

УДК 573.9:621.762.04

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОМОЛА НА ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА И НИТРИДА БОРА

© 2020 г. В. П. Менушенков<sup>1, \*</sup>, И. О. Минкова<sup>1</sup>, И. В. Дорофиевич<sup>1</sup>, И. В. Щетинин<sup>1</sup>, Д. Г. Жуков<sup>1</sup>, Ю. Н. Пархоменко<sup>1</sup>, Е. А. Скрылева<sup>1</sup>, А. Г. Савченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский технологический университет МИСиС”, Москва, Россия

\*E-mail: menushenkov@gmail.com

Поступила в редакцию 18.02.2020 г.

После доработки 16.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Исследовано влияние высокоэнергетического помола (механического сплавления, МС) смеси порошков железа и гексагонального нитрида бора (*h*-BN) при весовом отношении компонентов Fe : BN = 1 на фазовый состав и магнитные свойства синтезированного материала. Показано, что высокоэнергетический помол и последующий отжиг МС-порошка при 600°C приводят к существенному изменению его фазового состава, структуры и магнитных характеристик.

DOI: 10.31857/S0367676520070194

### ВВЕДЕНИЕ

Среди известных соединений железа с азотом: Fe<sub>8</sub>N, Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>2</sub>N, FeN первые три нитрида являются ферромагнетиками и обладают высокими значениями намагниченности. Более того, магнитные моменты железа в упорядоченной фазе α"-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> и гипотетическом соединении Fe<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (3.2μ<sub>B</sub> [1] и 3.26μ<sub>B</sub> [2] соответственно, μ<sub>B</sub> – магнетон Бора), заметно превышающие магнитный момент чистого железа (2.22μ<sub>B</sub>), обуславливают повышенный интерес исследователей к этим нитридам как к перспективным материалам для изготовления постоянных магнитов.

Широко применяемая схема азотирования, основанная на взаимодействии тонкой пленки или дисперсных частиц железа с газовой средой NH<sub>3</sub> или H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>, обладает серьезным недостатком, связанным с локализацией зоны с повышенным содержанием азота в приповерхностном слое образцов. Для получения объемных материалов на основе соединений железа с азотом альтернативным методом азотирования может служить спекание брикетов из смесей порошков Fe и нитридов BN, AlN или Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при температурах до 1550°C. В работах [3–5] показано, что совместное влияние азота и бора на формирование нитридов и боридов железа в процессе спекания позволяет получать магнитные материалы, обладающие высокими значениями магнитных характеристик, в том числе коэрцитивной силой.

Еще одним способом введения азота в сплавы на основе железа является высокоэнергетический помол (механическое сплавление, МС) смесей порошков железа или исходного сплава с порошком нитрида BN [6–8]. При измельчении таких смесей в высокоэнергетической мельнице происходит не только уменьшение размера частиц, но и развиваются механохимические процессы, приводящие к формированию нитридов и боридов железа. Например, в работе [6] при измельчении смеси Fe и нитрида бора в атмосфере аргона был получен наноккомпозит ε-Fe<sub>x</sub>N/BN, состоящий из нитрида железа, внедренного в немагнитную аморфную матрицу из нитрида бора. При этом, по мнению авторов, критический размер частиц α-Fe, вступающих в реакцию с азотом, составляет ≈8 нм. Аналогичный метод азотирования был использован в работах [7, 8], результаты которых отличаются тем, что в [7] был получен борид железа, а не нитрид [8]. Следует отметить, что результаты, приведенные в статьях [6–8], были получены при различных комбинациях состава смесей, длительности МС и режимов последующих отжигов: в частности, весовое соотношение порошков Fe : BN изменялось в диапазоне от 1 : 1 [7] до 1 : 12.5 [8], отношение веса шаров к весу порошка – от 15 : 1 [6, 8] до 6 : 1 [7], а энергетические условия помола приведены лишь в работе [7]. Использование различных режимов МС затрудняет проведение анализа и сопоставление полученных результатов и, как следствие, мешает выявлению

**Таблица 1.** Химический состав исходной смеси порошков Fe и BN

Вес. отношение Fe/BN	Fe, масс. доля	B, масс. доля	N, масс. доля	Fe, ат. доля	B, ат. доля	N, ат. доля
1	50.0	21.8	28.2	18.2	40.9	40.9

закономерностей формирования фазового состава и свойств синтезированных материалов. Более того, в работах [6–8] не приводятся магнитные характеристики полученных образцов, хотя одной из целей этих исследований было получение и исследование магнитного материала на основе нитридов железа с особыми магнитными свойствами.

В свете вышесказанного, целью настоящей работы является исследование фазового состава, структуры и магнитных свойств материала, полученного путем механического сплавления в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице смеси порошков Fe и *h*-BN с весовым отношением Fe : BN = 1 после извлечения его из кармана мельницы на воздух и после отжига этого порошка при температуре 600°C в атмосфере азота.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИСЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов были использованы: железный порошок ПЖР 3.200.28 (ГОСТ 9849-86), нитрид бора гексагональный марки Т (состав: *h*-BN – 97%; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.2%). Измельчение смеси порошков и последующий отжиг проводили в азоте особой чистоты (99.996%), аргоне высшего сорта или в вакууме.

Высокоэнергетический помол чистых порошков Fe и *h*-BN, а также их смесь с весовым отношением Fe : BN = 1 (в табл. 1 приведены состав смеси в массовых и атомных долях), проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице “Активатор 2S”. Отношение веса шаров к весу порошка – 15 : 1, длительность помола составляла 1–60 ч. Прессование МС-порошков проводили в металлической прессформе при давлении 40 МПа. Пресс-заготовки из МС-порошков отжигали в вакуумной печи сопротивления в атмосфере азота при температуре 600°C в течение 2 ч.

Химический состав МС-порошков определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре PRIMUSII. Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-4 в CoK<sub>α</sub>-излучении. Для проведения качественного и количественного фазового анализа использовали пакет программных продуктов [9].

Микроструктуру и элементный состав МС-порошков изучали на прессованных образцах с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6610LV и энергодисперсионно-

го спектрометра (ЭДС). Исследование химического состава поверхности порошковых образцов проводили методом рентгеновской фотоэлектронной эмиссии (РФЭС) на приборе PHI 5000 Versa ProbeII с монохроматическим источником AlK<sub>α</sub>-излучения. Для очистки поверхности и смещения области анализа в объем использовали травление ионами аргона с энергией 2 кэВ в течение 8 мин (скорость травления, определенная на слое SiO<sub>2</sub>, составляла 10 нм/мин). Атомные концентрации элементов рассчитывали по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности, химическое состояние элементов определяли по спектрам высокого разрешения, снятым при энергии пропускания анализатора 11.75–29.35 эВ с шагом 0.25 эВ.

Измерения магнитных характеристик проводили при комнатной температуре на вибрационном магнетометре VSM 250 (Dexing Magnet Tech. Co, Ltd) в полях напряженностью до 2.5 Тл с точностью ±2%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Структура МС-порошка Fe–BN после механосплавления и отжига*

На рис. 1 показаны дифрактограммы чистых порошков *h*-BN и Fe, а также смеси Fe:BN = 1 после МС длительностью 60 ч и после 2 ч отжига МС-порошка Fe:BN = 1 при 600°C. МС порошка чистого Fe приводит к уширению линий и небольшому изменению периода *a* решетки α-Fe. Так, после МС 60 ч период *a* увеличивается с 0.2866 до 0.2869 нм (рис. 1а).

В спектре измельченного порошка BN видны два гало в окрестности углов  $\theta = 30^\circ$  и  $50^\circ$  (рис. 1б), свидетельствующие о формировании в процессе 60 ч МС рентгено-аморфной фазы (РАФ). В структуре этого образца присутствует также небольшое количество Fe, образовавшегося в результате намола от шаров и стенок стакана мельницы.

В спектре МС-порошка Fe:BN = 1 (рис. 1в) присутствуют только линии α-Fe и гало в области  $\theta \approx 30^\circ$ . Период решетки α-Fe в порошке Fe:BN = 1 после 60 ч МС увеличился до 0.2872 нм, что может быть связано с присутствием в решетке Fe не только межузельных атомов (N), но также и атомов B. Ассиметричное уширение линии (110) Fe со стороны малых углов свидетельствует о начальной стадии формирования нитридов Fe.

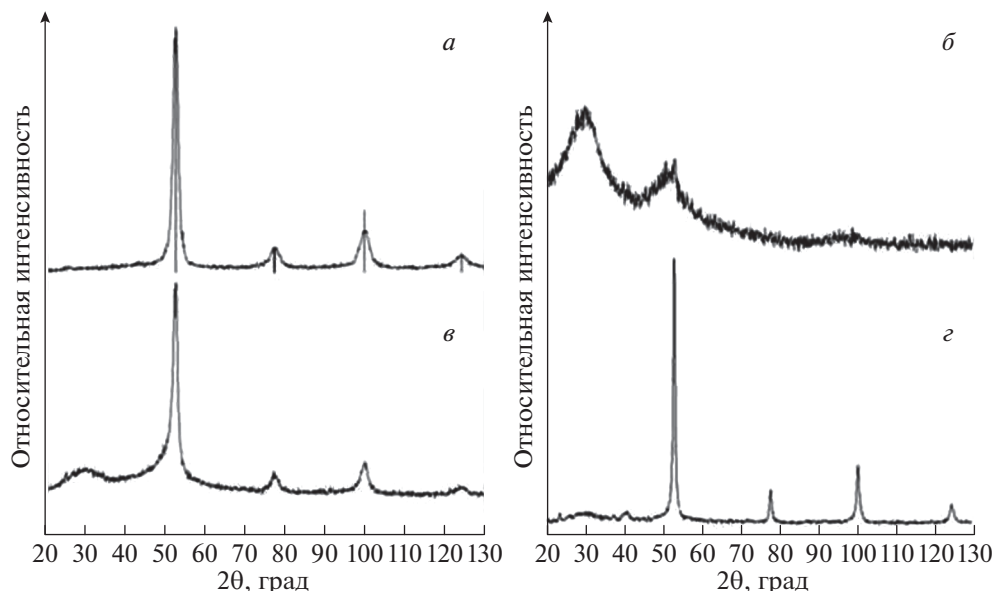


Рис. 1. Дифракционные спектры порошков после МС 60 ч: (а) чистого Fe, (б) чистого BN, (в) порошка Fe:BN = 1 после МС 60 ч и (г) после МС 60 ч и отжига при 600°C. Вертикальные штриховые линии – положение линий  $\alpha$ -Fe.

Отжиг МС-порошка при 600°C в течение 2 ч, как это видно на рис. 1г, приводит к уменьшению количества РАФ (высота и площадь соответствующего гало уменьшаются), сужению линий  $\alpha$ -Fe и к появлению в интервале малых углов слабых линий, возможно, от нитридов железа.

На рис. 2 приведены фотографии микроструктуры порошков чистого Fe и чистого *h*-BN после МС 60 ч, а также смеси порошков Fe:BN = 1 после 60 ч МС, и после 60 ч МС и 2 ч отжига при 600°C, полученные с помощью СЭМ на прессованных образцах. Образец чистого Fe после МС 60 ч (рис. 2а) состоит из частиц со средним размером 1–3 мкм, часть из которых имеет анизотропную форму. В структуре порошка *h*-BN после МС 60 ч (рис. 2б) видны равноосные частицы, размер которых составляет всего 200–300 нм. Порошок Fe:BN = 1 после 60 ч МС (рис. 2в) характеризуется присутствием слабо различимых частиц Fe (средний размер ~100 нм) на фоне аморфно-подобной матричной фазы. После отжига при 600°C (рис. 2г) порошок характеризуется однородной по размеру частиц структурой, как на рис. 2б.

*Элементный состав и химическое состояние элементов в порошках Fe:BN = 1 после механосплавления и отжига*

Изучение элементного состава исследуемых порошков после МС с помощью энергодисперсионного спектрометра показало присутствие в них большого количества кислорода: в чистых Fe и BN – около 20 ат. % O, в МС-порошке Fe:BN = 1 (60 ч МС) – около 30 ат. % O. Хотя эти результаты

имеют скорее качественный характер, обнаружение присутствия значительного количества кислорода во всех порошках после МС свидетельствует о том, что после их извлечения из стакана шаровой мельницы на активированной поверхности частиц происходит интенсивная адсорбция кислорода и паров воды из атмосферы, сопровождающаяся экзотермическим эффектом.

Подтверждением этому служат результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, полученные на порошке Fe:BN = 1 в исходном, после

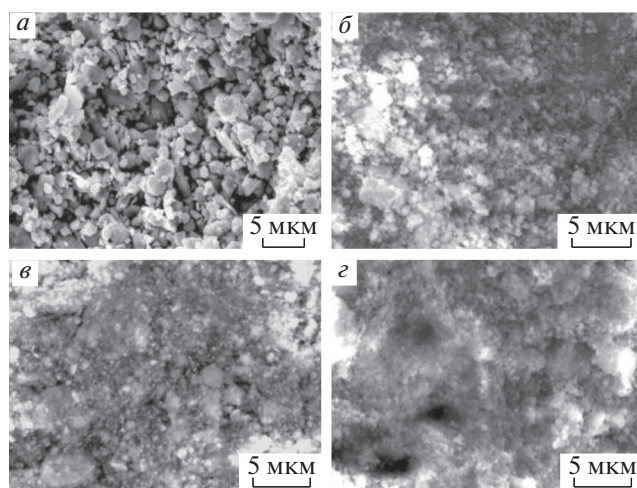


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии порошков после МС 60 ч: (а) чистого Fe, (б) чистого BN, (в) порошка Fe:BN = 1 после МС 60 ч и (г) после МС 60 ч и отжига при 600°C.

**Таблица 2.** Концентрации элементов (ат. %) на поверхности МС-порошка Fe:BN = 1 (МС 60 ч) и исходного порошка *h*-BN

Образец	Состояние поверхности	Концентрации, ат. %				
		C	B	N	O	Fe
Fe/BN = 1 (МС 60 ч)	Исходная	11.4	26.2	18.0	38.4	6.0
	После ионного травления	2.3	32.7	16.1	35.3	13.6
Fe/BN = 1 (МС 60 ч) после отжига	Исходная	28.1	20.2	10.8	35.2	5.7
	После ионного травления	22.8	22.5	9.6	36.6	8.4
Порошок <i>h</i> -BN	Исходная	6.0	45.5	46.5	2.0	—

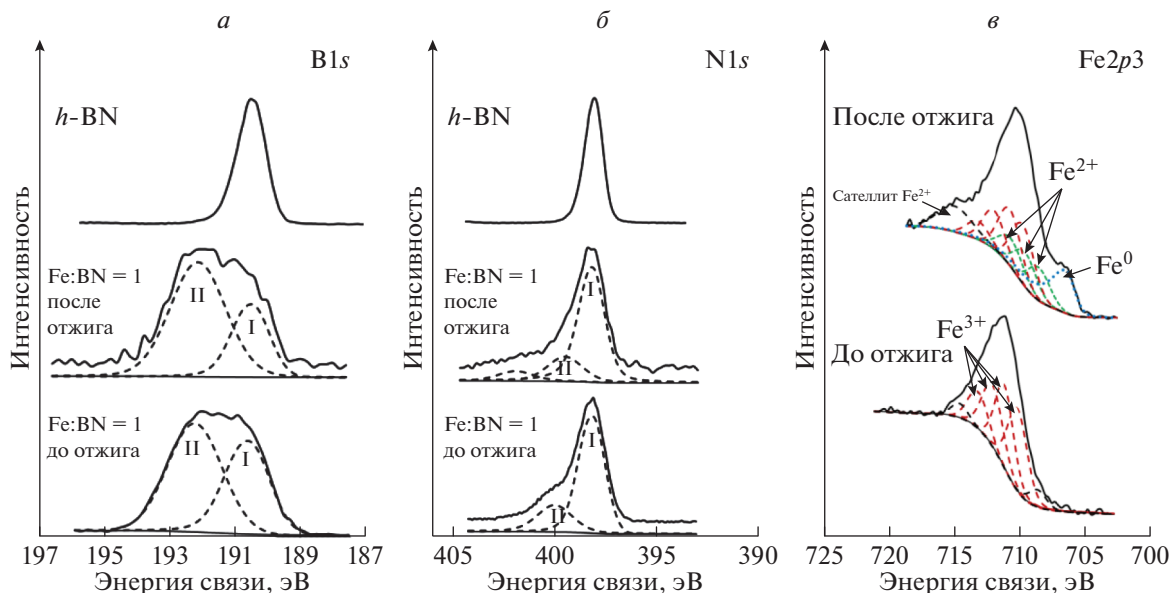
60 ч МС состоянии, а также после отжига МС-порошка при 600°C в течение 2 ч. В табл. 2 представлены атомные концентрации элементов, полученные в результате обработки обзорных спектров с использованием значений факторов элементной чувствительности из базы данных программного обеспечения РНИ. Концентрация кислорода на поверхности образцов до и после отжига превышает 35 ат. % как в исходном состоянии, так и после ионного травления, которое использовали для очистки поверхности от адсорбированных примесей. Для сравнения в табл. 2 приведены данные для исходного порошка *h*-BN, в котором содержание адсорбированного кислорода даже без очистки составляет всего 2 ат. %.

Анализ спектров высокого разрешения азота (N1s), бора (B1s) и железа (Fe2p), рис. 3 и 4, поз-

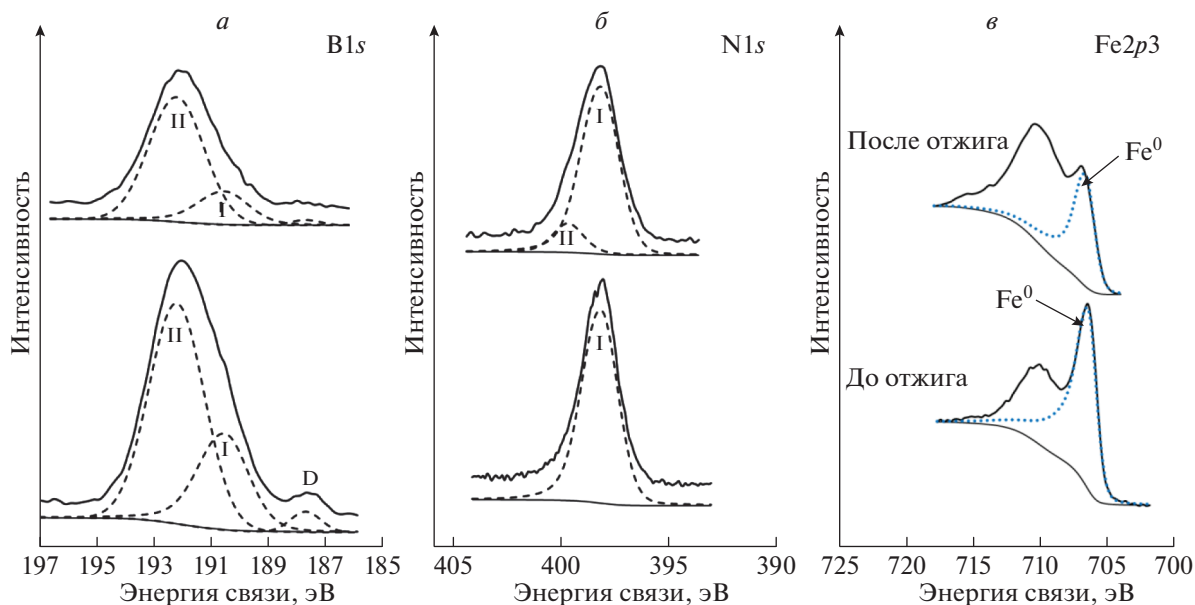
волил определить химическое состояние элементов и объяснить высокое содержание кислорода в МС-порошке Fe:BN = 1.

#### Анализ спектров бора B1s

Сравнение концентраций бора и азота в порошке *h*-BN и в порошках Fe:BN = 1, табл. 2, показывает, что в МС-порошках Fe:BN = 1 до и после отжига отношение концентраций N/B намного меньше, чем в исходном порошке *h*-BN. При этом заметно изменился и спектр бора B1s (рис. 3а): в обоих МС-порошках Fe:BN = 1 помимо пика I (190.5 эВ) от BN, присутствует пик II в области 192.2 эВ, который, согласно справочным данным [10], можно отнести к оксиду бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Причем, интенсивность пика II от оксида бора превышает



**Рис. 3.** Спектры высокого разрешения на исходной поверхности: (а) B1s и (б) N1s порошка *h*-BN и порошков Fe:BN = 1 до и после отжига при 600°C; (в) спектры Fe2p3 порошков Fe:BN = 1 до и после отжига при 600°C. Сплошные линии – экспериментальные кривые, прерывистые линии – кривые синтетических пиков (красные – Fe<sup>3+</sup>, зеленые – Fe<sup>2+</sup>, синие – Fe<sup>0</sup>).



**Рис. 4.** Спектры высокого разрешения порошков Fe:BN = 1 после ионного травления: (а) B1s до отжига (верхний) и после отжига при 600°C (нижний), (б) N1s до отжига (верхний) и после отжига при 600°C (нижний); (в) спектры Fe2p3 до и после отжига при 600°C. Сплошные линии – экспериментальные кривые, прерывистые линии – кривые синтетических пиков (синие – Fe<sup>0</sup>).

интенсивность пика I от BN в МС-порошках Fe:BN = 1 до и после отжига (рис. 3а, табл. 3). Ионное травление (рис. 4а), наоборот, приводит к его увеличению, что, свидетельствует об окислении бора, находящегося не только на поверхности, но и в объеме частиц Fe.

бый пик II (399.9 эВ), связанный, предположительно, с поверхностными примесями (например, группами –NH, –NH<sub>2</sub> и/или CN), так как пик II исчезает после ионного травления МС-порошка или заметно уменьшается после отжига при 600°C.

*Анализ спектров азота N1s*

На спектрах N1s от поверхности исходного МС-порошка Fe:BN = 1, рис. 3б, кроме пика I (398.1 эВ) от BN присутствует относительно сла-

*Анализ спектров железа Fe2p*

Высокая концентрация кислорода в исходном МС-порошке Fe:BN = 1 может быть связана не только с окислением бора, но также и с окислени-

**Таблица 3.** Энергии связи  $E_{св}$ (эВ) и относительные интенсивности пиков (%) МС-порошка Fe:BN = 1 и исходного порошка h-BN

Образец	Состояние поверхности	$E_{св}$ /интенсивность	N1s			B1s		
			I	II	III	D	I	II
Fe/BN = 1 (МС 60 ч)	Исходная	$E_{св}$ , эВ	398.1	399.9	–	–	190.5	192.2
		%	73	27	–	–	40	60
	После ионного травления	$E_{св}$ , эВ	398.1	–	–	187.8	190.5	192.2
		%	100	–	–	3	30	67
Fe/BN = 1 (МС 60 ч) + отжиг 600°C, 2 ч в азоте	Исходная	$E_{св}$ , эВ	398.1	399.5	401.9	–	190.5	192.1
		%	68	24	8	–	30	70
	После ионного травления	$E_{св}$ , эВ	398.1	399.7	–	187.8	190.5	192.2
		%	88	12	–	2	21	77
Порошок h-BN	Исходная	$E_{св}$ , эВ	398.1	–	–	–	190.5	–



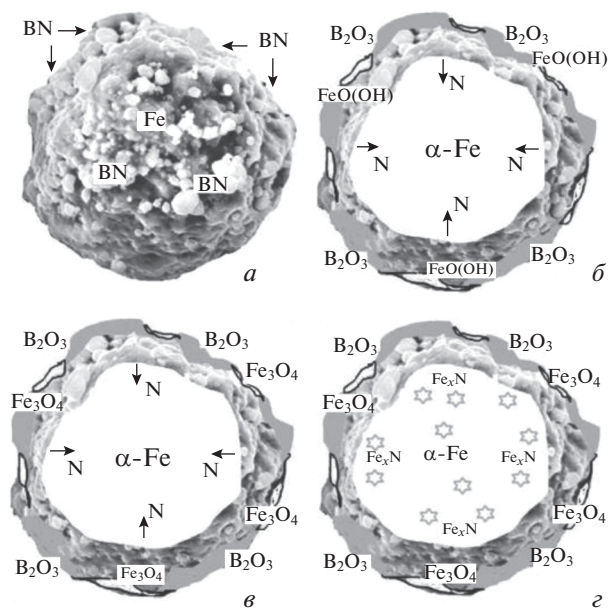


Рис. 5. Схемы микроструктуры порошков Fe:BN = 1: (а) после МС 60 ч, (б) после извлечения порошка на воздух, (в) после ионного травления МС-порошков, (г) после отжига МС-порошков при 600°C в азоте.

ем железа. Спектр  $Fe2p3$  от поверхности МС-порошка (рис. 3в) хорошо описывается GS-мультиплетом, известным для метагидроксида  $FeO(OH)$  [11, 12], состоящим из 4 основных пиков (710.2; 711.2; 712.1, 713.2 эВ), пика Surf. Peak (714.6 эВ) и пика Pre-Peak (708.7 эВ).

Спектр  $Fe2p3$  от поверхности МС-порошка Fe:BN = 1 после отжига при 600°C расширяется в область более низких энергий и на нем появляется интенсивный пик-сателлит в окрестности  $E_{св} = 715$  эВ, характерный для оксида  $Fe_3O_4$  (рис. 3з). Применение GS-мультиплета для  $Fe^{2+}$  (3 пика), GS-мультиплета для  $Fe^{3+}$  (4 пика), пика-сателлита  $Fe^{2+}$ , а также одиночного асимметричного пика от  $Fe^0$ , позволяет достаточно точно описать спектр  $Fe2p3$  (рис. 3в, 3г) и дает количественное распределение долей  $Fe^0$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в соотношении 18, 35 и 47%, соответственно.

После ионного травления (рис. 4в, 4г) часть спектра  $Fe2p3$ , соответствующая окисленному состоянию железа, заметно снижается: в МС-порошке Fe:BN = 1 до отжига — до 30% (рис. 4в) и в меньшей степени в отожженном МС-порошке — до 60% (рис. 4г), т.е. сохраняется та же тенденция, что и наблюдавшаяся ранее при окислении бора.

Пик  $Fe^0$  (706.8 эВ) соответствует металлическому Fe и после ионного травления МС-порошка Fe:BN = 1 его доля до и после отжига составляет 70 и 40%, соответственно. Однако сопоставление этого пика с чистым Fe не совсем корректно,

во-первых, потому, что появление в спектрах  $B1s$  после ионного травления слабого пика с  $E_{св} = 187.8$  эВ (рис. 4а) может быть связано с образованием борида FeB [10], и во-вторых, возможно образование химических связей Fe–N. Согласно данным [13]  $E_{св}(Fe2p3)$  в  $Fe_8N$  равна 706.8 эВ, что в точности совпадает с положением пика  $Fe^0$ .

Дополнительным подтверждением наличия связей Fe–N в МС-порошке Fe:BN = 1 служит оценка отношений атомных концентраций азота и бора ( $N_1/B_1$ ), вычисленных из общих концентраций с учетом относительных интенсивностей пиков I в спектрах  $N1s$  и  $B1s$ . Полученные значения отношения  $N_1/B_1$  превышают номинальную величину, соответствующую порошку *h*-BN, в 1.3–1.5 раза как на исходных поверхностях МС-порошков Fe:BN = 1 до и после отжига, так и после ионного травления. Это означает, что концентрация азота, рассчитанная по пику I  $B1s$ , относится не только к нитриду бора. Можно предположить, что избыточный по отношению к BN азот образует связи Fe–N, указывающие на присутствие в образце  $Fe_8N$ .

Из данных, приведенных в табл. 3, видно также явное превышение концентраций бора и азота над концентрацией Fe. Причиной этого может быть неоднородность состава по объему частиц, ядро которых состоит из Fe, а оболочку образуют оксид бора  $B_2O_3$  (или оксинитрид  $BO_xN_y$  [14]) и BN.

Таким образом, анализ вышеприведенных результатов РФС указывает на то, что в процессе МС и последующего взаимодействия МС-порошка с атмосферным кислородом и парами воды, содержащимися в воздухе, в структуре его частиц, помимо  $\alpha$ -Fe, присутствуют BN,  $B_2O_3$  (или  $BO_xN_y$ ),  $FeO(OH)$ , FeB,  $Fe_3O_4$ , а также сохраняются химические связи Fe–N ( $Fe_8N$ ). После отжига при 600°C при распаде метагидроксида  $FeO(OH)$  в приповерхностном слое частиц  $\alpha$ -Fe формируется оксид  $Fe_3O_4$ .

Обобщение полученных результатов, позволило нам предложить гипотетическую схему структурообразования в процессе МС и последующего отжига МС-порошков Fe:BN = 1 (рис. 5). Во-первых, происходит островковое (в окрестности точек соударения частиц Fe и BN) внедрение в поверхностный слой частиц Fe нитрида бора. Во-вторых, ионы азота из частично разложившегося BN (в процессе диссипации энергии соударения) диффундируют к центру частиц Fe с образованием пересыщенного твердого раствора внедрения в  $\alpha$ -Fe, а высвободившийся при разложении BN бор вступает в химическое взаимодействие с поверхностными атомами Fe. Наконец, в-третьих, происходит не только измельчение, но и деформация и накопление дефектов в кристаллических

**Таблица 4.** Коэрцитивная сила  $H_c$ , размер областей когерентного рассеяния  $\langle D \rangle$  и величина микродеформации решетки железа  $\langle \epsilon \rangle$  в зависимости от длительности МС порошков Fe:BN = 1

	$H_c$ , кА/м (Э)	$\langle D \rangle$ , нм	$\langle \epsilon \rangle$ , %	$H_c$ , кА/м (Э)	$\langle D \rangle$ , нм	$\langle \epsilon \rangle$ , %	$H_c$ , кА/м (Э)	$\langle D \rangle$ , нм	$\langle \epsilon \rangle$ , %
	МС 14 ч			МС 30 ч			МС 60 ч		
Fe:BN = 1	24.7 (310)	12	0.4	29.5 (370)	11	0.6	32.5 (408)	8	1.1

частицах BN, что трансформирует их в рентгено-аморфную фазу.

После завершения МС и извлечения МС-порошка Fe:BN = 1 из стакана шаровой мельницы он активно взаимодействует с атмосферным кислородом и парами воды (идет экзотермическая реакция), образуя на поверхности частиц железа оксид ( $Fe_3O_4$ ), “шубу” из метагидроксида железа  $FeO(OH)$  и островки (возможно, аморфного) оксида бора ( $B_2O_3$ ). В процессе ионного травления и отжига при  $600^\circ C$  МС-порошка слабо связанные с поверхностью частиц Fe примесные группы ( $-NH$ ,  $-NH_2$  и/или  $-CN$ ) удаляются, метагидроксид железа  $FeO(OH)$  разлагается с образованием оксида  $Fe_3O_4$  и воды, и на ней остаются только оксид железа, островки оксида бора, которые на дифракционных спектрах проявляются в виде аморфного гало, а также нитриды Fe, сформировавшиеся в приповерхностном слое частиц железа.

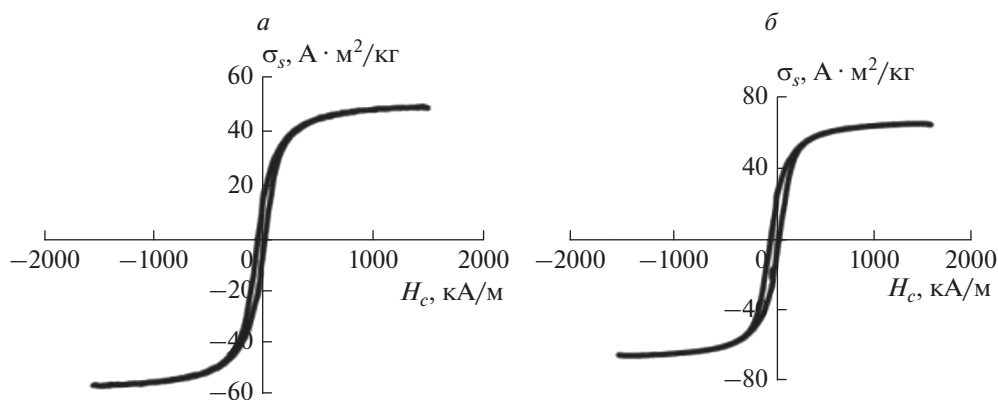
#### Гистерезисные свойства порошков Fe:BN = 1 после МС и отжига

Значения коэрцитивной силы  $H_c$  порошка Fe:BN = 1 после высокоэнергетического помола длительностью 14, 30 и 60 ч, а также размер областей когерентного рассеяния  $\langle D \rangle$  и величина микродеформации решетки  $\langle \epsilon \rangle$  железа приведены в табл. 4. Как видно, с увеличением длительности измельчения от 14 до 60 ч коэрцитивная сила монотонно растет и достигает максимума  $H_c = 32.5 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$  (410 Э), при этом величина  $\langle D \rangle$  мо-

нотонно уменьшается от 12 до 8 нм, а  $\langle \epsilon \rangle$  меняется в пределах 0.4–1.1.

На рис. 6 показаны петли магнитного гистерезиса МС-порошков Fe:BN = 1 в исходном состоянии и после 2 ч отжига в азоте при  $600^\circ C$ . Как видно, после отжига наблюдается возрастание всех гистерезисных характеристик: коэрцитивной силы  $H_c$  – с 32.5 (408 Э) до  $42 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$  (525 Э), удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  – с  $40.6$  до  $65.7 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ , удельной остаточной намагниченности  $\sigma_r$  – с 9 до  $15 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ . Судя по среднему размеру частиц Fe ( $\approx 100 \text{ нм}$ ) в МС-порошке Fe:BN = 1 (рис. 2a), на порядок превышающему критический размер однодоменности для чистого железа ( $d_{кр} = 15\text{--}25 \text{ нм}$  [15]), механизм их магнитного твердения может быть связан с закреплением доменных границ (ДГ), о чем свидетельствует вид кривых намагничивания и форма петель гистерезиса (рис. 5).

Основываясь на результатах проведенного выше фазово-структурного анализа МС-порошков Fe:BN = 1, можно заключить, что основными причинами магнитного твердения порошка магнитомягкого железа ( $H_c = 3.3 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$  (40 Э) до МС) в результате его МС совместно с порошком BN, включая последующее взаимодействие МС-порошка с атмосферным кислородом и парами воды при его извлечении из стакана шаровой мельницы, являются преимущественно неравновесные дефекты структуры (дислокации, вакансии, внутренние напряжения, поверхностные приме-

**Рис. 6.** Петли гистерезиса порошков Fe:BN = 1: (a) после МС 60 ч, (б) после отжига МС-порошка при  $600^\circ C$  в азоте.

си), появляющиеся в процессе МС, а также изменение фазово-структурного состояния, приводящее к формированию на поверхности и приповерхностном слое частиц железа центров закрепления доменных границ.

В МС-порошках после отжига при 600°C, согласно приведенной схеме (рис. 5), доминирующими центрами закрепления доменных стенок служат наночастицы оксидов Fe, появляющиеся в результате разложения метгидроксида FeO(OH), и, что более вероятно, наночастицы нитридов Fe, образующиеся в результате распада пересыщенного твердого раствора азота в Fe и располагающиеся преимущественно в приповерхностном слое частиц Fe.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные в работе исследования показывают, что высокоэнергетический помол длительностью до 60 ч в планетарной шаровой мельнице смесей порошков Fe и *h*-BN приводит к развитию двух процессов: 1) физическому измельчению частиц Fe и BN (средний размер частиц Fe в МС-порошке Fe:BN = 1 составляет ≈ 100 нм); 2) взаимодействию механоактивированных частиц Fe и BN друг с другом, а также с кислородом и парами воды, содержащимися в воздухе, в процессе извлечения порошка из стакана мельницы. Это взаимодействие приводит, во-первых, к формированию на поверхности частиц Fe химических связей типа Fe–N, Fe–B и Fe–O, которые можно ассоциировать с формированием нитридов и боридов Fe, а также метгидроксида FeO(OH). Кроме того, вследствие взаимодействия бора с кислородом происходит образование аморфного оксида B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в результате распада гидроксида FeO(OH) в процессе отжига МС-порошка могут образовываться оксиды железа FeO<sub>x</sub> (в том числе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

На порошке Fe:BN = 1 после МА 60 ч получена  $H_c = 32.5 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$  (410 Э), которая после отжига при 600°C возрастает до  $42 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$  (525 Э). Анализ кривых намагничивания и формы петель гистерезиса показывает, что механизм перемагничивания МС-порошков связан с закреплением ДГ на дефектах структуры (неравновесные де-

фекты структуры после МС), или на наночастицах оксидов и нитридов, формирующихся в приповерхностном слое частиц железа в процессе отжига МС-порошков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках мероприятия “Проведение исследований научными группами под руководством молодых ученых” Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими молодыми учеными (проект № 18-72-10161).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen S.K., Jin S., Kammlott G.W.* // J. Magn. Magn. Mater. 1992. V. 110. P. 65.
2. *Ching W.Y., Xu P.Y.* // J. Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. № 2. P. 2904.
3. *Минкова И.О., Менушенков В.П., Савченко Е.С., Железный М.В.* // МиТОМ. 2018. № 8. С. 52.
4. *Minkova I.O., Menushenkov V.P., Savchenko A.G., Minkov O.B.* // Mater. Res. Innovat. 2019. V. 23. № 7. P. 422.
5. *Комков Н.Т., Менушенков В.П., Минкова И.О. и др.* Способ легирования железа азотом. Пат. РФ № 2665658. 2018.
6. *Liu L., Bin Y., Hongyanet W. et al.* // Chin. Sci. Bull. 1998. V. 43. № 6. P. 467.
7. *Bokhonov B., Korchagin M., Borisova Yu.* // J. Alloys Compounds. 2004. V. 372. P. 141.
8. *Tao J.G., Yao B., Yang J.H. et al.* // J. Alloys Compounds. 2004. V. 384. P. 268.
9. *Шелехов Е.В., Свиридова Т.А.* // МиТОМ. 2000. № 8. С. 16.
10. <http://srdata.nist.gov/xps>.
11. *Gupta R.P., Sen S.K.* // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 1. P. 15.
12. *Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S.* // Surf. Interface Anal. 2004. V. 36. P. 1564.
13. *Torres J., Perry C.C., Bransfield St.J., Fairbrother D.H.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 5558.
14. *Grafouté M., Petitjean C., Diama A. et al.* // Surf. Coat. Techn. 2015. V. 272. P. 158.
15. *Кондорский Е.И.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. № 8. С. 1638.