

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

Синтез боридів $Ni_{23-x}Me_xB_6$ ($Me - Ti, Zr, Hf$) методом реакційного спікання в умовах високих тиску й температури

Потрійні бориди $Ni_{23-x}Me_xB_6$ типу $Cr_{23}C_6$ синтезовані методом реакційного спікання при високому тиску 8 ГПа і температурі 1200 °С з порошків нікелю та диборидів TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 . Уточнено кристалічну структуру цих боридів, а також боридів, отриманих з шихти такого самого складу методом індукційної плавки. Показано, що в результаті реакційного спікання утворюються сполуки складів $Ni_{17}Ti_6B_6$, $Ni_{21,4}Zr_{1,6}B_6$ та $Ni_{21,5}Hf_{1,5}B_6$.

Єдиною потрійною сполукою, яка утворюється в кожній системі $Ni - \{Ti, Zr, Hf\} - B$, є борид зі структурою типу $Cr_{23}C_6$, який має незначну область гомогенності: $Ni_{21,0-20,0}Ti_{2,0-3,0}B_6$, $Ni_{21,3-17,8}Zr_{1,7-5,2}B_6$, $Ni_{21,0-18,7}Hf_{2,0-4,3}B_6$ [1, 2]. Дослідження фазового складу та кристалічної структури сплавів цих систем проведено в роботах [1, 2] на зразках, отриманих за традиційною керамічною технологією з порошків чистих металів. Сполуку $Ni_{21}Ti_2B_6$ в огляді [3] зафіксували в зразку, синтезованому шляхом спікання при 1425 °С порошків дибориду титану (TiB_2) та нікелю (10% за масою). Отриманий ними зразок, крім бориду $Ni_{21}Ti_2B_6$, містив також вихідні продукти Ni й TiB_2 , а також сполуки Ni_3Ti й Ni_3B .

Мета даної роботи — апробація синтезу потрійних сполук $Ni_{20}Ti_3B_6$, $Ni_{20}Zr_3B_6$ й $Ni_{20}Hf_3B_6$ з порошків нікелю та диборидів титану, цирконію або гафнію методом реакційного спікання при високому тиску.

Зразки сплавів $Ni_{20}Me_3B_6$ ($Me - Ti, Zr, Hf$) було отримано в Інституті надтвердих матеріалів НАН України ім. В. Бакуля методом реакційного спікання при високому тиску шихті з попередньо просіяних через сито з комірками 100 мкм порошків електролітичного нікелю (99,8%) та диборидів титану, цирконію або гафнію (чистотою не нижче 98,0%). Для спікання використовували апарат високого тиску (АВТ) із заглибленням типу тороїд та діаметром лунки 20 мм. Взаємодію компонентів шихті забезпечували експериментально підібрані значення термобаричних P, T -параметрів (8 ГПа; 1200 °С). Сплави аналогічних складів виготовляли також і при нормальному тиску з порошків нікелю, бору та чистих титану, цирконію або гафнію методом індукційної плавки. При цьому перемішану суміш порошків компонентів змочували 2%-м розчином цукру та пресували в таблетки діаметром 10 мм. Отримані пресовки висушували протягом 24 год на повітрі й відпалювали при 800 °С у вакуумованих кварцових ампулах. З підготовлених таким чином пресовок методом індукційної плавки в корундових тиглях (із подальшим зливом у кокіль) отримували зливки сплавів.

Фазовий склад цих зливок сплавів та продуктів реакційного спікання визначали за дифрактограмами, записаними в мідному фільтрованому випромінюванні (дифрактометр ДРОН-3) в дискретному режимі (крок сканування 0,05°, експозиція в точці 3 с). Управління процесом зйомки, збирання інформації, первинну обробку дифракційних даних, а також структурні розрахунки виконували з використанням апаратно-програмного комплексу [4].

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

Результати рентгенівського дослідження показали, що фази $(\text{Ni}, \text{Me})_{23}\text{B}_6$ є основними фазовими складовими як сплавів, отриманих методом індукційної плавки з порошків компонентів, так і сплавів, виготовлених методом реакційного спікання при високому тиску з порошків нікелю й диборидів титану, цирконію або гафнію. Найбільшу реакційну здатність, як і очікувалося, виявив титан, меншу — цирконій і гафній (вміст фази $(\text{Ni}, \text{Me})_{23}\text{B}_6$ у зразках з титаном, за даними кількісного фазового аналізу, становить 90–95% за масою, а в зразках з цирконієм або гафнієм — $\sim 70\%$). І саме тому зразки з цирконієм і гафнієм як додаткові фази містять нікель й бориди ZrB_2 або HfB_2 , які при зазначених режимах (8 ГПа, 1200 °С впродовж 1 хв) не прореагували. Слід зазначити також, що періоди ґраток синтезованих потрійних боридів $(\text{Ni}, \text{Me})_{23}\text{B}_6$ зазвичай менші тих, які наведено для цих боридів у монографії [2]: $a = 1,0524\text{--}1,0533$ нм ($\text{Ni}_{21,0\text{--}20,0}\text{Ti}_{2,0\text{--}3,0}\text{B}_6$); $a = 1,0609\text{--}1,0702$ нм ($\text{Ni}_{21,3\text{--}17,8}\text{Zr}_{1,7\text{--}5,2}\text{B}_6$); $a = 1,0590\text{--}1,0664$ нм ($\text{Ni}_{21,0\text{--}18,7}\text{Hf}_{2,0\text{--}4,3}\text{B}_6$). Значення періодів ґраток фаз $(\text{Ni}, \text{Me})_{23}\text{B}_6$ у зразках, отриманих методами індукційної плавки та реакційного спікання, представлено в табл. 1–3.

Виконані нами структурні розрахунки підтвердили належність кристалічних структур боридів $(\text{Ni}, \text{Me})_{23}\text{B}_6$, синтезованих обома вказаними методами, до структурного типу Cr_{23}C_6 . Уточнення методом найменших квадратів координатних параметрів, ізотропних

Таблиця 1. Кристалографічні дані бориду $\text{Ni}_{23-x}\text{Ti}_x\text{B}_6$ (структура типу Cr_{23}C_6)

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
$\text{Ni}_{23-x}\text{Ti}_x\text{B}_6$, синтезований при нормальному тиску методом індукційної плавки					
1,0Ni + 0,0Ti	48h	1,00(1)	0	0,178(1)	0,178(1)
1,0Ni + 0,0Ti	32f	1,00(1)	0,374(1)	0,374(1)	0,374(1)
0,0Ni + 1,0Ti	8c	1,00(1)	0,250	0,250	0,250
0,0Ni + 1,0Ti	4a	1,00(1)	0	0	0
B	24e	1,00(1)	0,250(1)	0	0
Просторова група		$Fm\bar{3}m$ ($N = 225$)			
Періоди ґратки, нм		$a = 1,0514(3)$			
Незалежні відбиття		55			
Температурна поправка, нм ²		$2,80(4) \cdot 10^{-2}$			
Фактор розбіжності		$R_W = 0,071$			
Атомний вміст Ti (за шихтою), %		10,3; $\text{Ni}_{20}\text{Ti}_3\text{B}_6$			
Атомний вміст Ti, %		10,5; $\text{Ni}_{20}\text{Ti}_3\text{B}_6$			
$\text{Ni}_{23-x}\text{Ti}_x\text{B}_6$, синтезований при 8 ГПа й 1200 °С методом реакційного спікання					
0,5Ni + 0,5Ti	48h	1,00(1)	0	0,172(1)	0,172(1)
1,0Ni + 0,0Ti	32f	1,00(1)	0,382(1)	0,382(1)	0,382(1)
1,0Ni + 0,0Ti	8c	1,00(1)	0,250	0,250	0,250
0,0Ni + 1,0Ti	4a	1,00(1)	0	0	0
B	24e	1,00(1)	0,200(1)	0	0
Просторова група		$Fm\bar{3}m$ ($N = 225$)			
Періоди ґратки, нм		$a = 1,0531(2)$			
Незалежні відбиття		55			
Температурна поправка, нм ²		$2,16(1) \cdot 10^{-2}$			
Фактор розбіжності		$R_W = 0,064$			
Атомний вміст Ti (за шихтою), %		10,3; $\text{Ni}_{20}\text{Ti}_3\text{B}_6$			
Атомний вміст Ti, %		20,6; $\text{Ni}_{17}\text{Ti}_6\text{B}_6$			

температурних поправок B та коефіцієнтів заповнення атомами нікелю й алюмінію правильних систем точок $48(h)$, $32(f)$, $8(c)$, $4(a)$, а атомів бору — правильної системи точок $24(e)$ привело до доброго узгодження експериментальних та розрахованих значень інтенсивностей відбиттів. Отримані при цьому результати (див. табл. 1–3) показують, що характерною особливістю розподілу атомів нікелю в боридів $(Ni, Me)_{23}B_6$, синтезованих методом індукційної плавки, є те, що він повністю займає найбільші за кратністю правильні системи точок $48(h)$ та $32(f)$, а атоми титану, цирконію або гафнію, в свою чергу, розміщуються в менших за кратністю правильних системах точок $8(c)$ й $4(a)$, займаючи їх повністю (у випадку з титаном, див. табл. 1) або частково (у випадку з цирконієм та гафнієм, див. табл. 2, 3). При цьому для бориду з титаном реалізується повністю впорядкований стан з утворенням надструктури $Ni_{20}Ti_3B_6$, а для боридів цирконію та гафнію — частково впорядкований стан з утворенням боридів $Ni_{21,5}Zr_{1,5}B_6$ й $Ni_{20,5}Hf_{2,5}B_6$.

Розподіл атомів нікелю й титану, цирконію або гафнію за правильними системами точок структур боридів $(Ni, Me)_{23}C_6$, синтезованих методом реакційного спікання при високому тиску, дещо інший: структури усіх цих боридів упорядковані лише частково. Рентгенівські дані показують також, що, незважаючи на використання однакової за вмістом шихти (склад за шихтою $Ni_{20}Me_3B_6$), потрійні бориди $(Ni, Me)_{23}C_6$ у продуктах синтезу містять різну кількість Me -компонента (див. табл. 1–3).

Результати рентгеноструктурних розрахунків щодо складу синтезованих боридів $(Ni, Me)_{23}B_6$ (див. табл. 1–3) перевірено даними мікрорентгеноспектрального та електрон-

Таблиця 2. Кристалографічні дані бориду $Ni_{23-x}Zr_xB_6$ (структура типу $Cr_{23}C_6$)

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
$Ni_{23-x}Zr_xB_6$, синтезований при нормальному тиску методом індукційної плавки					
1,0Ni + 0,0Zr	48h	1,00(1)	0	0,174(1)	0,174(1)
1,0Ni + 0,0Zr	32f	1,00(1)	0,388(1)	0,388(1)	0,388(1)
0,5Ni + 0,5Zr	8c	1,00(1)	0,250	0,250	0,250
0,5Ni + 0,5Zr	4a	1,00(1)	0	0	0
B	24e	1,00(1)	0,280(1)	0	0
Просторова група		$Fm\bar{3}m$ ($N = 225$)			
Періоди ґратки, нм		$a = 1,0562(9)$			
Незалежні відбиття		55			
Температурна поправка, нм ²		$2,00(1) \cdot 10^{-2}$			
Фактор розбіжності		$R_W = 0,092$			
Атомний вміст Al (за шихтою), %		10,3; $Ni_{20}Zr_3B_6$			
Атомний вміст Al, %		5,1; $Ni_{21,5}Zr_{1,5}B_6$			
$Ni_{23-x}Zr_xB_6$, синтезований при 8 ГПа та 1200 °С методом реакційного спікання					
1,0Ni+0,0Zr	48h	1,00(1)	0	0,163(1)	0,163(1)
1,0Ni+0,0Zr	32f	1,00(1)	0,382(1)	0,382(1)	0,382(1)
0,4Ni+0,6Zr	8c	1,00(1)	0,250	0,250	0,250
0,6Ni+0,4Zr	4a	1,00(1)	0	0	0
B	24e	1,00(1)	0,250(1)	0	0
Просторова група		$Fm\bar{3}m$ ($N = 225$)			
Періоди ґратки, нм		$a = 1,0576(3)$			
Незалежні відбиття		55			
Температурна поправка, нм ²		$1,47(1) \cdot 10^{-2}$			
Фактор розбіжності		$R_W = 0,095$			
Атомний вміст Zr (за шихтою), %		10,4; $Ni_{20,0}Zr_{3,0}B_6$			
Атомний вміст Zr, %		5,6; $Ni_{21,4}Zr_{1,6}B_6$			

номікроскопічного досліджень. Як зазначено вище, потрійні бориди $(\text{Ni}, \text{Me})_{23}\text{B}_6$ зі структурою типу Cr_{23}C_6 , за даними рентгенівського фазового аналізу, є основними фазовими складовими цих зразків. На зображеннях у відбитих електронах поверхні зразків, отриманих методом індукційної плавки (рис. 1, а, в, д), видно, що ці бориди формують матрицю, в якій розміщені зерна боридів нікелю і/або нікелю (див. табл. 1). Синтезований при високому тиску зразок з титаном фази $(\text{Ni}, \text{Ti})_{23}\text{B}_6$ містить певну кількість бориду Ni_3B (див. рис. 1, б), а зразки із цирконієм та гафнієм у ролі додаткових фаз містять нікель та дибориди ZrB_2 або HfB_2 (див. рис. 1, г, е). У цілому ж окремі “зерна” в зразках, отриманих методом індукційної плавки, значно більші, ніж “зерна” в зразках, синтезованих за методом реакційного спікання, а міжфазові межі в них чіткі та виразні (див. рис. 1, а, в, д). Фазові ж межі окремих фазових складових у зразках, отриманих при високому тиску, навпаки, дуже розмиті, а самі фази скупчуються у вигляді окремих дисперсних острівців (див. рис. 1, б, г, е).

Результати визначення за допомогою локального рентгеноспектрального аналізу вмісту елементів у потрійних боридах нікелю (табл. 4), синтезованих методами індукційної плавки або реакційного спікання при високому тиску, досить добре узгоджуються з тими, що були отримані при дослідженні їх кристалічних структур (див. табл. 1–3).

Таким чином, в результаті проведених досліджень показана можливість синтезу потрійних боридів $\text{Ni}_{23-x}\text{Me}_x\text{B}_6$ типу Cr_{23}C_6 методом реакційного спікання при високому тиску (8 ГПа, 1200 °С впродовж 1 хв) з порошків нікелю та диборидів TiB_2 , ZrB_2 або HfB_2 . Най-

Таблиця 3. Кристалографічні дані бориду $\text{Ni}_{23-x}\text{Hf}_x\text{B}_6$ (структура типу Cr_{23}C_6)

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
$\text{Ni}_{23-x}\text{Hf}_x\text{B}_6$, синтезований при нормальному тиску методом індукційної плавки					
1,0Ni+0,0Hf	48h	1,00(1)	0	0,169(1)	0,169(1)
1,0Ni+0,0Hf	32f	1,00(1)	0,392(1)	0,392(1)	0,392(1)
0,1Ni+0,9Hf	8c	1,00(1)	0,250	0,250	0,250
0,7Ni+0,3Hf	4a	1,00(1)	0	0	0
B	24e	1,00(1)	0,240(1)	0	0
Просторова група		$Fm\bar{3}m$ ($N = 225$)			
Періоди ґратки, нм		$a = 1,0622(6)$			
Незалежні відбиття		55			
Температурна поправка, нм ²		$1,73(2) \cdot 10^{-2}$			
Фактор розбіжності		$R_W = 0,075$			
Атомний вміст Hf (за шихтою), %		10,3; $\text{Ni}_{20}\text{Hf}_3\text{B}_6$			
Атомний вміст Hf, %		8,6; $\text{Ni}_{20,5}\text{Hf}_{2,5}\text{B}_6$			
$\text{Ni}_{23-x}\text{Hf}_x\text{B}_6$, синтезований при 8 ГПа та 1200 °С методом реакційного спікання					
1,0Ni+0,2Hf	48h	1,00(1)	0	0,176(1)	0,176(1)
0,7Ni+0,3Hf	32f	1,00(1)	0,394(1)	0,394(1)	0,394(1)
0,4Ni+0,8Hf	8c	1,00(1)	0,250	0,250	0,250
0,6Ni+0,4Hf	4a	1,00(1)	0	0	0
B	24e	1,00(1)	0,250(3)	0	0
Просторова група		$Fm\bar{3}m$ ($N = 225$)			
Періоди ґратки, нм		$a = 1,0594(7)$			
Незалежні відбиття		55			
Температурна поправка, нм ²		$1,55(2) \cdot 10^{-2}$			
Фактор розбіжності		$R_W = 0,105$			
Атомний вміст Hf (за шихтою), %		10,4; $\text{Ni}_{20,0}\text{Hf}_{3,0}\text{B}_6$			
Атомний вміст Hf, %		5,1; $\text{Ni}_{21,5}\text{Hf}_{1,5}\text{B}_6$			

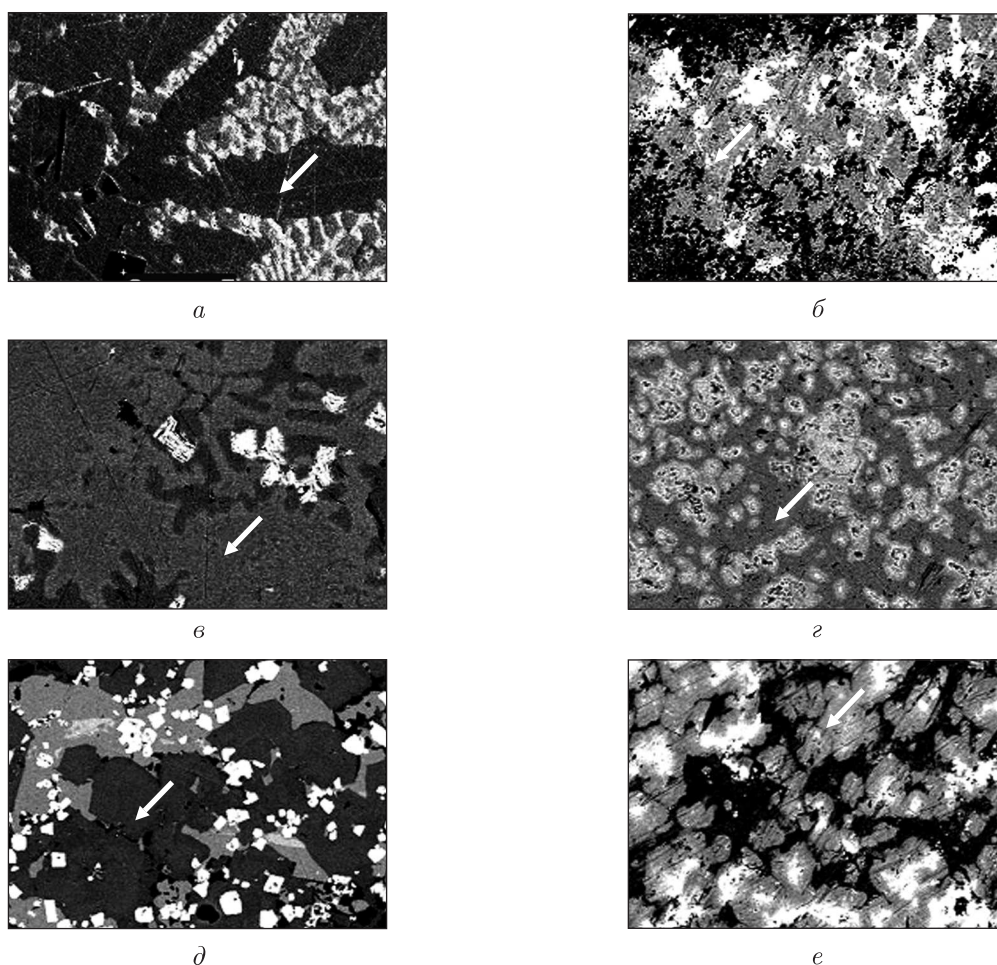


Рис. 1. Зображення у відбитих електронах поверхні шліфів зразків таких складів: 69,0% (ат.) Ni, 10,3% (ат.) Me та 20,7% (ат.) B, отриманих методами індукційної плавки (a, в, д) та реакційного спікання при високому тиску (б, з, е). Потрійні зразки з титаном (a, б), цирконієм (в, з) і гафнієм (д, е). $\times 1000$. Стрілка вказує області, для яких представлені дані (див. табл. 4) кількісного вмісту компонентів

Таблиця 4. Склад потрійних боридів, отриманих з шихти 69,0% (ат.) Ni, 10,3% (ат.) Me та 20,7% (ат.) B методами індукційної плавки та реакційного спікання при високому тиску

Фазова складова	Атомний вміст компонентів у фазових складових, %					
	локальний рентгеноспектральний аналіз			рентгеноструктурний аналіз		
	Ni	Me	B	Ni	Me	B
Ni _{23-x} Me _x B ₆ , синтезований при нормальному тиску методом індукційної плавки						
(Ni, Ti) ₂₃ B ₆ (a)	69,6	8,3	22,1	68,9	10,3	20,8
(Ni, Zr) ₂₃ B ₆ (в)	72,8	4,4	22,8	73,8	5,1	20,7
(Ni, Hf) ₂₃ B ₆ (д)	69,2	8,6	22,2	71,7	7,6	20,7
Ni _{23-x} Me _x B ₆ , синтезований при 8 ГПа й 1200 °C методом реакційного спікання						
(Ni, Ti) ₂₃ B ₆ (б)	60,6	16,7	22,6	58,7	20,6	20,7
(Ni, Zr) ₂₃ B ₆ (з)	69,4	8,1	22,5	73,7	5,6	20,7
(Ni, Hf) ₂₃ B ₆ (е)	69,1	8,0	22,9	74,1	5,1	20,7

легше методом реакційного спікання при високому тиску вдалося синтезувати потрібний борид титану $\text{Ni}_{17}\text{Ti}_6\text{B}_6$. Бориди ж з цирконієм і гафнієм ($\text{Ni}_{21,4}\text{Zr}_{1,6}\text{B}_6$, $\text{Ni}_{21,5}\text{Hf}_{1,5}\text{B}_6$) утворюються складніше. Спроби отримати наближені до однофазових зразки при більш високій температурі ($2000\text{ }^\circ\text{C}$) привели до утворення в продуктах синтезу неочікуваних потрібних боридів нікелю зі структурою типу Cr_{23}C_6 , а подвійного бориду Ni_3B у суміші з карбідами ZrC або HfC . Тобто, при високих температурах бориди цирконію та гафнію взаємодіють не з нікелем, а з матеріалом графітової оболонки комірки високого тиску.

1. Кузьма Ю. Б., Чепига М. В. Рентгеноструктурное исследование систем Ti-Ni-B, Mo-Ni-B и W-Ni-B // Порошк. металлургия. – 1969. – № 10. – С. 71–75.
2. Кузьма Ю. Б., Чабан Н. Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор: Справочник. – Москва: Металлургия, 1990. – 320 с.
3. Ferber M. K., Vecher P. F., Finch C. B. Effect of microstructure on the properties of TiB_2 ceramics // Commun. Amer. Ceram. Soc. – 1983. – 66, Iss. 1. – P. 2–3.
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.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
Інститут надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бажуля 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 $\text{Ni}_{23-x}\text{Me}_x\text{B}_6$ ($\text{Me}=\text{Ti, Zr, Hf}$) borides by means of the reactive sintering at high pressure and at high temperature

Ternary $\text{Ni}_{23-x}\text{Me}_x\text{B}_6$ borides with Cr_{23}C_6 -type structure from powders of Ni and TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 are synthesized by means of the reactive sintering at a high pressure of 8 GPa and a temperature of $1200\text{ }^\circ\text{C}$. The crystal structure of this boride, as well as the crystal structure of boride with same initial composition produced by means of the induction melting, is refined. It is shown that compounds of $\text{Ni}_{17}\text{Ti}_6\text{B}_6$, $\text{Ni}_{21,4}\text{Zr}_{1,6}\text{B}_6$, and $\text{Ni}_{21,5}\text{Hf}_{1,5}\text{B}_6$ compositions are formed as a result of the reactive sintering.