

**Ю. Ю. Румянцева^{1,*}, С. О. Лисовенко², В. З. Туркевич²,
П. П. Клімчик¹, Н. М. Білявіна³, В. М. Бушля⁴,
Д. О. Савченко², С. Ан. Клименко², Д. В. Туркевич²**

¹Lukasiewicz Research Network – Krakow Institute of Technology,
Krakow, Poland

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна

³Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, Україна

⁴Division of Production and Materials Engineering, Lund University,
Lund, Sweden

*yrumianceva@gmail.com

Особливості реакційної взаємодії нітриду бору з нітридом танталу за присутності мікрОВОЛОКОН та рідкого алюмінію

Представлено результати термодинамічного моделювання надтвердих матеріалів на основі кубічного нітриду бору (cBN) зі зв'язкою нітриду танталу (TaN) та добавками алюмінію, а також мікрОВОЛОКОН різної фізико-хімічної природи (оксидних (Al_2O_3 , $Mg_2B_2O_5$) та не оксидних (SiC , Si_3N_4)). Проведено експериментальну перевірку теоретично обрахованої хімічної взаємодії між компонентами надтвердих композиційних матеріалів. Встановлено, що хімічна природа мікрОВОЛОКОН значно впливає на реакційну взаємодію між матеріалом матриці cBN та зв'язки TaN за участю рідкого алюмінію з утворенням бориду танталу.

Ключові слова: термобаричне спікання, кубічний нітрид бору, термодинамічне моделювання, мікрОВОЛОКОНА.

Композити на основі кубічного нітриду бору (cBN) – відома група різальних матеріалів, що використовують для обробки широкого спектра виробів завдяки комплексу властивостей: високій твердості, хімічній стабільності в широкому діапазоні температур тощо. Проте необхідність постійного підвищення ефективності роботи цих інструментів вимагає створення нових композицій таких матеріалів [1]. Найчастіше досвід та знання науковців дозволяють підібрати нові склади з покращеними властивостями, однак процес підбору складу та технологічних параметрів спікання є складним та високовартісним. Одним з можливих виходів є аналіз всіх експериментально доступних на сьогодні даних та побудова термодинамічних моделей взаємодії вихідних компонентів в таких композитах (оскільки відомо, що термодинамічне моделювання дозволяє скоротити кількість експериментів, необхідних для розробки матеріалу з оптимальним набором властивостей).

Основною задачею даної роботи було порівняння результатів термодинамічного моделювання з експериментально отриманими (тобто, результатами рентгенофазового аналізу зразків, отриманих методом високотемпературного

спікання в умовах високих (7,7 ГПа) тисків та різних (20, 1600, 1900, 2000 і 2150 °С) [3]) температур для наступних систем: cBN–TaN–Al, cBN–TaN–Al–SiC, cBN–TaN–Al–Si₃N₄, cBN–TaN–Al–Al₂O₃, cBN–TaN–Al–Mg₂B₂O₅. Очікували, що виконання даної задачі дозволить досягти основної мети даної роботи – поглибити знання про особливості спікання композитів на основі cBN зі зв'язкою TaN з метою подальшої оптимізації технологічних параметрів спікання даних композитів.

Термодинамічне моделювання проводили за допомогою програмного пакету ThermoCalc. Рентгенологічні дослідження виконано з використанням дифрактометра STOE Darmstadt. Дифрактограми було отримано в дискретному режимі, крок зйомки складав 0,01°, час експозиції – 3 с в кожній точці. Мікроструктуру отриманих композитів було досліджено методом сканувальної електронної мікроскопії за допомогою електронного мікроскопу Tescan Mira3 High Resolution Schottky Field Emission (фірма “Tescan”, м. Брно, Чехія).

Відповідно до теоретичних уявлень, матеріал матриці (cBN) реагує з матеріалом зв'язки (TaN) за участю рідкого Al з утворенням бориду танталу та нітриду алюмінію за рівнянням



Результати термодинамічного моделювання вказували на те, що для зразків всіх систем зі зв'язкою нітриду танталу має відбуватися не тільки утворення бориду танталу та нітриду алюмінію, але й утворення твердих розчинів бору в матеріалі зв'язки (рис. 1).

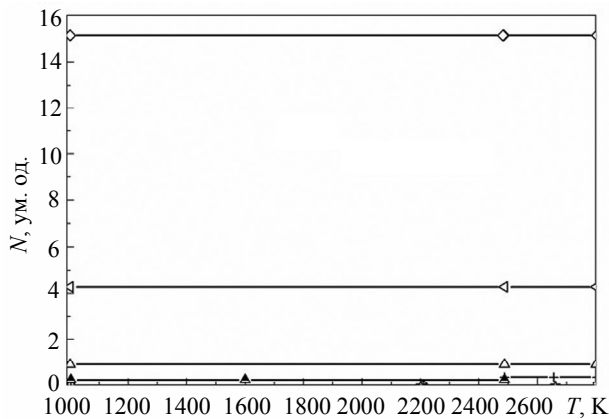


Рис. 1. Результати термодинамічного моделювання в системі cBN–TaN–Al за високого (7,7 ГПа) тиску: AlN (Δ), твердий розчин B в TaN (◁), TaB (+), cBN (◇), Al₂O₃ (▲), газ (□).

Проте, результати розшифровки дифрактограм зразків системи cBN–TaN–Al показали відсутність утворення бориду танталу у всьому температурному інтервалі спікання. Відсутність TaB, швидше за все, пов'язана з недостатньою тривалістю експерименту, яка необхідна для завершення термодинамічно передбаченого процесу. На це вказує наявність термодинамічно нерівноважних фаз (Ta_{0,9}N, Ta₅N₆, Ta₃N₅, Ta₂N), утворення яких пов'язане з процесами дифузії між зв'язкою (TaN) і матрицею (cBN–Al). Слід зазначити, що для всіх інших досліджуваних систем спостерігали утворення TaB, що вказує на достовірність вищенаведеної гіпотези. Температурний інтервал утворення TaB у цьому разі суттєво залежав від фізико-хімічної природи мікрОВОлокна і становив 1900–1950 °С для системи cBN–TaN–Al–Si₃N₄, 1900–2000 °С – для

системи $c\text{BN-TaN-Al-SiC}$ та $1900\text{--}2150\text{ }^\circ\text{C}$ – для систем $c\text{BN-TaN-Al-Al}_2\text{O}_3$ і $c\text{BN-TaN-Al-Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (рис. 2, а). Отже, додавання мікрОВОЛОКОН активує перебіг дифузійних процесів і полегшує протікання реакції через рідку фазу. Активація дифузійних процесів у разі додавання мікрОВОЛОКОН, швидше за все, пов'язана з дією атомів кремнію та кисню, що входять до складу мікрОВОЛОКОН. Крім того, різниця значень коефіцієнта теплового розширення (КТР) та модуля Юнга для ВОЛОКОН і матриці обумовлює виникнення локальних напружень всередині матеріалу під час його нагрівання, а отже, на межі ВОЛОКОН–матриця локальний тиск може бути дещо вищим за тиск в інших точках зразка. Слід відмітити, що різниця КТР матриці ($\text{КТР}_{c\text{BN}} = 1,2\text{--}3,6 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) та ВОЛОКОН є вищою у разі додавання оксидних ВОЛОКОН ($\text{КТР}_{\text{окс. вол.}} \text{ складає від } 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ до } 26 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) у порівнянні з безоксидними ($\text{КТР}_{\text{безокс. вол.}} \text{ складає від } 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ до } 5,12 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$), що також корелює з вищезгаданим розширенням температурних інтервалів.

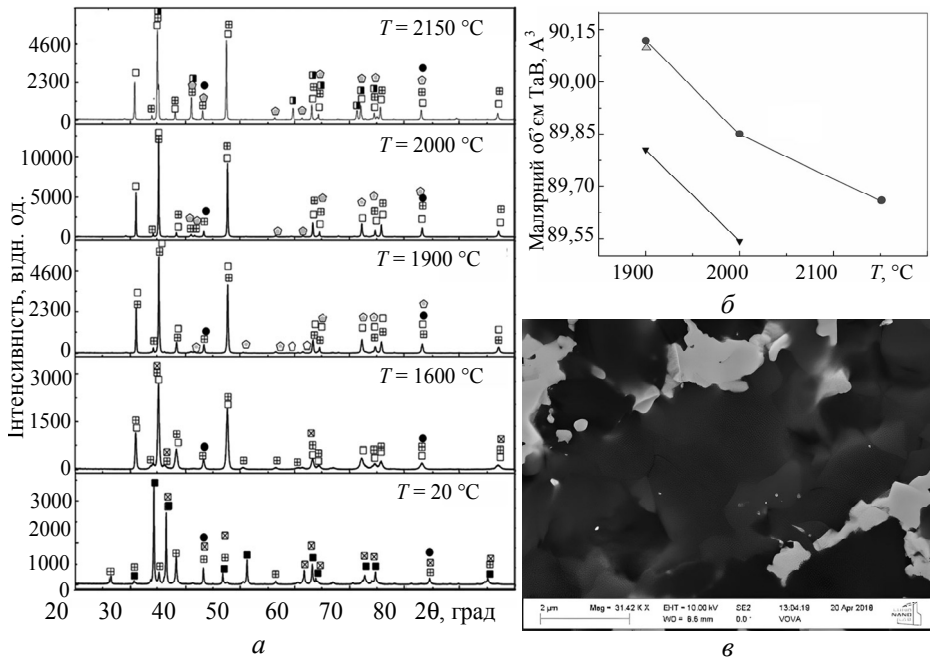


Рис. 2. Рентгенограми зразків ТаВ з додаванням 10 % (за об'ємом) $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($\epsilon\text{-TaN}$ (■), ТаВ (○), $c\text{BN}$ (●), $\text{TaN}_{0,9}$ (□), Ta_5N_6 (⊕), Ta_2N (⊗), ТаN (■)), спечених за різних температур (а); залежність параметра ґратки ТаВ (5 (●), 10 (Δ), 15 (▼) % $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) від температури спікання композитів (б); електронно-мікроскопічне зображення композита $c\text{BN-TaN-Al-Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (в).

Молярний об'єм утвореного ТаВ у більшості випадків зменшується як зі збільшенням вмісту мікрОВОЛОКОН, так і з підвищенням температури спікання (див. рис. 2, б). “Стискання” ґратки ТаВ, швидше за все, пов'язане з виникненням складного напружено-деформованого стану в спечених зразках через суттєву різницю КТР (від $1,2 \cdot 10^{-6}$ до $23 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) і модулів Юнга (від 70 до 900 ГПа) компонентів композиційних матеріалів.

Мікроструктура $c\text{BN-TaN-Al-Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ композитів (див. рис. 2, в) характеризується найбільшою неоднорідністю серед усіх досліджених систем, ознаками утворення твердих розчинів і взаємодії матриці та мікрОВОЛОКОН вже за мінімальної температури спікання $1600\text{ }^\circ\text{C}$, що також може пояснювати відсутність піків $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ на рентгенограмах (див. рис. 2, а).

ВИСНОВКИ

Проведене термодинамічне моделювання передбачило утворення ТаВ у вивчених системах. Результати рентгенофазового аналізу продемонстрували значний вплив хімічної природи мікрОВОЛОКОН на процес взаємодії між матрицею та зв'язкою: додавання безоксидних мікрОВОЛОКОН розширювало температурний інтервал взаємодії матриці та зв'язки до 1900–2000 °С, а оксидних – до 1900–2150 °С. Найбільш вірогідно, це пов'язано з активаційною дією атомів кремнію та кисню, що входять до складу цих мікрОВОЛОКОН.

ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано за підтримки проєкту “Розробка та дослідження нових композитів на основі кубічного нітриду бору для оснащення різальних інструментів” за фінансування НАН України (державний реєстраційний номер 0122U002232) та науково-технічного договору з МОН України № РН/14-2023 (державний реєстраційний номер 0123U102772).

Yu. Yu. Rumiantseva¹, S. O. Lysovenko², V. Z. Turkevych²,
P. P. Klimchyk¹, N. M. Bilyavina³, V. M. Bushlya⁴,
D. O. Savchenko², S. An. Klymenko², D. V. Turkevych²

¹Lukasiewicz Research Network – Krakow Institute of Technology,
Krakow, Poland

²Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

⁴Division of Production and Materials Engineering, Lund University,
Lund, Sweden

The features of the reactive interaction of boron nitride
with tantalum nitride in the presence of microfibers
and liquid aluminum

The results of thermodynamic modeling of cubic boron nitride (cBN)-based superhard materials with tantalum nitride (TaN) binder and aluminum additives, as well as microfibers with different physical and chemical nature (oxide (Al_2O_3 , $Mg_2B_2O_5$) and non-oxide (SiC , Si_3N_4)) are presented. Experimental verification of the theoretically calculated chemical interactions between the components of superhard composite materials was carried out. It was found that the chemical nature of microfibers significantly affects the reactive interaction between the matrix material – cBN and the binder TaN with the participation of liquid aluminum with the formation of tantalum boride.

Keywords: *thermobaric sintering, cubic boron nitride, thermodynamic modeling, microfibers.*

1. Sahin Y. Comparison of tool life between ceramic and cubic boron nitride (CBN) cutting tools when machining hardened steels. *J. Mater. Process. Technol.* 2009. Vol. 209, no. 2. P. 3478–3489.
2. Andersson J.O., Helander T., Holund L., Shi P., Sundman B. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *Calphad.* 2002. Vol.26, no. 2. P. 273–312.
3. Rumiantseva Yu.Yu., Bushlya V.N., Turkevich V.Z. The influence of SiC and Al_2O_3 whiskers on the properties of whisker-reinforced cBN-based composites. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no. 6. P. 377–387.

Надійшла до редакції 19.07.23

Після доопрацювання 22.07.23

Прийнята до опублікування 25.07.23