

В. Т. Сенюць

Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНО- И МИКРОПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО ВН
ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ГРАФИТОПОДОБНОГО ВН В УСЛОВИЯХ
ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЮМИНИЯ
В КАЧЕСТВЕ ИНИЦИАТОРА ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ**

Аннотация. Рассмотрено влияние механоактивации графитоподобного (гексагонального) нитрида бора (hBN) на процесс каталитического синтеза в условиях высоких давлений и температур нано- и микропорошков кубического нитрида бора (cBN). Выдвинуто предположение, что в ходе механоактивации в структуре hBN происходит образование зародышей плотных фаз нитрида бора – кубической и вюрцитной, которые служат центрами кристаллизации, стимулирующими процесс формирования кристаллов cBN при последующей термобарической обработке. Дополнительное химико-термическое модифицирование hBN алюминием, выступающим в качестве катализатора (инициатора) фазового превращения hBN в cBN, наряду с увеличением давления синтеза способствует существенному повышению содержания cBN в спеках. Так, введение добавки Al в количестве 10 мас.% приводит к росту содержания фазы cBN с 10–15 % при давлении синтеза 2,5 ГПа до 90 % при давлении 5,5 ГПа. При этом размер зерен cBN, оцененный методами сканирующей и атомно-силовой микроскопии, составляет преимущественно 200–400 нм и 40–120 нм для образцов спеков, синтезированных при давлении 2,5 и 5,5 ГПа соответственно. Повышение содержания инициатора с 10 до 40 мас.% при увеличении времени изотермической выдержки с 15 до 60 с в исследованном диапазоне давлений и температур приводит к формированию сростков зерен cBN нано- и субмикронных размеров и отдельных монокристаллов cBN кубического габитуса зернистостью 1–4 мкм, а также поликристаллических частиц cBN от 10 до 50 мкм. При этом максимум распределения микропорошков cBN по размерам в диапазоне до 50 мкм приходится на частицы до 5 мкм (~ 70 %). В субмикронном диапазоне зернистостей максимальный выход (~ 50 %) отмечается для частиц cBN размером 0,5–0,7 мкм. Полученные порошки могут быть использованы для изготовления абразивного и лезвийного инструмента.

Ключевые слова: механическая активация, фазовое превращение, модифицирование, наноструктурный кубический нитрид бора, высокое давление и температура, синтез

Для цитирования: Сенюць, В. Т. Получение нано- и микропорошков кубического ВН из механоактивированного графитоподобного ВН в условиях высоких давлений и температур с использованием алюминия в качестве инициатора фазового превращения / В. Т. Сенюць // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2022. – Т. 67, №2. – С. 144–155. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2022-67-2-144-155>

Vladimir T. Senyut

Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

**PRODUCTION OF NANO- AND MICROPOWDERS OF CUBIC BN FROM MECHANICALLY ACTIVATED
GRAPHITE-LIKE BN UNDER HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES USING ALUMINUM AS A PHASE
CONVERSION INITIATOR**

Abstract. An effect of mechanical activation of graphite-like (hexagonal) boron nitride (hBN) on catalytic synthesis of nano- and micropowders of cubic boron nitride (cBN) under conditions of high pressures and temperatures is shown in the article. It has been suggested that nuclei of dense phases of boron nitride (cubic and wurtzite) are formed in the hBN structure during mechanical activation they serve as crystallization centers stimulating the formation of cBN crystals under subsequent thermobaric treatment. Additional chemical-thermal modification of hBN with aluminum as a catalyst (initiator) for the phase transformation of hBN into cBN leads to a significant increase in the content of cBN along with an increase in the synthesis pressure. Thus, the introduction of Al additives in the amount of 10 wt.% leads to an increase in the content of the cBN phase from 10–15 % under synthesis pressure of 2.5 GPa up to 90 % under pressure of 5.5 GPa. In this case, the grain size of cBN, estimated by scanning and atomic force microscopy, is mainly 200–400 nm and 40–120 nm for the samples synthesized under pressure of 2.5 and 5.5 GPa, respectively. The increase in the content of the initiator from 10 to 40 wt.% with an increase in isothermal holding time from 15 to 60 s in the studied range of pressures and temperatures leads to the formation of intergrowths

of cBN grains in nano- and submicron sizes and individual cBN single crystals of a cubic habit with a grain size of 1–4 μm , as well as polycrystalline cBN particles from 10 to 50 μm . In this case, the maximum size distribution of cBN micropowders in the range up to 50 μm falls on particles up to 5 μm (~ 70 %). In the submicron grain size range the maximum yield (~ 50 %) is marked for cBN particles 0.5–0.7 μm in size. The obtained powders can be used to make abrasive and cutting tools.

Keywords: mechanical activation, phase transformation, modification, nanostructured cubic boron nitride, high pressure and temperature, synthesis

For citation: Senyut V. T. Production of nano- and micropowders of cubic BN from mechanically activated graphite-like BN under high pressures and temperatures using aluminium as a phase conversion initiator. *Vestsi Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2022, vol. 67, no. 2, pp. 144–155 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2022-67-2-144-155>

Введение. При выпуске абразивного и лезвийного инструмента для высокопроизводительной обработки закаленных сталей, чугунов, износостойких покрытий, наплавов и т. д. широко используется кубический нитрид бора (КНБ, cBN), уступающий по твердости алмазу и обладающий при этом более высокой термостойкостью и химической инертностью [1, 2].

Промышленное производство порошков cBN основано на фазовом превращении графитоподобного нитрида бора (hBN) в кубический при высоких давлениях и температуре в присутствии катализаторов (инициаторов) превращения [3]. Как правило, метод спонтанной кристаллизации, используемый в промышленности, позволяет эффективно синтезировать порошки cBN от единиц до нескольких сотен микрометров. Синтез нано-, субмикро- и микропорошков cBN узких фракций сопряжен со значительным удорожанием процесса производства таких порошков, что обуславливает их высокую стоимость на рынке.

В то же время повышение уровня физико-механических и эксплуатационных характеристик лезвийного и абразивного инструмента связано с применением нано-, субмикро- и микропорошков cBN фракций зернистостью 0,1–10 мкм.

Поэтому разработка эффективных высокопроизводительных процессов получения дисперсных порошков cBN узкого фракционного состава, соответствующего нано- и субмикронному (микронному) диапазонам зернистости, является сегодня актуальной задачей.

Влияние механоактивации на трансформацию структуры и фазового состава hBN. Фракционный состав (зернистость) и свойства порошков cBN зависят от ряда технологических факторов, прежде всего давления, температуры и времени синтеза, вида катализатора, а также от дисперсности и структурного состояния исходного порошка hBN [4–6]. В [7–9] описано значительное влияние механической активации на структуру hBN, степень и параметры его последующего превращения в cBN.

Так, изучение процесса обработки порошка hBN в шаровой мельнице показало, что в этом случае наблюдается измельчение частиц hBN, сопровождающееся снижением размера областей когерентного рассеяния (ОКР) hBN от 120 нм для исходного до 100 нм для обработанного в течение 7,5 ч и до 63 нм – для обработанного в течение 15 ч порошка hBN. Также отмечается уменьшение параметров решетки и, как следствие, снижение объема элементарной ячейки в первом случае на 0,059 % и во втором – на 0,171 %. Сдвиг рефлексов при увеличении времени механической обработки в сторону больших углов и их уширение свидетельствуют о развитии дефектной структуры hBN. Фазовый состав порошка при этом не изменяется [9].

В [10] было показано, что механическая активация (МА) в планетарной мельнице в течение 10 мин приводит к значительному увеличению удельной поверхности порошка hBN с 2,4 до 85,5 м²/г. С ростом времени обработки происходит трансформация субструктуры исходных частиц hBN от кристаллической к нанокристаллической и аморфной. Дальнейшее измельчение в течение 4 ч позволяет получить частицы BN размером 35–300 нм.

По данным [11] основная фаза после МА порошка как в атриторе, так и планетарной мельнице – hBN. При этом обработка в мельнице приводит к значительному снижению интенсивности рефлекса от плоскости (002) фазы hBN, а также к смещению углового положения и уширению рефлекса (002) hBN, что обусловлено уменьшением размеров кристаллитов, формированием дефектной структуры и процессами разупорядочения (аморфизации) hBN. Более интенсивная активация в планетарной мельнице способствует формированию частиц с более мелким (в 10 раз) размером кристаллитов (4–10 нм), чем механоактивация в атриторе, при этом удельная поверхность активированного порошка BN увеличивается в 3–6 раз по сравнению с атриторной

обработкой. Порошок hBN после активации находится в агрегированном состоянии и представляет агрегаты размером 0,5–2,0 мкм, состоящие из отдельных частиц размером 50–200 нм [11].

В [12] показано, что в результате длительной (180 ч) механоактивации hBN в планетарной мельнице наблюдается образование продукта на основе нанокристаллического и аморфизированного hBN с турбоэпитаксиальной структурой с размером зерен нанокристаллов менее 3 нм. В полученном аморфном (a-BN) наряду с sp^2 -гибридизированными межатомными связями отмечается наличие связей sp^3 -типа, характерных для алмазоподобных структур.

В [13] установлено превращение hBN в процессе механической активации в планетарной мельнице в алмазоподобные фазы высокого давления (вюрцитный BN (wBN) и cBN). После 12-часовой обработки выход указанных фаз составил порядка 20 % и не изменился при дальнейшем увеличении длительности, что говорит об обратимом характере фазового превращения. Обратный переход фазы cBN в hBN с рекристаллизацией последнего в процессе механоактивации hBN наблюдался также в [10].

После химической обработки (очистки) активированного hBN с целью удаления намола железа и части аморфизированного hBN остается порошок светло-желтоватого цвета, характерного для cBN, в количестве 5–20 мас.% от массы исходного hBN. Данные рентгеноструктурного анализа, а также наличие у данного порошка абразивной способности могут свидетельствовать об образовании в структуре hBN зародышей плотных фаз нитрида бора – кубической и вюрцитной, которые являются центрами кристаллизации cBN при дальнейшей термобарической обработке [10, 11, 14]. При этом добавка 1–3 мас.% наноалмазов в качестве активатора способствует повышению содержания фазы cBN в механоактивированном hBN (пат. BY 8324 «Способ получения порошков кубического нитрида бора», авторы – П. А. Витязь, В. Т. Сеньюк, Л. М. Гамеза, А. А. Стефанович).

Термобарическая обработка механически активированного hBN. Известно, что МА hBN приводит к снижению параметров термобарической обработки при синтезе cBN. Так, при использовании в качестве исходного материала hBN, обработанного сначала в вибромельнице, а затем под давлением 7,7 ГПа, достигается снижение температуры синтеза cBN на 200 °С по сравнению с необработанным hBN [15]. Спекание механоактивированного порошка hBN без активирующих добавок в диапазоне давлений 6,0–7,7 ГПа и при температуре до 2200 °С позволяет сформировать наноструктурный поликристаллический сверхтвердый материал (ПСТМ) преимущественно на основе фазы cBN с размером зерен в пределах 0,4–1,1 мкм. В свою очередь зерна кубического нитрида бора характеризуются фрагментированной субструктурой с размером субзерен на уровне 25–50 нм [11].

Термобарическая обработка порошка hBN после МА без добавок при более низких параметрах (давление 3,5–5,5 ГПа и температура 1100–1350 °С), соответствующих условиям промышленного синтеза порошков cBN, приводит к образованию наноструктурного композиционного материала, фазовый состав которого представлен преимущественно гексагональной (графитоподобной) фазой BN с примесями кубического, ромбоэдрического, орторомбического и тетрагонального BN нестехиометричного состава. Рост температуры термобарической обработки выше 1350–1400 °С в указанном диапазоне давлений приводит к образованию графитоподобного нитрида бора hBN [16]. Таким образом, результаты экспериментальных работ по спеканию hBN после МА без активирующих добавок при высоких давлениях указывают на возможность синтеза фазы cBN при более низких температурах. Термобарическая обработка механоактивированного порошка hBN в условиях высоких давлений и температур приводит к образованию наноструктурного ПСТМ на основе cBN. При одновременном снижении давления и температуры формируется композиционный материал на основе hBN с невысоким содержанием cBN.

Стимулировать процесс образования cBN при более низких давлениях (4–5 ГПа) возможно за счет использования катализаторов (инициаторов) фазового превращения hBN → cBN [17]. Например, применение механоактивированного hBN при синтезе cBN в присутствии инициаторов повышает степень превращения hBN → cBN с 40 до 70 % (по массе) при получении относительно крупнозернистых (40–315 мкм) порошков cBN [14]. Повышение дисперсности порошков (нано- и субмикрочернистостей) требует увеличения параметров синтеза, что удорожает продукт. В то же время на практике сегодня стоит задача повышения выхода нано-, субмикрочернистостей cBN при более низких параметрах синтеза, прежде всего давления.

Поэтому *цель настоящей работы* – изучение процессов получения дисперсных порошков cBN из механоактивированного hBN в присутствии катализатора (инициатора) фазового превращения hBN → cBN в условиях высоких давлений и температур, соответствующих параметрам промышленного синтеза cBN.

Исходные материалы и методики исследований. В качестве исходного порошка использовали hBN производства ПАО «Запорожбразив» (Украина) с содержанием гексагональной фазы 97–98 % с размерами частиц от 5 до 100 мкм. Механическую активацию порошка hBN осуществляли в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2S» (Россия) при скорости вращения барабана 1820 об/мин в течение 10 мин. Отношение масс размольных тел к массе обрабатываемого порошка (Мш/М) составило 10.

После МА порошок подвергли очистке от намола железа путем травления в 10%-ном водном растворе HCl с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой. Частицы порошка hBN после МА имели размер в пределах 0,05–0,20 мкм, удельная площадь поверхности, установленная методом определения удельной поверхности (метод БЭТ), составила 27 м²/г.

Термобарическую обработку механоактивированных порошков hBN выполняли в аппарате высокого давления «наковальня с лункой» под давлением 2,5 и 5,5 ГПа при температурах от 1400 до 1950 °С в течение 15–60 с. В качестве среды, передающей давление, использовали контейнер из литографского камня, внутри которого располагался трубчатый графитовый нагреватель с исследуемым материалом.

Морфологию поверхности и излома спеченных образцов исследовали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-206 (ОДО «МикроТестМашины», Беларусь) в контактном режиме. Микроструктуру полученных алмазных материалов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения Mira фирмы Tescan (Чехия).

Рентгеновские исследования порошков выполнены на дифрактометре фирмы Bruker D8 ADVANCE в CuK_α-излучении в автоматическом режиме съемки. Фазовый анализ дифрактограмм произведен с применением базы рентгенографических стандартов ICDD PDF2. Структурные параметры рассчитаны согласно методу наименьших квадратов с проведением полнопрофильного анализа дифрактограмм в ПО TOPAS с использованием итерационной процедуры Паули (Pawley). Полуколичественный фазовый анализ (S-Q) проводился с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio).

Экспериментальная часть. На рис. 1. представлена рентгенограмма порошка hBN после МА и химической обработки, на которой отмечено присутствие сильно разупорядоченной фазы hBN, а также «следов» плотных фаз BN – кубической (cBN) и вюрцитной (wBN). Наночастицы указанных фаз (hBN, wBN и cBN) могут служить зародышами кристаллов cBN в ходе дальнейшей термобарической обработки шихты (пат. ВУ 8324, [9–11, 18]).

Известно, что добавки алюминия используются в качестве инициатора прямого фазового превращения при синтезе поликристаллического cBN (а. с. СССР 603299 «Способ получения сверхтвердого материала», авторы – Н. Н. Сирота, М. М. Жук, А. А. Леусенко, [19]). Ранее было показано, что формирование Al пленки на поверхности порошка hBN (то есть модифицирование hBN алюминием) способствует повышению содержания дисперсного cBN и снижению технологических параметров фазового перехода hBN → cBN ([9], пат. ВУ 18274 «Способ синтеза поликристаллического сверхтвердого материала на основе кубического нитрида

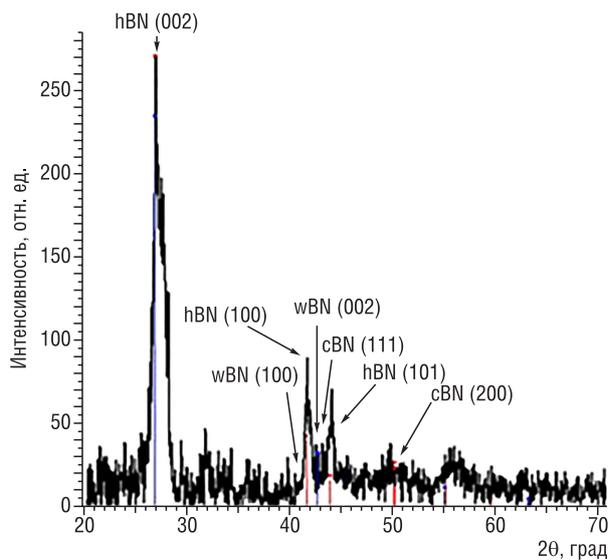


Рис. 1. Рентгенограмма hBN после механической активации

Fig. 1. hBN X-ray diffraction pattern after mechanical activation

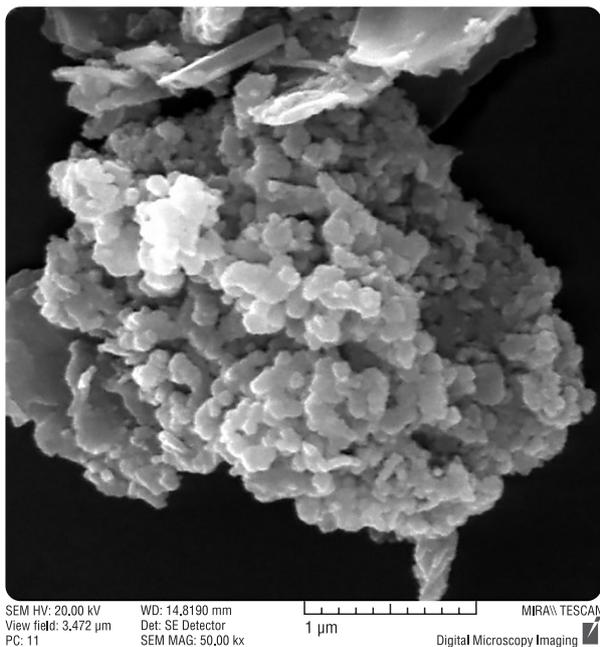


Рис. 2. Механоактивированный порошок hBN с покрытием на основе Al

Fig. 2. Mechanically activated hBN powder with Al based coating

и AlN (рис. 3). Указанные соединения, наряду с алюминием, также инициируют процесс фазового превращения графитоподобного нитрида бора в кубический (а. с. СССР 595255 «Способ получения блоков высокопрочного материала», авторы – Н. Н. Сирота, М. М. Жук).

Анализ тонкой структуры полученных образцов показал, что размер ОКР фазы cBN составляет 20 нм, параметр решетки a увеличен и равен 0,3679 нм, что может быть связано с образованием твердых растворов Al в cBN [19]. Содержание фазы cBN в полученном материале составляет порядка 10–15 %.

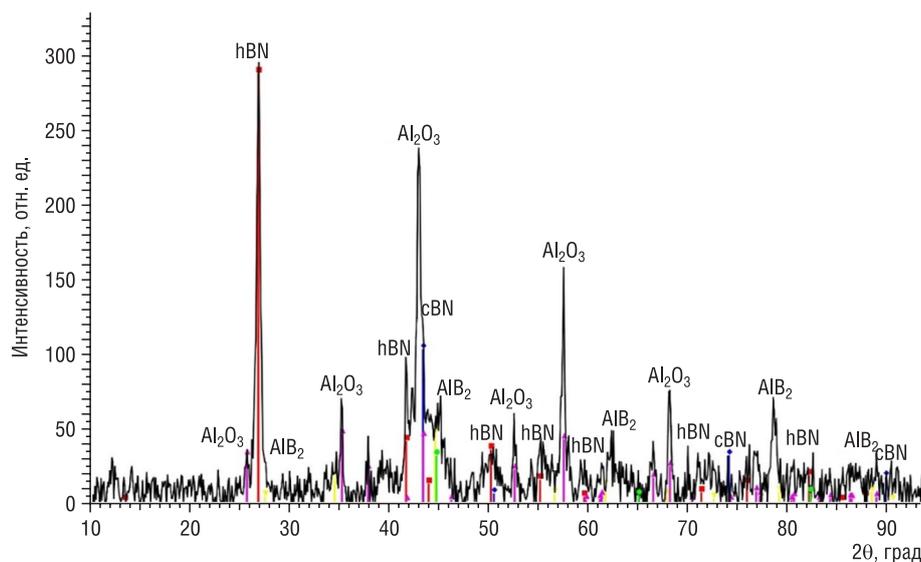


Рис. 3. Рентгенограмма спека после термобарической обработки при давлении 2,5 ГПа и температуре 1550 °С, время синтеза 15 с. Добавка – 10 мас.% Al

Fig. 3. X-ray pattern of the sinter after thermobaric treatment at the pressure of 2.5 GPa and the temperature of 1550 °C, synthesis time was 15 s. Additive – 10 wt.% Al

бора», авторы – В. Т. Сенють, В. М. Кучинский, И. В. Валькович). В данной работе инициатор превращения Al в количестве 10 и 40 мас.% наносили непосредственно на механоактивированный порошок hBN методом химико-термического осаждения [9].

На рис. 2 показан механоактивированный порошок hBN (hBN_{MA}) после модифицирования Al в количестве 10 мас.%. Порошок состоит из отдельных частиц нитрида бора порядка 100–150 нм округлой и полиэдрической формы, собранных в агломераты микронных размеров. На поверхности агломератов порошка в результате модифицирования сформирована алюминиевая пленка островкового типа (светлые области на поверхности BN агломератов).

Синтез в системе hBN_{MA} – 10 % Al. Рентгеноструктурный анализ спеков на основе hBN с добавкой 10 мас.% Al, полученных при давлении 2,5 ГПа в температурном диапазоне 1400–1550 °С в течение 15–30 с, показал наличие в них фаз нитрида бора – hBN и cBN, а также соединений алюминия – α -Al₂O₃, AlB₂

Для фазы hBN размер ОКР составляет 30 нм, параметры решетки: $a = 0,2498$ нм, $b = 0,2504$ нм, $c = 0,6651$ нм, что практически совпадает с табличными значениями из используемой базы рентгенографических стандартов ICDD PDF2. Размеры ОКР корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и борида алюминия AlB_2 равны 280 и 35 нм соответственно. Образование корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в материале может быть связано с наличием кислорода (кислородсодержащих соединений), адсорбированных поверхностью исходных порошков hBN и алюминия.

Рентгеноструктурный анализ образцов с добавкой 10 % Al, полученных при давлении синтеза 5,5 ГПа в температурном интервале 1550–1750 °C и выдержке в течение 15–30 с (рис. 4), показал наличие в них в основном фазы cBN с содержанием (до 10 %) hBN.

На основании анализа тонкой структуры установлено, что размер ОКР фазы cBN равен 40 нм, параметр решетки $a = 0,3617$ нм. Для фазы hBN размер ОКР составляет порядка 50 нм. Содержание фазы cBN в полученном материале оценивается на уровне 90 %.

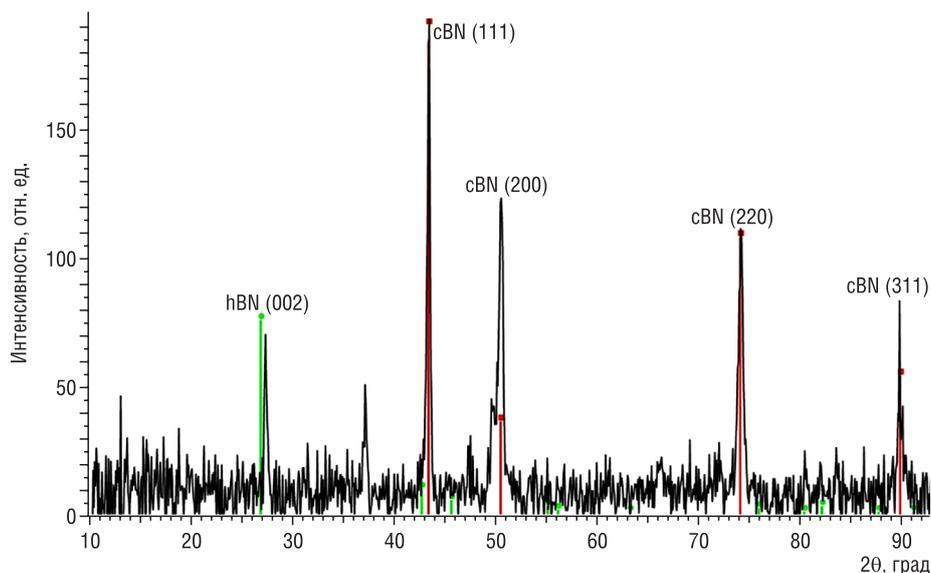


Рис. 4. Рентгенограмма спека после термобарической обработки при давлении 5,5 ГПа и температуре 1750 °C, время синтеза 15 с. Добавка – 10 мас.% Al

Fig. 4. X-ray pattern of the sinter after thermobaric treatment at the pressure of 5.5 GPa and the temperature of 1750 °C, synthesis time was 15 s. Additive – 10 wt.% Al

На рис. 5 представлена структура образцов материала, полученных с добавкой 10 % Al при давлениях 2,5 и 5,5 ГПа и температурах 1550 и 1750 °C соответственно. Размер зерен cBN, оцененный методами АСМ и СЭМ, находится в диапазоне 200–500 нм и 40–120 нм для спеков, синтезированных при давлении 2,5 и 5,5 ГПа соответственно. Крупных частиц hBN микронных размеров с характерной слоистой структурой в образцах при данных режимах синтеза выявлено не было.

Сохранение высокодисперсных зерен cBN может быть обусловлено структурными и технологическими факторами. Во-первых, в процессе синтеза происходит образование наноструктурных тугоплавких соединений $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlB_2 , наличие которых по границам зерен cBN препятствует их росту. Во-вторых, технологические режимы (высокое давление и небольшое время синтеза) также стабилизируют размеры зерен cBN.

Синтез в системе $\text{hBN}_{\text{MA}} - 40\% \text{ Al}$. В результате фазового анализа спеков, синтезированных в указанной системе при давлении 2,5 ГПа в температурном диапазоне 1400–1550 °C, установлено присутствие в них $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlB_2 , AlN, а также hBN и cBN. Содержание фазы cBN, как и для спеков с 10 % Al, полученных при данных параметрах термобарической обработки, не превышает 15 %. Таким образом, при давлении синтеза 2,5 ГПа увеличение количества добавки Al не ведет к росту количества центров кристаллизации cBN.

На рис. 6 представлена микроструктура спеков, полученных в системе $\text{hBN}_{\text{MA}} - 40\% \text{ Al}$ при давлении 2,5 ГПа и температуре 1550 °C.

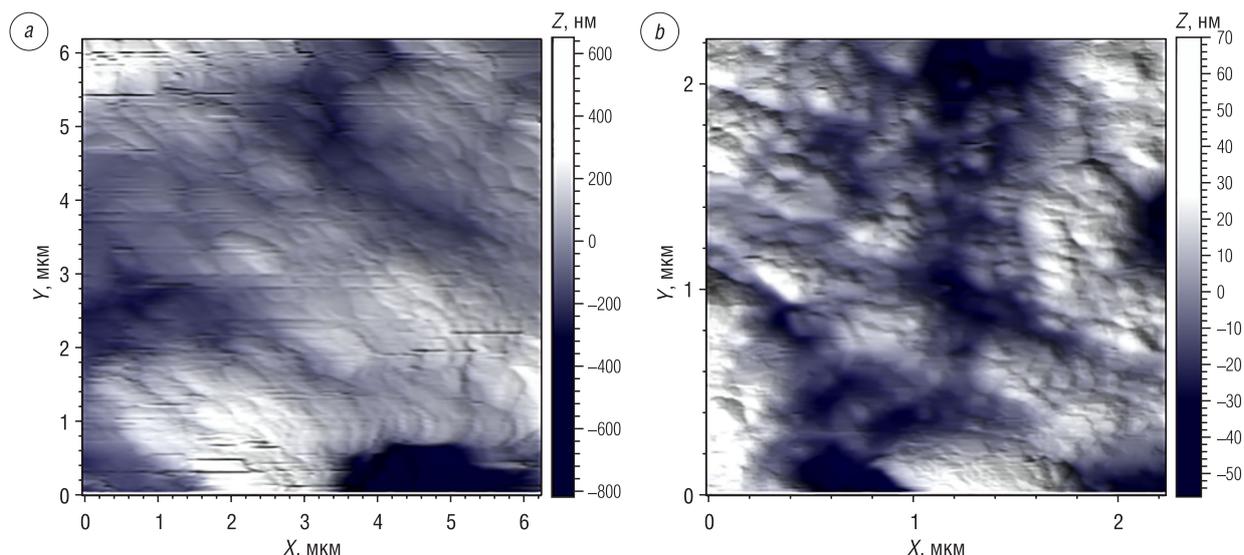


Рис. 5. Структура излома спеков, полученных в системе $\text{hBN}_{\text{МА}} - 10\% \text{ Al}$, после синтеза в течение 30 с: *a* – при давлении 2,5 ГПа, температуре 1550 °С; *b* – при давлении 5,5 ГПа, температуре 1750 °С

Fig. 5. Fracture structure of sinters obtained in the $\text{hBN}_{\text{МА}} - 10\% \text{ Al}$ system after synthesis for 30 s: *a* – at pressure 2.5 GPa, temperature 1550 °C; *b* – at pressure 5.5 GPa, temperature 1750 °C

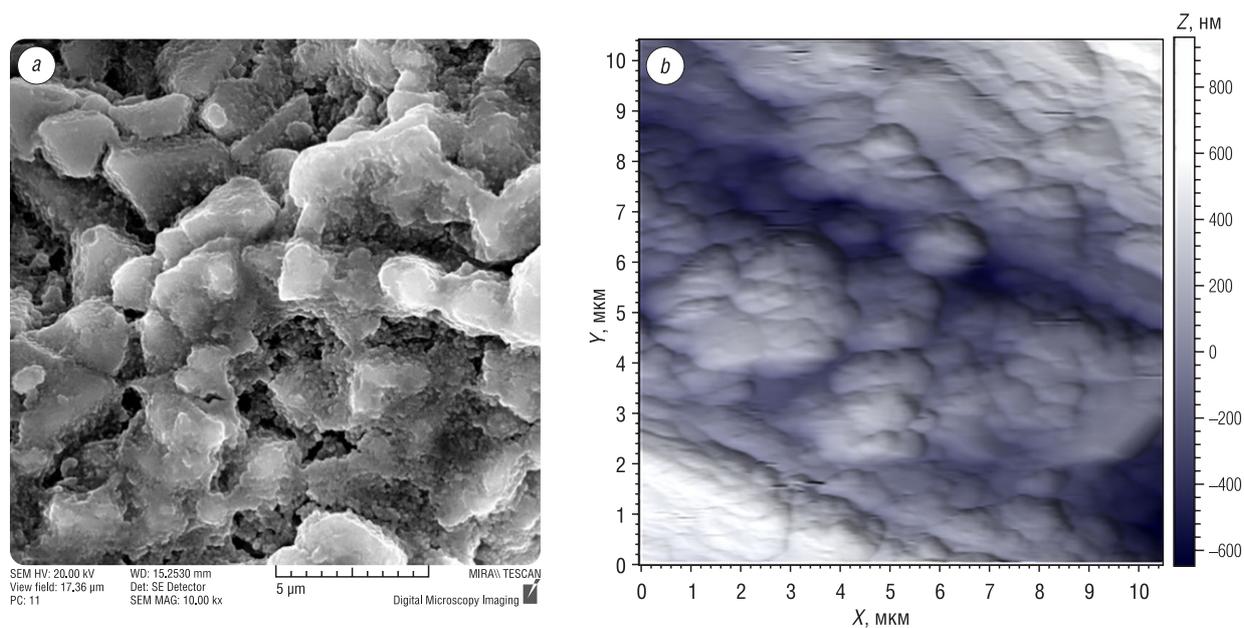


Рис. 6. Микроструктура спека после термобарической обработки при давлении 2,5 ГПа, температуре 1550 °С, времени синтеза 30 с: *a* – излом поверхности спека, съемка СЭМ; *b* – микроструктура агломератов, съемка АСМ

Fig. 6. Sinter microstructure after thermobaric treatment at the pressure of 2.5 GPa, the temperature of 1550 °C, synthesis time was 30 s: *a* – fracture of the sinter surface, SEM; *b* – microstructure of agglomerates, AFM

В частности, материал, полученный в течение 30 с, состоит из отдельных частиц hBN , cBN и соединений BN и Al размером до 0,5 мкм и рыхлых агломератов до 5 мкм на их основе (см. рис. 6, *a*). Анализ, проведенный методом АСМ, подтвердил наличие областей из частиц cBN размером 0,2–0,8 мкм в агломератах (см. рис. 6, *b*).

Иная структура наблюдается у спеков, полученных термобарической обработкой при давлении 5,5 ГПа, температурах 1800–1950 °С в течение 60 с. Как показал анализ, выполненный методом СЭМ, в спеках (рис. 7, *a, b*) наблюдаются частицы двух типов: наряду с крупными поликристаллическими зёрнами cBN размером 10–50 мкм (рис. 7, *a*) имеются области с кристаллами cBN кубического габитуса размером 1–4 мкм (рис. 7, *b*). Съемка АСМ подтвердила наличие в спеках

как поли- и монокристаллов cBN субмикронных размеров 400–800 нм, так и частиц размером до 5 мкм (рис. 7, *c, d*). Высокое содержание нано- и субмикронных зерен cBN в спеках обусловлено, наряду с добавкой алюминия, образованием в ходе МА наночастиц hBN, wBN и cBN. На возможность рекристаллизационного роста cBN, модифицированного Al, и образования на его основе микронных частиц cBN в процессе термобарической обработки указано в [16, 17].

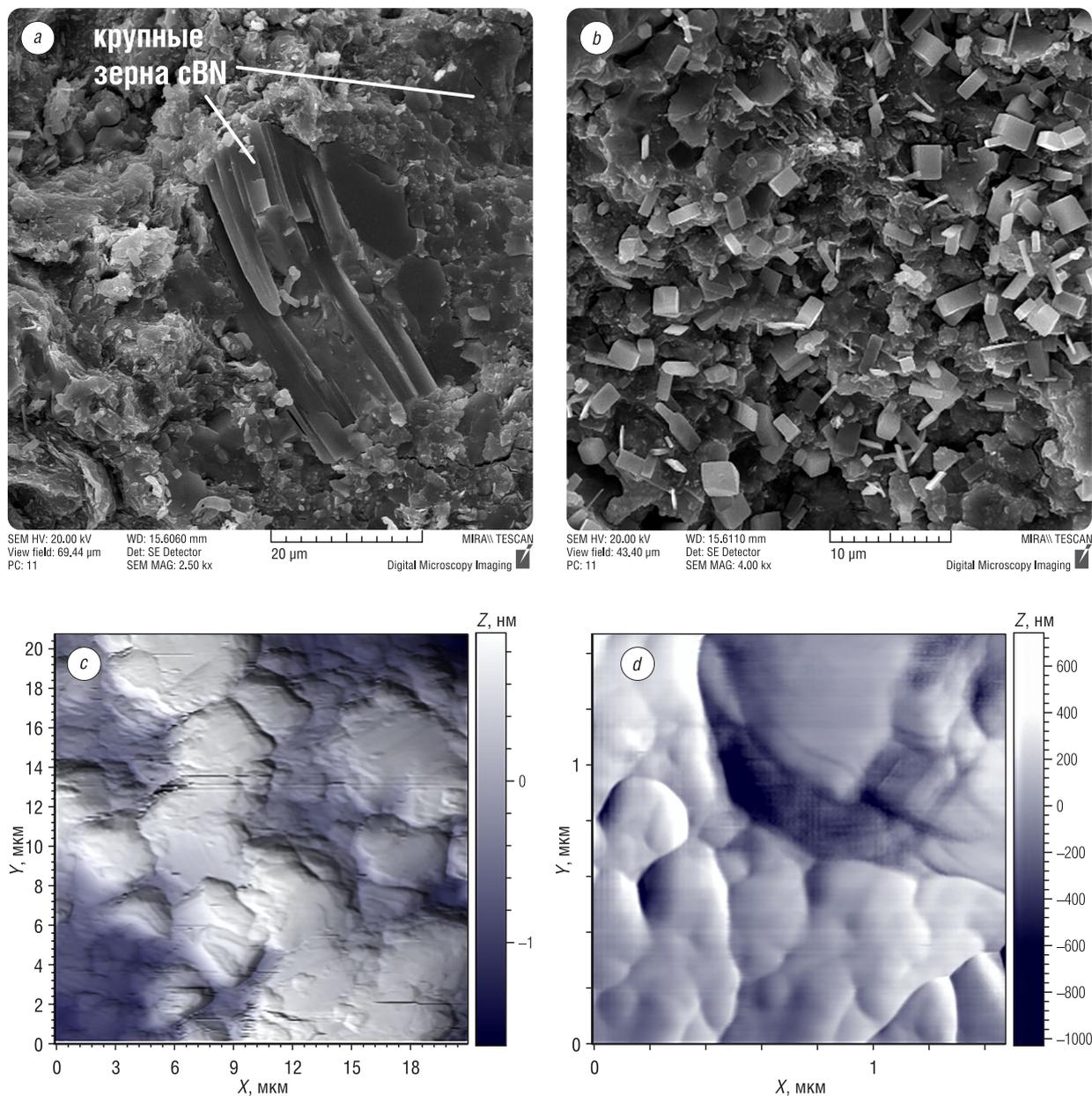


Рис. 7. Структура спека после термобарической обработки при давлении 5,5 ГПа, время синтеза 60 с: *a* – общий вид излома спека с крупными поликристаллическими частицами cBN; *b* – кристаллы cBN размером 1–4 мкм, съемка СЭМ; *c* – излом спека с кристаллами (поликристаллами) cBN; *d* – структура cBN кристаллов (поликристаллов), съемка АСМ

Fig. 7. Sinter structure after thermobaric treatment at the pressure of 5.5 GPa, synthesis time was 60 s: *a* – general view of a sinter fracture with large polycrystalline cBN particles; *b* – cBN crystals 1–4 μm in size, SEM; *c* – a sinter fracture with cBN crystals (polycrystals); *d* – structure of cBN crystals (polycrystals), AFM

По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 8) основными фазами в синтезированных при давлении 5,5 ГПа и температурах 1800–1950 °C образцах являются cBN (до 70 %), корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 20 %), алюминий Al и фаза $\text{B}_{50}\text{N}_{1,87}$ – остальное.

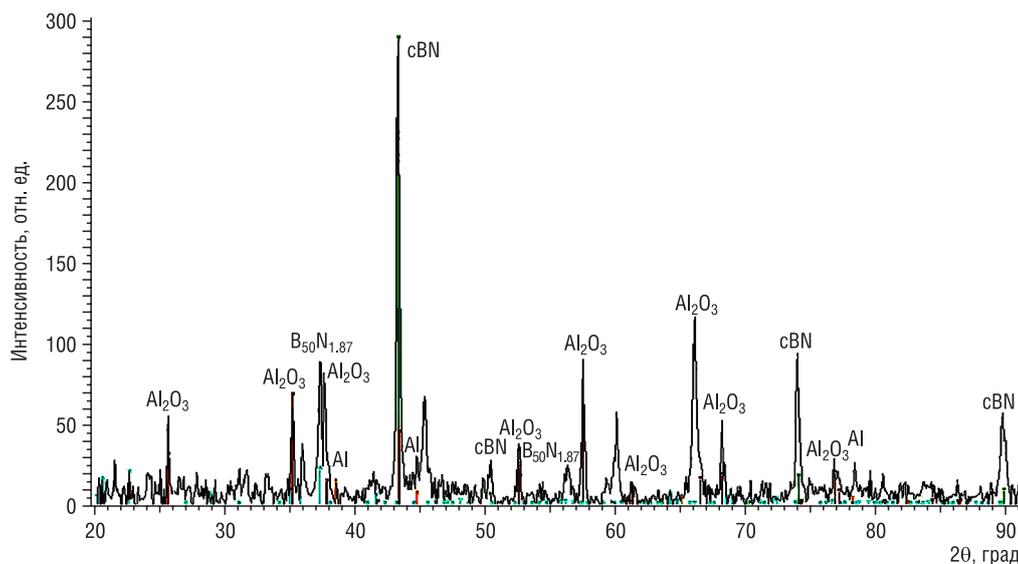


Рис. 8. Рентгенограмма спека, полученного в системе $hBN_{MA} - 40\% Al$, после термобарической обработки при давлении 5,5 ГПа, температуре 1950 °С, времени синтеза 60 с

Fig. 8. X-ray pattern of the sinter obtained in the $hBN_{MA} - 40\% Al$ system after thermobaric treatment at the pressure of 5.5 GPa, the temperature of 1950 °C, synthesis time was 60 s

Спеки, полученные при давлении 5,5 ГПа, температуре 1850 °С и времени 60 с, подвергали механическому размолу и химической очистке.

На рис. 9 и 10 представлены гистограммы распределения полученного в системе $hBN_{MA} - 40\% Al$ порошка cBN по классам в диапазонах менее 5 мкм и от 5 до 50 мкм (рис. 9), а также в диапазоне от 0,1 до 1 мкм (рис. 10).

Из рис. 9 следует, что максимум распределения по количеству приходится на зерна cBN размером до 5 мкм, что составляет порядка 70 % от общего количества зерен cBN в диапазоне до 50 мкм. Максимум распределения по количеству в диапазоне размеров от 0,1 до 1 мкм (см. рис. 10) приходится на зерна размером 0,5–0,7 мкм (50 %), а зерна cBN размером 0,8–1,0 мкм составляют ~ 30 %. Выход зерен cBN размером 0,1–0,4 мкм равен ~ 20 %.

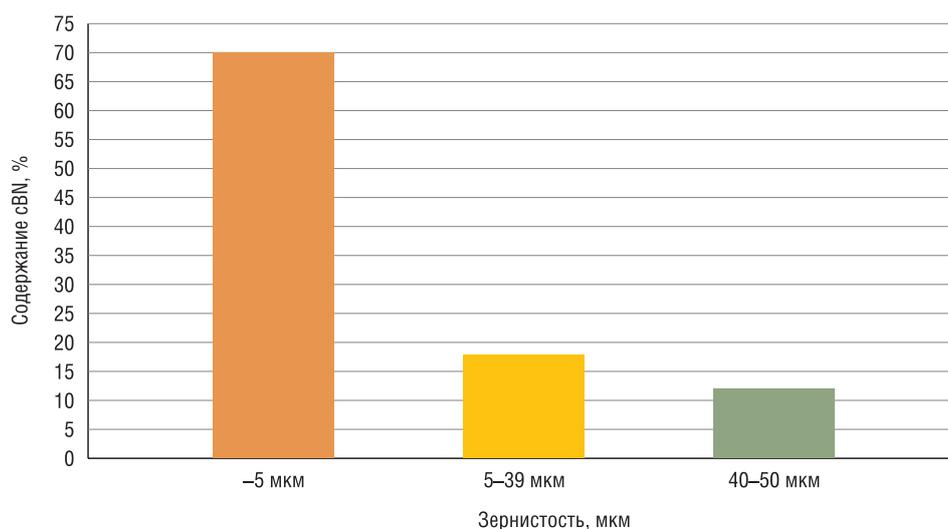


Рис. 9. Распределение синтезированного в системе $hBN_{MA} - 40\% Al$ при давлении 5,5 ГПа и температуре 1850 °С порошка cBN по классам в диапазонах менее 5 мкм и от 10 до 50 мкм

Fig. 9. Distribution of cBN powder synthesized in the $hBN_{MA} - 40\% Al$ system at the pressure of 5.5 GPa and the temperature of 1850 °C by classes in the ranges of less than 5 μm and from 10 to 50 μm

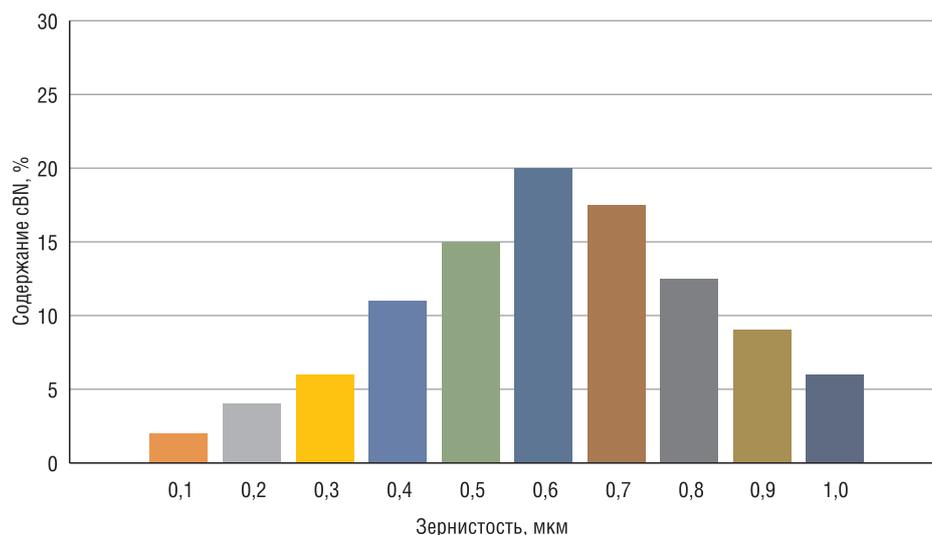


Рис. 10. Распределение синтезированного в системе $hBN_{МА} - 40\% Al$ при давлении 5,5 ГПа и температуре 1850 °С порошка cBN по классам в диапазоне от 0,1 до 1 мкм

Fig. 10. Distribution of cBN powder synthesized in the $hBN_{МА} - 40\% Al$ system at the pressure of 5.5 GPa and the temperature of 1850 °C by classes in the range from 0.1 to 1 μm

Выводы

1. Механоактивация порошка hBN приводит к образованию зародышей плотных фаз нитрида бора – кубической и вюрцитной, которые являются центрами кристаллизации, стимулирующими процесс формирования кристаллов cBN в ходе последующей термобарической обработки.
2. Использование графитоподобного BN после МА и дополнительного модифицирования Al, являющегося инициатором процесса синтеза cBN, способствует развитию фазового превращения $hBN \rightarrow cBN$ в условиях высоких давлений 2,5–5,5 ГПа и температур 1400–1950 °С. Содержание нано- и субмикрочастиц cBN в спеках, синтезированных с добавкой 10 мас.% Al, составляет от 10–15 % для давления синтеза 2,5 ГПа и до 90 % – для давления 5,5 ГПа.
3. Применение механоактивированных порошков hBN, модифицированных добавкой Al в количестве 40 мас.%, приводит к формированию в условиях высоких давлений (5,5 ГПа) и температур (1800–1950 °С) преимущественно микропорошков cBN зернистостью менее 5 мкм.
4. Образование относительно крупных (свыше 10 мкм) поликристаллических частиц cBN происходит за счет рекристаллизации высокодисперсных (нано- и субмикронных) зерен cBN в процессе активированного спекания в присутствии Al и его соединений при высоких температурах и более длительной изотермической выдержке.

Список использованных источников

1. Инструменты из сверхтвердых материалов / Г.П. Богатырева [и др.]; под ред. Н.В. Новикова, С.А. Клименко. – М.: Машиностроение, 2014. – 608 с.
2. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / А.А. Шульженко [и др.]. – Киев: Наук. думка, 1993. – 255 с.
3. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: в 6 т. / под общ. ред. Н.В. Новикова. – Киев: Ин-т сверхтв. материалов им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» Нац. акад. наук Украины, 2003. – Т. 1: Синтез алмазов и подобных материалов / под ред. А.А. Шульженко. – 320 с.
4. Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора / В.Б. Шипило [и др.]; под ред. П.А. Витязя. – Минск: Беларус. навука, 2003. – 335 с.
5. Шипило, В.Б. Кинетические особенности процесса кристаллизации сфалеритного нитрида бора в системе $BN-Li_3N (H, N)$ / В.Б. Шипило, Л.М. Гамеза, А.И. Лукомский // Сверхтвердые материалы. – 1995. – №5. – С. 16–21.
6. Исследование влияния механической активации гексагонального нитрида бора на фазовое превращение в кубическую модификацию / А.Н. Соколов [и др.] // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. – Киев: Ин-т сверхтв. материалов им. В.Н. Бакуля, 2005. – Вып. 8. – С. 149–154.

7. Механохимия гексагонального нитрида бора. 1. Разрушение и аморфизация при механической обработке / А. Н. Стрелецкий [и др.] // Коллоид. журн. – 2010. – Т. 72, № 4. – С. 532–541.
8. Synthesis of Cubic Boron Nitride Using Ball Milling Hexagonal Boron Nitride / Du Yong-Hui [et al.] // J. Synthetic Crystals. – 2016. – Vol. 45, № 10. – P. 2441–2445. <https://doi.org/10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2016.10.016>
9. Витязь, П. А. Синтез и применение наноструктурных сверхтвердых материалов инструментального назначения / П. А. Витязь, В. Т. Сенють // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2015. – № 3. – С. 60–76.
10. Структурные и фазовые превращения в нитриде бора при атриторной обработке / В. Т. Сенють [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17, № 6. – С. 647–652.
11. Исследование структурных особенностей нитрида бора после механоактивации в атриторе и планетарной мельнице с последующим спеканием в условиях высоких давлений и температур / В. Т. Сенють [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24, № 2. – С. 169–175. <https://doi.org/10.15372/KhUR20160208>
12. Huang, J. Y. HRTEM and EELS Studies on the Amorphization of Hexagonal Boron Nitride Induced by Ball Milling / J. Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, № 2. – P. 403–409. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01204.x>
13. Обратимое фазовое превращение в нитриде бора при импульсном механическом воздействии / С. С. Бацанов [и др.] // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44, № 11. – С. 1332–1334.
14. Влияние интенсивности механической активации на структуру гексагонального нитрида бора / А. А. Шульженко [и др.] // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. – Киев: Ин-т сверхтв. материалов им. В. Н. Бакуля, 2011. – Вып. 14. – С. 370–376.
15. Facilitated synthesis of cubic boron nitride by a mechanochemical effect / S. Horiuchi [et al.] // Phil. Mag. A. – 1998. – Vol. 78, № 5. – P. 1065–1072.
16. Effect of mechanical activation and high pressure high temperature treatment on the synthesis of the material based on nanostructured boron nitride / V. T. Senyut [et al.] // Механика машин, механизмов и материалов. – 2019. – № 3 (48). – С. 69–76.
17. Голубев, А. С. Нитрид бора: структура, свойства, получение / А. С. Голубев, А. В. Курдюмов, А. Н. Пилянкевич. – Киев: Наук. думка, 1987. – 200 с.
18. Bogdanov, S. P. Role of the Particle Size of Graphite-Like Boron Nitride in Nucleation of Cubic Boron Nitride / S. P. Bogdanov // Glass Phys. Chem. – 2008. – Vol. 34, № 2. – P. 213–217. <https://doi.org/10.1134/s1087659608020168>
19. Легирование кубического нитрида бора алюминием / А. К. Бутыленко [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1977. – Т. 3, вып. 20. – С. 1094–1095.

References

1. Bogatyreva G. P., Burykin V. V., Gargin V. V., Gurvich R. A., Devin L. N., Dub S. N. et al.; Novikov N. V., Klimenko S. A. (eds.) *Superhard Material Tools*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2014. 608 p. (in Russian).
2. Shulzhenko A. A., Bozhko S. A., Sokolov A. N., Petruscha I. A. *Synthesis, Sintering and Properties of Cubic Boron Nitride*. Kiev, Naukova dumka Publ., 1993. 255 p. (in Russian).
3. Shulzhenko A. A. (ed.) *Superhard Materials. Obtaining and Application. Volume 1: Synthesis of Diamonds and Similar Materials*. Kiev, V. Bakul Institute for Superhard Materials, IPC “ALKON” of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2003. 320 p. (in Russian).
4. Shipilo V. B., Zvonarev E. V., Kuzey A. M., Starovoitov A. S., Zaitsev V. A., Gorchach A. G.; Vityaz P. A. (ed.) *Obtaining, Properties and Application of Powders of Diamond and Cubic Boron Nitride*. Minsk, Belorusskaya nauka Publ., 2003. 335 p. (in Russian).
5. Shipilo V. B., Gameza L. M., Lukomsky A. I. Kinetic features of the process of crystallization of sphalerite boron nitride in the BN-Li₃N (H, N) system. *Sverkhverdnye materialy* [Superhard Materials], 1995, no. 5, pp. 16–21 (in Russian).
6. Sokolov A. N., Shulzhenko A. A., Tkach V. N., Budyak A. A. Investigation of the effect of mechanical activation of hexagonal boron nitride on the phase transformation into cubic modification. *Porodorazrushayushchii i metalloobrabatyvayushchii instrument – tekhnika, tekhnologiya ego izgotovleniya i primeneniya* [Rock-Cutting and Metal-Working Tools – Equipment, Technology for its Manufacture and Use]. Kiev, V. Bakul Institute for Superhard Materials, 2005, iss. 8, pp. 149–154 (in Russian).
7. Streletsky A. N., Permenov D. G., Streletsky K. A., Bokhonov B. B., Leonov A. V. Mechanochemistry of a hexagonal boron nitride. 1. Destruction and amorphization during mechanical treatment. *Colloid Journal*, 2010, vol. 72, no. 4, pp. 544–552. <https://doi.org/10.1134/s1061933x10040162>
8. Du Yong-Hui, Zhang Bo-Bo, Wang Shao-Wei, Zhang Tie-Chen. Synthesis of Cubic Boron Nitride Using Ball Milling Hexagonal Boron Nitride. *Journal of Synthetic Crystals*, 2016, vol. 45, no. 10, pp. 2441–2445. <https://doi.org/10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2016.10.016>
9. Vityaz P. A., Senyut V. T. Synthesis and application of nanostructural superhard materials of tool appointment. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2015, no. 3, pp. 60–76 (in Russian).
10. Senyut V. T., Kovaleva S. A., Mosunov E. I., Stefanovich A. A. Structural and phase transformations in boron nitride during attritor treatment. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2009, vol. 17, no. 6, pp. 647–652 (in Russian).
11. Senyut V. T., Kovaleva S. A., Gamzeleva T. V., Grigorieva T. F. Investigation of the structural features of boron nitride after mechanical activation in attritor and planetary mill followed by agglomeration at high pressure and temperature. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2016, vol. 24, no. 2, pp. 169–175. (in Russian). <https://doi.org/10.15372/KhUR20160208>

12. Huang J. Y., Yasuda H., Mori H. HRTEM and EELS Studies on the Amorphization of Hexagonal Boron Nitride Induced by Ball Milling. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, vol. 83, no. 2, pp. 403–409. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01204.x>
13. Batsanov S. S., Gavrilkin S. M., Bezduganov S. V., Romanov P.N. Reversible phase transformation in boron nitride upon pulsed mechanical action. *Inorganic Materials*, 2008, vol. 44, no. 11, pp. 1199–1201. <https://doi.org/10.1134/s0020168508110101>
14. Shulzhenko A. A., Borimsky I. A., Borimsky A. I., Sokolov A. N., Belyavina N. N., Timofeeva I. I., Bykov A. I., Tkach V.N. Effect of the intensity of mechanical activation on the structure of the hexagonal boron nitride. *Porodorazrushayushchii i metalloobrabatyvayushchii instrument – tekhnika, tekhnologiya ego izgotovleniya i primeneniya* [Rock-Cutting and Metal-Working Tools – Equipment, Technology for its Manufacture and Use]. Kiev, V. Bakul Institute for Superhard Materials, 2011, iss. 14, pp. 370–376 (in Russian).
15. Horiuchi S., Huang J. Y., He L. L., Mao J. F., Taniguchi T. Facilitated synthesis of cubic boron nitride by a mechanochemical effect. *Philosophical Magazine A*, 1998, vol. 78, no. 5, pp. 1065–1072.
16. Senyut V. T., Kovaleva S. A., Valkovich I. V., Zhornik V. I., Li Wensheng, Cheng Bo, He Dongqing, Zhai Haimin. Effect of mechanical activation and high pressure high temperature treatment on the synthesis of the material based on nanostructured boron nitride. *Mekhanika mashin, mekhanizmov i materialov = Mechanics of Machines, Mechanisms and Materials*, 2019, no. 3 (48), pp. 69–76.
17. Golubev A. S., Kurdyumov A. V., Pilyankevich A. N. *Boron Nitride: Structure, Properties, Obtaining*. Kiev, Naukova dumka Publ., 1987. 200 p. (in Russian).
18. Bogdanov S. P. Role of the Particle Size of Graphite-Like Boron Nitride in Nucleation of Cubic Boron Nitride. *Glass Physics and Chemistry*, 2008, vol. 34, no. 2, pp. 213–217. <https://doi.org/10.1134/s1087659608020168>
19. Butylenko A. K., Bartnitskaya T. S., Lugovskaya E. S., Timofeeva I. I. Doping of cubic boron nitride by aluminum. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters*, 1977, vol. 20, no. 3, pp. 1094–1095 (in Russian).

Информация об авторе

Сенют Владимир Тадеушевич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси (ул. Академическая, 12, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vsenyut@tut.by

Information about the author

Vladimir T. Senyut – Ph. D. (Engineering), Leading Researcher, Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus. (12, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vsenyut@tut.by