можно отметить, что МА в ПШМ приводит к формированию преимущественно чешуйчатых, более плотных агломератов, чем МА в атриторе (рис. 1).

Проведен анализ распределения агломератов и отдельных частиц по размерам в диапазоне размеров 0–0.25 мкм с разбиением на классы, мкм: 1 – [0–0.025], 2 – [0.025–0.05], 3 – [0.05–0.075], 4 – [0.075–0.1], 5 – [0.1–0.125], 6 – [0.125–0.15], 7 – [0.15–0.175], 8 – [0.175–0.2], 9 – [0.2–0.225], 10 – [0.225–0.25]. Видно, что основная доля агломератов после МА в атриторе приходится на классы 3–4 (0.05–0.1 мкм), что составляет 31.3 и 26.6 % соответственно от общего числа (см. рис. 2, а).

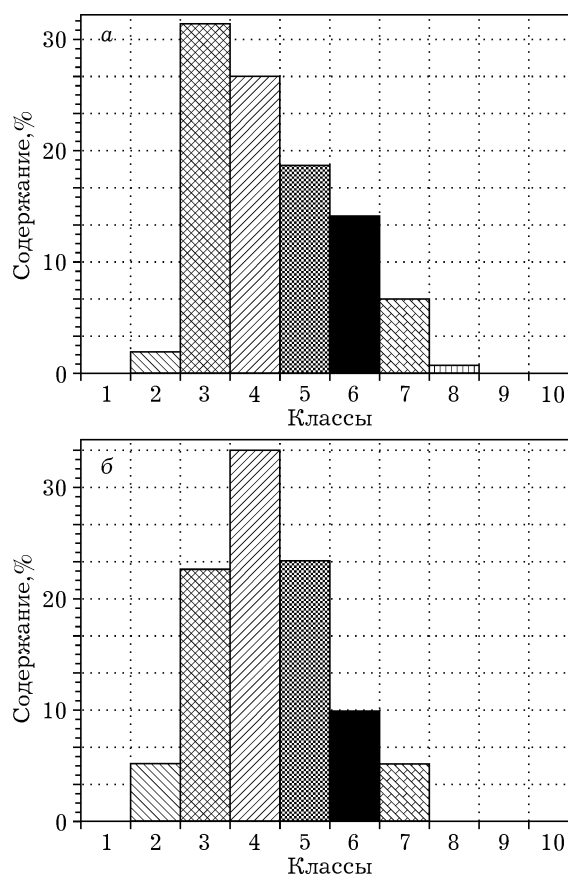


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц BN по среднему размеру после МА в атриторе (а) и в ПШМ (б).

Основная доля агломератов после МА в ПШМ приходится на диапазоны 3, 4 и 5 (0.05–0.125 мкм), что составляет 22.6, 33.3 и 23.3 % соответственно (см. рис. 2, б).

Распределение частиц и агломератов по размерам в данном случае близко к нормальному, что может свидетельствовать о равновесном характере агрегации и дезагрегации частиц в процессе МА в ПШМ. При этом количество частиц BN размером менее 0.05 мкм возрастает с 2 до 5 %.

С повышением интенсивности МА растет величина удельной поверхности  $S_{уд}$  порошков. Так, в ходе атриторной обработки с увеличением частоты вращения импеллера от 500 до 700 мин<sup>-1</sup> при длительности МА 30 мин величина  $S_{уд}$  порошка возросла от 14.68 до 27.76 м<sup>2</sup>/г. Соответственно, после МА в ПШМ в течение 10 мин она повысилась с 2.1 до 85 м<sup>2</sup>/г [1, 8].

По данным РФА, основная фаза после МА порошка, как в атриторе, так и в ПШМ – гексагональный BN. При обработке в ПШМ значительно снижается интенсивность реф-

лекса от плоскости (002) фазы *h*BN, также наблюдается его смещение и уширение, что может быть связано как с уменьшением размеров кристаллитов, формированием дефектной структуры, так и с процессами разупорядочения в *h*BN.

Атриторная МА в течение 30 мин приводит к уменьшению размеров кристаллитов от 120 нм для исходного *h*BN до 50 нм. В ходе МА в ПШМ размеры кристаллитов уменьшаются еще более существенно: после обработки в течение 2.5 мин  $\langle L \rangle = 16.5$  нм, после 5 мин – 8.7 нм, после 10 мин – 6.7 нм, после 15 мин МА – 4 нм.

В ходе последующей процедуры химической очистки механоактивированных порошков BN масса порошков уменьшается до 5–20 мас. % в зависимости от интенсивности МА.

После МА порошков *h*BN в ПШМ и последующего химического травления получен порошок светло-желтоватой окраски, характерной для *c*BN, обладающий абразивной способностью. Порошок после МА в атриторе и химического травления имеет светло-серую окраску с желтоватым оттенком и обладает менее выраженной абразивной способностью. В результате травления удельная поверхность порошков BN резко возрастает до 100–120 м<sup>2</sup>/г и не зависит от интенсивности МА.

Рентгенофазовый анализ очищенных механоактивированных порошков показал, что интенсивность рефлекса (002) *h*BN значитель-

но ниже по сравнению с неочищенным порошком BN после МА (рис. 3, а). Рентгенографически регистрируется гало в области 43°21', соответствующее рефлексу (111) *c*BN согласно ASTM. Рефлексы (220), (311), (331), относящиеся к *c*BN, находятся на уровне фона, что предположительно может быть связано с формированием аморфно-нанокристаллического состояния *c*BN [11].

В морфологическом плане частицы порошков BN после МА в ПШМ и очистки представляют собой плотные конгломераты округлой формы размером 0.5–1 мкм, собранные в более рыхлые агрегаты размером до 3 мкм (см. рис. 3, б).

Для спекания в условиях высоких давлений и температур использовали неочищенные порошки BN после МА различной интенсивности.

Спекание порошков BN после МА в атриторе при давлениях от 2.5 до 4.0 ГПа в диапазоне температур 1000–1300 °С приводит к формированию компактного материала на основе пластинчатых полиэдрических кристаллитов нитрида бора размером 0.1–0.5 мкм.

Анализ спеченного материала методом EBSD показал, что наряду с фазой *h*BN (пр.гр. *P63/mmc*) присутствует еще одна графитоподобная фаза BN (пр.гр. *P69/3, mmm*) с параметрами кристаллической решетки  $a = 2.50 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.34 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.35 \text{ \AA}$ .

Повышение температуры спекания порошков BN, как после МА в атриторе, так и в

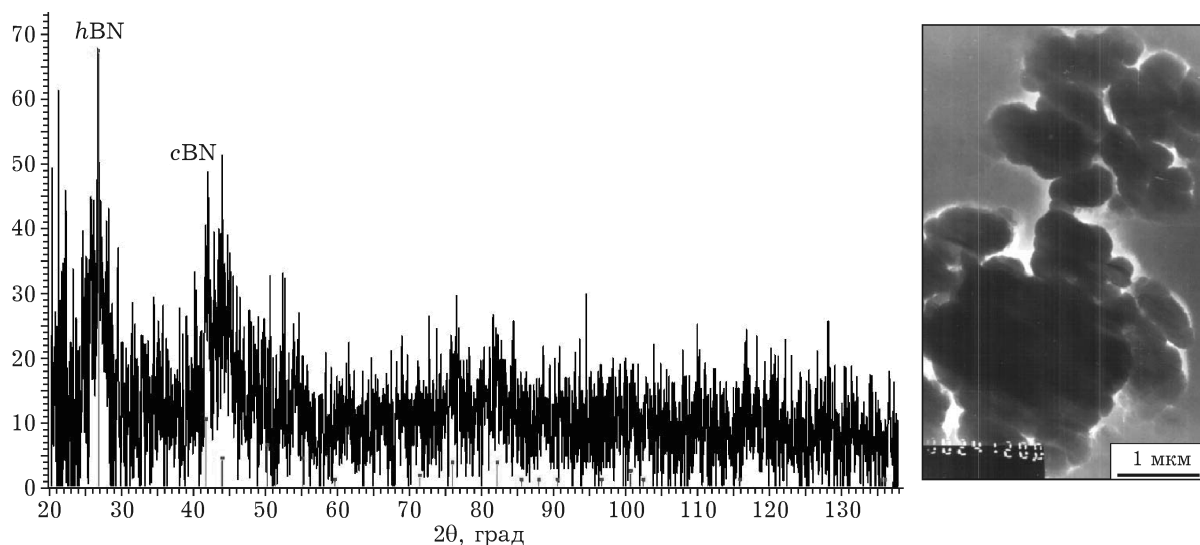


Рис. 3. Дифрактограмма (а) и электронно-микроскопическое изображение (б) частиц BN после механоактивации в ПШМ, травления и отжига.

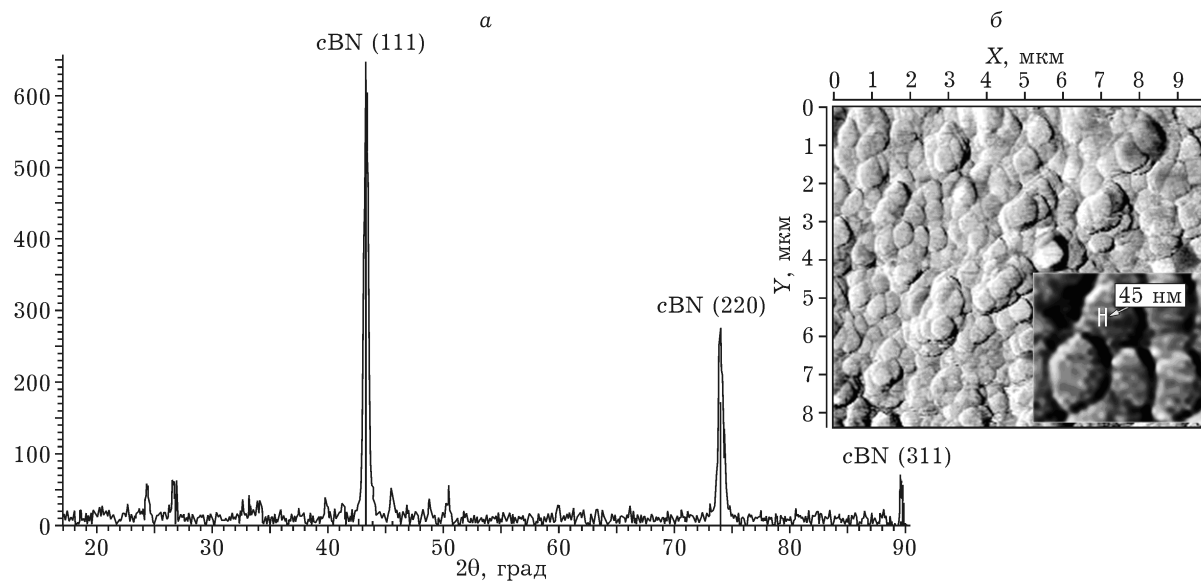


Рис. 4. Дифрактограмма (а) и АСМ-изображение (б) материала на основе сBN, спеченного при давлении 7.7 ГПа.

ПШМ, в указанном диапазоне давлений способствует увеличению содержания фазы  $hBN$ , что отмечается на рентгенограммах ростом интенсивности его рефлексов (002).

По данным РФА, повышение давления спекания механоактивированных порошков BN до 6–7 ГПа и температуры до 2000 °C позволяет сформировать материал преимущественно на основе фазы кубического BN, независимо от интенсивности МА (рис. 4, а). Параметр решетки фазы сBN составляет 3.618 Å, что несколько превышает стандартное значение (3.615 Å) из-за нестехиометрии BN [12]. Размер кристаллитов кубического BN  $\langle L \rangle = 55$  нм независимо от исходного размера в механоактивированных порошках. На рентгенограмме отмечаются слабые рефлексы  $hBN$ , что может быть связано с развитием в условиях высокой температуры обратного фазового превращения сBN  $\rightarrow$   $hBN$ .

Полученный композиционный материал, согласно данным АСМ, имеет зерненую микроструктуру с зернами преимущественно равновесной формы и размером 0.4–0.6 мкм. Обнаружены также более крупные зерна размером до 1.1 мкм, образовавшиеся в результате рекристаллизации (см. рис. 4, б).

В свою очередь, зерна имеют развитую фрагментированную структуру с размером отдельных структурных элементов 25–50 нм, что соответствует данным, определенным

методом рентгеноструктурного анализа. Рост давления до 7.7 ГПа способствует формированию только сBN, без присутствия других фаз нитрида бора.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение влияния МА различной интенсивности в атриторе и планетарной шаровой мельнице (ПШМ) АГО-2 на структурные характеристики и фазовый состав порошков BN показало, что при МА изменяется стехиометрия  $hBN$ , наблюдается его частичное разложение и выделение бора и азота. Более интенсивная активация в ПШМ способствует формированию частиц с меньшим (в 10 раз) размером кристаллитов (4–10 нм) по сравнению с МА в атриторе. При этом удельная поверхность порошков BN возрастает в 3–6 раз. Механоактивированные частицы BN представляют собой агрегаты размерами 0.5–2 мкм, состоящие из отдельных частиц полиэдрической/округлой формы с размерами 50–200 нм.

Химическая очистка порошков BN после МА в атриторе и в ПШМ позволяет значительно уменьшить содержание в нем  $hBN$ , причем доля остатков варьирует от 5 до 20 мас. % в зависимости от интенсивности МА. Удельная поверхность порошков BN при этом резко возрастает до 100–120 м<sup>2</sup>/г и не зависит от интенсивности

МА. Очищенные порошки BN обладают абразивной способностью, что косвенно может свидетельствовать о наличии в них сBN.

Спекание механоактивированных порошков BN при давлениях от 2.5 до 4.0 ГПа в диапазоне температур 1000–1300 °С позволяет получить компактный материал на основе пластинчатых полиэдрических зерен нитрида бора размером 0.1–0.5 мкм. Повышение температуры спекания механоактивированных порошков BN в указанном диапазоне давлений приводит к образованию hBN.

При повышении диапазона давлений спекания механоактивированных порошков BN до 6–7 ГПа и температурах до 2000 °С формируется материал преимущественно на основе кубического BN, независимо от интенсивности МА, при более низких технологических параметрах спекания по сравнению с hBN без МА [2, 3]. Спеченный материал имеет зеренную микроструктуру с размером зерна сBN 0.4–0.6 мкм и размером кристаллитов сBN 25–50 нм, что в 2–4 раза меньше по сравнению с характеристиками материала, полученного из hBN без МА [13]. Увеличение давления до 7.7 ГПа способствует формированию только фазы сBN, без присутствия других фаз.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Витязь П. А., Грицук В. Д., Сенють В. Т. Синтез и применение сверхтвердых материалов. Минск: Бел. наука, 2005. 359 с.
- 2 Голубев А. С., Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н. Нитрид бора. Структура, свойства, получение. Киев: Наук. думка, 1987. 200 с.
- 3 Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наук. думка, 1979. 188 с.
- 4 Соложенко В. Л., Слуцкий А. Б., Игнатъев Ю. А. // Сверхтв. материалы. 1992. № 6. С. 61.
- 5 Соложенко В. Л., Соложенко Е. Г., Петите Ж. П. // Сверхтв. материалы. 2003. № 1. С. 78–79.
- 6 Болдырев В. В. // Усп. химии. 2006. Т. 35, № 3. С. 203–216.
- 7 Ляхов Н. З., Талако Т. Л., Григорьева Т. Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при СВС. Новосибирск: Параллель, 2008. 167 с.
- 8 Сенють В. Т., Ковалева С. А., Мосунов Е. И., Стефанович А. А. // Химия уст. разв. 2009. Т. 17, № 6. С. 647–652.
- 9 Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / под ред. П. А. Витязя. Минск: Бел. наука, 2013. 381 с.
- 10 Balzar D. // Microstructure Analysis from Diffraction. / R. L. Snyder, H. J. Bunge, and J. Fiala (Eds.). International Union of Crystallography, 1999.
- 11 Глезер А. М. // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 57–63.
- 12 Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора / под ред. П. А. Витязя. Минск: Бел. наука, 2003. 335 с.
- 13 Sumiya H., Harano K., Ishida Y. // Diamond and Related Materials. 2014. Vol. 41. P. 14–19.

