



ТУРКЕВИЧ

Володимир Зіновійович – член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор, директор Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України
<https://orcid.org/0000-0002-1441-4269>
<http://www.researcherid.com/rid/E-5856-2011>

СИНТЕЗ І СПІКАННЯ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ: ТЕРМОДИНАМІКА ТА КІНЕТИКА

Стенограма наукової доповіді на засіданні Президії НАН України 8 листопада 2017 року

У доповіді наведено результати досліджень, проведених в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, з вивчення термодинаміки та кінетики процесів синтезу і спікання надтвердих матеріалів на основі алмазу й кубічного нітриду бору, а також вдосконалення технологій їх отримання, розроблення фізико-хімічних основ створення надтвердих матеріалів з підвищеними фізико-механічними властивостями, термічною стабільністю та хімічною інертністю.

Шановні члени Президії!

Шановні колеги!

За визначенням до надтвердих речовин належать такі речовини, твердість яких перевищує твердість корунду (кристалічного оксиду алюмінію), тобто надтверді речовини мають твердість, вищу за 20 ГПа. На сьогодні перелік відомих надтвердих матеріалів містить понад 40 речовин. Беззаперечними лідерами серед них є природні і штучні алмази, друге місце посідає кубічний карбонітрид бору з алмазоподібною кристалічною ґраткою, третє – кубічний нітрид бору, далі йдуть карбіди, бориди і нітриди, зокрема синтезовані в лабораторних умовах.

Фазова діаграма вуглецю кілька разів уточнювалася. Останній, найбільш точний на сьогодні її варіант наведено в роботі Ф. Банді [1] (рис. 1). Алмаз є фазою високого тиску, графіт – атмосферного, а червоною лінією на рисунку позначено плавлення евтектики (або перитектики) в системі вуглець–метал, синя область відповідає інтервалу тисків і температур, де існує рідка фаза, яка розчинює в собі вуглець, пересичується відносно алмазу і, відповідно, з такого розчину кристалізується алмаз.

Як саме відбувається цей процес, можна побачити на ізобаричних перерізах системи залізо–вуглець (рис. 2). Ці результати узагальнено в нашій роботі [2], в якій діаграми було побудовано в діапазоні тисків від атмосферного до 8 ГПа. Високий

тиск змінює топологію діаграми стану і сприяє стабілізації фаз з високою питомою густиною. До таких фаз належать цементит і карбід Fe_7C_3 . Ліквідус — зелена лінія на рис. 2, що відокремлює область L+D, — є граничною розчинністю алмазу у вуглець; саме до цього значення може розчинюватися вуглець і пересичувати розчин у розплаві.

Як правило, синтез алмазів здійснюють не у подвійних, а в потрійних системах, оскільки потрійна евтектика знижує температуру появи рідкої фази і збільшує ресурс апаратів високого тиску. До таких систем належать залізо—нікель—вуглець, залізо—алюміній—вуглець, марганець—нікель—вуглець та ін. У цих системах доцільно вивчати кінетику перетворення, що ми і зробили. На синхротроні ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), розташованому у Греноблі (Франція) було вивчено кінетику кристалізації алмазу в системі Fe—Ni—C [3], а на японському прискорювачі SPring-8 (Super Photon ring — 8), розташованому в префектурі Хього, — кінетику кристалізації алмазу в системі Fe—Al—C [4]. Ступінь перетворення графіту в алмаз (α) залежить від температури: з підвищенням температури графіт розчинюється, алмаз кристалізується і ступінь перетворення змінюється від 0 до 1. Цікаво, що в системі Fe—Al—C на залежності ступеня перетворення від часу (експерименти проводили за трьох сталих температур) можна бачити, що збільшення температури призводить до уповільнення реакції (рис. 3), хоча можна було б очікувати, що зростання температури інтенсифікує реакцію. Причина цього проста. У міру наближення до лінії рівноваги графіт—алмаз зменшується різниця хімічних потенціалів, тобто термодинамічний стимул перетворення, що й зумовлює уповільнення реакції.

Трохи інша ситуація з кристалізацією алмазу спостерігається в системах, що містять воду. Разом з японськими колегами ми досліджували на тому самому синхротроні SPring-8 кінетику кристалізації алмазу в таких системах за тиску 8,8 ГПа і спостерігали інтенсифікацію перетворення зі збільшенням температури [5]. Це

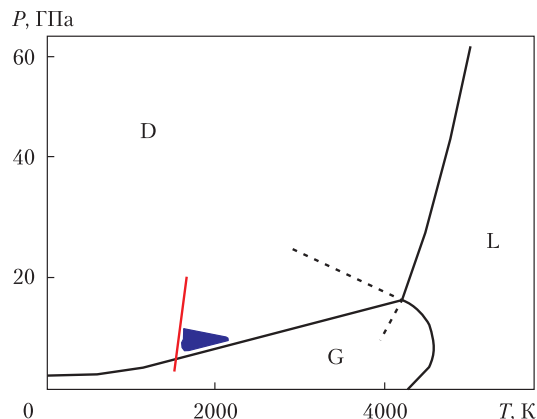


Рис. 1. Фазова діаграма (тиск-температура) елементарного вуглецю [1]

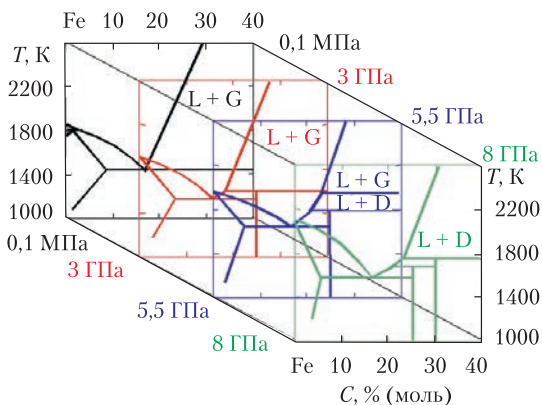


Рис. 2. Фазова діаграма системи Fe—C [2]

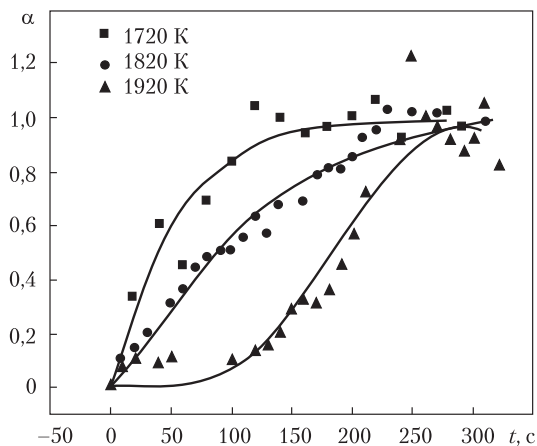


Рис. 3. Кінетика кристалізації алмазу в системі Fe—Al—C [4]

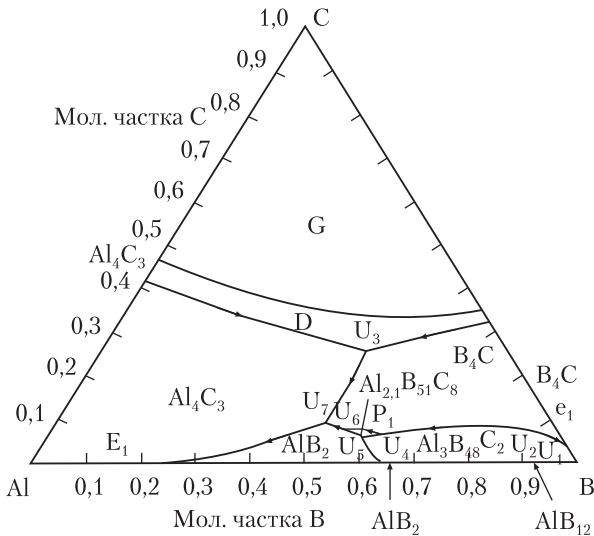


Рис. 4. Діаграма плавкості системи Al–B–C за тиску 7,7 ГПа [6]

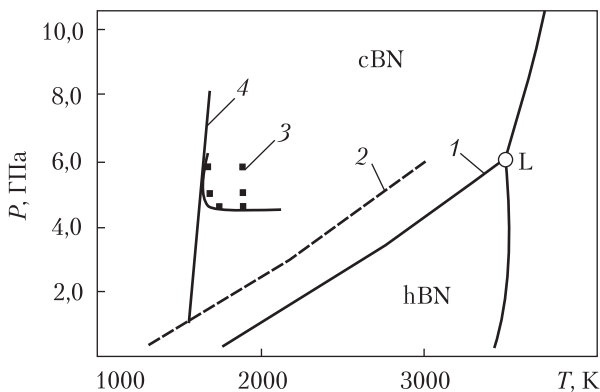


Рис. 5. Фазова діаграма нітриду бору: 1 – лінія рівноваги hBN–cBN, побудована за участю автора доповіді; 2 – попередній варіант лінії рівноваги hBN–cBN; 3 – значення p, T -параметрів, за яких відбувається утворення cBN; 4 – лінія контактного плавлення в системах BN–розчинник

означає, що в цьому випадку ми перебуваємо ще далеко від лінії рівноваги графіт–алмаз.

Було побудовано низку діаграм стану за допомогою термодинамічного розрахунку з використанням феноменологічних моделей, у яких параметри взаємодії було знайдено на основі експериментальних даних. Ми дослідили 12 таких систем, і одна з них – це сис-

тема алюміній–бор–вуглець [6]. На діаграмі плавкості системи Al–B–C за тиску 7,7 ГПа (рис. 4) можна бачити, що область кристалізації алмазу (D) знаходиться поруч з областю кристалізації карбіду Al_4C_3 . З цього випливає, що використання сплавів, у яких може відбуватися одночасна кристалізація алмазу і карбіду алюмінію, є недоцільним, оскільки це приводить до включення Al_4C_3 , а він дуже легко взаємодіє з вологою повітря, і вже після тижня перебування на повітрі зразки просто розкладаються. Проте, якщо взяти для синтезу матеріалу вуглець і AlB_{12} , то такий політермічний переріз не містить області кристалізації Al_4C_3 , і ми отримуємо міцні зразки з високими фізико-механічними характеристиками.

Як уже зазначалося, третьою за твердістю речовиною є кубічний нітрид бору. Нами побудовано фазову діаграму BN, на якій є фаза низької густини, тобто гексагональний нітрид бору (hBN), рідка фаза і кубічний нітрид бору (cBN). Останні дані свідчать, що, на відміну від алмазу, за кімнатної температури і атмосферного тиску саме кубічний нітрид бору є стабільною фазою [7] (рис. 5).

За допомогою дифракції синхротронного випромінювання ми дослідили кінетику кристалізації кубічного нітриду бору в ряді систем. В одній з них, а саме у системі Li–B–N, зростання температури зумовлює інтенсифікацію швидкості перетворення гексагональної фази в кубічну, що свідчить про те, що ми знаходимося далеко від лінії рівноваги гексагональної і кубічної фаз [8, 9].

Серед інших досліджених нами потрійних систем, які складаються з бору, азоту і металів та сприяють перетворенню гексагонального нітриду бору в кубічний, є система Mg–B–N. Поєднуючи дані, отримані з експерименту і термодинамічного розрахунку, ми побудували діаграму стану цієї системи за тиску 5 ГПа [10]. На цій діаграмі є і область кристалізації кубічного нітриду бору, і область кристалізації дибориду магнію, який також є надтвердим матеріалом, але крім того, як ви всі знаєте, MgB_2 – це ще й перспективний надпровідний матеріал. У системі Mg–B–N ми досліджу-

вали кінетику кристалізації кубічного нітриду бору на синхротроні DESY в м. Гамбург (Німеччина) [11]. Також за розрахунковими даними було побудовано криві швидкості зародкоутворення в цій системі за трьох сталих температур (рис. 6). Часто постає питання: якщо кубічний нітрид бору за атмосферного тиску є стабільною фазою, чому його не можна отримати за цих умов? Як видно з рис. 6, за тисків, нижчих від 4 ГПа, швидкість зародкоутворення настільки мала, що спостерігати в експериментах утворення цієї речовини майже неможливо. Зі зростанням тиску понад 4 ГПа швидкість зародкоутворення різко підвищується і утворення кристалів кубічного нітриду бору вже фіксується в експериментах.

Для досліджень під високим тиском в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України ми використовуємо апарати і комірки високого тиску типу «тороїд», які дозволяють досягти тиску 8 ГПа за максимальної температури 2500 °С і підтримувати такий режим упродовж 5 хв. Для вирощування великих монокристалів алмазу застосовується дещо нижчий тиск і температура, але ці параметри підтримуються протягом 100 годин.

У результаті спікання кубічного нітриду бору з додаванням нітриду кремнію ми отримали новий надтвердий матеріал BSN, який зареєстрували під торговою маркою борсиніт. Порівняння його характеристик з найближчим аналогом KBN 900, створеним японською компанією Sumitomo Electric, наведено в табл. 1.

Внаслідок того, що ми використовуємо більш високі тиски (8 ГПа проти 6 ГПа) і температури спікання (2100 °С проти 1800 °С), наш матеріал має вищі показники твердості, густини і міцності. Проте швидкість зношування борсиніту більша, ніж у KBN 900. Недолік нашого матеріалу пояснюється тим, що при збільшенні швидкості різання у чистових процесах обробки в зоні різання підвищується температура і відбувається хімічна взаємодія між ріжучим матеріалом і матеріалом, що оброблюється.

Для подолання цього недоліку було поставлено завдання створити нове покоління рі-

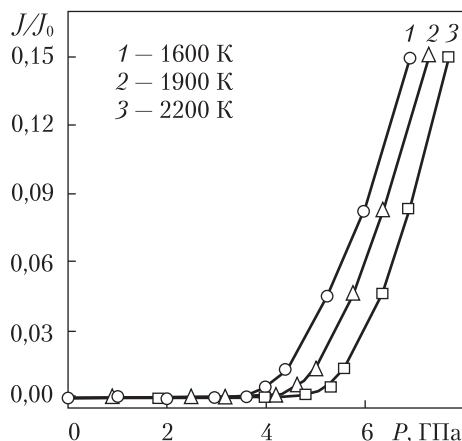


Рис. 6. Розрахункові криві швидкості зародкоутворення в системі Mg–B–N [11]

Таблиця 1. Порівняння властивостей нового надтвердого матеріалу BSN з його найближчим аналогом KBN 900

Властивості	Матеріали	
	BSN	KBN 900
Вміст сBN, %	96	90
Середній розмір зерна, мкм	7,5	9
d , г/см ³	3,46	3,38
HV(50 Н), ГПа	35,3	31,2
K_{1C} , МПа · м ^{1/2}	12,6	11,1
Міцність на вигин σ_r , МПа	—	1050
Міцність на стиск σ_f (50 Н), МПа	2590	—
E , ГПа	860	635
G , ГПа	366	283
B , ГПа	440	279
ν	0,175	0,121

жучих матеріалів на основі кубічного нітриду бору з використанням таких параметрів спікання, які зумовлюють не стільки збільшення механічних характеристик, скільки підвищення хімічної інертності матеріалу і його термічної стабільності. Роботи з цього напрямку виконувалися для систем не лише на основі нітриду бору, а й з алмазу. Результати цих досліджень лягли в основу проектної заявки, яка виграла конкурс Рамкової програми ЄС

«Горизонт-2020», і зараз ми виконуємо проект «Flintstone». Перелік систем, у яких виконано спікання, та характеристики отриманих композитів на основі алмазу і кубічного нітриду бору наведено в табл. 2 і 3 відповідно. Нещо-

Таблиця 2. Характеристики отриманих композитів на основі алмазу ($P = 8,5$ ГПа, $t = 180$ с, $T = 2300$ °С)

Системи	Властивості				
	щільність, г/см ³	пори-стість, %	Е, ГПа	зносо-стій-кість	НК, ГПа
Алмаз-СаСО ₃	3,42	1,5	870	1,35	52
Алмаз-MgCO ₃	3,43	1,1	850	1,45	59
Алмаз-Li ₂ CO ₃	3,29	1	810	—	58
Алмаз-Na ₂ CO ₃	3,4	1,2	705	1,25	58
Алмаз-K ₂ CO ₃	3,39	1	720	1,2	59
Алмаз-SrCO ₃	3,48	1,1	—	1,45	62
Алмаз-RbCO ₃	3,48	1	—	1,25	61
Алмаз-доломіт (СаСО ₃ ·MgCO ₃)	3,44	0,9	920	1,48	60
Алмаз-АlВ ₂ , T = 1950 °С	2,58	4,1	—	—	52 (HV)
Алмаз-Ti ₄ WC ₅ , T = 1950 °С	—	—	800	—	53 (HV)

Таблиця 3. Характеристики отриманих композитів на основі кубічного нітриду бору ($P = 7,7$ ГПа, $t = 45$ с, $T = 2000$ °С)

Системи	Властивості		
	Е, ГПа	HV, ГПа	K _{IC} , МПа·м ^{1/2}
cBN-TiC-Al	601	47	6,3
cBN-Cr ₃ C ₂ -Al	454	35	5,7
cBN-VC-Al	639	37	5,0
cBN-HfC-Al	403	26	2,7
cBN-Cr ₂ N-Al	584	39	4,8
cBN-VN-Al	549	28	4,8
cBN-Cr ₂ B-Al	610	30,7	2,6
cBN-TiB ₂ -Al	519	33	5,9
cBN-MoSi ₂ -Al	523	31	5,0
cBN-TiSi ₂ -Al	408	30	4,1
cBN-ZrO ₂ -Al	391	19	—
cBN-Al ₂ O ₃ -Al	510	35	4,1
cBN-TiCN-Al	593	46	5,3
cBN-Ti ₄ WC ₅ -Al	546	32,9	6,4

давно в Брюсселі відбувся звіт за цим проектом, і досягнуті нами результати було оцінено дуже позитивно.

Спікання алмазного композиту з карбонатами потребує вищих параметрів (тиску, температури), ніж спікання з кобальтом, але в результаті ми отримуємо матеріали більш термостабільні і більш хімічно інертні. Ці дослідження ми виконали для низки карбонатних систем: карбонати кальцію, магнію, літію, натрію, калію, стронцію, рубідію. Це дуже цікаві й перспективні матеріали. Вони ще не запатентовані, але інтерес до них є. Над цим проектом ми працюємо разом з такими фірмами, як E6, Seco, Sandvik Mining, і патентування плануємо здійснювати спільно.

Для створення надтвердих матеріалів нового покоління на основі кубічного нітриду бору ми використовували карбіди, нітриди, бориди металів з додаванням алюмінію для запобігання шкідливому впливу кисню — при взаємодії алюмінію з киснем утворюється корунд Al₂O₃, який є корисною домішкою для таких композитів. В усіх цих системах ми досліджували такі параметри, як твердість, міцність, модуль Юнга, тріщиностійкість, фазовий склад, за допомогою методу електронної мікроскопії вивчали їхню структуру. Встановлено перспективні, на наш погляд, системи для подальшої оптимізації процесу спікання.

Отже, наші дослідження мають дві основні складові: термодинамічний аспект — це діаграми стану і кінетичний аспект — швидкість перетворення. Поєднання цих двох аспектів дозволяє, по-перше, стверджувати, що кубічний нітрид бору дійсно є фазою, яка стабільна за атмосферного тиску, а по-друге, дає можливість оптимізувати процеси синтезу та спікання алмазу і кубічного нітриду бору, а також матеріалів на їх основі. Порівнюючи процеси синтезу та спікання алмазу і кубічного нітриду бору, можна дійти таких двох основних висновків:

1) кінетика спікання кубічного нітриду бору значно інтенсивніша порівняно зі спіканням алмазу;

2) за тисків до 8 ГПа і температур до 2000 °С можливе як твердофазне, так і рідкофазне спі-

кання полікристалів кубічного нітриду бору, але тільки рідкофазне спікання полікристалів алмазу.

Тематика зі створення нових надтвердих матеріалів є дуже актуальною і користується підтримкою міжнародної наукової спільноти, що

підтверджується наданням нам грантів міжнародних рамкових програм FP7 і «Горизонт-2020».

Дякую за увагу!

За матеріалами засідання підготувала О.О. МЕЛЕЖИК

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Bundy F.P. Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon. *Physica A*. 1989. **156**(1): 169. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(89\)90115-5](https://doi.org/10.1016/0378-4371(89)90115-5)
2. Kocherzhinsky Yu.A., Kulik O.G., Turkevich V.Z., Ivakhnenko S.A., Chipenko G.V., Cherepenina E.S., Kryuchkova A.R. Phase equilibrium in the system iron-carbon at high pressures. *Journal of Superhard Materials*. 1992. (6): 3. [Кочержинский Ю.А., Кулик О.Г., Туркевич В.З., Ивахненко С.А., Чипенко Г.В., Черепенина Е.С., Крючкова А.Р. Фазовые равновесия в системе железо-углерод при высоких давлениях. *Сверхтвердые материалы*. 1992. № 6. С. 3–9.]
3. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Kurakevych O.O., Crichton W.A., Mezouar M. Kinetics of diamond crystallization from the melt of the Fe-Ni-C system. 2002. *J. Phys. Chem. B*. **106**(26): 6634. <https://doi.org/10.1021/jp012899s>
4. Turkevich V., Okada T., Utsumi W., Garan A. Kinetics of diamond spontaneous crystallization from the melt of the Fe-Al-C system at 6.5 GPa. *Diamond and Related Materials*. 2002. **11**(10): 1769. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00157-7](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00157-7)
5. Okada T., Utsumi W., Kaneko H., Turkevich V., Hamaya N., Shimomura O. Kinetics of the graphite-diamond transformation in aqueous fluid determined by *in-situ* X-ray diffractions at high pressures and temperatures. *Phys. Chem. Minerals*. 2004. **31**(4): 261. <https://doi.org/10.1007/s00269-004-0386-y>
6. Turkevich V.Z., Stratiichuk D.A., Turkevich D.V. Thermodynamic calculation of the phase diagram for the Al-B-C system at pressure 7.7 GPa. *Journal of Superhard Materials*. 2016. **38**(6): 423. <https://doi.org/10.3103/S1063457616060071>
7. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Holzapfel W. Refined phase diagram of boron nitride. *J. Phys. Chem. B*. 1999. **103**(15): 2903. <https://doi.org/10.1021/jp984682c>
8. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z. High pressure phase equilibria in the Li₃NBN system: *in situ* studies. *Materials Letters*. 1997. **32**: 179. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(97\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(97)00025-6)
9. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z. Kinetics of cBN crystallization in the Li₃N-BN system at 6.6 GPa. *Diamond and Related Materials*. 1998. **7**(1): 43. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00198-2](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00198-2)
10. Turkevich V.Z., Solozhenko V.L., Kulik O.G., Itsenko P.P., Sokolov A.N., Lutsenko A.N., Vashchenko A.N. Phase diagram of the Mg-B-N system at high pressures. *Journal of Superhard Materials*. 2003. (6): 18. [Туркевич В.З., Соложенко В.Л., Кулик О.Г., Иценко П.П., Соколов А.Н., Луценко А.Н., Ващенко А.Н. Диаграмма состояния системы Mg-B-N при высоких давлениях. *Сверхтвердые материалы*. 2003. № 6. С. 18–25.]
11. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Holzapfel W.B. On nucleation of cubic boron nitride in the BN-MgB₂ system. *J. Phys. Chem. B*. 1999. **103**(15): 8137. <https://doi.org/10.1021/jp991298m>

V.Z. Turkevich

Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kyiv)

SYNTHESIS AND SINTERING OF SUPERHARD MATERIALS: THERMODYNAMICS AND KINETICS

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, November 8, 2017

The report presents the results of studies carried out at the Bakul Institute of Superhard Materials of NAS of Ukraine, on the study of the thermodynamics and kinetics of synthesis and sintering of superhard materials based on diamond and cubic boron nitride, as well as on improving the technology for their production, developing physicochemical bases for the production of superhard materials with improved physical and mechanical properties, increased thermal stability and chemical inertness.