

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

О ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ AlMgB_{14}

© 2019 г. Д. Д. Несмелов¹, С. Н. Перевислов², Д. П. Данилович¹,
Н. А. Христюк¹, С. С. Орданьян¹

¹Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (Технический университет),
Россия 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

*e-mail: dnesmelov@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.03.18 г.

После доработки 04.03.19 г.

Принята к публикации 04.04.19 г.

В работе экспериментально оценена температура плавления (разложения) борида алюминия-магния AlMgB_{14} , содержащего примесь алюмо-магниевого шпинели (5.5 мас. %). Плавление сопровождается выделением газовой фазы. Установлено, что плавление с разложением происходит в интервале температур $(2400\text{--}2573) \pm 30$ К. Частичная потеря Mg наблюдается уже при 2073 К. Исследованы структура и элементный состав закристаллизованных объектов.

Ключевые слова: борид алюминия-магния, температура плавления, инконгруэнтное плавление, конгруэнтное плавление

DOI: 10.1134/S0132665119040103

ВВЕДЕНИЕ

В технологии сверхтвёрдых износостойких материалов и покрытий на основе борида алюминия-магния одним из важнейших параметров является температура плавления AlMgB_{14} . В работах, посвященных фазовым равновесиям в системе Al-Mg-B и термодинамическим свойствам AlMgB_{14} [1, 2] сведений о температуре и характере плавления AlMgB_{14} не содержится. Косвенно о конгруэнтном характере плавления/испарения AlMgB_{14} говорят результаты экспериментов по магнетронному распылению и импульсному лазерному осаждению с использованием в качестве источника (мишени) AlMgB_{14} . Получены рентгеноаморфные покрытия состава $\text{Al} : \text{Mg} : \text{B} = 1 : 1 : 14$ [3] и покрытия, которые содержали кристаллический AlMgB_{14} [4, 5].

В первом приближении прогноз характера плавления AlMgB_{14} можно сделать, анализируя сведения о плавлении его структурного аналога Mg_2B_{14} . Оба соединения имеют орторомбическую кристаллическую решетку с близкими значениями параметров элементарной ячейки: $a = 0.5845$, $b = 0.8114$ и $c = 1.0330$ нм у AlMgB_{14} [6] и $a = 0.5970$, $b = 0.8125$ и $c = 1.0480$ нм у Mg_2B_{14} [7]. Согласно данным [8], уточненным с помощью методики CALPHAD, Mg_2B_{14} разлагается по реакции:



при давлении 1 атм и $T = 2782$ К. Можно предположить инконгруэнтный характер плавления AlMgB_{14} при сопоставимых температурах.

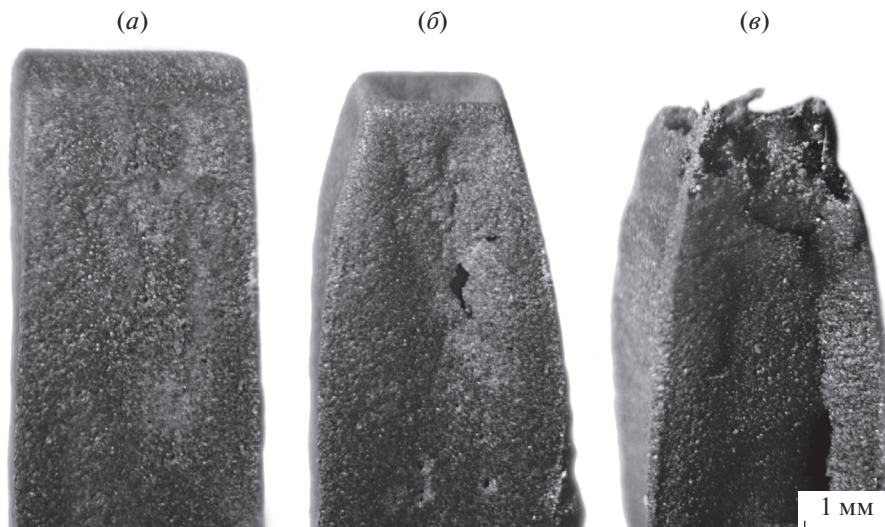


Рис. 1. Образцы после нагревания до температуры, К: 2373 (а); 2523 (б) и 2573 (в).

В связи с изложенным, представляет интерес экспериментальная оценка температуры и установление характера плавления AlMgB_{14} .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

AlMgB_{14} получали прямым взаимодействием элементарных Al (99%), Mg (99%) и B (99%) в вакууме $\sim 10^{-2}$ Па с изотермической выдержкой 1 ч при 1300°C . Полученный порошок содержал 5.5 мас. % MgAl_2O_4 . Объектом настоящего исследования была двухфазная система AlMgB_{14} —5 мас. % MgAl_2O_4 . Из порошка AlMgB_{14} одноосным прессованием на гидравлическом прессе получали заготовки в форме балочек $3 \times 3 \times 30$ мм, которые затем спекали в печи сопротивления СШВЭ при 1600°C в течение 1 ч. Определенные температуры плавления образцов проводили в среде аргона при давлении 1 атм с использованием метода “капли” [11]. Скорость нагревания составляла 300 К/мин. Температуру образца определяли микропирометром ЛМП-14 с погрешностью ± 30 К. Анализ микроструктуры закристаллизованных объектов проводили с помощью РЭМ Tescan Vega 3SBH. Микрорентгеноспектральный анализ элементного состава образцов осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Aztec Energy Advanced (Oxford Instruments).

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При температурах 2073–2400 К видимых изменений формы и поверхности образцов не наблюдали (рис. 1а). При температурах, близких к плавлению шпинели (~ 2400 К) отмечена интенсивная усадка. Концентрация Mg постепенно снижалась: с 11 мас. % в исходном образце до 9% при 2073 К и 4% при 2400 К.

В интервале температур 2503–2523 К отмечалось снижение яркости свечения отдельных микро-участков образца (признак фазового перехода с поглощением тепла), деформация, выделение газовой фазы и образование пор (рис. 1б). При дальнейшем повышении температуры до 2573 К происходило интенсивное выделение газовой фазы с образованием крупных канальных пор и сильная деформация образца (рис. 1в). Со-

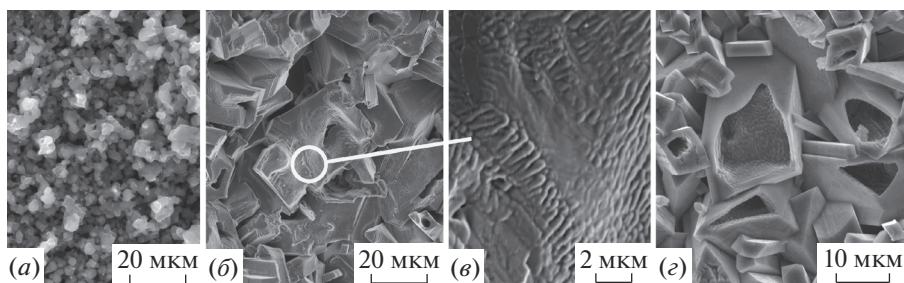


Рис. 2. Структура образцов спеченного при 1873 К (а); после нагревания до 2523 К (б, в); после нагревания до 2573 К (г).

держание Mg снизилось до следовых количеств, Al – с 14 мас. % в исходном составе до 5% при 2503 К и 0.2% при 2573. Фактически, состав образца после нагревания до 2573 К представлен элементарным В, что указывает на инконгруэнтное плавление системы AlMgB_{14} – MgAl_2O_4 в интервале $(2400\text{--}2573) \pm 30$ К.

Микроструктура исходных образцов (рис. 2а) претерпевает сильные изменения после воздействия температур выше 2503 К (рис. 2б–г).

На рис. 2б наблюдаются крупные (5–50 мкм) зерна с выраженной огранкой, объединенные широкими (до 50 мкм) перешейками в единый трехмерный каркас. Зерна содержат следы разложения – поры, проявление слоистой структуры в объеме зерна (рис. 2в). Преимущественное разложение боридной фазы в объеме зерен (рис. 2г) может быть связано с наличием на их поверхности пленки расплава MgAl_2O_4 . Плавление и частичное испарение шпинели сопровождается поглощением тепла, вследствие чего поверхность зерен боридной фазы оказывается холоднее, чем объем. Наличие пленки MgAl_2O_4 может препятствовать удалению газообразных продуктов разложения боридной фазы из поверхностных слоев. Установленный в работе инконгруэнтный характер плавления не согласуется с данными [3–5], согласно которым испарение и последующая конденсация AlMgB_{14} происходят без изменения фазового состава. Учитывая существенные (на порядки) различия в процессах “импульсного” испарения при нанесении покрытий и “медленного” механизма инконгруэнтного плавления, можно считать, что данные [3, 5] не вступают в прямое противоречие с результатами настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00863\18_a с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Raghavan V.* Al–B–Mg (Aluminum–Boron–Magnesium) // *J. phase equilibria and diffusion*. 2010. Т. 31. № 3. С. 272–273.
2. *Bodkin R., Herrmann M., Coville N. J., Sigalas I.* A study of the Al–Mg–B ternary phase diagram // *International J. Materials Research*. 2009. Т. 100. № 5. С. 663–666.
3. *Wu Z., Bai Y., Qu W., Wu A.* Al–Mg–B thin films prepared by magnetron sputtering // *Vacuum*. 2010. Т. 85. № 4. С. 541–545.
4. *Tian Y., Constant A., Lo C. C., Anderegg J. W.* Microstructure evolution of Al–Mg–B thin films by thermal annealing // *J. Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2003. Т. 21. № 4. С. 1055–1063.
5. *Liu W., Meng Q. S., Miao Y., Chen F. H.* Preparation and characterization of Al–Mg–B thin films by magnetron sputtering // *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications, 2012. Т. 465. С. 112–117.

6. *Okada S., Kudou K., Mori T., Shishido T.* Crystal Growth of Aluminum Magnesium Borides from Al–Mg–B Ternary System Solutions and Properties of the Crystals // *Materials Science Forum. Trans Tech Publications*, 2004. Т. 449. С. 365–368.
7. *Guette A., Barret M., Naslain R., Hagenmuller P.* Crystal structure of magnesium heptaboride Mg_2B_{14} // *J. Less Common Metals*. 1981. Т. 82. С. 325–334.
8. *Kim S., Stone D.S., Cho J.I., Jeong C.Y.* Phase stability determination of the Mg–B binary system using the CALPHAD method and ab initio calculations // *J. Alloys and Compounds*. 2009. Т. 470. № 1–2. С. 85–89.
9. *Peters J.S., Hill J.M., Russell A.M.* Direct reaction synthesis of Mg_2B_{14} from elemental precursors // *Scripta materialia*. 2006. Т. 54. № 5. С. 813–816.
10. *Nesmelov D.D., Ordan'yan S.S.* Eutectics in heterogeneous systems of high-melting carbides and borides // *International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016) (September 16–23, 2016, St. Petersburg, Russia): Proceedings – St. Petersburg, SPbPU Publisher, 2016. Т. II. С. 265–269.*