

Одержання, структура, властивості

УДК 666.792.34:539.89

**В. З. Туркевич*, М. П. Беженар, А. М. Пацик,
Д. В. Туркевич**

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

*vturk@ism.kiev.ua

Термодинамічний розрахунок діаграми стану системи Al–B–N за тиску до 9 ГПа

В межах моделей феноменологічної термодинаміки за допомогою програмного пакету Thermo-Calc з використанням параметрів взаємодії за літературними даними та рівняння стану конкуруючих фаз розраховано діаграму стану системи алюміній–бор–нітроген за тиску від 0,1 МПа до 9 ГПа. Співставлення результатів розрахунку з експериментальними дослідженнями фазового складу зразків полікристалічного кубічного нітриду бору, спечених за високих тисків і температур, показало їхню відповідність.

Ключові слова: діаграма стану, високі тиски, високотверді композити.

ВСТУП

Внаслідок високої твердості та низької інтенсивності хімічної взаємодії PCBN-матеріали широко застосовують для обробки різанням сталей, чавунів, нікелевих суперсплавів та інших сплавів чорних металів, а також зварювання тертям з перемішуванням [1]. Матеріали PCBN складаються з надтвердих частинок cBN та керамічної зв'язуючої фази. У деяких випадках може бути застосовано реакційне спікання для полегшення процесу спікання за високого тиску і за високої температури. Частинки cBN у зв'язуючих фазах були тонко диспергованими. З'єднання cBN зі зв'язуючими фазами необхідне для досягнення високої міцності. Об'ємний відсоток cBN варіюється від 60 % (група BL) до 95 % (група BH). Найчастіше використовують керамічні зв'язуючі фази на основі сполук Al, і саме тому дана робота присвячена побудові діаграми стану системи Al–B–N за високих тисків.

Огляд фазової рівноваги в системі Al–B–N опубліковано в [2]. Для найкращого узгодження тернарних і бінарних даних використовують бінарні описи програми MSIT Binary Evaluation, які базуються на дослідженні Al–B [3], Al–N [4] та B–N [5].

Гіпотетичну фазову діаграму псевдобінарної системи AlN–BN за тиску 8–9 ГПа і температури 2000–2500 °С побудовано в [6]. Термодинамічні розрахунки на основі моделі регулярного розчину передбачили наявність нестабільної області змішування в системі AlN–BN [7]. Версію діаграми псевдобінарної системи AlN–BN за тиску 6 ГПа, яка пояснює утворення кубічного нітриду бору в цій системі, запропоновано в [8].

Ізотермічні перерізи за температури 2500 °С і тиску 100 кПа або 2500 °С і 8 ГПа, наведені в [9], показують досить незвичайне розширення твердих розчинів на основі AlN і BN. Фазову рівновагу в системі Al–B–N за температури 900 °С за тиску аргону 100 кПа (за відсутності зовнішнього азоту) було встановлено на основі рентгеноструктурного аналізу порошків [10, 11]. Параметри кристалічних ґраток вказують на взаємну розчинність AlN і BN менше ~ 4 % (моль) без суттєвих змін розчинності в області температур 900–1600 °С, а азот практично не розчиняється в бінарних бориди алюмінію. В системі Al–B–N не існують потрійні сполуки. Деякі ізотермічні перерізи за атмосферного тиску було розраховано за допомогою програми Thermo-Calc [12].

Варіанти діаграми стану подвійної системи Al–B за атмосферного тиску з використанням даних термічного, рентгенівського і хімічного аналізів, а також термодинамічних розрахунків, приведено в [13]. В [14] за допомогою моделей феноменологічної термодинаміки з параметрами взаємодії, отриманими на основі експериментальних даних щодо фазової рівноваги за високих тисків і температур, вивчено еволюцію топології діаграми стану системи алюміній–бор за тисків до 8 ГПа. Фазову діаграму потрійної системи Al–B–N за високих тисків не було побудовано.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ МОДЕЛІ ТА ПАРАМЕТРИ СИСТЕМИ AL–B–N

У даній роботі з використанням програмного пакету Thermo-Calc [15] виконано термодинамічний розрахунок діаграми стану системи Al–B–N за тисків від 0,1 МПа до 7,7 ГПа. Моделі фаз, параметри стабільності та взаємодії фаз системи за атмосферного тиску, що були використані, взято з [12]. Рідку фазу описано моделлю “іонізована рідина” [16]. Для опису термодинамічного потенціалу твердих фаз застосовано “формалізм енергії сполук” [17]. Баричні залежності мольних об’ємів фаз представлено у наближенні Мурнагана [18]. Значення мольних об’ємів фаз, модулів стиску та їхніх похідних, коефіцієнтів термічного розширення для розрахунку залучено з баз даних, які підтримує Springer Materials, або оцінено за значеннями аналогічних величин відомих нітридів (таблиця).

РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХНІЙ АНАЛІЗ

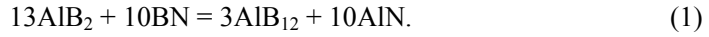
Результати розрахунку представлено на рис. 1–3.

За високих тисків розшарування рідкої фази на дві рідини L_1 та L_2 зберігається.

За даними [19] взаємодія розплаву Al з cBN за тиску 8 ГПа починається за температури 1270 °С з утворенням AlN, AlB₂ та AlB₁₂. Встановлено, що постійна ґратки cBN зростає під час реакційного спікання cBN та Al [20].

Послідовність утворення фаз в процесі підвищення температури за тиску 6 ГПа повністю співпадає з експериментальними спостереженнями [19]. Вихідна шихта складається з порошків Al та cBN. Після стискання процес нагрівання приводить до плавлення Al, в якому розчиняється hBN. Першим кристалізується AlN (див. рис. 3). Витримка за високих тисків і температур при-

водить до розчинення hBN та кристалізації AlB₂. Подальша витримка викликає кристалізацію AlB₁₂ і протікання реакції



Параметри вільної енергії Гіббса фаз системи Al–B–N

Фаза	V_0 , м ³ /моль	B , ГПа	B'	α , К ⁻¹
Al _{рідкий}	$10,71 \cdot 10^{-6}$	72,5	4,85	$72 \cdot 10^{-6}$
Al _{тук}	$9,99 \cdot 10^{-6}$	72,5	4,85	$59,7 \cdot 10^{-6} + 29,6 \cdot 10^{-9} \cdot T$
B _{рідкий}	$5,054 \cdot 10^{-6}$	204,9	4,3	$1,57 \cdot 10^{-6} + 26,3 \cdot 10^{-9} \cdot T$
B _γ	$4,35 \cdot 10^{-6}$	236,9	2,7	$1,57 \cdot 10^{-6} + 26,3 \cdot 10^{-9} \cdot T$
B _т	$3,97 \cdot 10^{-6}$	236,9	2,7	$1,57 \cdot 10^{-6} + 26,3 \cdot 10^{-9} \cdot T$
B _β	$4,74 \cdot 10^{-6}$	204,9	4,3	$19,2 \cdot 10^{-6} + 26,3 \cdot 10^{-9} \cdot T$
hBN	$10,855 \cdot 10^{-6}$	36,8	5,6	$24,57 \cdot 10^{-6} + 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot T$
cBN	$7,12 \cdot 10^{-6}$	382,0	4,46	$8,58 \cdot 10^{-6} + 2,12 \cdot 10^{-9} \cdot T$
B ₁₃ N ₂	$63,47 \cdot 10^{-6}$	202,0	4,0	$19,3 \cdot 10^{-6}$
B ₅₀ N ₂	$236,1 \cdot 10^{-6}$	166,9	4,0	$16,2 \cdot 10^{-6}$
AlB ₂	$15,23 \cdot 10^{-6}$	170,1	4,3	$1,57 \cdot 10^{-6} + 26,3 \cdot 10^{-9} \cdot T$
AlB ₁₂	$61,21 \cdot 10^{-6}$	176,7	4,3	$1,57 \cdot 10^{-6} + 26,3 \cdot 10^{-9} \cdot T$
AlN	$12,57 \cdot 10^{-6}$	207,9	4,0	$18,0 \cdot 10^{-6}$

Примітка. V_0 – мольний об'єм; B – модуль стиску; $B' = dB/dp$; α – об'ємний коефіцієнт термічного розширення.

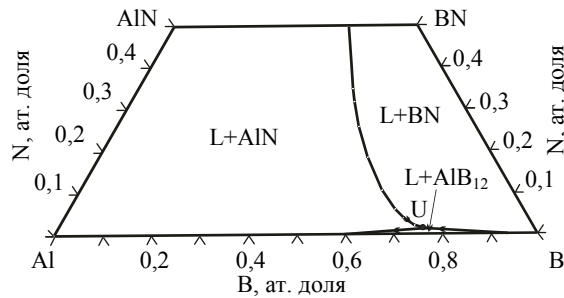


Рис. 1. Проекція поверхні ліквідус діаграми стану системи Al–B–N за тиску 0,1 МПа; U – нонваріантна реакція перехідного типу $L + \text{BN} \rightleftharpoons \text{AlB}_{12} + \text{AlN}$.

Оскільки ця реакція твердофазна, вона вимагає високої температури та довгого часу протікання, що і реалізується у експериментальних процесах спікання PCBN – утворюється композит з AlB₁₂. За температури, меншої за 1500 К, ця реакція не реалізується.

Водночас можливе протікання реакції



яка теж приводить до формування AlB₁₂, але викликає утворення рідкого Al, краплі якого знаходять на поверхні зразків після завершення НРНТ-експериментів. Утворення алюмінію є небажаним процесом, оскільки ослаблює структуру полікристала і знижує його фізико-механічні властивості, тому вкрай важливим є проведення спікання за температурним режимом, який унеможливує реакцію (2) і забезпечує протікання реакції (1).

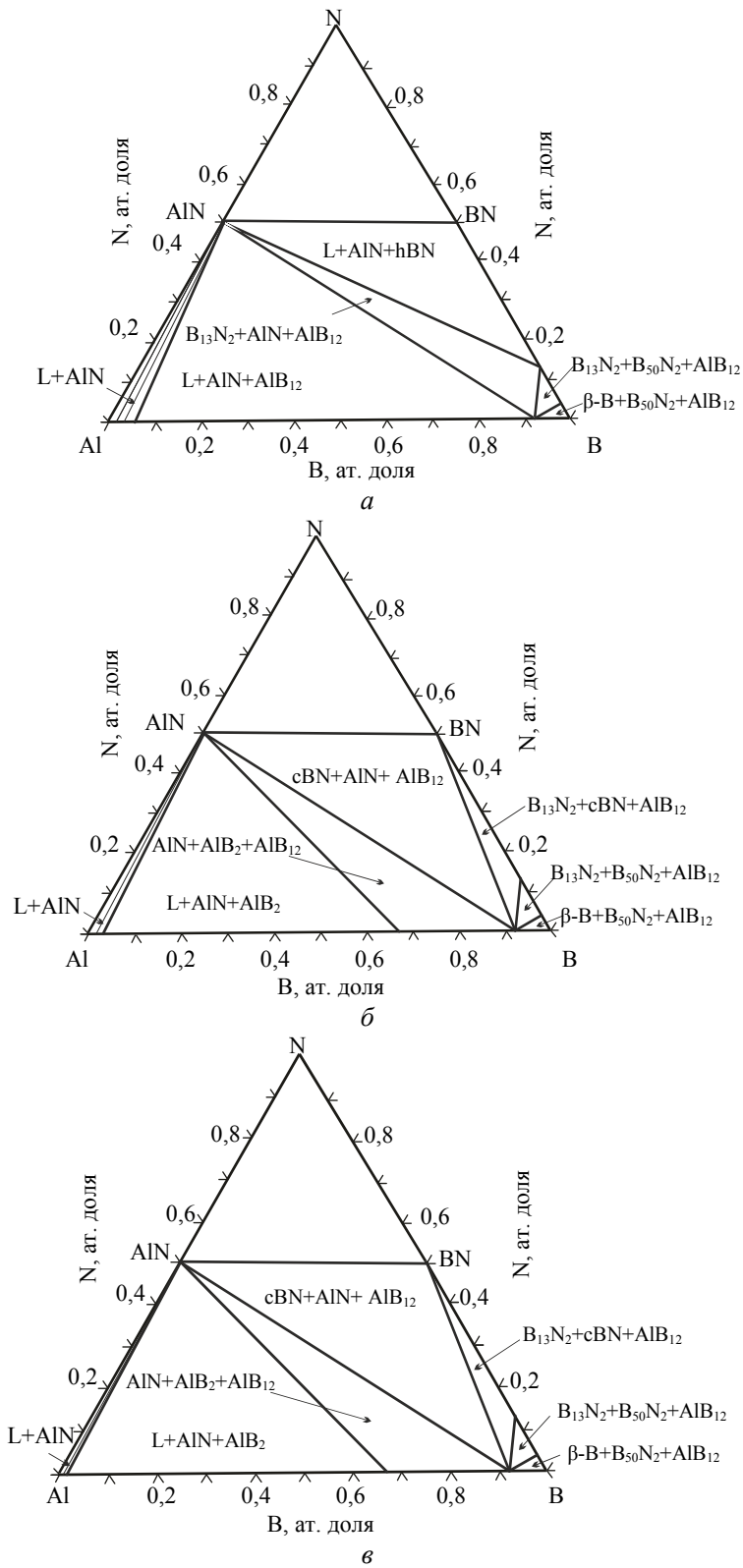


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграму стану системи Al–B–N за температури 1500 К: 0,1 МПа (а), 3 (б), 6 (в), 9 ГПа.

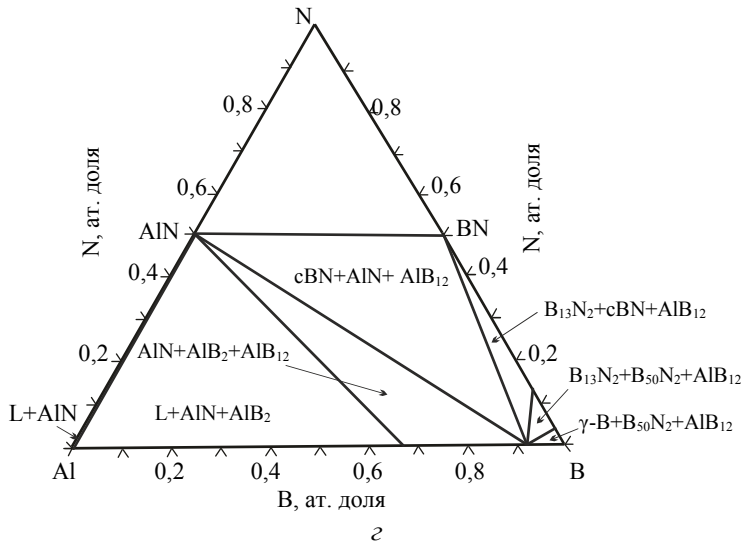


Рис. 2. (Продовження).

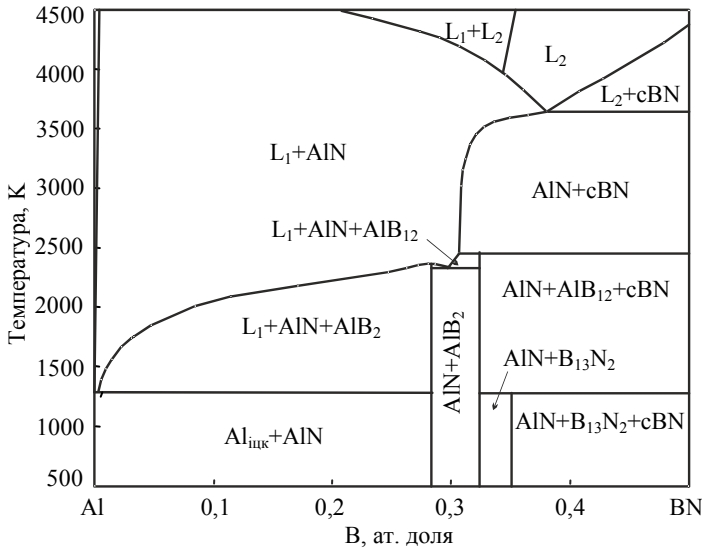


Рис. 3. Політермічний переріз Al–BN потрійної діаграми стану системи Al–B–N за тиску 6 ГПа.

ВИСНОВКИ

Співставленням результатів термодинамічного розрахунку діаграми стану системи алюміній–бор–нітроген за тисків від 0,1 МПа до 9 ГПа з експериментальними даними фазового складу зразків полікристалічного кубічного нітриду бору, спечених за високих тисків і температур, було доведено їхню відповідність.

ФІНАНСУВАННЯ

Робота, представлена у статті, є частиною дослідницького проекту № III-1-22 (0138) ЦП, який фінансується Національною академією наук України, а також проекту, що виконується за договором № РН14 з Міністерством освіти та науки України.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

V. Z. Turkevich, M. P. Bezhenar, A. M. Patsyk, D. V. Turkevych
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Thermodynamic calculation of the state diagram of the Al–B–N
system at pressures up to 9 GPa

Within the framework of phenomenological thermodynamics models, the diagram of the state of the aluminum-boron-nitrogen system at pressures from 0.1 MPa to 9 GPa was calculated with the Thermo-Calc software package using literature data on the interaction parameters and equations of state of competing phases. The calculation results are compared with experimental data on the phase composition of polycrystalline cubic boron nitride samples sintered at high pressures and temperatures. Their correspondence is shown.

Keywords: phase diagram, high pressure, high hardness composites.

1. Liu Q., Steel R., Peterson J., Horman S., Collier M., Marshall D.B., Davis J.B., Mahoney M. Advances in friction stir welding tooling materials development. *Proc. Int. Offshore Polar Eng. Conf.* 2010. Vol. 4. P. 298–302.
2. Tomashik V. Aluminium–Boron–Nitrogen. *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology – New Series IV/11A1*. P. 56–66.
3. Tedenac J.-C. Al–B (Aluminium–Boron). MSIT Binary Evaluation Program. *MSIT Workplace* / ed. G. Effenberg. MSI, Materials Science International Services GmbH. Stuttgart, 2003.
4. Ferro R., Bochvar, N., Sheftel, E., Ding, J.J. Al–N (Aluminum–Nitrogen), MSIT Binary Evaluation Program. *MSIT Workplace* / ed. G. Effenberg. MSI, Materials Science International Services GmbH. Stuttgart, 2003.
5. Record M.Ch., Tedenac J.-C. B–N (Boron–Nitrogen). MSIT Binary Evaluation Program. *MSIT Workplace* / ed. G. Effenberg. MSI, Materials Science International Services GmbH. Stuttgart, 2003.
6. Бартницкая Т.С., Бутыленко А.К., Луговская Е.С., Тимофеева И.И. Изучение квазибинарного сечения AlN–BN при высоких давлениях. *Материалы респуб. научн. семинара “Высокие давления и свойства материалов”*. Киев, 1978. С. 90–94.
7. Takayama T., Yuri M., Itoh K., Baba T., Harris Jr. J.S. Analysis of phase-separation region in wurtzite group III nitride quaternary material system using modified valence force field model. *J. Cryst. Growth*. 2001. Vol. 222, nos.1–2. P. 29–37.
8. Turkevich V., Taniguchi T., Andreev A., Itsenko P. Kinetics and mechanism of cubic boron nitride formation in the AlN–BN system at 6 GPa. *Diamond Relat. Mater.* 2004. Vol. 13, is. 1. P. 64–68.
9. Андреева Т.В., Бартницкая Т.С., Бутыленко А.К., Горячев Ю.М., Тимофеева И.И. Влияние давления на фазовый состав системы бор–азот–алюминий. *Процессы взаимодействия на границе раздела фаз* / за ред. П.С. Кислого. Киев: ИСМ, 1982. P. 70–74.
10. Remschnig K., Duschaneck H., Rogl P. The ternary system Al–B–N. *COST 507 Leuven Proceedings*. 1991. Part A. A2.
11. Rogl P., Schuster J.C. Al–B–N (Aluminum–Boron–Nitrogen). *Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems / Monogr. Ser. Alloy Phase Diag.* 1992. P. 3–5.
12. Wen H.M.Sc. Thermodynamic Calculations and Constitution of the Al–B–C–N–Si–Ti System (in German). Thesis, Univ. Stuttgart, 1993. P. 1–183.
13. Кислый П.С., Неронов В.А., Прихна Т.А., Бевза Ю.В. Бориды алюминия. Київ: Наук. думка, 1990. 190 с.
14. Turkevich V.Z., Stratiichuk D.A., Tonkoshkura M.A., Bezhenar N.P. Thermodynamic calculation of the Al–B system at pressures to 8 GPa. *J. Superhard Mater.* 2014. Vol. 36, no. 6. P. 437–439.
15. Andersson J.-O., Helander T., Höglund L. Shi P., Sundman B. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *Calphad*. 2002. Vol. 26, no. 2. P. 273–312.

16. Hillert M., Jansson B., Sundman B., Ågren J. A two-sublattice model for molten solutions with different tendency for ionization. *Metall. Trans. A*. 1985. Vol. 16, no. 1. P. 261–266.
17. Hillert M. The compound energy formalism. *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 320, no. 2. P. 161–176.
18. Murnaghan F.D. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Nation. Acad. Sci. USA*. 1944. Vol. 30, no. 9. P. 244–247.
19. Беженар М.П. Фізико-хімічна взаємодія в процесі спікання кубічного нітриду бору з алюмінієм при високих тисках. *Сверхтв. материалы*. 1999. № 2. С. 4–11.
20. Беженар М.П., Божко С.А., Нагорний П.О., Білявина Н.М., Марків В.Я. Взаємодія кубічного нітриду бору з алюмінієм в присутності вуглецю. *Сверхтв. материалы*. 2000. № 4. С. 36–40.

Надійшла до редакції 01.12.23

Після доопрацювання 18.12.23

Прийнята до опублікування 19.12.23