

В. Г. Кудін, О. С. Осіпов, Н. М. Білявина, В. Я. Марків,
член-кореспондент НАН України В. А. Макара, С. В. Ткач

Синтез бориду $Ni_{23-x}Al_xB_6$ реакційним спіканням в умовах високого тиску та температури

Потрійний борид $Ni_{23-x}Al_xB_6$ типу $Cr_{23}C_6$ синтезовано методом реакційного спікання в умовах високого тиску 8 ГПа при 1200 °С. Уточнено кристалічну структуру вказаного бориду, а також бориду такого самого вихідного складу, отриманого методом індукційної плавки. Показано, що склад бориду, отриманого останнім методом, наближений до складу шихти, а склад потрійного бориду в продуктах реакційного спікання значно зсунутий у бік збільшення в ньому кількості алюмінію.

Як відомо [1], взаємодія нікелю та алюмінію з бором при нормальному тиску спричинює утворення трьох потрійних фаз: $Ni_{20}Al_3B_{6-12}$ (структура типу $Cr_{23}C_6$), Ni_8AlB_{11} й Ni_5AlB_4 (структури останніх двох фаз не визначені). Керамічні матеріали на основі подвійних боридів нікелю та легованих бором алюмінідів нікелю характеризуються комплексом унікальних експлуатаційних та фізико-хімічних властивостей: високими значеннями мікротвердості, електропровідності, теплопровідності та корозійної стійкості [2, 3]. Найбільш поширеним способом синтезу таких боридних матеріалів є традиційна керамічна технологія, істотними недоліками якої насамперед є багатостадійність і тривалість процесу синтезу, а також часто неконтрольованість складу кінцевих продуктів. Зважаючи на це, розробка та впровадження нетрадиційних технологій синтезу як нових, так і широко відомих керамічних матеріалів актуальна і має практичну цінність.

Мета нашого дослідження — апробація синтезу потрійної сполуки $Ni_{20}Al_3B_6$ методом реакційного спікання при високому тиску. Для цього зразки сплавів зі складами в межах $Ni_{19-21}Al_{4-2}B_6$ виготовляли в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України в процесі реакційного спікання при високому тиску шихти з попередньо просіяних скрізь сито з комірками 100 мкм порошоків аморфного бору (99,8%), електролітичних нікелю (99,8%) та алюмінію (99,9%), використовуючи при цьому апарат високого тиску із заглибленням типу тороїд та діаметром лунки 20 мм. Взаємодію компонентів шихти забезпечували експериментально підібрані значення PT -параметрів (8 ГПа; 1200 °С). Сплави ідентичних складів виготовляли також методом індукційної плавки при нормальному тиску. При цьому перемішану суміш порошоків компонентів змочували 2%-м розчином цукру та пресували в таблетки діаметром 10 мм. Отримані пресовки висушували впродовж 24 год на повітрі та відпалювали у вакуумованій кварцовій ампулі при 800 °С. З підготовлених пресовок за вказаним вище методом у корундових тиглях (з подальшим зливом у кокіль) отримували зливки сплавів, які відпалювали протягом 1000 год при 900 °С.

Фазовий склад виготовлених індукційним методом сплавів та продуктів реакційного спікання, а також кристалічну структуру синтезованих сполук досліджували рентгенодифрактометричними методами. Дифрактограми порошкових зразків записували в мідному фільтрованому випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі (крок

сканування $0,05^\circ$, експозиція в точці 3 с). Управління процесом зйомки, збирання інформації, первинну обробку дифракційних даних, а також структурні розрахунки виконували за допомогою апаратно-програмного комплексу [4].

Визначення елементного складу фазових складових сплавів проведено на растровому електронному мікроскопі ZEISS EVO 50XVP з використанням фазочутливого детектора відбитих CZ BSD- й SE-електронів.

Результати рентгенівського дослідження показують, що фаза $(\text{Ni}, \text{Al})_{23}\text{B}_6$ є основною фазовою складовою як сплавів, виготовлених методом індукційної плавки, так і сплавів, отриманих в процесі реакційного спікання при високому тиску. При цьому після відпалу (900°C) кількість цієї фази збільшується, і сплави стають практично однофазовими (табл. 1). Періоди ґраток, синтезованих обома методами боридів $(\text{Ni}, \text{Al})_{23}\text{B}_6$, лежать у межах твердого розчину $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_{6-12}$ [5].

Проведені нами структурні розрахунки підтвердили належність кристалічної структури цих боридів до структурного типу Cr_{23}C_6 . Уточнення координатних параметрів, ізотропних температурних поправок B і коефіцієнтів заповнення атомами нікелю та алюмінію правильних систем точок $48(h)$, $32(f)$, $8(c)$, $4(a)$, а атомів бору — правильної системи точок $24(e)$ методом найменших квадратів привело до доброго узгодження експериментальних та розрахованих значень інтенсивностей відбиттів. Отримані при цьому значення (табл. 2) показують, що характерною особливістю розподілу атомів нікелю та алюмінію в боридах $(\text{Ni}, \text{Al})_{23}\text{B}_6$, синтезованих методом індукційної плавки, є те, що нікель повністю займає найбільші за кратністю правильні системи точок $48(h)$ й $32(f)$, а атоми алюмінію в свою чергу займають менші за кратністю правильні системи точок $8(c)$ й $4(a)$. При цьому реалізується повністю впорядкований стан з утворенням надструктури типу **$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$** . Слід зазначити, що утворення для структури типу Cr_{23}C_6 надструктури такого складу $(\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6)$ встановлено вперше. Раніше було відомо існування надструктури іншого складу — $\text{Cr}_{21}\text{W}_2\text{C}_6$, атоми вольфраму в якій займають лише одну правильну систему точок $8(c)$, а не дві ($8(c)$ й $4(a)$), що характерно для атомів алюмінію в структурі бориду $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$.

Розподіл атомів нікелю та алюмінію в структурі бориду $(\text{Ni}, \text{Al})_{23}\text{B}_6$, отриманого методом реакційного спікання при високому тиску, дещо інший (див. табл. 2). Хоча тенденція в переважному розміщенні атомів нікелю за правильними системами точок з більшою кратністю для нього і зберігається, структура цього бориду упорядкована лише частково, а його склад зсунуто в бік більшого вмісту алюмінію (розрахований склад сполуки $\text{Ni}_{18}\text{Al}_5\text{B}_6$).

Таблиця 1. Порівняння фаз сплавів $(\text{Ni}, \text{Al})_{23}\text{B}_6$, синтезованих методами до і після термообробки

Склад сплаву за шихтою	Характеристика продукту синтезу			Характеристика відпаленого продукту (900°C)		
	фазовий склад	a , нм	Вміст фази, %	фазовий склад	a , нм	Вміст фази, %
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_{6-12}$	—	—	—	$(\text{Ni}, \text{Al})_{23}\text{B}_{6-12}$ [5]	1,048–1,062	—
Метод індукційної плавки						
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$	$(\text{Ni}, \text{Al})_{23}\text{B}_6 + \text{Ni}$	1,0481(1)	83	$(\text{Ni}, \text{Al})_{23}\text{B}_6$	1,0514(3)	100
Метод реакційного спікання (8 ГПа; 1200°C)						
$\text{Ni}_{21}\text{Al}_4\text{B}_6$	$(\text{Ni}, \text{Al})_{23}\text{B}_6 + (\text{Ni}, \text{Al}) + \text{Ni}_3\text{B}$	1,0505(5)	50	—	—	—
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$	$(\text{Ni}, \text{Al})_{23}\text{B}_6 + (\text{Ni}, \text{Al}) + \text{Ni}_3\text{B}$	1,0497(5)	73	—	—	—

Примітка. Вміст фази оцінювали за співвідношенням інтенсивностей найсильніших відбиттів.

Результати рентгеноструктурних розрахунків щодо складу синтезованих боридів $(\text{Ni}, \text{Al})_{23}\text{B}_6$ перевірено даними мікрорентгеноспектрального і електронномікроскопічних досліджень (див. табл. 2). Мікроструктура відпаленого сплаву $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ (світла матриця на рис. 1, а), отриманого методом індукційної плавки, практично однофазова і за даними рентгенівського фазового і рентгеноструктурного аналізів відповідає фазі $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ (див. табл. 1). У той самий час на мікроструктурі зразка, отриманого в процесі реакційного спікання шихти цього ж складу (див. рис. 1, б), добре видно світлу матрицю потрійного бориду $\text{Ni}_{18}\text{Al}_5\text{B}_6$ та більш темну дисперсну евтектику, яку за даними рентгенівського фазового аналізу (див. табл. 1), очевидно, формують твердий розчин (Ni, Al) та борид Ni_3B .

Результати визначення методом локального рентгеноспектрального аналізу вмісту компонентів у потрійних боридах нікелю, синтезованих методом індукційної плавки або методом реакційного спікання при високому тиску (табл. 3), дуже добре узгоджуються з тими, що були отримані при дослідженні їх кристалічних структур (див. табл. 2).

Таким чином, в результаті проведених досліджень показано можливість синтезу потрійного бориду $\text{Ni}_{23-x}\text{Al}_x\text{B}_6$ типу Cr_{23}C_6 методом реакційного спікання при високому тиску (8 ГПа, 1200 °С). Але склад і структура цього бориду, отриманого методом індукційної плавки або реакційним синтезом при високому тиску з однакової за складом шихти (69,0% (ат.)

Таблиця 2. Кристалографічні дані бориду $\text{Ni}_{23-x}\text{Al}_x\text{B}_6$ (структура типу Cr_{23}C_6)

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$, синтезований при нормальному тиску методом індукційної плавки					
1,0 Ni + 0,0 Al	48h	1,00(1)	0	0,170(1)	0,170(1)
1,0 Ni + 0,0 Al	32f	1,00(1)	0,379(1)	0,379(1)	0,379(1)
0,0 Ni + 1,0 Al	8c	1,00(1)	0,250	0,250	0,250
0,0 Ni + 1,0 Al	4a	1,00(1)	0	0	0
B	24e	1,00(1)	0,310(5)	0	0
Просторова група		$Fm\bar{3}m$ ($N = 225$)			
Періоди ґратки, нм		$a = 1,0514(3)$			
Незалежні відбиття		55			
Температурна поправка, нм ²		$2,98(3) \cdot 10^{-2}$			
Фактор розбіжності		$R_W = 0,059$			
Атомний вміст Al за шихтою, %		10,3; $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$			
Атомний вміст Al за розрахунком, %		10,3; $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$			
$\text{Ni}_{23-x}\text{Al}_x\text{B}_6$, синтезований при 8 ГПа та 1200 °С методом реакційного спікання					
0,8 Ni + 0,2 Al	48h	1,00(1)	0	0,170(1)	0,170(1)
1,0 Ni + 0,0 Al	32f	1,00(1)	0,386(2)	0,386(2)	0,386(2)
0,0 Ni + 1,0 Al	8c	1,00(1)	0,250	0,250	0,250
0,4 Ni + 0,6 Al	4a	1,00(1)	0	0	0
B	24e	1,00(1)	0,310(5)	0	0
Просторова група		$Fm\bar{3}m$ ($N = 225$)			
Періоди ґратки, нм		$a = 1,0497(5)$			
Незалежні відбиття		55			
Температурна поправка, нм ²		$2,98(7) \cdot 10^{-2}$			
Фактор розбіжності		$R_W = 0,060$			
Атомний вміст Al за шихтою, %		10,3; $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$			
Атомний вміст Al за розрахунком, %		17,6; $\text{Ni}_{18}\text{Al}_5\text{B}_6$			

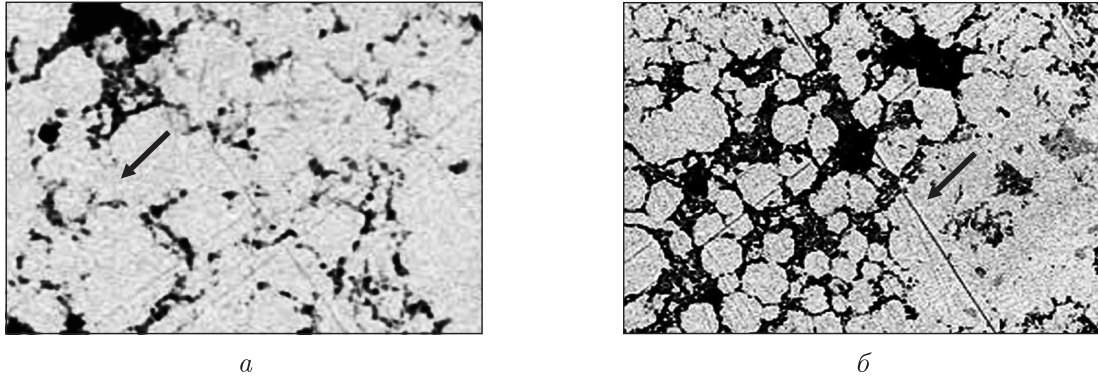


Рис. 1. Зображення у відбитих електронах поверхні шліфів сплавів атомного складу, %: 69,0 Ni, 10,3 Al і 20,7 В, отриманих методами індукційної плавки (а) та реакційного спікання при високому тиску (б). Зб. 1000. Стрілкою вказані області, для яких дані кількісного вмісту компонентів наведено в табл. 3

Таблиця 3. Склад потрійних боридів, визначених різними методами

Фазова складова	Вміст компонентів, % (ат.)					
	локальний рентгеноспектральний аналіз			рентгеноструктурний аналіз		
	Ni	Al	B	Ni	Al	B
Метод індукційної плавки						
Ni ₂₀ Al ₃ B ₆	69,6	10,4	20,0	68,9	10,4	20,7
Метод реакційного спікання (8 ГПа; 1200 °С)						
Ni ₁₈ Al ₅ B ₆	59,6	18,0	22,4	61,7	17,6	20,7

Ni, 10,3% (ат.) Al та 20,7% (ат.) B), дещо відмінний (див. табл. 3). А саме, склад потрійного бориду Ni_{23-x}Al_xB₆ у сплаві, виготовленого методом індукційної плавки, наближений до складу шихти та відзначається на межі твердого розчину (за літературними даними). Склад же потрійного бориду в продуктах реакційного синтезу істотно зсунутий у бік збільшення кількості алюмінію.

1. *Raghavan V.* Al–B–Ni (Aluminum–Boron–Nickel) // J. Phase Equilibria and Diffusion. Sec. II: Phase Diagram Evaluations. – 2006. – **27**, is. 5. – P. 486–487.
2. *Lima M. S. F., Ferreira P. I.* Microstructure and mechanical properties of Ni–Al and Ni–Al–B alloys produced by rapid solidification technique // Intermetallics. – 1996. – **4**, is. 2. – P. 85–90.
3. *Ajao J. A.* Characterization of complex phase transformations in aluminum doped Ni–Ni₃B eutectic alloy // J. Basic and Appl. Sci. – 2008. – **4**, is. 7. – P. 778–782.
4. *Марків В. Я., Белявіна Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. II Міжнар. конф. “КФМ 97”. – Львів, 1997. – С. 260–261.
5. *Чабан Н. Ф., Кузьма Ю. Б.* Изотермические разрезы систем (Co, Ni)–(Al, Si)–B // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1973. – **9**, № 12. – С. 2136–2140.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 25.05.2010

V. G. Kudin, O. S. Osipov, N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine V. A. Makara, V. M. Tkach

Synthesis of $\text{Ni}_{23-x}\text{Al}_x\text{B}_6$ boride by means of reactive sintering at high pressure and high temperature

The ternary $\text{Ni}_{23-x}\text{Al}_x\text{B}_6$ boride with Cr_{23}C_6 -type structure is synthesized by means of reactive sintering at a high pressure of 8 GPa and a high temperature of 1200 °C. The crystal structures of this boride and the crystal structure of boride with same initial composition produced by induction melting are corrected. It is shown that the composition of boride produced by induction melting is closer to the mixture composition, and the composition of ternary boride in the reactive sintering products is significantly changed with increase in the aluminum amount.