

06.1

Получение гетерогенных наночастиц Al/BN в микроволновой плазме

© Ш. Кортё¹, М.К. Кутжанов¹, А.М. Ковальский¹, А.С. Конопацкий¹, Д.Г. Квашнин¹, Е.М. Приходько²,
П.Б. Сорокин^{1,3}, Д.В. Штанский¹, А.Т. Матвеев^{1,¶}

¹ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

² Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³ Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия

¶ E-mail: matveev59@gmail.com

Поступило в Редакцию 13 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 26 февраля 2020 г.

Принято к публикации 27 февраля 2020 г.

Изучено взаимодействие смеси Al и нанопорошка BN с водородной СВЧ-плазмой. Методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии установлено образование нанокристаллов AlN и AlB₂ в результате кратковременного (~ 30 ms) взаимодействия пара Al с *h*-BN. Результаты исследований также указывают на образование гидрированного гексагонального нитрида бора *h*-BN–H. Проведен расчет критических сдвиговых напряжений для границ раздела BN с Al, AlB₂ и AlN. Обсуждаются пути повышения прочности композиционных материалов на основе гексагонального нитрида бора и алюминия.

Ключевые слова: наночастицы, гетерогенные материалы, плазма, механические свойства.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.10.49427.18154

Одним из подходов к созданию легких высокопрочных композиционных материалов (КМ) на основе алюминиевой матрицы является дисперсионное упрочнение наноструктурами нитрида бора (BN), обладающими уникальными характеристиками, такими как высокая химическая инертность, стойкость к высокотемпературному окислению и высокая механическая прочность на разрыв [1].

Необходимым условием высокой механической прочности КМ является равномерное распределение упрочняющей керамической нанофазы в металлической матрице, что может быть реализовано только в случае смачивания керамики расплавом металла. Было показано, что Al не смачивает поверхность BN вплоть до температуры 1373 К [2]. Это означает, что при введении нанопорошка BN в расплав Al он будет агломерировать в результате стремления системы снизить поверхностную энергию. В этом случае перспективным выглядит создание химически связанного слоя алюминия на поверхности наночастиц BN, например, путем конденсации из пара, что изменит их поверхностную энергию.

В настоящей работе изучались гетерогенные частицы Al/BN, полученные методом испарения и конденсации пара Al при пропускании смеси порошков Al и BN-наночастиц через водородную СВЧ-плазму.

Для синтеза гетерочастиц использовались нанопорошки BN (ООО „Плазмотерм“, Россия) со средним размером частиц 20–80 nm и Al-пудра (ПАП-2, ГОСТ 5494–95). Однородная смесь исходных порошков с содержанием BN 25 wt.% готовилась на трехосевом смесителе „ТУРБУЛА“ С 2.0. Для генерации СВЧ-плазмы использовался магнетрон мощностью 2 kW с частотой излучения 2.45 GHz. Водород производился генератором ГВЧ-25Д. Реактор изготовлен из кварцевой трубы с внутренним диаметром 25 mm; охлаждение воздуш-

ное. Давление водорода в реакторе поддерживалось на уровне $1 \cdot 10^4$ Pa при потоке 300 ml/min. Расчетное время пребывания порошка в высокотемпературной зоне в интервале 1000–4000 К составляло примерно 30 ms. Рентгенофазовый анализ проводился на аппарате „Диффрэй 401“ с использованием CrK_α -излучения. Микроструктура гетерогенных частиц изучалась при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100. Межплоскостные расстояния определялись методом быстрого фурье-преобразования. Теоретические расчеты проводились с помощью программного пакета VASP [3], основанного на теории функционала электронной плотности, с использованием базиса присоединенных плоских волн.

Было изучено влияние типа СВЧ-плазмы на процесс формирования гетерогенных наночастиц Al/BN. При использовании аргона в качестве плазмообразующего газа наблюдалось плавление частиц алюминия, что связано с низкой энергоемкостью аргоновой плазмы и недостаточной эффективностью процесса нагрева частиц порошка Al. В водородной плазме преимущественно происходило испарение частиц алюминия. Было изучено влияние давления водорода на стабильность плазмы и процесс испарения частиц Al. При давлении водорода в реакторе ниже $0.5 \cdot 10^4$ Pa испарение алюминия было недостаточно эффективным и количество оплавленных частиц Al существенно увеличивалось. При давлении водорода $2 \cdot 10^4$ Pa и выше плазма становилась неоднородной, что приводило к неравномерной обработке порошка. Оптимальным с точки зрения стабильности плазмы и эффективности испарения частиц Al было давление $1 \cdot 10^4$ Pa.

Рентгенограмма образца после плазменной обработки представлена на рис. 1. Образец содержит две основные

фазы: Al и сильнодефектный BN, у которого межплоскостное расстояние вдоль оси c примерно составляет 0.35 nm. Средний размер частиц BN, определенный по методу Шеррера, составляет порядка 5 nm, что подтверждается данными ПЭМ, приведенными далее.

Структурные исследования методом ПЭМ высокого разрешения выявили два характерных типа гетероструктур Al/BN. На рис. 2 показана относительно крупная частица алюминия (несколько десятков нанометров), на поверхности которой лежит наночастица BN, состоящая из сильно искривленных атомных плоскостей, что характерно для турбостратной структуры (смесь гексагонального и ромбоэдрического BN). Межплоскостное расстояние в наиболее упорядоченной области частицы BN составляет 0.375 nm, что на 12% больше периода решетки c кристаллического BN. Вблизи наночастицы BN расстояние между плоскостями Al₍₁₁₁₎ увеличивается и составляет 0.237–0.241 nm, что близко к расстоянию между плоскостями (101) гексагональной фазы AlN (ICDD 89-3446).

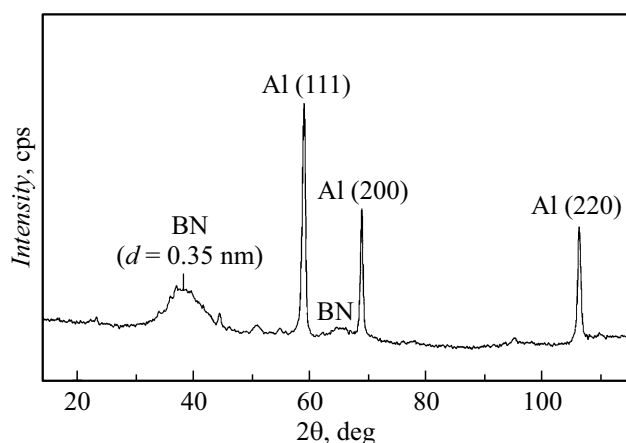


Рис. 1. Рентгенограмма смеси Al/BN после обработки в водородной СВЧ-плазме.

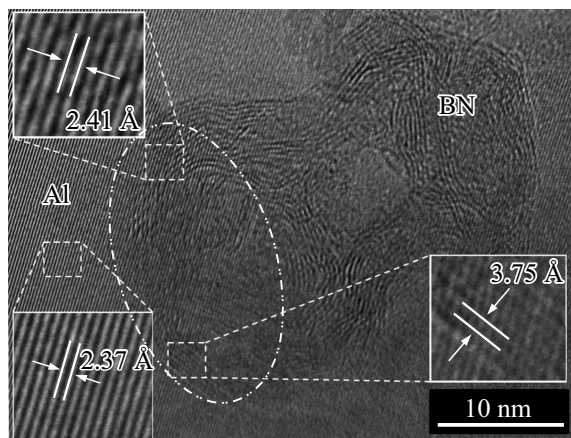


Рис. 2. Типичное ПЭМ-изображение высокого разрешения гетерочастицы Al/BN.

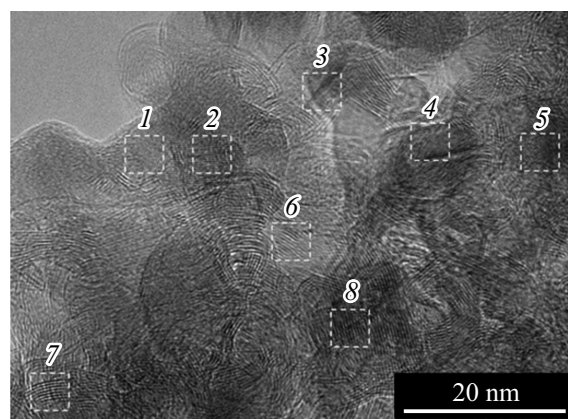


Рис. 3. ПЭМ-изображение высокого разрешения гетерочастицы Al/BN. Межплоскостные расстояния для отмеченных наночастиц приведены в табл. 1.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния d (nm) для наночастиц 1–8, обозначенных на рис. 3

1	2	3	4	5	6	7	8
0.290	0.280	0.262	0.263	0.245	0.341	0.345	0.36

Таблица 2. Рассчитанная величина критического сдвигового напряжения (GPa) для рассмотренных КМ на основе h -BN и Al, AlN, AlB₂ с учетом атомов, находящихся на поверхности h -BN

Граница раздела КМ	B-терминирование	N-терминирование
Al/BN	0.44	0.56
AlN/BN	1.05	0.78
AlB ₂ /BN	11.6	9.7

ПЭМ-изображение высокого разрешения другого характерного участка образца представлено на рис. 3. Наблюдается образование гетерогенной смеси с размером отдельных структурных элементов менее 10 nm. Межплоскостные расстояния, определенные в различных участках образца, приведены в табл. 1. Межплоскостное расстояние 0.245 nm может соответствовать плоскостям AlN₍₀₀₂₎. Расстояние между атомными плоскостями, равное 0.262–0.263 nm, хорошо согласуется с межплоскостным расстоянием для плоскости (100) фазы AlB₂ (карта ICDD 65-3381). Ранее было показано, что фазы AlN и AlB₂ образуются в процессе искрового плазменного спекания Al и BN [4]. Межплоскостные расстояния 0.28–0.29 nm не совпадают с межплоскостными расстояниями в фазах Al, AlN, AlB₂ и BN. Межплоскостные расстояния 0.341 и 0.345 nm близки к периодам гексагонального и ромбоэдрического BN, для которых они составляют 0.33 и 0.34 nm соответственно (карты ICDD 85-1068 и 45-1171). Однако межплоскостное расстоя-

ние 0.36 nm на 6–7% превышает эти межплоскостные расстояния. Это можно объяснить тем, что данные наночастицы являются гидрированной формой слоистого нитрида бора BN–H по аналогии с гидрированной формой углеродных нанотрубок [5] или гидрографитом [6]. Гидрирование BN в водородной плазме может приводить к увеличению межплоскостного расстояния вдоль оси *c* в результате *sp*³-гибридизации атомов B и N [7]. По-видимому, это является первым экспериментальным свидетельством возможности образования гидрированного *h*-BN. Следует отметить, что BN–H представляет большой научный и практический интерес, поскольку теоретические расчеты предсказывают у него необычные свойства, такие как ферромагнетизм [7].

Таким образом, детальный ПЭМ-анализ высокого разрешения образцов после плазменной обработки показал, что их состав можно интерпретировать как смесь Al и наночастиц AlN, AlB₂, *h*-BN и BN–H. Нанокристаллиты AlN и AlB₂ образовались при взаимодействии пара Al с наночастицами BN, о чем свидетельствует отсутствие свободного алюминия в этих участках образца. Время такого взаимодействия составляет примерно 30 ms, в течение этого времени материал находился в области высокой температуры.

Дополнительно был проведен расчет критического сдвигового напряжения для границ раздела BN и Al, AlN и AlB₂ в зависимости от типа атомов, находящихся на поверхности *h*-BN (табл. 2). Расчеты показывают, что границы раздела AlB₂/*h*-BN и AlN/*h*-BN имеют большее значение критического сдвигового напряжения, чем Al/*h*-BN. Соответственно наивысшая прочность КМ на основе Al и BN может быть достигнута, если на границе раздела Al/BN формируются фазы AlN или AlB₂. Для образования тонких слоев этих фаз на поверхности наночастиц BN необходимо уменьшить концентрацию пара Al. Метод конденсации пара Al является перспективным для получения КМ Al/BN.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 11.937.2017.ПЧ) в части определения механических свойств Al/BN и Российского фонда фундаментальных исследований (договор № 18-58-00019/19) в части получения гетерогенных наночастиц в водородной СВЧ-плазме. Ш. Кorte благодарит Министерство образования и науки РФ (программа повышения конкурентоспособности НИТУ „МИСиС“, грант № K2A-2018-037).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Shtansky D.V., Firestein K.L., Golberg D.V. // *Nanoscale*. 2018. V. 10. P. 17477–17493. DOI: 10.1039/c8nr05027a

- [2] Fujii H., Nakae H., Okada K. // *Acta Met. Mater.* 1993. V. 41. P. 2963–2971. DOI: 10.1016/0956-7151(93)90111-5
- [3] Gao F., He J., Wu E., Liu S., Yu D., Li D., Zhang S., Tian Y. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 015502–015506. DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.015502
- [4] Firestein K.L., Corthay S., Steinman A.E., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Sukhorukova I.V., Golberg D., Shtansky D.V. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V. 681. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.msea.2016.11.011
- [5] Pekker S., Salvetat J.-P., Jakab E., Bonard J.-M., Forró L. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. P. 7938–7943. DOI: 10.1021/jp010642o
- [6] Antonov V.E., Bashkin I.O., Bazhenov A.V., Bulychev B.M., Fedotov V.K., Fursova T.N., Kolesnikov A.I., Kulakov V.I., Lukashev R.V., Matveev D.V., Sakharov M.K., Shulga Y.M. // *Carbon*. 2016. V. 100. P. 465–473. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.12.051
- [7] Tang S., Cao Z. // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 488. P. 67–72. DOI: 10.1016/j.cplett.2010.01.073