

УДК 621.921:661.65

А. А. Шульженко¹, чл.-кор. НАН Украины; И. А. Боримский¹, инж.; А. И. Боримский¹,
А. Н. Соколов¹, кандидаты техн. наук; Н. Н. Белявина², канд. физ.-мат. наук; И. И. Тимофеева³,
А. И. Быков³, кандидаты техн. наук; В. М. Ткач¹, д-р техн. наук

¹Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина

³Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев, Украина

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

Изучено влияние интенсивности механической активации на микроструктуру и свойства гексагонального нитрида бора (hBN).

Ключевые слова: гексагональный нитрид бора (hBN), кубический нитрид бора (cBN), область когерентного рассеивания, период кристаллической решетки, планетарная мельница.

Введение

Одним из наиболее эффективных материалов, используемых в инструментальном производстве для абразивной и лезвийной обработки широкого класса труднообрабатываемых материалов преимущественно на основе железа, является кубический нитрид бора (cBN) [1].

В условиях промышленного производства cBN получают из гексагонального нитрида бора (hBN) в результате фазового превращения при высоких давлениях и температуре [2].

Свойства hBN, используемого для получения cBN, наряду с параметрами процесса синтеза (давление, температура, время) и составом применяемого инициатора превращения hBN→cBN, оказывают существенное влияние на степень превращения hBN→cBN и свойства зерен cBN, такие как физико-механические характеристики, размеры и морфология, содержание внутркристаллических включений и др. [3].

Изменение свойств и, следовательно, реакционной способности hBN может быть достигнуто путем его механической активации, что подтверждено большим количеством исследований [4–11].

Для механической активации порошкообразных материалов, к которым относится и hBN, используют различное измельчительное оборудование, в том числе шаровые мельницы, вибрационные и струйные мельницы, атриторы, дезинтеграторы и планетарные мельницы.

Наиболее эффективными среди указанного оборудования являются планетарные мельницы, в которых интенсивность воздействия на измельчаемый материал значительно превышает интенсивность воздействия в традиционном измельчительном оборудовании.

Энергетическая напряженность (в англоязычной литературе – energy density) планетарной мельницы, которую можно оценить, разделив потребляемую ею мощность на объем рабочей камеры, может в сотни раз превышать соответствующие параметры шаровых мельниц.

Показано [7, 8], что механическая активация порошка hBN в валковом смесителе и смесителе типа «пьяная бочка» приводит к текстурированию материала и образованию частиц преимущественно удлиненной и уплощенной форм, сопровождается образованием на поверхности частиц hBN активированного слоя и, возможно, переходу части материала в квазиаморфное состояние.

В работе [9] также изучались закономерности механической активации hBN и было установлено, что на начальной ее стадии основным процессом является дробление частиц, которое сопровождается увеличением его удельной поверхности до 400 м²/г и образованием кристаллографически ориентированных наноразмерных частиц в форме иголок. Одновременно происходит разупорядочение кристаллической структуры hBN, проявляющееся в увеличении межплоскостного расстояния d (002). Высказано предположение, что разупорядочение обусловлено сдвигом вдоль плоскостей (001). При значениях подведенной удельной механической энергии более 6–8 кДж/г, процессы разупорядочения становятся доминирующими и материал переходит в аморфное состояние.

В результате частичной аморфизации порошка hBN повышается его химическая активность, которая проявляется по отношению к воде, с которой hBN реагирует уже при комнатной температуре [10]. В результате взаимодействия с водой гидролизуется прежде всего наиболее дефектная часть порошок hBN, при этом степень превращения возрастает с ростом дозы подведенной механической энергии и может превышать 50 %. При гидролизе, наряду с аммиаком, образуется пентаборид аммония $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Использование механически активированного hBN при синтезе cBN повышает степень превращения $\text{hBN} \rightarrow \text{cBN}$ с 40 до 70 % (по массе) благодаря образованию в структуре hBN в процессе активации плотных фаз нитрида бора – кубической и вюрцитной, которые являются центрами кристаллизации, стимулирующими процесс образования кристаллов cBN [8, 11].

Таким образом, в литературе достаточно широко освещены различные аспекты влияния механической активации на структуру, свойства и реакционную способность hBN.

Следует отметить, что эксперименты по механической активации порошков hBN, проводившиеся различными авторами, различались между собой как условиями активации, так и характеристиками применявшихся исходных порошков hBN, что затрудняет проведение сравнительного анализа полученных результатов.

В то же время влияние целого ряда эффектов, возникающих в результате активации hBN, либо не изучалось вовсе, либо изучено недостаточно.

Целью настоящей работы являлось получить дополнительно новые данные о влиянии механической активации на структуру и характеристики порошка hBN.

Методика работы

При проведении экспериментов применяли порошок гексагонального нитрида бора марки ГМ [12] производства ОАО «Запорожский абразивный комбинат».

Механическую активацию (размол) порошка hBN проводили в планетарной мельнице конструкции ИСМ им. В. Н. Бакуля. Мельница содержала 6 барабанов, вращающихся одновременно в противоположных направлениях вокруг собственных осей и центральной оси мельницы. Для активации порошка hBN использовали стальные шары.

В экспериментах применяли 4 партии порошка hBN, механическую активацию которых проводили в течение времени, равному соответственно 30, 60, 120 и 240 с, а так же применяли в качестве базы сравнения порошок hBN без активации.

Кристаллическую структуру hBN исследовали рентгенодифрактометрическим методом. Дифрактограммы порошков записывали на дифрактометре ДРОН-3 в медном фильтрованном CuK_α -излучении в дискретном режиме. Шаг сканирования составлял $0,05^\circ$ с экспозицией в каждой точке продолжительностью 3 с.

Управление процессом съемки, формирование файлов с результатами записи дифракционной картины, первичную обработку дифракционных данных выполняли с использованием специального аппаратно-программного комплекса [13].

По уширению линии отражения от плоскости (002), которое определяется главным образом дисперсностью исследуемого порошка, рассчитывали размеры областей когерентного рассеяния (D) по формуле Шерера: $D = \lambda / (b \cdot \cos\theta)$, где λ – длина волны рентгеновского излучения (в нашем случае $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$); b – уширение линий отражения; θ – угол отражения.

При исследовании химического состава и структуры поверхности порошков hBN применяли так же метод электронной сканирующей микроскопии с использованием микроскопа EVO 50XVP, ULTRA Plus (ZEISS, Германия).

Синтез cBN с применением активированного hBN осуществляли в аппарате высокого давления типа «наковальни с углублениями» [14], который был оснащен стальными матрицами, с реакционным объемом 22 см^3 . При синтезе использовали реакционную шихту, состоящую из гомогенной смеси порошков hBN и инициатора превращения [15]. Время синтеза во всех экспериментах составляло 240 с.

Экспериментальная часть

Как следует из данных электронномикроскопических исследований (рис. 1), одним из основных эффектов механической активации является измельчение зерен hBN.

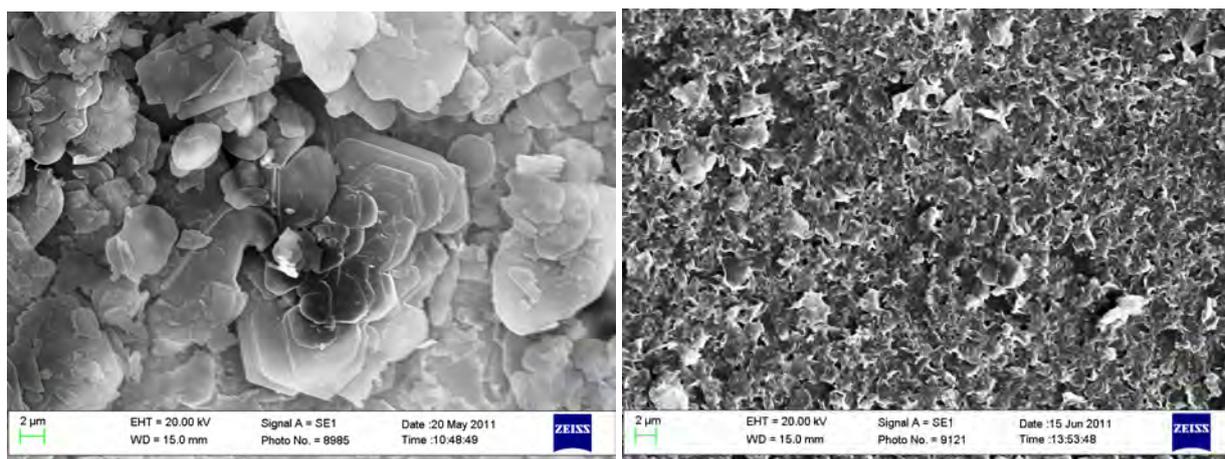


Рис 1. Порошок hBN в исходном состоянии (а) и после активации в течение 240 с (б)

Анализ дифрактограмм показал (рис. 2, 3), что после активации порошков hBN уменьшалась интенсивность I линий отражения и несколько увеличивался фон. Наиболее значительно уменьшалась интенсивность линий отражения от плоскости (002).

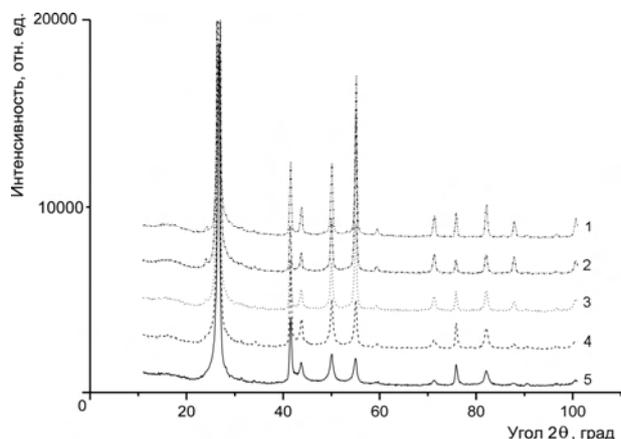


Рис. 2. Дифракционные картины для порошков hBN в исходном состоянии (1) и после активации в течение 30 (2), 60 (3), 120 (4) и 280 (5) с

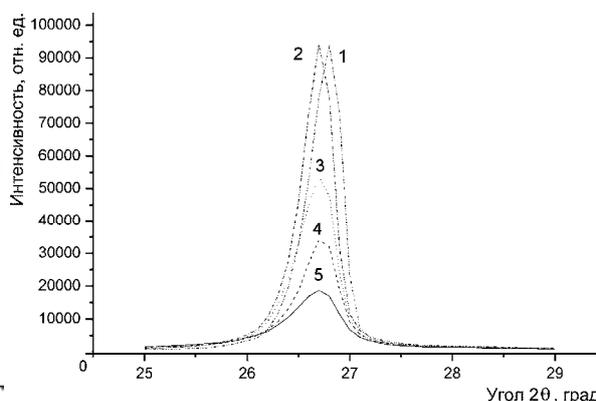


Рис. 3. Интенсивность I линий (002) для порошков hBN в исходном состоянии (1) и после активации в течение 30 (2), 60 (3), 120 (4) и 280 (5) с

Рентгеновским методом установлено монотонное увеличение периодов и объема элементарной ячейки кристаллической решетки hBN (рис. 4) по мере увеличения времени активации.

Размер областей когерентного рассеивания hBN (рис. 5) был рассчитан с использованием метода аппроксимации. Аппроксимирующей функцией выбрана функция Гаусса, которая более предпочтительна для объектов, подвергнутых интенсивной деформации, что имеет место в нашем случае, в отличие от функции Коши, обычно применяемой для незначительно деформированных объектов.

В результате расчета нескольких возможных вариантов моделей кристаллической структуры активированного в планетарной мельнице hBN показано, что его активация сопровождается частичным замещением атомов азота атомами железа, количество которого с увеличением времени размолла увеличивается практически линейно, что соответствует экспериментальным данным (рис. 6). К сожалению, из-за небольшого количества присутствующих на дифрактограммах отражений и сильной текстурированности образцов hBN, точная количественная оценка содержания железа в образцах затруднена.

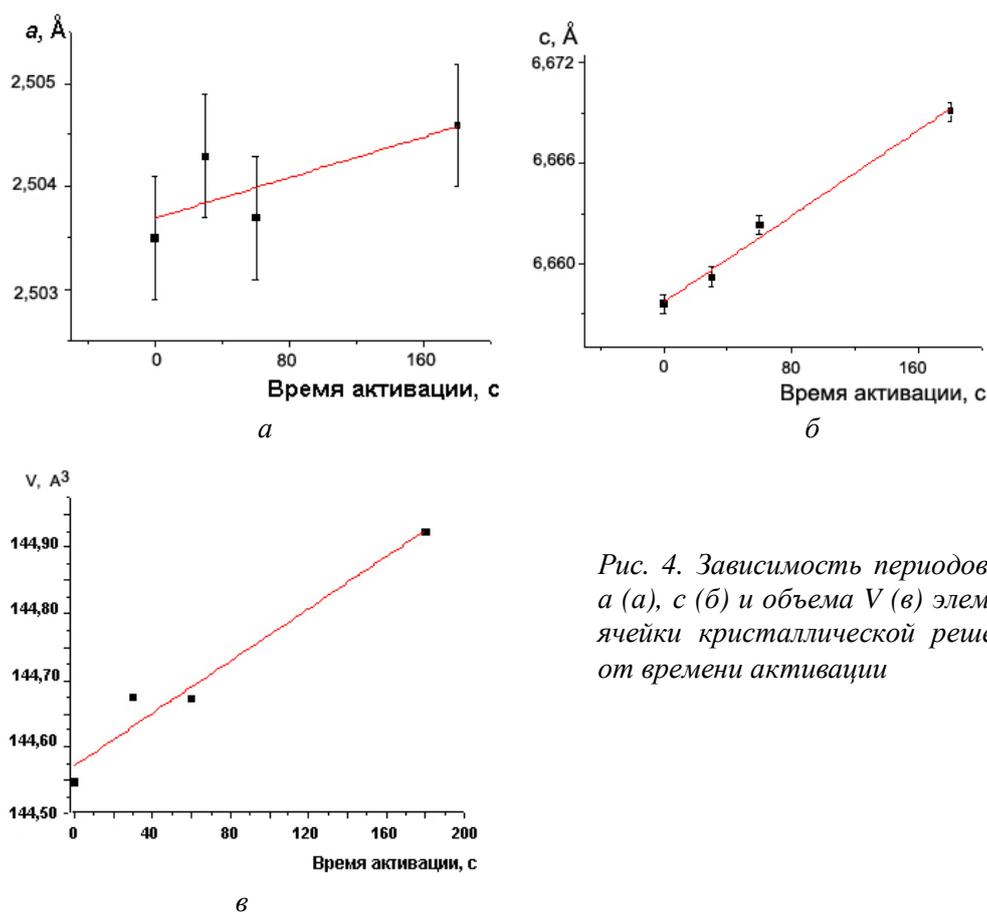


Рис. 4. Зависимость периодов решетки a (а), c (б) и объема V (в) элементарной ячейки кристаллической решетки hBN от времени активации

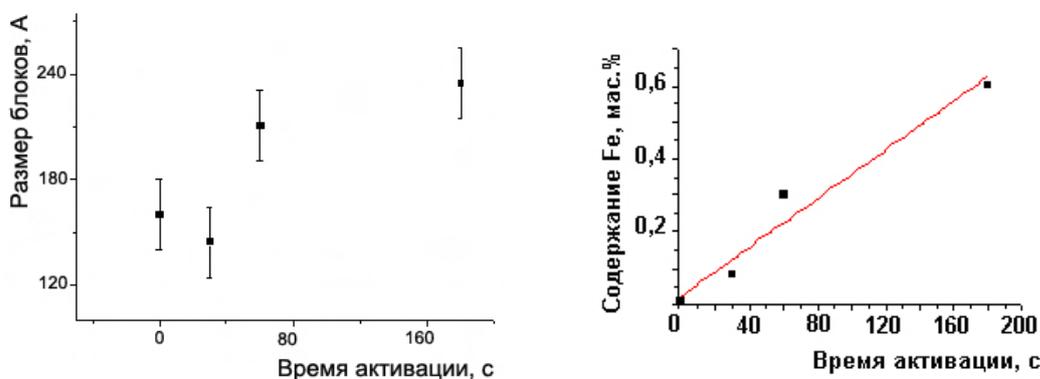


Рис. 5. Зависимость размера областей когерентного рассеяния hBN от времени активации

Рис. 6. Зависимость содержания железа в кристаллической структуре hBN от времени активации

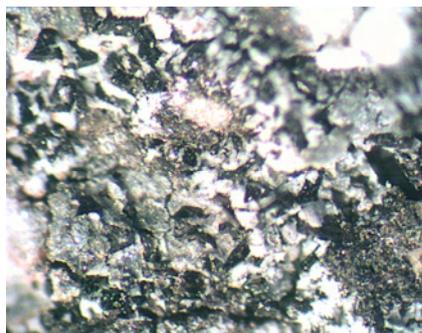
Установлено, что в результате механической активации интенсивное образование химически активных новых поверхностей в измельчаемых частицах hBN , сопровождающееся частичной аморфизацией кристаллического порошкового материала, повышает его активность по отношению к влаге, содержащейся в воздухе. В результате происходит разложение (гидролиз) порошков hBN , которое сопровождается выделением аммиаксодержащих газов с одновременным увеличением массы порошков.

Изменение состава порошков hBN в результате гидролиза в зависимости от времени активации приведено ниже в таблице (результаты, представленные в таблице, были получены после завершения процесса гидролиза порошков hBN влагой воздуха). Как видно из представленных в таблице результатов, по мере увеличения времени активации содержание азота в порошках hBN уменьшается, что следует из увеличения отношения содержания $B:N$, а содержание кислорода увеличивается.

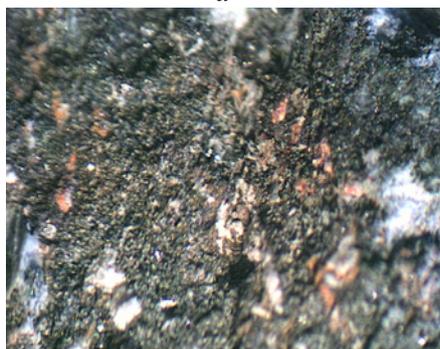
Следует отметить, что по мере увеличения времени размолла содержание кислорода в порошках hBN в результате гидролиза увеличивается (см. таблицу), как увеличивается и масса порошков.

Таблица. Изменение состава порошков hBN в результате гидролиза в зависимости от времени активации

Время активации, с	Отношение В:N	Содержание кислорода, % (по массе)
Без размола	0,69	2,39
60	0,72	3,31
120	0,73	4,07
240	0,74	5,59



a



б

Рис. 7. Реакционная шихта после синтеза cBN с применением неактивированного (а) и активированного в течение 60 с (б) порошка hBN

при использовании активированных порошков hBN сопровождается увеличением содержания в продукте синтеза порошков cBN более мелких зернистостей (рис. 8).

Выводы

1. Механическая активация порошков hBN сопровождается увеличением доли частиц удлиненных и уплощенных форм и переходом части материала в аморфное состояние.

2. Увеличение времени механической активации порошка hBN сопровождается соответствующим увеличением периодов и объема элементарной ячейки кристаллической решетки.

3. Размер областей когерентного рассеивания hBN, рассчитанный методом аппроксимации с использованием функция Гаусса, увеличивается по мере увеличения времени механической активации.

4. Установлено наличие прямой зависимости между временем активации порошка hBN и содержанием железа (материал мельящих тел) в его кристаллической структуре hBN.

По нашему мнению, процесс гидролиза порошков hBN, подвергнутых размолу, активируется наличием в его структуре атомов железа (см. рис. 7).

Результаты исследования особенностей синтеза cBN с применением механически активированных порошков hBN показали следующее.

Применение активированных порошков hBN сопровождается увеличением количества образующихся при синтезе кристаллов cBN в результате увеличения количества центров кристаллизации, что следует из визуального сравнения образцов из реакционной шихты, полученных после синтеза cBN с применением неактивированного (рис. 7, а) и активированного (рис. 7, б) hBN.

Увеличение количества центров кристаллизации

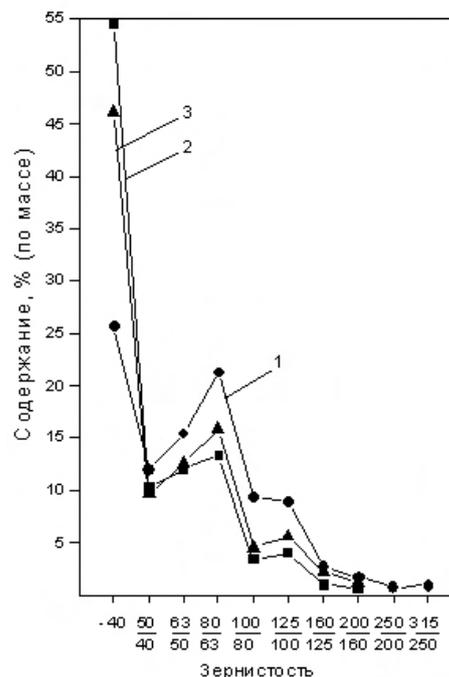


Рис. 8. Зерновой состав порошков cBN, полученных с применением hBN без активации (1) и после активации в течение 30 (2) и 60 (3) с

5. В результате расчета нескольких возможных вариантов моделей кристаллической структуры механически активированного порошка hBN показано, что при активации часть атомов азота в hBN замещается атомами железа (материал мелящих тел).

6. Аморфизация порошка hBN в результате механической активации повышает его химическую активность, в том числе по отношению к влаге, содержащейся в воздухе, взаимодействие с которой приводит к частичному разложению (гидролизу) hBN. Гидролиз порошка hBN сопровождается выделением амиаксодержащих газов с одновременным увеличением массы порошка.

7. Процесс гидролиза порошков hBN активируется наличием в их структуре атомов железа.

8. Применение механически активированных порошков hBN при синтезе cBN сопровождается увеличением количества центров кристаллизации, в результате чего размеры получаемых кристаллов cBN уменьшаются.

Вивчено вплив інтенсивності механічної активації на мікроструктуру і властивості гексагонального нітриду бору (hBN).

Ключові слова: гексагональний нітрид бору (hBN), кубічний нітрид бору (cBN), область когерентного розсіювання, період кристалічної ґратки, планетарний млин.

The mechanical activation intensity effect on the microstructure and properties of hexagonal boron nitride (hBN) has been studied.

Keywords: hexagonal boron nitride (hBN), cubic boron nitride (cBN), coherent scattering area, period of a crystalline lattice, planetary-type mill.

Литература

1. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / А. А. Шульженко, С. А. Божко, А. Н. Соколов и др. – К. : Наук. думка, 1993. – 255 с.
2. Инструменты из сверхтвердых материалов / Под ред. Н. В. Новикова. – М. : Машиностроение, 2005. – 555 с.
3. Кубический нитрид бора: условия получения, морфология, физические свойства / А. Н. Соколов, А. А. Будяк, Г. Д. Ильницкая и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 7. – К. : ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2004. – С. 145–151.
4. Rapoport E. Cubic boron nitride – a review // Ann. Chim. Fr. – 1985. – 210, N 2. – P. 607–638.
5. Тюшняков В. Г. Разработка и внедрение технологии получения порошков сверхтвердых материалов с улучшенными физико-механическими свойствами: Автореф. дис... канд. техн. наук. – Минск, 1987. – 19 с.
6. Перфилов С. А. Влияние физико-химических характеристик графитоподобного нитрида бора на процесс синтеза шлифпорошков и монокристаллов сфалеритоподобного нитрида бора: Автореф. дис... канд. техн. наук. – Москва, 1990. – 23 с.
7. Shulzhenko A. A., Sokolov A. N. Experience in using modifiers which provide the reduction in pressure of hBN to cBN transformation // J. Chem. Vapor Deposition. – 1996. – 4, N 4 – P. 318–329.
8. Исследование влияния механической активации гексагонального нитрида бора на фазовое превращение в кубическую модификацию / А. Н. Соколов, А. А. Шульженко, В. Н. Ткач, А. А. Будяк // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 8. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2005. – С. 149–154.
9. Стрелецкий А. Н., Перменов Д. Г., Стрелецкий К. А. и др. Механохимия гексагонального нитрида бора. 1. Разрушение и аморфизация при механической обработке // Коллоидный журнал. – 2010. – 72, № 4. – С. 532–541.
10. Стрелецкий А. Н., Перменов Д. Г., Бохонов Б. Б. и др. Механохимия гексагонального нитрида бора. 2. Реакционная способность при взаимодействии с водой // Коллоидный журнал. – 2010. – 72, № 4. – С. 542–548.
11. Витязь П. А., Урбанович В. С. Исследование и разработка термостойких композиционных материалов инструментального назначения на основе нано- и микропорошков нитридов бора и кремния для высокоскоростной обработки // Интернет-ресурс: http://www.physics.by/e107_files/mono/nano1_pdf/st_12.pdf.

12. ТУ 26.8–00222226–007–2003. Нітрид бору. Технічні умови. – Запоріжжя: ВАТ «Запоріжський абразивний комбінат», 2003.
13. Марків В. Я, Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Конструкційні та функціональні матеріали «КФМ'97»: Тез. доп. Другої Міжнар. конф., Львів, 14–16 жовтня 1997 р. – Львів : НТШ, 1997. – С. 260–261.
14. Пат. 4580 Україна, МПК⁵ C01 B21/064. Спосіб приготування шихти для одержання порошків кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, В. М. Давіденко, В. С. Лисанов та ін. – Заявл. 16.01.90; Опубл. 28.12.94, Бюл. № 7–1.
15. Пат. 5087 Україна, МПК² B01 J3/06. Пристрій для створення високого тиску і високої температури / О. Й. Пріхна, О. І. Боримський, П. А. Нагорний. – Заявл. 06.12.76; Опубл. 28.12.94, Бюл. № 7–1.

Поступила 14.07.11

УДК 541.136

В. Г. Луценко, канд. техн. наук, **И. А. Боримский**, инж.

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВНЕДРЕНИЯ ЛИТИЯ В ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ НИТРИД БОРА

Исследована возможность прямой электрохимической интеркаляции лития в решетку hBN. Процесс осуществляли с использованием порошка hBN с электропроводящими нанокремнеземными покрытиями, полученными хлорированием нитрида бора хлорпроизводными метана. Интеркаляцию осуществляли при комнатной температуре из неводных электролитов, содержащих LiPF₆ или Li-SiO₄. Установлено внедрение лития в нанокремнеземные покрытия, тогда как интеркаляция лития в решетку hBN в условиях эксперимента не происходила.

Ключевые слова: литий, гексагональный нитрид бора (hBN), нанокремнезем, покрытие, электролит, решетка.

Введение

Образование интеркалированных соединений происходит посредством включения атомных или молекулярных слоев различных химических веществ, называемых интеркалянтами, между слоями высокоанизотропных слоевых структур, в которых энергия связи внутри плоскости слоя больше по сравнению с энергией связи между плоскостями. Наиболее известными примерами исходных соединений для интеркаляции являются графит и дихалькогениды переходных металлов.

Известно [1], что в межслоевое пространство графита можно внедрить несколько сотен различных химических реагентов, которые образуют многочисленные донорные или акцепторные интеркаляционные соединения. Наиболее изученные донорные соединения графита со щелочными металлами. Процесс интеркаляции последних осуществляют различными методами [1], среди которых, по-видимому, наиболее используемый электрохимический метод. Более того, электрохимическое циклическое внедрение лития в графит и последующая его деинтеркаляция является основой наиболее широко используемых в электронике литий-ионных аккумуляторов [1, 2].

Гексагональный нитрид бора (hBN) изоэлектронный с графитом и их структуры подобны за исключением разницы в упаковке слоев и частично ионного характера нитрида бора, что приводит к взаимодействию между слоями более сильному, нежели в случае графита [3]. Поэтому очень трудно получить любые интеркалированные соединения hBN [4].

Croft [5] сообщил о внедрении в hBN хлоридов переходных металлов, таких как FeCl₃. Однако в [6] эти данные не были подтверждены.

Freeman and Larkindale [7] доложили об интеркаляции FeCl₃ в hBN, которая сопровождалась небольшим расширением межслоевого расстояния гексагонального BN и розовой окраской интеркалированных соединений. Однако в более подробном исследовании Ohashi and Shinjo [8]