



УДК 53.49.03:669.24'27

© 2009

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

Фазові рівноваги в багатій на нікель області концентрацій системи Ni–B–C при нормальному тиску (900 °C) та при 7,7 ГПа (1200 °C)

В результаті дослідження багатих на нікель сплавів системи Ni–B–C, отриманих за методом реакційного спікання при високому тиску, побудовано фрагмент ізотермічного перерізу цієї системи при 7,7 ГПа та 1200 °C. Показано, що при високому тиску утворюються тверді розчини на основі нікелю та бориду Ni₃B (до 18 та 10% (ат.) C, відповідно). Уточнено кристалічну структуру цих твердих розчинів.

Відомо, що керамічні матеріали на основі боридів і карбідів перехідних металів характеризуються комплексом унікальних експлуатаційних та фізико-хімічних властивостей. Так, боридам нікелю притаманні високі мікротвердість (H_{γ} ГПа, 11,69; 14,3; 15,46, відповідно для Ni₃B, Ni₂B та NiB), електропровідність ($\rho \cdot 10^8$ Ом · м, 21; 14; 50), теплопровідність (λ Вт/(см·К), 0,42; 0,55; 0,22) [1] та висока стійкість до окиснення на повітрі. Сплави на основі нікелю зазвичай використовують як каталізатори при синтезі алмазів. Присутність же в сплавах-каталізаторах бору, за даними авторів [2], дещо збільшує термостійкість отриманих алмазів.

Найбільш поширеним способом синтезу боридних матеріалів є традиційна керамічна технологія, значними недоліками якої є багатостадійність процесу, високі температури синтезу, тривалий час термообробки вихідної механічної шихти та найчастіше неконтрольованість фазового складу кінцевих продуктів. Тому розробка та впровадження нетрадиційних технологічних підходів для синтезу як нових, так і широко відомих керамічних матеріалів актуальна і має практичну цінність.

Мета даної роботи — апробація методу реакційного спікання при високому тиску для синтезу багатих на нікель сплавів системи Ni–B–C та встановлення фазових рівноваг у цій системі при 7,7 ГПа та 1200 °C.

Реакційне спікання при високому тиску шихти з порошків аморфного бору (99,8%), електролітичного нікелю (99,8%), графіту (99,9%) та бориду нікелю Ni₃B (99,98%) проводили в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України. Для спікання викори-

стовували апарат високого тиску (АВТ) із заглибленням типу “тороїд” та діаметром лунки 20 мм. Експериментально підібрані значення термобаричних P, T -параметрів (7,7 ГПа, 1200 °С) забезпечували взаємодію шихти, компонентами якої були або порошки чистих елементів (нікелю, бору, вуглецю), або (в паралельних дослідах) порошки нікелю, вуглецю та бориду Ni_3B . Варіюючи P, T -параметри, свідомо не заходили до каталітичної області утворення алмазів із графіту, який входив як до складу шихти сплавів потрійної системи, так і до складу графітової оболонки АВТ.

Фазові рівноваги в системі $Ni-B-C$ досліджували також і на сплавах, виготовлених при нормальному тиску. При цьому, перемішану суміш порошків компонентів змочували 2%-ним розчином цукру та пресували в таблетки діаметром 10 мм. Отримані пресовки висушували протягом 24 год на повітрі й відпалювали у кварцовій ампулі у вакуумі. З підготовлених таким чином пресовок методом індукційної плавки в корундових тиглях (із подальшим зливом у кокіль) отримували зливки сплавів, які відпалювали протягом 1000 год при 900 °С.

Фазовий склад виготовлених сплавів та продуктів реакційного спікання, а також кристалічну структуру одержаних сполук досліджували методом порошку. Дифрактограми записували на мідному фільтрованому випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-3 в дискретному режимі (крок сканування — 0,05°, експозиція в точці — 3 с). Керування процесом зйомки, збирання інформації, первинна обробка дифракційних даних, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [3].

Визначення елементного складу фазових складових окремих сплавів виконано на растровому електронному мікроскопі ZEISS EVO 50XVP із використанням фазочутливого детектора відбитих електронів CZ BSD та SE-електронів.

Рентгенівське дослідження 20 виготовлених за методом індукційної плавки сплавів показало, що в багатій на нікель області концентрацій системи $Ni-B-C$ потрійні сполуки не утворюються, а фазові поля в ній формуються за рахунок двофазних рівноваг між вуглецем та боридами Ni_3B або Ni_2B . Тобто, одержані нами результати підтверджують дані авторів [4] про характер фазових рівноваг в цій області системи $Ni-B-C$ при 900 °С. Періоди ґраток ідентифікованих в досліджених сплавах боридів близькі до тих, які наведено в літературних джерелах для сполук базових систем, а саме: $a = 0,3727(1)$ нм ($a = 0,3722$) для Ni ; $a = 0,52211(7)$ нм, $b = 0,66163(8)$ нм, $c = 0,43912(8)$ нм ($a = 0,5222$ нм, $b = 0,6617$ нм, $c = 0,4392$ нм [4]) для Ni_3B ; $a = 0,4994(1)$ нм, $c = 0,4245(2)$ нм ($a = 0,4993$ нм, $c = 0,4247$ нм [5]) для Ni_2B . Зіставлення наведених даних вказує на відсутність при нормальному тиску помітної розчинності третього компонента в нікелі та в його боридах Ni_3B і Ni_2B .

Рентгеноструктурне дослідження 20 сплавів, отриманих за методом реакційного спікання при 7,7 ГПа та 1200 °С, показало, що потрійні сполуки в багатій на нікель області концентрацій системи $Ni-B-C$ не утворюються й в умовах високого тиску. Але періоди кристалічної ґратки бориду Ni_3B , синтезованого при високому тиску (HP- Ni_3B), істотно відрізняються від тих, які притаманні цьому бориду, отриманому при нормальному тиску (табл. 1). Цей факт спонукав нас провести уточнення кристалічної структури як бориду Ni_3B , отриманого за методом індукційної плавки, так і бориду HP- Ni_3B , який виявлено в продуктах реакційного синтезу.

Проведені нами структурні розрахунки підтвердили належність кристалічної структури бориду Ni_3B до структурного типу Fe_3C [4] і показали, що борид HP- Ni_3B також кристалізується в цьому структурному типі. Уточнені за методом найменших квадратів значення координатних та теплових параметрів структури боридів Ni_3B та HP- Ni_3B в сплавах із

різним вмістом вуглецю, а також уточнені значення коефіцієнтів заповнення атомами компонентів відповідних правильних систем точок просторової групи $Pnma$, наведені в табл. 1.

Зіставлення одержаних результатів рентгеноструктурного дослідження показує, що в умовах високого тиску атоми вуглецю частково заміщують атоми бору в структурі $HP-Ni_3B$ з утворенням на його основі твердого розчину. При цьому найсуттєвішою ознакою кристалічної структури бориду $HP-Ni_3B$ (в межах існування твердого розчину на його основі) є наявність вакансій у правильних системах точок, за якими атоми нікелю розміщені в структурі типу Fe_3C . Наявність вакансій в структурі спричинює поступовий зсув складу твердого розчину на основі бориду $HP-Ni_3B$ в бік меншого вмісту в ньому нікелю. Врахування ступеня заповнення атомами нікелю відповідних правильних систем точок в структурі переконливо показує (табл. 1), що в умовах високого тиску область гомогенності твердого розчину на основі бориду $HP-Ni_3B$ витягнута вздовж концентрати $Ni_3B - C$ принаймні до 10% (ат.) вуглецю (відповідна формула $(Ni_3B)_{1-x}C_x$).

Таблиця 1. Кристалографічні дані Ni_3B (структура типу Fe_3C , просторова група $Pnma$)

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
Ni ₃ B, синтезований при нормальному тиску методом індукційної плавки					
Ni1	8d	1,00(1)	0,1763(6)	0,0621(4)	0,347(1)
			0,17986 ¹	0,06150 ¹	0,34557 ¹
Ni2	4c	1,00(1)	0,0300(5)	0,250	0,856(2)
			0,02798 ¹	0,250	0,86894 ¹
B	4c	1,00(1)	0,877(1)	0,250	0,430(8)
			0,8822 ¹	0,250	0,4380 ¹
Періоди кристалічної ґратки, нм			$a = 0,52211(7), b = 0,66163(8), c = 0,43912(8)$		
Температурна поправка, нм ²			$B = 2,21(2) \cdot 10^{-2}$		
Фактор недостовірності			$R_W = 0,062$		
HP-Ni ₃ B, синтезований при 7,7 ГПа та 1200 °С методом реакційного спікання					
Ni1	8d	1,00(1)	0,1853(6)	0,055(2)	0,350(1)
Ni2	4c	1,00(1)	0,0280(1)	0,250	0,854(2)
B	4c	1,00(1)	0,948(9)	0,250	0,433(8)
Періоди кристалічної ґратки, нм			$a = 0,51587(8), b = 0,66375(9), c = 0,44058(8)$		
Температурна поправка, нм ²			$B = 4,31(2) \cdot 10^{-2}$		
Фактор недостовірності			$R_W = 0,058$		
Ni1	8d	0,78(1)	0,180(2)	0,061(1)	0,347(2)
Ni2	4c	0,78(1)	0,031(1)	0,250	0,865(5)
0,79B + 0,21C	4c	1,00(1)	0,921(3)	0,250	0,440(5)
Періоди кристалічної ґратки, нм			$a = 0,5170(2), b = 0,6631(2), c = 0,4402(1)$		
Температурна поправка, нм ²			$B = 2,17(2) \cdot 10^{-2}$		
Фактор недостовірності			$R_W = 0,059$		
Ni1	8d	0,71(1)	0,183(2)	0,059(1)	0,350(1)
Ni2	4c	0,71(1)	0,030(1)	0,250	0,860(4)
0,70B + 0,30	4c	1,00(1)	0,920(1)	0,250	0,450(4)
Періоди кристалічної ґратки, нм			$a = 0,5190(2), b = 0,6622(2), c = 0,4400(1)$		
Температурна поправка, нм ²			$B = 3,67(2) \cdot 10^{-2}$		
Фактор недостовірності			$R_W = 0,074$		

¹ Дані одержані авторами [4] при дослідженні монокристалу Ni_3B .

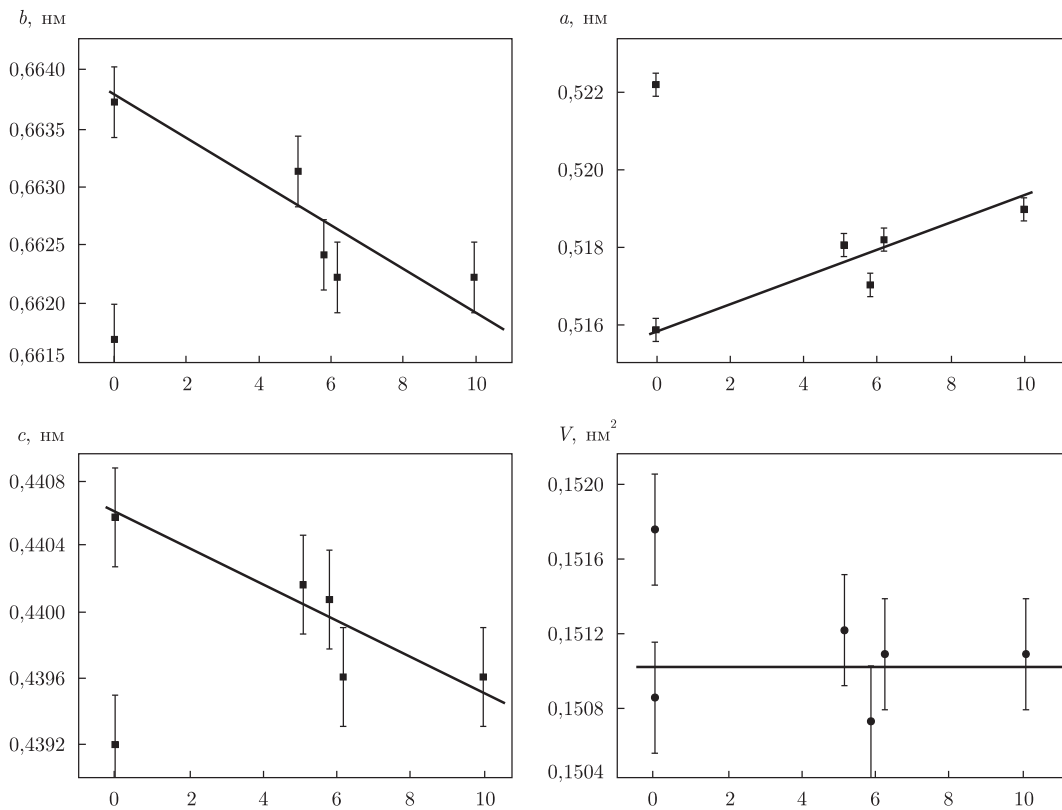


Рис. 1. Залежності періодів (a , b , c) та об'єму (V) кристалічної ґратки твердого розчину $\text{HP}-(\text{Ni}_3\text{B})_{1-x}\text{C}_x$ в продуктах реакційного спікання (7,7 ГПа, 1200 °С) від вмісту в шихті вуглецю

Графіки залежностей періодів ґраток твердого розчину на основі бориду $\text{HP-Ni}_3\text{B}$ (7,7 ГПа, 1200 °С) від вмісту в ньому вуглецю наведено на рис. 1, там же для порівняння нанесено значення періодів кристалічної ґратки бориду Ni_3B , отриманого при нормальному тиску. Звертає на себе увагу той факт, що зміна кожного із трьох періодів орторомбічної кристалічної ґратки $\text{HP-Ni}_3\text{B}$ під тиском проходить по-різному. А саме, якщо період a дещо збільшується, то періоди b та c при цьому навпаки зменшуються. Загалом, незважаючи на зміну значень кожного з періодів ґратки, об'єм усієї елементарної комірки твердого розчину $\text{HP}-((\text{Ni}_3\text{B})_{1-x}\text{C}_x)$ в межах його існування практично не змінюється, хоча і є дещо меншим від об'єму ґратки бориду Ni_3B .

Рентгенівське дослідження показує також, що періоди кристалічної ґратки нікелю при реакційному спіканні сплавів істотно збільшуються, що підтверджує наявні в літературі дані [6] про утворення при високому тиску твердого розчину на його основі. При цьому зміна кристалічної ґратки твердого розчину в основному зумовлена розчинністю в нікелі вуглецю, оскільки значення періоду ґратки Ni в сплавах, які не містять вуглець, наближені до вихідних. Рентгеноструктурні розрахунки сплаву з граничним твердим розчином свідчать, що атоми вуглецю статистично втілюються в кристалічну ґратку нікелю з утворенням фази, кристалічну структуру якої можна описати моделлю, яку наведено в табл. 2. Згідно з цією моделлю, атоми вуглецю з вірогідністю $p = 0,21$ центрують октаедричні пустоти, які існують у ґратці нікелю (рис. 2). Розраховане за структурними даними граничне значення твердого розчину NiC_x сягає 18 ат.% С.

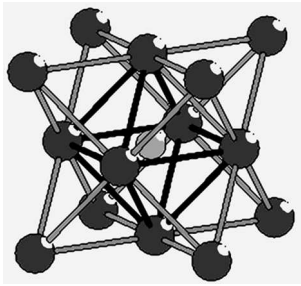


Рис. 2. Розміщення атомів вуглецю в октаедричних пустотах ґратки нікелю при утворенні твердого розчину NiC_x (7,7 ГПа, 1200 °С)

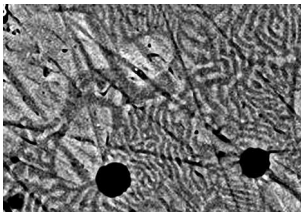


Рис. 3. Зображення поверхні шліфа сплаву з 79% (ат.) Ni, 14% (ат.) В та 7% (ат.) С, отриманого методом реакційного спікання при 7,7 ГПа та 1200 °С, $\times 1000$

Достовірність одержаних за результатами рентгеноструктурних розрахунків граничних значень твердих розчинів NiC_x та $(\text{Ni}_3\text{B})_{1-x}\text{C}_x$ підтверджують мікрорентгеноспектральні дослідження продукту реакційного спікання, який за даними рентгенівського аналізу, знаходиться в двофазній області і містить граничні тверді розчини на основі Ni та HP-Ni₃B. Мікроструктуру цього зразка зображено на рис. 3, де добре видно великі округлі зерна більш світлої фази та дисперсню евтектику. За даними локального рентгеноспектрального аналізу (табл. 3), більш світлі зерна (рис. 3) різні за складом і відповідають граничним твердим розчинам NiC_x та $(\text{Ni}_3\text{B})_{1-x}\text{C}_x$. Визначено склад потрібної евтектики (рис. 3), яка, за даними локального рентгеноспектрального аналізу, розташована поблизу двофазної рівноваги між граничними твердими розчинами на основі нікелю та бориду HP-Ni₃B. В цілому, дані рентгеноструктурного та локального рентгеноспектрального аналізів щодо складу граничних твердих розчинів NiC_x та $(\text{Ni}_3\text{B})_{1-x}\text{C}_x$ узгоджуються між собою добре.

Із урахуванням експериментальних даних про фазовий склад сплавів та про утворення твердих розчинів на основі бориду HP-Ni₃B і металічного нікелю побудовано переріз багатої на нікель області діаграми стану системи Ni–B–C при тиску 7,7 ГПа та температурі 1200 °С

Таблиця 2. Кристалографічні дані твердого розчину NiC_x

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
Ni	4a	1,00(1)	0	0	0
C	4c	0,22(3)	0,5	0,5	0,5
Просторова група			$Fm\bar{3}m$ ($N = 225$)		
Періоди ґратки, нм			$a = 0,3540(1)$		
Незалежні відбиття			7		
Температурна поправка, нм ²			$0,21(7) \cdot 10^{-2}$		
Фактор розбіжності			$R_W = 0,038$		

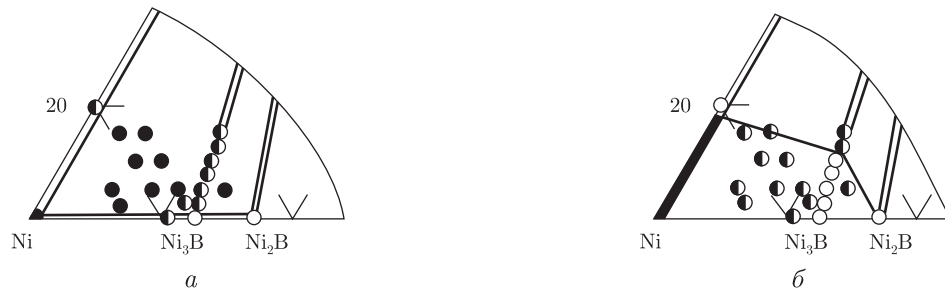


Рис. 4. Фрагменти ізотермічних перерізів діаграм стану системи Ni–B–C при нормальному тиску і температурі 900 °C (а) та при тиску 7,7 ГПа і температурі 1200 °C (б)

(рис. 3). Поряд наведено фрагмент ізотермічного перерізу цієї ж системи, побудований при нормальному тиску та температурі 900 °C.

Слід відзначити, що відпал (900 °C, 50 год) синтезованих при високому тиску сплавів веде до релаксації періодів кристалічних ґраток Ni та HP-Ni₃B впритул до значень, які притаманні періодам кристалічних ґраток нікелю та Ni₃B при нормальному тиску. Розпад твердих розчинів супроводжується виділенням вільного вуглецю, який рентгенографічно зафіксовано у відпалених сплавах.

При тиску 7,7 ГПа та температурі 1200 °C в самих зразках поблизу складу потрійної евтектики (~ 80% (ат.) Ni, 7–12% (ат.) C) і в матеріалі їх графітової оболонки утворюються синтетичні алмази. Крім алмазів, ці зразки містять тверді розчини вуглецю в бориді Ni₃B та в Ni, що свідчить про їх причетність до утворення алмазів. Оскільки P, T – область спонтанної кристалізації алмазу становить $P = (4,5–6,5)$ ГПа, $T = (1150–1500)$ C, то вибрані нами термобаричні параметри синтезу (тиск – 7,7 ГПа, температура – 1200 °C) можна розглядати як такі, що дозволяють провести каталітичний синтез. Більш того, алмази в зразках із цієї області концентрацій утворювалися вже при тиску 4,5 ГПа. Вірогідно, що утворенню центрів зародження алмазів сприяють дисперсні частинки бориду HP-Ni₃B, які входять до складу потрійної евтектики складу 81,6% (ат.) Ni, 6,6% (ат.) B, 11,8% (ат.) C.

Таким чином, в результаті дослідження багатих на нікель сплавів системи Ni–B–C, отриманих за методом реакційного спікання при високому тиску, вперше побудовано фрагмент ізотермічного перерізу цієї системи при 7,7 ГПа, 1200 °C, показано існування в ній твердих розчинів на основі нікелю та бориду HP-Ni₃B, а також уточнено кристалічну структуру цих твердих розчинів.

Таблиця 3. Склад при 7,7 ГПа присутніх в досліджуваному сплаві фаз (за шихтою сплав містить 79% (ат.) Ni, 14% (ат.) B та 7% (ат.) C)

Фазові складові	Фото 1	Концентрація (% (ат.)) компонентів у фазових складових					
		Локальний рентгеноспектральний аналіз			Рентгеноструктурний аналіз		
		Ni	B	C	Ni	B	C
NiC _x	Округлі зерна	82,5	—	17,5	82,0	—	18,0
HP-(Ni ₃ B) _{1-x} C _x	Округлі зерна	67,7	22,6	9,7	67,5	22,5	10,0
NiC _x + HP-(Ni ₃ B) _{1-x} C _x	Евтектика	81,6	5,6	11,8	—	—	—

1. Lange D., Holleck H. Proc. 11th Plansee Seminar. Vol. 2. – 1985. – P. 744–747. (Szillat H., Majewski P., Aldinger F. Phase equilibria in the system Y–Ni–B–C // J. of Alloys and Compounds. – 1997. – **261**, iss. 1–2. – P. 242–249.)
2. Мазуренко А. М., Гатальский Г. В., Ракицкий Э. Б. и др. Алмазообразование и взаимодействие в системе углерод – бор при высоких давлениях и температурах // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1995. – **31**, № 1. – С. 51–54.
3. 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.
4. Gumeniuk R., Borrmann H., Leithe-Jasper A. Refinement of the crystal structures of trinickel boride and tripalladium boride, M₃B (M = Ni, Pd) // Zeitschrift für Kristallographie. New Crystal Structures. – 2006. – **220**. – P. 425–426.
5. Chakoumakos B. C., Paranthaman M. Neutron powder diffraction study of the superconducting quaternary intermetallic compound YNi₂B₂C // Physica C (Amsterdam). – 1994. – **227**. – P. 143–150.
6. Ершова Т. П., Каменецкая Д. С., Ильина Л. П.. Расчет Т–Р–N диаграммы состояния системы Ni–C до давления 100 КБар // Изв. АН СССР. Металлы. – 1981. – № 4. – С. 201–210.

Київський національний університет

ім. Тараса Шевченка

Інститут надтвердих матеріалів

ім. В. М. Бакуля НАН України, Київ

Надійшло до редакції 25.12.2008

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**

Phase equilibria in the Ni-rich part of the Ni–B–C system at normal pressure (900 °C) and at 7.7 GPa (1200 °C)

The Ni-rich part of the isothermal section of the Ni–B–C system is studied at 7.7 GPa and 1200 °C. It is shown that solid solutions on the base of Ni and Ni₃B compound exist in the alloys prepared at high pressure by the solid-phase sintering method. The crystal structures of these solid solutions are determined by the use of the X-ray method.