

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Кудін В.Г., Білявина Н.М.

**Моделювання діаграм стану
та експериментальне вивчення сплавів систем
Ni-B-C та Ni-B-Me (Me=Ti, Zr, Hf, Al, Ga, Ge)**

Київ — 2025

Рецензенти:

Рагуля А.В., докт. тех. наук., академік НАНУ, професор, завідувач відділом фізико-хімії і технології наноструктурної кераміки та нанокompозитів, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
Лосицький М.Ю., канд. фіз.-мат. наук, асистент кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Рекомендовано до друку Вченою радою фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № 14 від 26 травня 2025 року)

Кудін Володимир Григорович, Білявина Надія Миколаївна.

Моделювання діаграм стану та експериментальне вивчення сплавів систем Ni-B-C та Ni-B-Me (Me=Ti, Zr, Hf, Al, Ga, Ge) —К, 2025. —88 с.

Зміст

Зміст	3
Вступ	5
1. Характер взаємодії компонентів в системах Ni–B–C та Ni–B–Me (Me — метали IIIa, IVa, IVb, Vb груп)	7
1.1 Система Ni–B–C	7
1.2. Діаграми стану потрійних систем Ni–B–{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}	10
1.3. Термодинамічні властивості сплавів нікелю з Ti, Zr, Hf або Al	15
2. Методика експериментального дослідження	19
2.1. Виготовлення сплавів	19
2.2. Рентгенівська дифрактометрия	20
2.3. Оптична та електронна мікроскопія	21
2.4. Методи дослідження деяких фізико-хімічних властивостей сплавів	22
2.5. Методики проведення калориметричних досліджень	22
3. Термодинамічні властивості подвійних та потрійних сплавів систем Ni–B– C, Ni–B–Me та моделювання фазових рівноваг	25
3.1. Термодинамічні властивості сплавів подвійних систем Ni–C, Ni–Ga та Al–B	25
3.2. Термодинамічні властивості сплавів потрійних систем Ni–B–Me (Me=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)	29
3.3. Теоретичні розрахунки термодинамічних властивостей подвійних та потрійних сплавів, що містять бор та вуглець	29
3.4. Моделювання фазових рівноваг в потрійній системі Ni–B–C	34
4. Синтез та дослідження багатих на нікель сплавів системи нікель-бор вуглець	37
4.1. Результати дослідження сплавів системи Ni–B–C, виготовлених методом індукційної плавки	37
4.2. Результати дослідження сплавів системи Ni–B–C, виготовлених	

методом реакційного спікання при високому тиску	42
5. Синтез та дослідження багатих на нікель сплавів систем нікель-бор метал (метал = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn)	58
5.2. Результати дослідження сплавів системи Ni–B–Me, виготовлених методом реакційного спікання при високому тиску	64
5.3. Співставлення результатів з синтезу потрібних боридів нікелю зі структурою типу Cr_{23}C_6 , отриманих методами індукційної плавки та реакційного спікання при високому тиску	68
6. Узагальнення результатів дослідження сплавів систем Ni–B–C та Ni–B–Me (Me = метали IIIa, IVa, IVb, Vb груп)	74
6.1. Сплави системи Ni–B–C в багатій на нікель області концентрацій	74
6.2. Потрібні бориди нікелю зі структурою типу Cr_{23}C_6	79
6.3. Моделювання термодинамічних властивостей та діаграм стану сплавів потрібних систем Ni–B–Me	81
Заключення	83
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	84

Вступ

Сучасний рівень розвитку науки і техніки вимагає розробку принципово нових приладів, виробів та пристроїв, для створення яких перш за все необхідні матеріали з наперед заданими властивостями. Теоретичною базою для отримання сполук і сплавів з перспективним для практичного використання комплексом фізико-хімічних, механічних та експлуатаційних властивостей є діаграми стану подвійних або багатокомпонентних систем (їх ізотермічні перерізи), які в повній мірі (при певній температурі) відображають характер взаємодії компонентів. Відомо, що побудова фазових рівноваг в багатокомпонентних системах потребує значного об'єму експериментальних досліджень великої кількості зразків. Якщо ж виготовлення дослідних зразків пов'язано з певними технологічними труднощами (системи металів з металоїдами, металів з хімічно активними елементами, тощо), то така задача суттєво ускладнюється. Враховуючи це, перспективним стає *метод термодинамічного моделювання діаграм стану систем*, який базується на уявленнях про температурні та концентраційні залежності енергій Гіббса рідких та твердих розчинів, про склади впорядкованих фаз і сполук. Використання термодинамічних розрахунків дозволяє оптимізувати кількість необхідних для дослідження сплавів і за рахунок цього значно прискорити роботу з побудови діаграм стану, а також суттєво зменшити витрати вихідних матеріалів.

Бори́ди і карбі́ди перехідних металів, а також сплави, що містять бор та вуглець, характеризуються комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей (висока твердість, електропровідність, надпровідність, термічна стабільність на повітрі, забезпечення безпеки та надійності різноманітних ядерних енергетичних установок, т. і.). Важливе місце серед таких матеріалів займає технічна функціональна кераміка, оскільки вона має широкий комплекс експлуатаційних властивостей, вкрай необхідних для виробів різного цільового призначення. Серед широкого класу матеріалів, які отримують методом порошкової металургії, функціональні кераміки, завдяки їх заданим експлуатаційним властивостям, на даний час є найбільш перспективними матеріалами для створення техніки нового покоління [1-3].

Проблеми створення таких матеріалів пов'язані не тільки з пошуком компонентів, які забезпечують їм ті чи інші властивості, але і з розробкою оптимальних способів та технологій синтезу. Як відомо, усі традиційні порошкові методи одержання матеріалів характеризуються досить складним технологічним обладнанням, необхідністю підтримання певних температурних режимів, а також зі складностями пов'язаними з відділенням побічних продуктів. Подолати ці труднощі можливо за рахунок розробки та впровадження нових нетрадиційних технологічних підходів синтезу матеріалів з наперед заданим комплексом фізико-хімічних та механічних властивостей.

До таких нетрадиційних методів синтезу функціональної кераміки можна віднести реакційний синтез тугоплавких сполук з шихти порошків вихідних реагентів в умовах високих тисків та температур [4-6]. Ця технологія має ряд пе-

реваг порівняно з традиційними методами синтезу матеріалів в печах, а саме: менше споживання електроенергії (власне тепловиділення сприяє проходженню процесу); висока продуктивність; чистота продуктів синтезу; відсутність рекристалізації; можливість отримувати однофазні, субмікронні та нанорозмірні матеріали.

Враховуюче викладене вище, авторами даної роботи *започаткований комплексний підхід до розробки та створення нових тугоплавких матеріалів, який базується на широкому застосуванні методу термодинамічного моделювання діаграм стану систем, що передує безпосередньому виготовленню зразків та їх експериментальному дослідженню*. Саме застосування такого підходу забезпечило ефективність цілеспрямованого вибору складів сплавів систем Ni-B-C та Ni-B-Me (Me= Ti, Zr, Hf, Nb, Al, Ga) для їх подальшого виготовлення методами індукційної плавки та реакційного спікання при високому тиску [7-12].

1. Характер взаємодії компонентів в системах Ni–B–C та Ni–B–Me (Me — метали IIIa, IVa, IVb, Vb груп)

Основою при розробці та проектуванні нових матеріалів, призначених для їх подальшого виготовлення тим чи іншим способом, зазвичай є наявні літературні дані щодо діаграм стану (ізотермічних перерізів) систем, що описують характер взаємодії компонентів шихти. Саме тому нижче наведені відомості про будову ізотермічних перерізів діаграм стану потрібних систем Ni–B–C та Ni–B–Me (Me= Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn), про будову відповідних їм базових подвійних систем, а також дані про кристалічну структуру та термодинамічні характеристики сполук, які в цих системах утворюються.

1.1 Система Ni–B–C

Базова система Ni–C. За даними авторів [13] діаграма стану системи Ni–C є системою простого евтектичного типу з евтектикою біля 10 ат. % Ni. Термодинамічні розрахунки методом CALPHAD дозволяють уточнити величину граничної розчинності вуглецю в нікелі, яка при температурі 1455 °C складає 2,7 ат. % [14]. Найбільший же вміст вуглецю (7,4 ат. %) досягається у метастабільному твердому розчині, який отримується при швидкості охолодження 10^5 – 10^7 C/с. При швидкому охолодженні з рідкої фази кристалізується метастабільна евтектика $L \rightarrow \text{Ni} + \text{Ni}_3\text{C}$, яка містить 23,2 ат. % C (1053 °C) або 20 ат. % C (1120 °C). Підвищення тиску (до 5 ГПа) призводить до підвищення температури кристалізації евтектики $L \rightarrow \text{Ni} + \text{Ni}_3\text{C}$ до 1297 °C, а також до збільшення розчинності вуглецю в нікелі до 2,9–3,8 ат. % при кімнатній температурі. При нормальному тиску метастабільний карбід нікелю Ni_3C (Таблиця 1.1) плавиться конгруентно при 1057 °C, а при тиску 5 ГПа температура його плавлення становить 1385 °C [13,15]. Показано, що стабільність карбиду Ni_3C з підвищенням тиску зростає, проте він залишається термодинамічно нестабільним.

Базова система Ni–B. Варіант діаграми стану системи Ni–B з чотирма сполуками [16] наведено на Рис. 1.1. Показано, що в рідкому стані бор та нікель необмежено розчиняються один в одному. З цієї рідкої фази конгруентно або за перитектичними реакціями при охолодженні утворюється чотири сполуки Ni_3B , Ni_2B , Ni_4B_3 та NiB . Одна з цих сполук (Ni_4B_3) існує в невеликому концентраційному інтервалі (область гомогенності 10,7–13,2 ат. % B) та має дві поліморфні модифікації (температура перетворення біля 740 °C). Сполука $\text{NiB}_{48,5}$ в дійсності є твердим розчином на основі ромбоєдричної модифікації бору [17]. Кристалічні структури сполук, що утворюються в цій системі охарактеризовано в Таблиці 1.1.

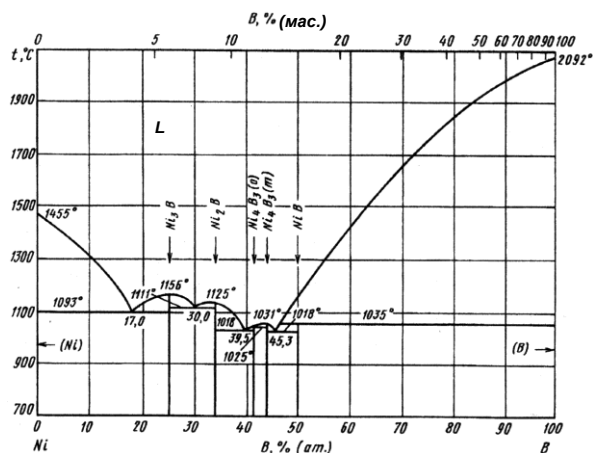


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Ni-B[16]

Таблиця 1.1

Кристалографічні характеристики сполук систем Ni - C , Ni- B та B- C

Сполука	Температура (°C) і спосіб утворення	Тип структури	Параметри ґратки, нм			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Система Ni-C						
Ni ₃ C	1057, <i>L</i> ¹⁾	Власний	0,4553	-	1,292	13
Система Ni-B						
Ni ₃ B	1156, <i>L</i> ¹⁾	Fe ₃ C	0,5222	0,6617	0,4392	18
			0,5232	0,6609	0,4389	19
Ni ₂ B	1125, <i>L</i>	CuAl ₂	0,4992	-	0,4247	19
<i>o</i> -Ni ₄ B ₃	1025, <i>L</i>	Власний	1,1954	0,2981	0,6568	20
<i>m</i> -Ni ₄ B ₃	740, <i>S</i>	Власний	0,6428	0,7819 ∠γ = 103,32°	0,4879	20
NiB	1035, <i>P</i>	CrB	0,2925	0,7396	0,2966	21
NiB _{48,5}	-	Власний	1,0962	-	2,3854	22
Система B-C						
B ₄ C (B ₁₃ C ₂)	2450, <i>L</i>	Власний	0,5620	-	1,22	19,25
B ₂₅ C ₂	-	Власний	0,8753	-	0,5093	24

1) Спосіб утворення: *L* — з розплаву, *P* — за перитектичною реакцією, *S* — шляхом перетворення у твердому стані.

Між боридами Ni₃B, Ni₂B, Ni₄B₃ та NiB існують евтектичні рівноваги: *L* = Ni + Ni₃B (температура 1093 °C, вміст бору 18 ат. %), *L* = Ni₃B + Ni₂B (1111 °C, 20 ат. %), *L* = Ni₂B + Ni₄B₃(o) (1018 °C, 39,5 ат. %), *L* = Ni₄B₃ + NiB (1018 °C, 45,3) [16].

Базова система B – C . В цій системі за даними авторів [18] утворюється

лише одна сполука $B_{4+x}C$, яка має протяжну область гомогенності (рис. 1.2а). Авторами роботи [17] діаграму стану системи В–С розраховано методом термодинамічного моделювання (Рис. 1.2б).

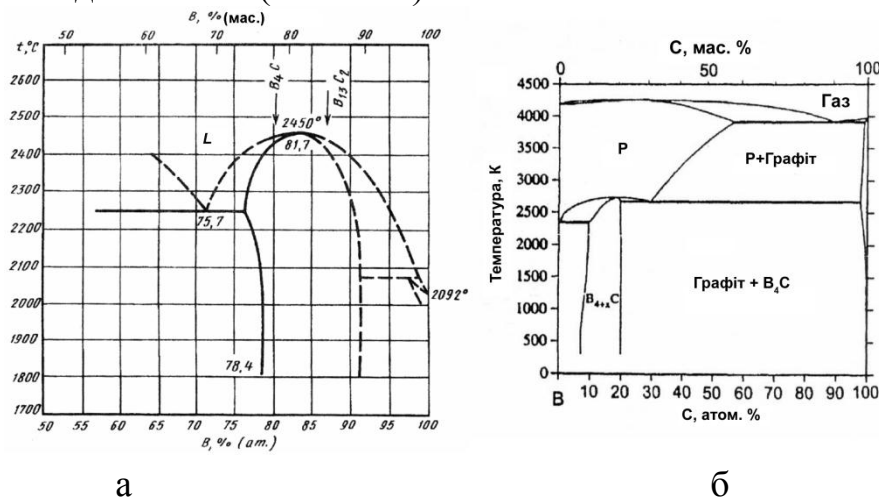


Рис. 1.2. Діаграма стану системи В–С [23] (а), [17] (б)

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ni-В-С при 900 °С розраховано авторами роботи [21] за результатами термодинамічних розрахунків. Потрійні сполуки в системі не утворюються, а фазові рівноваги існують між С, Ni_3B , Ni_2B , Ni_4B_3 , $B_{4+x}C$, NiB (Рис. 1.3). Розчинності третього компонента ні в одній із подвійних сполук не виявлено.

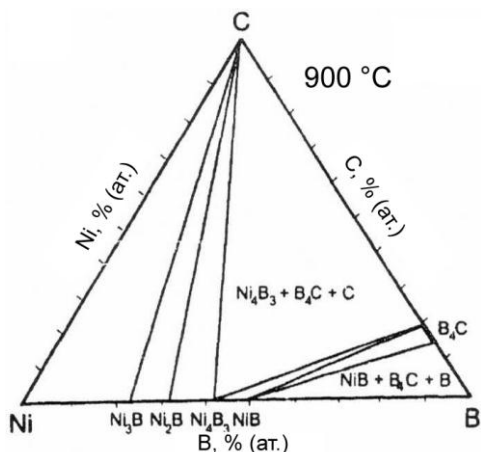


Рис.1.3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ni–В–С [21]

Фізичні та термодинамічні властивості боридів нікелю. Деякі термодинамічні властивості розплавів системи Ni–В вивчені в роботах [26,27], а в Таблиці 1.2. приведені дані щодо основних фізичних властивостей боридів нікелю, які цитовані за роботами академіка Г.В. Самсонова (Інститут проблем матеріалознавства НАН України імені І.М.Францевича, м. Київ).

Таблиця 1.2.

Фізичні властивості боридів нікелю

Властивість	Ni ₃ B	Ni ₂ B	NiB
Температура плавлення, $T_{пл.}$, К	1751	1786	2136
$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	—	67,66	100,41
Мікротвердість H_v , ГПа	11,90	14,30	15,46
Питома електронна теплоємність $C_{ел}$, Дж/(моль·К)	12,3	1,95 11,5	9,44
Теплопровідність λ , Вт/(см·К)	0,42	0,55	0,22
Коефіцієнт термічного розширення $\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹ (для 300–1100 К)	8,5	9,6	11,5
$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	21	14	50
Коефіцієнт Холла $R \cdot 10^6$ м ³ /Кл	0	0,53	0,63
Магнетизм зразків μ_b	П	П	Д
Питома магнітна сприйнятливість $\chi \cdot 10^6$, (293 К), моль ⁻¹	264	94	5,5

П — парамагнетик, Д — діамагнетик.

1.2. Діаграми стану потрійних систем Ni–B–{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Ni–B–{Ti, Zr, Hf} досліджені в повній області концентрацій. Авторами [28-32] побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану при 800 °С (Рис. 1.4) і встановлено існування потрійних боридів τ -фази структурного типу Cr₂₃C₆, кристалографічні характеристики яких наведено нижче (Таблиця 1.3). Потрійні τ -фази знаходяться в рівновазі, відповідно, з диборидом титану, цирконію або гафнію, а також з боридом нікелю Ni₃B та багатими на нікель інтерметалідами систем Ni–Ti, Ni–Zr або Ni–Hf (Рис. 1.4).

Таблиця 1.3

Кристалографічні характеристики потрійних сполук систем Ni–B–{Ti,Zr,Hf}

Сполука	Тип структури	Параметр ґратки, нм			Літе- ратура
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Система Ni–B–Ti					
Ni _{21,0-20,0} Ti _{2,0-3,0} B ₆	Cr ₂₃ C ₆	1,0524- 1,0533	-	-	28
Система Ni–B–Zr					
Ni _{21,3-17,8} Zr _{1,7-5,2} B ₆	Cr ₂₃ C ₆	1,0609- 1,0702	-	-	29,30
Система Ni–B–Hf					
Ni _{21,0-18,7} Hf _{2,0-4,3} B ₆	Cr ₂₃ C ₆	1,0590- 1,0664	-	-	31

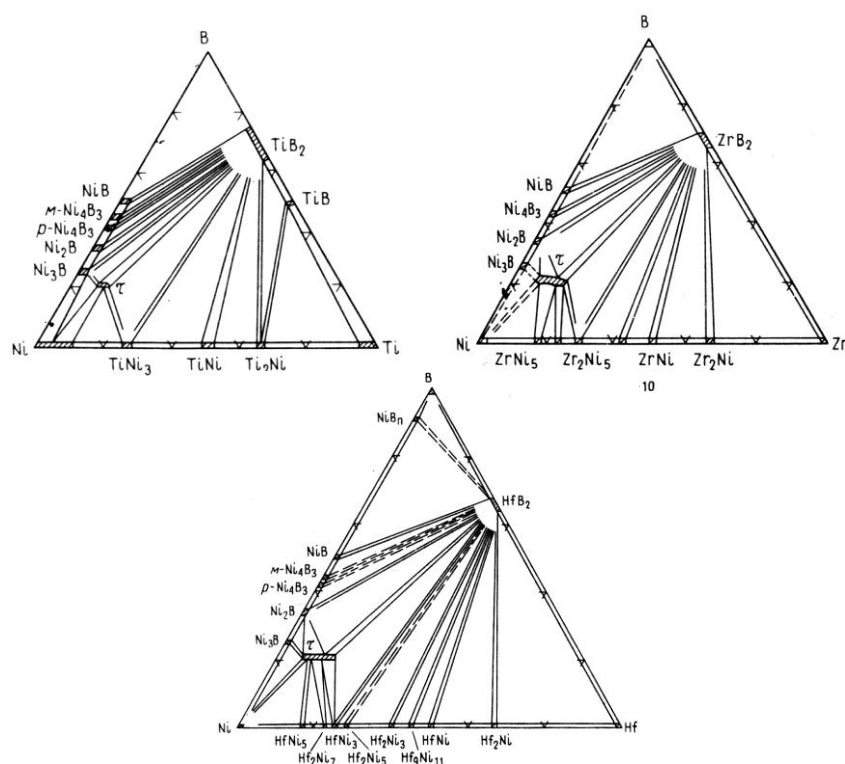


Рис. 1.4. Ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Ni–B–{Ti,Zr,Hf} при 800 °C [28-31]

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Ni–B–{V,Nb,Ta} досліджені в повному інтервалі концентрацій авторами [33-35] (Рис. 1.5). Потрійні сполуки, що утворюються в цих системах, охарактеризовані в Таблиці 1.4.

Таблиця 1.4

Кристалографічні характеристики потрійних сполук систем Ni–B–{V,Nb,Ta}

Сполука	Тип структури	Параметри ґратки, нм			Література
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Система Ni–B–V					
Ni _{20,1-18,7} V _{2,9-4,3} B ₆	Cr ₂₃ C ₆	1,0479-1,0483	-	-	33
Система Ni–B–Nb					
1-Ni _{21,0} Nb ₂ B ₆	Cr ₂₃ C ₆	1,0557	–	–	36
2-NiNbB	MoAlB	0,3268	1,345	0,3115	34
3-NiNbB ₂	NbCoB ₂	0,6037	0,3117	0,8192	37
Система Ni–B–Ta					
1-Ni ₂₁ Ta ₂ B ₆	Cr ₂₃ C ₆	1,0550	–	–	38
2-NiTaB	MoAlB	0,3265	1,347	0,3063	34
3-NiTaB ₂	NbCoB ₂	0,6041	0,3104	0,8171	37

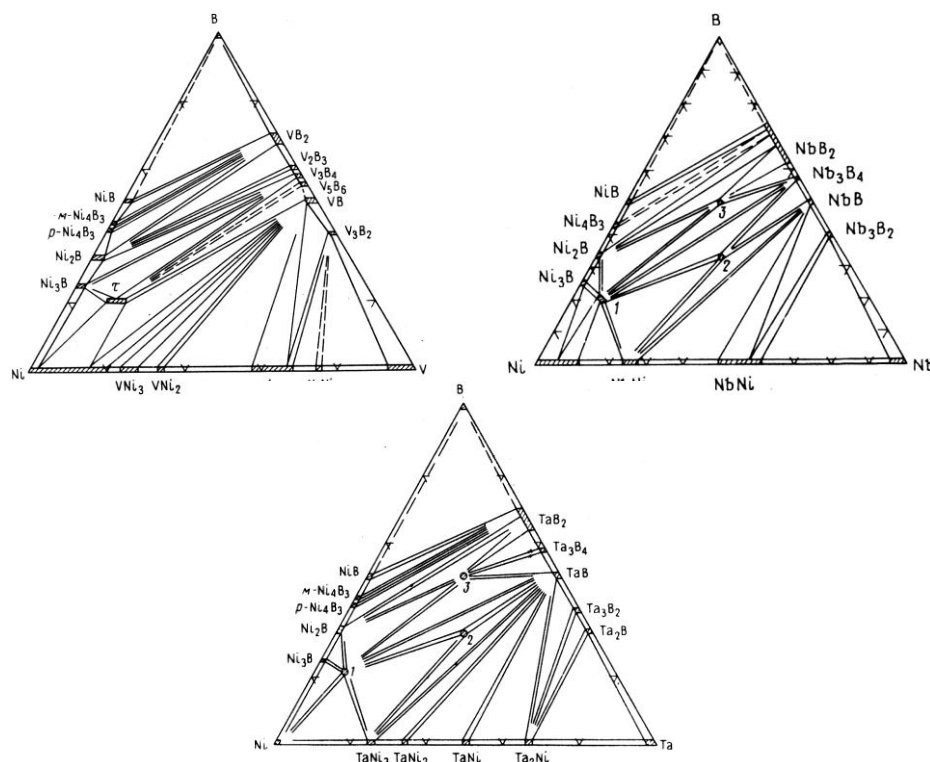


Рис. 1.5. Ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Ni–B–V при 800 °С [33], Ni–B–Nb при 950 °С [34], Ni–B–Ta при 1000 °С [35]

Слід зазначити, що спільним для систем Ni-B-V, Nb, Ta є утворення в них потрійних боридів τ -фаз із структурою типу Cr_{23}C_6 (Таблиця 1.4), які знаходяться в рівновазі з твердим розчином на основі нікелю, а також боридом нікелю Ni_3B та багатими на нікель інтерметалідами подвійних систем Ni-V , Ni-Nb або Ni-Ta (Рис. 1.5). Окрім τ -фаз в системах Ni-B-V, Nb, Ta утворюються ізоструктурні потрійні бориди зі структурами типів MoAlB та NbCoB_2 (Таблиця 1.4).

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Ni-B-Al, Ga, In при 1000°C або 800°C наведено нижче (Рис. 1.6). Слід зазначити, що сплави системи Ni-B-Al досліджено також і при 800°C , в результаті чого встановлено, що фаза Ni_5AlB_4 (3) існує лише при високих температурах. Кристалографічні характеристики боридів систем Ni-B-Al, Ga, In наведені в Таблиці 1.5.

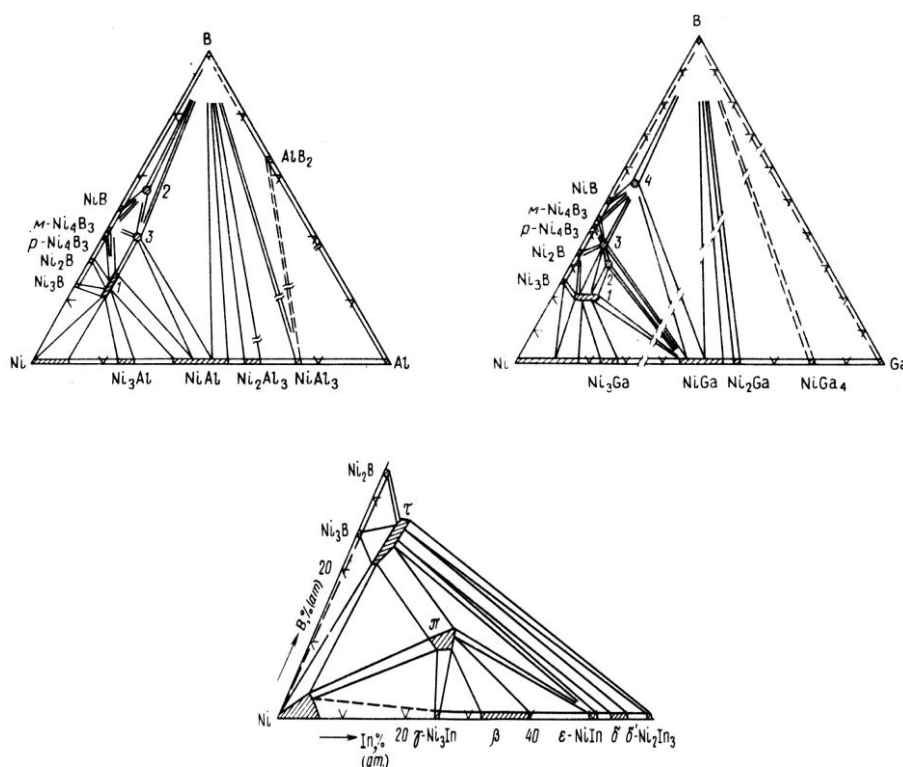


Рис. 1.6. Ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Ni-B-Al при 1000°C [38], Ni-B-Ga при 800°C [39] та фрагмент діаграми стану потрійної системи Ni-B-In при 800°C [40]

Взаємодія нікелю та бору з алюмінієм або галієм веде до утворення більшої кількості потрійних боридів, ніж в системах з титаном, цирконієм, гафнієм, ванадієм, ніобієм або танталом. Окрім потрійних боридів зі структурою типу Cr_{23}C_6 в них утворюється також ряд боридів, кристалічні структури яких на даний час не визначено, або визначено лише частково (Таблиця 1.5).

Таблиця 1.5

Кристалографічні характеристики потрійних сполук систем Ni–B–{Al,Ga,In}

Сполука	Тип структури	Параметри ґратки, нм			Літера-тура
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Система Ni–B–Al					
Ni _{20,5} Al _{2,5-3} B _{6,0-9,5} 800 °C	Cr ₂₃ C ₆	1,0448-1,0552	-	-	38
Ni ₂₀ Al ₃ B _{6,0-12,0} 1000 °C	Cr ₂₃ C ₆	1,048-1,062	-	-	39
Ni ₈ AlB ₁₁ 1000 °C	Ni ₈ AlB ₁₁	3,58	1,63	1,093	39
		$\angle\gamma = 112^\circ$			
Ni ₅ AlB ₄ 1000 °C	-	-	-	-	36
Система Ni–B–Ga					
Ni _{21,1-19,5} Ga _{1,9-3,5} B ₆	Cr ₂₃ C ₆	1,0499-1,0512	-	-	37
Ni _{6,8} GaB _{3,3}	-	-	-	-	37,39
Ni ₁₂ GaB ₇	-	0,705	0,775	1,067	37,39
Ni ₈ GaB ₁₁	Ni ₈ AlB ₁₁				37
Система Ni–B–In					
Ni _{22,0-19,7} In _{1,2-2,3} B _{5,8-7,0}	Cr ₂₃ C ₆	1,0582-1,0609	-	-	41
Ni ₃ InB _{0,5}	CaTiO ₃	0,3773-0,3798	-	-	41

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Ni–B–{Si,Ge,Sn} зображено на Рис. 1.7, а дані про кристалічні структури існуючих в них сполук наведені в Таблиці 1.6.

Таблиця 1.6

Кристалографічні характеристики потрійних сполук систем Ni–B–{Si,Ge,Sn}

Сполука	Тип структури	Параметри ґратки, нм			Літера тура
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Система Ni–B–Si					
Ni ₆ Si ₂ B	Ni ₆ Si ₂ B	0,6105	-	0,2985	40
Ni _{4,6} Si ₂ B	Co _{4,7} Si ₂ B	0,8632	-	0,4290	41
Система Ni–B–Ge					
Ni ₈ Ge ₂ B ₃		1,474	0,2960	0,6112	42
Ni _{21,2} Ge _{1,8} B ₆	Cr ₂₃ C ₆	1,0489	-	-	43
Система Ni–B–Sn					
Ni _{21,8-19,0} Sn ₂ B _{5,2-8,0}	Cr ₂₃ C ₆	1,0598-1,0584	-	-	-

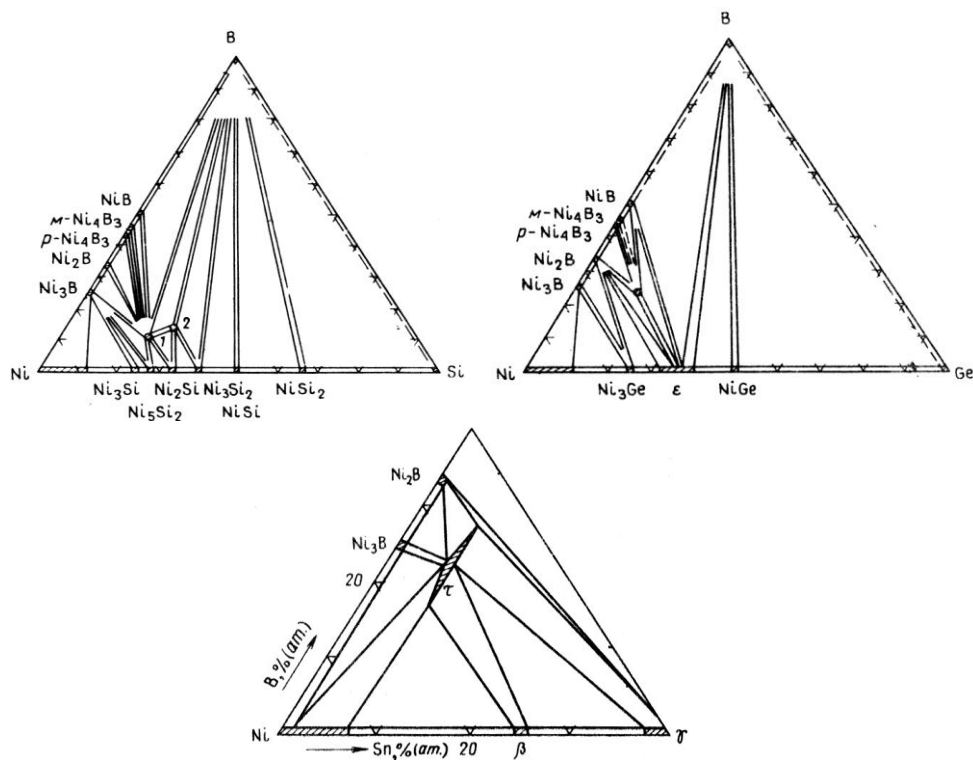


Рис. 1.7. Ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Ni–B–{Si,Ge,Sn} [40-43]

1.3. Термодинамічні властивості сплавів нікелю з Ti, Zr, Hf або Al

Сплави Ni–{Ti,Zr,Hf}. В роботі [47] методом калориметрії, а в роботі [48] методом електромагнітної левітаційної калориметрії в широкому інтервалі температур і концентрацій вивчені ентальпії змішування розплавів системи Ni–Ti. Отримані при цьому дані наведені на Рис. 1.8.

Парціальна ентальпія розчинення титану в рідкому нікелі (1873 К) складає: -168 ± 9 кДж/моль. Врахувавши теплоту плавлення титану, з неї можна отримати значення $\Delta \bar{H}_{Ti}^{\infty} = -185 \pm 10$ кДж/моль. Перша парціальна ентальпія змішування титану в рідкому нікелі при 2000 К дорівнює $-184,0$ кДж/моль, а мінімальне значення інтегральної ентальпії змішування дорівнює $-43,8$ кДж/моль (при $X_{Ti} = 0,40$).

В роботі [47] калориметричні дослідження проведені при температурах 1786–1803 К в інтервалі складів $0 < X_{Ti} < 0,2$ (Рис. 1.8). Значення першої парціальної ентальпії змішування титану, визначене авторами в цьому інтервалі температур, дорівнює $-207,4$ кДж/моль. В багатій на нікель області концентрацій інтегральні ентальпії змішування розплавів Ni–Ti досліджені при 1741 і 1838 К (Рис. 1.8). За цими даними мінімум ΔH при температурі 1741 К дещо зміщений у бік нікелю і складає $-42,0$ кДж/моль (при $X_{Ti} = 0,36$).

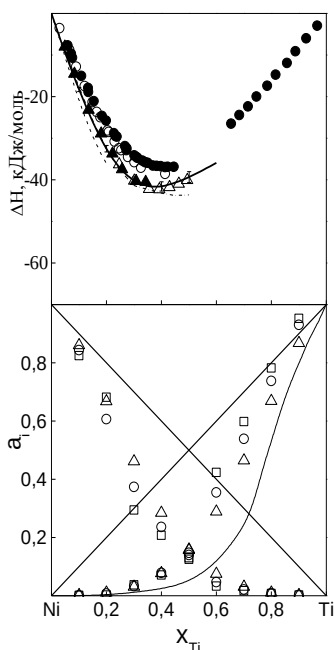


Рис. 1.8. Інтегральні ентальпії змішування (ΔH) у рідких сплавах системи Ni — Ti за даними:

-- — 2000 K;
 ... — 1786-1803 K;
 $\triangle$ ● ▲ — 1741 і 1838 K;
 — — 1873 K;
 ●, ○ — 1980 і 1800 K.

Активності компонентів (a_i) у рідких сплавах системи Ni—Ti при:

$\square$, $\circ$, $\triangle$, — 1773, 1873, 1973 K;
 — розраховані з координат ліквідуса діаграми стану

У всьому інтервалі концентрацій ентальпії змішування розплавів Ni—Ti вивчені при 1800, 1980 K авторами [48] (Рис. 1.8). Отримані дані показують, що інтегральна ентальпія ΔH досягає мінімальних значень -37 кДж/моль і -38,6 кДж/моль при 1980 і 1800 K, відповідно ($X_{Ti} = 0,41$). Ці дані корелюють з даними авторів [47], які дають для мінімальної інтегральної ентальпії змішування значення -41,7 кДж/моль (1873 K, $X_{Ti} = 0,38$), а для першої ентальпії змішування титану значення -194,9 кДж/моль.

Термодинамічні активності нікелю і титану вивчені в інтервалі температур 1748–1998 K ефузійним методом Кнудсена з використанням високотемпературної мас-спектрометрії [49] (Рис. 1.8). За цими даними, залежність від складу активностей компонентів в рідких сплавах системи Ni—Ti характеризуються великими від'ємними відхиленнями від ідеальних розчинів. Значення ентальпій змішування рідких сплавів системи Ni—Ti при 1873 K представлені в Таблиці 1.7.

Таблиця 1.7.

Ентальпії змішування розплавів системи Ni—Ti при 1873 K, кДж/моль

X_{Ti}	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
ΔH	0	-18,3	-32,5	-40,2	-41,6	-39,3	-36,0
$\Delta \bar{H}_{Ti}$	-194,9	-169,2	-122,0	-69,7	-35,8	-24,1	-21,0
$\Delta \bar{H}_{Ni}$	0	-1,5	-10,1	-27,5	-45,4	-54,5	-58,4

Стандартні ентальпії утворення інтерметалідів систем Ni—{Ti,Zr,Hf} визначені методом високотемпературної калориметрії прямого синтезу при 1477 K або 1374 K [50]. Отримані при цьому значення $\Delta_f H^0$ наведені в Таблиці 1.8.

Таблиця 1.8

Ентальпії утворення нікелідів Ti, Zr, Hf, згідно [50] (кДж/моль)

Сполука	$-\Delta_f H^0$	Сполука	$-\Delta_f H^0$
NiTi	33,1	NiZr	50,5
Ni ₃ Ti	42,2	NiZr ₂	31,2
NiHf	48,3	Ni ₇ Zr ₂	40,6
Ni ₇ Hf ₂	44,1	-	-

Сплави Ni–Al. Ентальпії змішування розплавів системи Al–Ni визначені методом калориметрії [51-52], а також методом високотемпературної калориметрії в ізопериметричному режимі при 1773 К [53] (Таблиця 1.9).

Таблиця 1.9

Парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Ni–Al при 1773 К [53], кДж/моль

X_{Al}	0	0,1	0,2	0,3
$-\Delta_m H$	0	15,72	30,85	44,30
$-\Delta_m \bar{H}_{Al}$	156,46	156,15	146,63	130,06

Поліноми, що апроксимують парціальні та інтегральні ентальпії змішування розплавів Al–Ni при $0 < X_{Al} < 0,3$, мають вигляд:

$$\Delta_m \bar{H}_{Al} = (1 - x_{Al})^2 (-156,46 - 363,24 x_{Al})$$

$$\Delta_m H = (1 - x_{Al}) (-156,46 x_{Al} - 181,62 x_{Al}^2)$$

Парціальні ентальпії змішування нікелю й алюмінію, отримані авторами [51-53], співставлені на Рис.1.9.

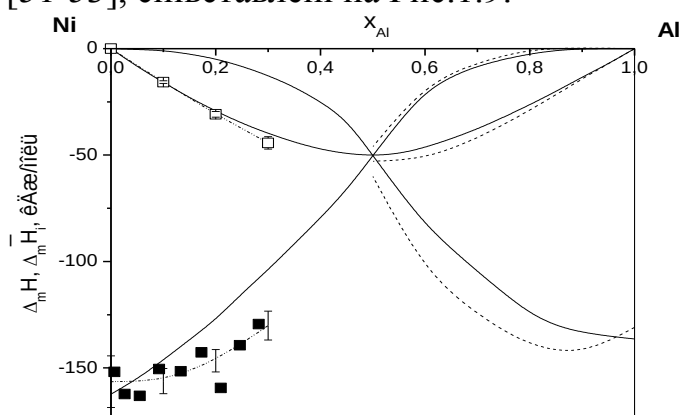


Рис. 1.9. Ентальпії змішування в розплавах системи Ni–Al за даними:

--- — 1800 К;
 - — 1923 К;
 ■ ● □ ○ — 1773 К.

Інтегральні ентальпії змішування розплавів Ni–Al [51-53] співставлені на Рис. 1.10. В межах експериментальних похибок ці дані співпадають, незважаючи на те, що вони були визначені при різних температурах (1770–1920 К).

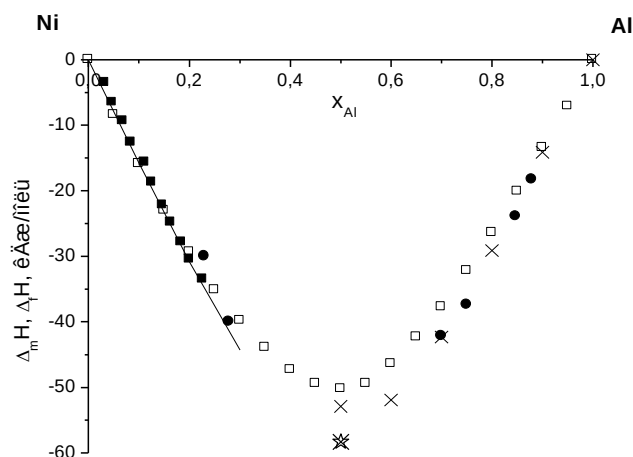


Рис. 1.10. Ентальпії утворення розплавів і інтерметалідів системи Ni–Al:

× — 1800 К; □ — 1923 К; ● — 1700 К; ■ — 1823 К; — — 1773 К; ☆ — 298 К.

Термохімічні властивості розплавів Ni–Al для інтервалу температур 1700–1923 К за даними авторів [53] представлені в Таблиці 1.10. Розраховані значення енергій змішування Гіббса розплавів системи Ni–Al ΔG також приведені в Таблиці 1.10.

Таблиця 1.10

Термодинамічні властивості розплавів системи Ni–Al при 1700–1923 К [53]

Вміст алюмінію, X_{Al}	$-\Delta_m H$	$-\Delta G$	$-\Delta S$, Дж/моль К
	кДж/моль		
0,1	15,1	12,5	1,5
0,2	30,8	23,0	4,4
0,3	41,9	29,6	6,9
0,4	50,3	35,4	9,5
0,5	52,9	36,5	9,1
0,6	50,9	36,0	8,7
0,7	42,1	32,0	5,4
0,8	29,2	24,0	3,2
0,9	13,9	13,2	0,5

В широкому температурному інтервалі авторами [54–57] досліджені активності компонентів сплавів Ni–Al. Ці величини виявляють великі від’ємні відхилення від закону Рауля (Рис. 1.11).

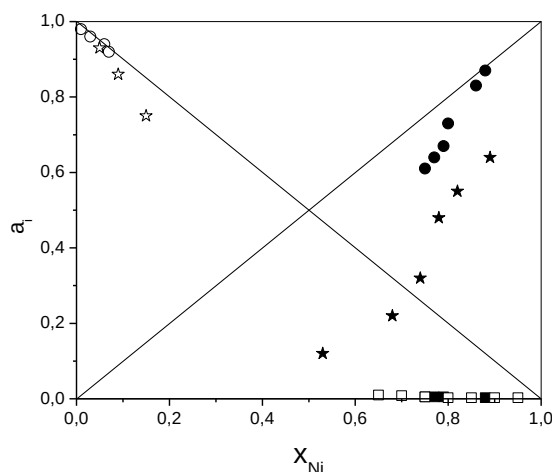


Рис. 1.11. Активності компонентів сплавів системи Ni-Al:

- — 1873 К;
- ★ — 2000 К;
- — 1100 К;
- ☆ — 1173 К;
- , ● — 1728 К.

2. Методика експериментального дослідження

2.1. Виготовлення сплавів

Шихтування сплавів. Шихту (маса 3 або 5 г) потрібного складу готували із зважених на аналітичних вагах ВА-200Г (точність 5 мг) дисперсних порошків: аморфного бору (99,8 %), електролітичного нікелю (99,8 %), графіту (99,9 %), бориду нікелю Ni_3B (99,98 %), диборидів титану (99,8 %), цирконію (99,8 %) або гафнію (99,8 %), електролітичних ванадію (99,8 %), ніобію (99,8 %), олова (99,8 %), індію (99,8 %) або алюмінію (99,8 %), напівпровідникових галію (99,999 %), кремнію (99,999 %) або германію (99,999 %). Суміші ретельно перемішували, досягаючи їх повної однорідності та підготовлювали для їх сплавлення методами індукційного плавлення та для реакційного спікання при високому тиску.

Індукційна плавка. Суміш порошків змочували 2-х відсотковим розчином цукру і пресували в таблетки діаметром 10 мм, які сушили на повітрі протягом 24 год та розмішували в вакуумовані кварцові ампули. Ампули з таблетками відпалювали при 1000 °С протягом 70–100 год. Зливки експериментальних сплавів отримували *індукційною плавкою* в корундових тиглях відпалених таблеток зі зливом продукту плавки в кокіль.

Реакційне спікання при високому тиску проводили в Інституті надтвердих матеріалів НАН України ім. В.М. Бакуля. Для спікання використовували апарат високого тиску (АВТ) із заглибленням типу «тороїд», діаметром лунки 20 мм. Прес з максимальним зусиллям біля 1000 Т цього апарату забезпечує в реакційному об'ємі тиск більше ніж 7,7 ГПа. Підготовлену для НРНТ спікання суміш розмішували в реакційній зоні камері та витримували при термобаричних умовах (тиск 8 ± 1 ГПа, температура 1200 ± 35 °С) протягом 1-2 хвилин, після чого повільно охолоджували до кімнатної температури. Такий режим реакційного спікання забезпечував отримання компактних гомогенних зразків для всіх синтезованих сплавів.

2.2. Рентгенівська дифрактометрия

Отримання дифрактограм та їх первинна обробка. Крихкі злитки сплавів розбивали і розтирали в агатовій ступці. Отриманим таким чином порошком, замішаним з клеєм, заповнювали кварцові кювети. З пластичних сплавів готували шліфи або за допомогою алмазного надфілю натирали ошурки.

Дифрактограми сплавів одержували на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 (CuK α випромінювання, анодна напруга 30 кВ, сила струму 20 мА, входні щілини 2, 4 мм, щілина на детекторі 0,1 мм). Зйомку проводили в дискретному режимі: крок сканування 0,05° (для фазового аналізу) або 0,02-0,04° (для дослідження кристалічної структури), час експозиції у кожній точці складав 3 с. Кутовий інтервал реєстрації дифракційних відбиттів (2 θ) становив 20-100°.

Первинну обробку дифрактограм (визначення положення центру маси K α_1 відбиття та його інтегральної інтенсивності) виконували за методом повнопрофільного аналізу. Програми первинної математичної обробки рентгенівських даних передбачають апроксимацію отриманих дифракційних піків функцією Лоренца. Завдяки коректній математичній обробці, положення центрів маси піків визначено з похибкою (0,001–0,005°), а інтегральні інтенсивності—з похибкою (5–10%).

Рентгенівський фазовий аналіз для кожного з досліджених сплавів проводили за спеціальним комплексом програм з використанням бази даних еталонних дифракційних спектрів [59]. Деякі еталонні дифракційні спектри отримали шляхом розрахунку за літературними даними про кристалічну структуру подвійних сполук базових систем та потрійних боридів (Розділ 1). Програмою проведення фазового аналізу передбачена можливість графічного співставлення дифрактограм досліджуваного зразка та еталонів з подальшим аналітичним співставленням міжплощинних відстаней зразка та еталону, а також з уточнення за методом найменших квадратів параметрів кристалічної ґратки кожної фазової складової, для якої проводиться ідентифікація (з врахуванням похибки юстування дифрактометра). В результаті, відносна похибка визначення параметрів кристалічних ґраток фаз не перевищувала 0,03 %.

Розрахунок та уточнення кристалічної структури сполук методом порошку. Перевірку структурних моделей, уточнення методом найменших квадратів координатних параметрів структури, температурних поправок, а також коефіцієнтів заповнення атомами відповідних правильних систем точок виконували за допомогою оригінального комплексу програм [59]. Коректність проведених розрахунків контролювали в графічному режимі за співпаданням експериментального та розрахованого дифракційних спектрів сполуки, а також за значенням фактору розбіжності R :

$$R = \frac{\sum_{hkl} |I_{\text{розн}}^{hkl} - I_{\text{експ}}^{hkl}|}{\sum_{hkl} I_{\text{експ}}^{hkl}}$$

де $I_{розн}^{hkl}$ – розрахована інтенсивність відбивання від площини з індексами hkl ,
 $I_{експ.}^{hkl}$ – експериментально отримана інтенсивність.

Фактор розбіжності для всіх досліджених кристалічних структур сполук був нижчим за 0,05.

2.3. Оптична та електронна мікроскопія

Мікроструктуру окремих сплавів досліджували на шліфах, виготовлених за загальноприйнятою методикою. Для травлення шліфів, як правило, використовували розчин, в який входили біхромат калію та сірчана кислота. Зазвичай мікроструктуру спостерігали на оптичних мікроскопах МИМ-8 або LECO-400. Мікроструктуру деяких сплавів досліджували на растровому електронному мікроскопі ZEISS EVO 50XVP у відбитих електронах.

Визначення елементного складу фазових складових сплавів виконано на растровому електронному мікроскопі ZEISS EVO 50XVP з використанням фазочутливого детектора CZ BSD відбитих та вторинних електронів. Для визначення елементного складу використовували енергодисперсійний аналізатор рентгенівських спектрів INCA 450 (фірма OXFORD) з робочою площею Si(Li)-детектора 30 мм². Аналіз виконувався з використанням вольфрамового катоду, при умовах: $U = 20$ кВ, $I_{Co} = 120$ пА, час аналізу 50 сек. Збільшення робочої площі у 3 рази у порівнянні з типовими детекторами, використання більш сучасного програмного забезпечення дозволило зменшити похибку визначення вмісту елементів до (0,1–0,3) мас. % при наборі спектру 50 сек. Завдяки використанню фазочутливого детектора CZ BSD проявлялися окремі фази та міжфазні границі, що дозволяло більш точно локалізувати місце аналізу. В цілому, вивчення елементного складу на мікроскопі ZEISS EVO 50XVP в сукупності з даними рентгенівського фазового аналізу дозволяло не тільки отримувати інформацію про число та характер фазових складових шліфів (дендрити первинно закристалізованої фази, евтектика і т.і.), але і проводити їх коректну ідентифікацію.

2.4. Методи дослідження деяких фізико-хімічних властивостей сплавів

Диференційний термічний аналіз (ДТА) проводили на установці ВДТА-1. Криві нагрівання та охолодження записували для сплавів, які розміщували в тиглі з оксиду цирконію або гафнію. Нагрівання та охолодження сплавів проводили в середовищі очищеного гелію. Одночасно з температурними кривими нагрівання-охолодження записували диференційну температурну криву досліджуваного сплаву відносно температури еталонної речовини (вольфраму), яка в досліджуваному інтервалі температур не зазнає фазових перетворень. Градування термопар виконано за реперними точками фазових перетворень і плавлення заліза.

Дериватографію і термогравіметричний аналіз застосовували для вивчення термічної стійкості сплавів та покриттів. Дослідження проводили на дериватографі системи F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey марки Q-1500 фірми MOM. За отриманими термогравіметричними кривими оцінювали ступень окиснення сплавів, а за ДТА - кривими розраховували теплові ефекти цього процесу. Еталонними речовинами для калібрування дериватографа були KCl та Na_2WO_4 . Окиснення досліджуваних порошків боридів здійснювали на повітрі в ізотермічному або неізотермічному режимі при програмованому нагріванні зразка з одночасним проведенням диференційного термічного аналізу.

МікродюрOMETричні дослідження сплавів проводили для визначення мікротвердості окремих фазових складових. Поверхню зразків попередньо ретельно шліфували та полірували алмазними пастами всіх типорозмірів (від 100/50 до 1/0). Мікротвердість шліфів сплавів досліджували на приладі LECO-M400H та ПМТ-3. Алмазний індентор мав форму чотирьохгранної пірамідки, який навантажувався до 50 г.

Магнітна сприйнятливості сплавів. Температурні залежності магнітної сприйнятливості сплавів $\chi(T)$ вивчені методом Фарадея на малих зразках, в однорідному магнітному полі (умова ізодинамічності: $HdH/dx = \text{const}$). Такий зразок легко термостатувався, що дозволяло точно вимірювати χ в широкому інтервалі температур (від 300 до 900 K). Силу, що діє на зразок у магнітному полі, вимірювали автоматичною ваговою головкою АВГІ-5г. Відносна похибка визначення магнітної сприйнятливості $\Delta\chi/\chi$ не перевищували 3 %.

2.5. Методики проведення калориметричних досліджень

Ізопериболічний калориметр був змонтований на базі вакуумної електропечі опору ТВВ-4. Оскільки більшість конструкційних матеріалів та досліджуваних речовин при високій температурі взаємодіє з киснем, то перед початком дослідів робочу камеру, в якій знаходиться тигель та нагрівач, послідовно вакуумували форвакуумним (РВН-1) та паромасляним (Н-05) насосами. Для запобігання випаровування металів з тиглю при високих температурах камеру заповнювали високочистим аргоном. Запуск аргону в

систему здійснювали при температурі, на 100–150 К нижчій за температуру плавлення металу-розчинника або вихідних сплавів.

Калориметрична комірка – це футерований Y_2O_3 тигель, розміщений в масивному молібденовому блоці з кришкою з алюмонітриду бору (АБН), в якій зроблені отвори для вводу термобатарей, термопари, перемішувача та трубки скидання зразків. Зміну температури розплаву при вкиданні зразка фіксували на самозаписуючому потенціометрі КСП-4. Температуру всередині калориметра підтримували з точністю $\pm 0,5$ К.

Експерименти методом калориметрії проводили за наступною схемою. По-перше, досліджувані сплави розташовували в тиглі, які розміщували в барабанному дозаторі. Після цього установку герметизували та вакуумували з прогріванням. При досягненні температури на 200 К нижчій за температуру плавлення металу-розчинника, який знаходився в тиглі, і вакууму в 0,005 Па систему заповнювали очищеним інертним газом. Температуру системи підвищували до температури дослідів, в розплав занурювали перемішувач і витримували біля півгодини для досягнення теплової рівноваги. Для визначення коефіцієнту теплообміну калориметра в кожному досліді перші 6–8 зразків були з металу-розчинника. Після цього в калориметричну ванну скидали зразки інших металів. Час повернення температури розплаву до вихідної, після розчинення зразка, складав 3–5 хв. Отримані термографічні криві з діаграмної стрічки переносили на кальку. Площі піків зважували на аналітичних вагах ВЛР-200 і використовували для розрахунку парціальних та інтегральних ентальпій змішування.

Обробка результатів калориметричних досліджень. Зареєстрований на діаграмній стрічці самописця КСП-4 тепловий ефект, який виникає за рахунок нагрівання зразка від 298 К до температури дослідів T_0 та його розчинення у розплаві описується як:

$$K \int_0^t (\Delta T) dt = (\Delta H_{T_0})_i + n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_i, \quad (2.1)$$

де K — константа теплообміну калориметра;

t — час відновлення вихідної температури;

n_i — число молів i -того компонента;

$\Delta(H_{298}^T)_i = H_T^0 - H_{298}^0$ — високотемпературні складові ентальпії чистого компонента i . (Необхідні значення $(H_{298}^T)_i$ для всіх використаних речовин взято з довідників [60-62]).

Сумарний тепловий ефект $K \int_0^t (T - T_0) dt = K \cdot S$ визначали “ваговим” інтегруванням або аналітично. Ентальпію розчинення i -того зразка у розплаві певного складу можна отримати з рівняння (2.1):

$$(\Delta H_{T_0})_i = K \int_0^t \Delta T dt - n_i (\Delta H_{298}^{T_0})_i \quad (2.2)$$

З отриманих значень ентальпій розчинення розраховували парціальні та інтегральні ентальпії змішування за рівняннями:

$$\Delta \overline{H}_i = \frac{KS_i}{n_i} - (\Delta H_{298}^{T_0})_i - \Delta H_{пл} \quad (2.3)$$

$$\Delta H_{\text{подв}} = \frac{\sum_i (\Delta H_{T0})_i + \sum_j (\Delta H_{T0})_j + \sum_z (\Delta H_{T0})_z}{\sum_i n_i + \sum_j n_j + \sum_z n_z} = \frac{\sum_i K_i S_i - \sum_i n_i \Delta H_{298,i}^{T_0} + \sum_j n_j \Delta H_{298,j}^{T_0} + \sum_i n_z \Delta H_{298,z}^{T_0}}{\sum_i n_i + \sum_j n_j + \sum_z n_z} \quad (2.4)$$

Досить часто при вивченні потрійних сплавів дослідження проводили так, що в калориметричну ванну вміщували подвійний сплав, ентальпія змішування якого вже відома. У такому випадку необхідно було враховувати теплоту його утворення. Рівняння (2.3, 2.4) в разі використання подвійного сплаву мають вигляд:

$$\Delta H_{\text{подв}} = \frac{\sum_i (\Delta H_{T0})_i + \sum_j (\Delta H_{T0})_j}{\sum_i n_i + \sum_j n_j} \quad (2.5)$$

Оскільки значення чисельника у цьому рівнянні невідоме, позначивши його через B , запишемо формулу для розрахунку як:

$$B = \Delta H_{\text{подв}} (\sum_i n_i + \sum_j n_j) \quad (2.6)$$

З врахуванням (2.6) формула (2.5) набуває вигляду:

$$\Delta H_{\text{потр}} = B + \sum_z n_z (\Delta H_{T0})_z / (\sum_i n_i + \sum_j n_j + \sum_z n_z) \quad (2.7)$$

Якщо ж температура плавлення i -компоненту перевищувала T_0 , то в (2.4, 2.7) вводили поправку $x_{\text{тугоп.л}} \Delta H_{\text{пл}}$

3. Термодинамічні властивості подвійних та потрійних сплавів систем Ni–B–C, Ni–B–Me та моделювання фазових рівноваг

Відомо, що для коректного математичного моделювання діаграм стану дво- та трьохкомпонентних систем, перш за все необхідні надійні експериментальні дані про термодинамічні властивості сплавів цих систем, отримані в широкому концентраційному та температурному інтервалах. Саме таке завдання вирішувалось в рамках цієї роботи. Основні зусилля при цьому були направлені на вивчення сплавів базових систем, які обмежують потрійні системи Ni–B–C та Ni–B–Me, та для яких в літературі наведені сперечливі дані.

3.1. Термодинамічні властивості сплавів подвійних систем Ni–C, Ni–Ga та Al–B

Система Ni–C. В результаті калориметричних досліджень при 1873 К розплавів подвійної системи Ni–C нами отримані значення інтегральних ентальпій розчинення $\Delta_s H$ і змішування ΔH , а також значення парціальних ентальпій змішування вуглецю $\Delta \bar{H}_C$ (Таблиця 3.1) [64].

Таблиця 3.1

Термодинамічні характеристики розплавів системи Ni–C при 1873 К

Вміст вуглецю, X_C	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
Ентальпії розчинення та змішування	кДж/моль					
$\Delta_s H$	0	0,9	1,9	3,1	4,5	6,5
$-\Delta H$	0	0,9	1,8	2,5	2,9	2,5
$\Delta \bar{H}_C$	–48	–45	–41	–31	–11,4	13,6

Отримані нами дані (Таблиця 3.1) показують, що в рідкому стані область концентрацій $0 < X_C < 0,08$ характеризується взаємодією між атомами нікелю та вуглецю, а при $X_C > 0,08$ в розплаві домінують зв'язки між однойменними атомами. Це в певній мірі узгоджується із взаємодією компонентів в твердому стані оскільки відомо [13], що рівноважна діаграма стану системи Ni–C є діаграмою евтектичного типу з невеликою областю первинних твердих розчинів. Утворення ж метастабільного інтерметаліду Ni_3C зафіксовано лише при високому тиску.

Використовуючи значення активностей компонентів системи Ni–C, які були визначені методом тиску пари при 1773 та 1873 К, ми оцінили значення ентропії змішування розплавів системи Ni–C при $0 < X_C < 0,1$. В результаті показано, що надлишкові ентропії змішування є невеликими додатними величинами: $\Delta S^{надл} = 5,5 \pm 1$ Дж/моль·К при $X_C = 0,1$.

Система Al–В. Аналогічні калориметричні дослідження виконані нами при 1873 К для розплавів подвійної системи Al–В (Таблиця 3.2) [64, 65]. Отримані при цьому результати показують, що розплави системи Al–В утворюються з виділенням теплоти, що свідчить про суттєву взаємодію між атомами різного сорту. Показано, що ентальпії змішування розплавів системи Al–В в інтервалі концентрацій $0 < X_B < 0,18$ можна описати прямолінійною залежністю $\Delta H = -40,907 X_B$ кДж/моль.

Таблиця 3.2

Термодинамічні характеристики розплавів системи Al–В, кДж/моль

X_B	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$-\Delta H^{(1)}$	0	4,1	8,2	12,9	16,5	-	-
$-\Delta H^{(2)}$	0	1,4	3,2	4,8	7,2	10,6	17,4
$-\Delta H_B^{(1)}$	38	42	50	53	50	-	-
$-\Delta H_B^{(2)}$	13,8	15,3	16,0	18,9	24,1	34,9	47,5

¹⁾ Наші дослідження [64,65] при 1873 К.

²⁾ Дані при 1980 К.

Система Ni–Ga. Парціальні і інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів подвійної системи Ni–Ga визначені в ізопериметричному калориметрі при 1770 К. При цьому, парціальні ентальпії змішування галію та нікелю $\Delta \bar{H}_Y$ апроксимовані поліномами виду:

$$\Delta_m \bar{H}_{Ga} = (1 - x_{Ga})^2 (-95.4619 - 361.5470x_{Ga} + 228.2634x_{Ga}^2 + 851.0062x_{Ga}^3) \quad (3.1)$$

$$\Delta_m \bar{H}_{Ni} = (1 - x_{Ni})^2 (-74.5257 - 328.3545x_{Ni} + 462.4435x_{Ni}^2) \quad (3.2)$$

Враховуючи залежності (3.1 та 3.2), були розраховані інтегральні ентальпії змішування сплавів системи Ni–Ga (Рис. 3.1), на якому співставлені дані по ентальпіям змішування рідких сплавів цієї системи, отримані при різних температурах. Одержані нами значення перших парціальних ентальпій змішування галію й нікелю становлять $-95,5 \pm 19,8$ і $-74,5 \pm 16,4$ кДж/моль, а мінімум інтегральної ентальпії змішування досягає $-32,1 \pm 2,7$ при еквіатомному складі. Ця кореляція даних, отриманих при різних температурах дослідження, підтверджує висновок про незалежність від температури ентальпії змішування рідких нікель-галієвих сплавів. Таким чином, енергія зв'язку Ni–Ga у рідкому стані в інтервалі температур 1200–1770 К змінюється дуже незначно.

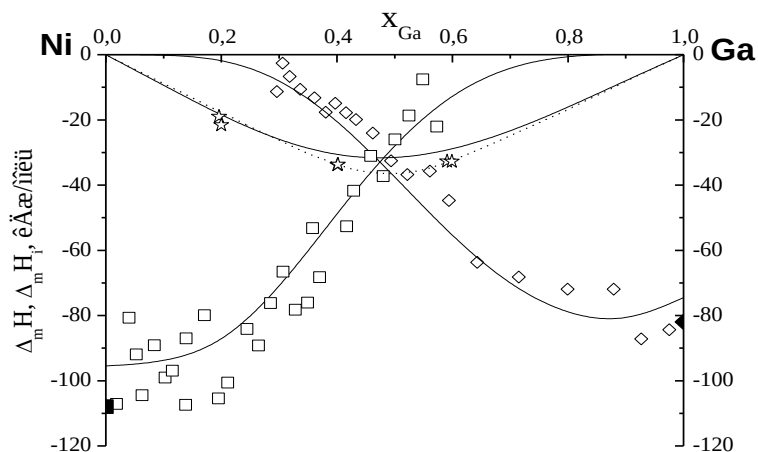


Рис. 3.1 Парціальні і інтегральні ентальпії змішування компонентів сплавів системи Ni–Ga в рідкому стані. $\Delta_m \bar{H}_i$: ■, □, ◇ — наші експериментальні дані, 1770 K;

$\Delta_m \bar{H}_i$: ♦ 1200–1700 K; ☆ $\Delta_m H$: 1508–1662 K;

— — 1200–1700 K; ····· — апроксимуючі криві, отримані нами.

На рис. 3.2 співставлені одержані методом калориметрії [69–71] та електро-рушійних сил із твердим електролітом [72,73] ентальпії утворення нікель-галієвих розплавів та твердих сплавів Ni_xGa_{1-x} ($\Delta_f H$). Видно, що спостерігається лише якісне узгодження між термохімічними функціями для твердого й рідкого станів. Так, поблизу області утворення еквіатомних сполук у сплавах, де у твердому стані, згідно [74], існує сполука $GaNi$, яка конгруентно плавиться при 1493 K, величини $\Delta_f H$ більш екзотермічні порівняно з $\Delta_m H$. Однак, за рахунок того, що ентальпії утворення твердих та рідких сплавів системи Ni–Ga одного порядку, можна зробити висновок про незначну температурну залежність енергії зв'язку Ni–Ga у температурному інтервалі від 298 до 1770 K.

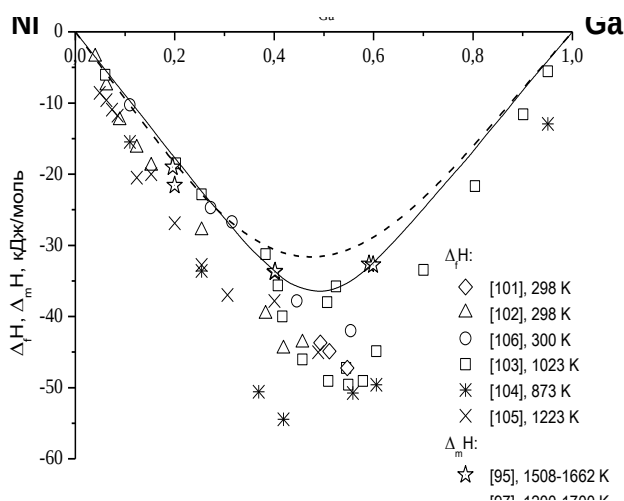


Рис. 3.2 Ентальпії утворення нікель-галієвих розплавів та твердих фаз Ni_xGa_{1-x} при 298–1770 K

Для всього інтервалу концентрацій інтегральні ентальпії змішування апроксимовано поліномом виду:

$$\Delta_m H = x_{Ga}(1-x_{Ga})(-95.4709 - 55.5683x_{Ga} - 539.1122x_{Ga}^2 + 1736.8806x_{Ga}^3 - 1683.2798x_{Ga}^4 + 562.0140x_{Ga}^5) \quad (3.3)$$

Використовуючи залежність (3.3) розраховано парціальні та інтегральні ентальпії змішування сплавів системи Ni–Ga при 1770 К для округлених концентрацій галію (Таблиця 3.3, Рис. 3.3). Видно, що мінімум інтегральної ентальпії змішування $\Delta_m H$ складає -32 ± 2 кДж/моль при $X_{Ga} = 0,5$.

Таблиця 3.3

Парціальні і інтегральні ентальпії змішування
сплавів системи Ni–Ga при 1770 К

x_{Ga}	$\Delta_m H \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{Ga} \pm 2\sigma$	$\Delta_m \bar{H}_{Ni} \pm 2\sigma$
0	0	-95,5±19,8	0
0,1	-9,4±0,6	-94,5±9,5	0,01
0,2	-18,7±1,5	-89,1±7,1	-1,1
0,3	-26,5±2,1	-71,9±5,7	-7,0±1,5
0,4	-31,2±2,5	-48,6±3,9	-19,7±1,8
0,5	-32,1±2,7	-26,9±3,5	-37,4±3,2
0,6	-29,3±2,6	-11,6±2,5	-56,0±4,6
0,7	-23,6±2,1	-3,3	-71,0±6,0
0,8	-16,2±1,4	-0,2	-80,0±5,9
0,9	-8,0±0,6	0,3	-82,2±9,0
1,0	0,0	0,0	-74,5±16,4

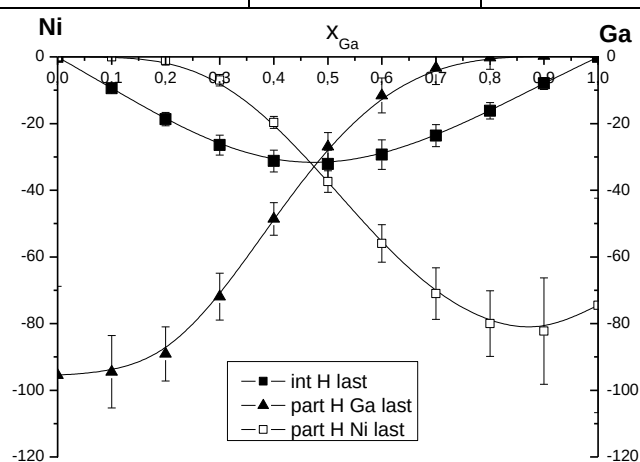


Рис. 3.3 Парціальні та інтегральні ентальпії змішування
сплавів системи Ni–Ga в рідкому стані при 1770 К

Як і слід було очікувати, рідкі сплави нікелю з галієм утворюються з виділенням великої кількості теплоти. Це узгоджується з їх поведінкою в твердому стані та зі значенням ентальпії утворення галіду нікелю NiGa $\Delta_f H_{\text{NiGa}} = -44$ кДж/моль.

3.2. Термодинамічні властивості сплавів потрійних систем Ni–B–Me (Me=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)

Дослідження ентальпій змішування сплавів зазначених систем вздовж перерізу з $X_{\text{Ni}}/X_{\text{B}} = 0,75/0,25$ проведено методом калориметрії при 1800 К. Отримані при цьому значення парціальних ентальпій компонентів приведені в Таблиці 3.4. (Для сплавів системи Ni–B–Hf приведені також інтегральні ентальпії змішування в кДж/моль).

Таблиця 3.4

Парціальні ентальпії змішування сплавів системи Ni–B–Me при 1800 К

X_{Me}		0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12
Ti	$-\Delta H_{\text{Ti}}$	200	190	182	180	175	170	150
Zr	$-\Delta H_{\text{Zr}}$	212	165	140	123	110	90	85
Hf	$-\Delta H$	0	26,1	28,9	30,6	35,5	38,1	38,6
	$-\Delta H_{\text{Hf}}$	230	220	138	140	130	109	106
Nb	$-\Delta H_{\text{Nb}}$	105	87	72	55	49	25	-
Ta	$-\Delta H_{\text{Ta}}$	200	180	168	72	55	40	25

Отримані результати показують (Таблиця 3.4), що розчинення компонентів сплавів систем Ni–B–Me супроводжується виділенням значної кількості теплоти, що свідчить про сильну взаємодію між атомами. Порівняння отриманих нами значень ΔH та $\overline{\Delta H}_i$ тернарних розплавів з аналогічними даними для подвійних рідких сплавів системи Ni–B показує, що подвійні сплави характеризуються менш екзотермічними значеннями ΔH .

3.3. Теоретичні розрахунки термодинамічних властивостей подвійних та потрійних сплавів, що містять бор та вуглець

Теоретичні розрахунки термодинамічних властивостей подвійних сплавів за даними для граничних подвійних систем з використанням рівняння Гесса. На даний час методом калориметрії термодинамічні властивості рідких сплавів експериментально можна вивчити до температур 1800–2000 °С. Проте сплави, що містять бор та/або вуглець, зазвичай мають високі температури топлення, завдяки чому їх калориметричні дослідження стають вельми проблематичними. В зв'язку з цим актуальним стає розробка теоретичних моделей, придатних для оцінки термодинамічних властивостей розплавів тугоплавких систем. Першим кроком в даному напрямку був розрахунок в широкому концентраційному інтервалі ентальпій змішування розплавів подвійних систем метал – бор із стандартних ентальпій утво-

рення боридів [61,62].

Так, розглянемо процес утворення 1 молю рідкого сплаву сполуки A_xB_{1-x} , який характеризується такими величинами:

$$xA_{298} + (1-x)B_{298} = (A_xB_{1-x})_{298} \quad \Delta_f H_{298}^0 \quad (3.1)$$

$$xA_{298} = xA_T \quad \Delta H_1 = x \Delta H_{298,A}^0 \quad (3.2)$$

$$(1-x)B_{298} = (1-x)B_T \quad \Delta H_2 = (1-x) \Delta H_{298,B}^T \quad (3.3)$$

$$(A_xB_{1-x})_{298} = (A_xB_{1-x})_T \quad \Delta H_{298(A_xB_{1-x})}^T \quad (3.4)$$

де $\Delta_f H_{298}^0$ — стандартна ентальпія утворення сполуки при;

$\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_{298(A_xB_{1-x})}^T$ — ентальпії нагрівання $x, (1-x)$ молей компонентів A, B та A_xB_{1-x} ;

Для того, щоб отримати ентальпію утворення сполуки A_xB_{1-x} при температурі T ($\Delta_f H_T$),

$$xA_T + (1-x)B_T = (A_xB_{1-x})_T \quad \Delta_f H_T \quad (3.5)$$

знайдемо алгебраїчну суму рівнянь (3.1-3.4). Тоді, згідно закону Гесса, одержимо:

$$\Delta H_T = \Delta_f H_{298}^0 + \Delta H_{298(A_xB_{1-x})}^T - x\Delta H_{298,A}^T - (1-x)\Delta H_{298,B}^T \quad (3.6)$$

Знаючи всі члени рівняння (3.6), можна розрахувати ентальпії змішування рідкого сплаву близького за складом до складу сполуки A_xB_{1-x} .

Для багатьох сплавів систем із сильною взаємодією між різнойменними атомами алгебраїчна сума останніх трьох членів рівняння (3.6) близька до нуля або значно менша стандартної ентальпії утворення $\Delta_f H$. Тому в першому наближенні $\Delta H_T \approx \Delta_f H_{298}^0$. Використовуючи це наближення можна прогнозувати термодинамічні властивості рідких сплавів, близьких за складом до відомих сполук. Оскільки ентальпії змішування рідких сплавів плавно змінюються з концентрацією, то знаючи їх при декількох значеннях, легко виконати екстраполяцію на всю область.

Коректність запропонованої методики була перевірена на сплавах системи Cr–Si, ентальпії змішування розплавів якої вивчені методом калориметрії при 2000 K в інтервалі $0 < X_{Cr} < 68$. Розрахунок було виконано з використанням стандартної ентальпії утворення силіциду хрому Cr_5Si_3 $\Delta_f H_{Cr_5Si_3} = -325$ кДж/моль [69]. В результаті визначено: $\Delta H = -40,6$ кДж/моль. За експериментальними даними роботи [70] значення ΔH розплаву системи Cr–Si при $X_{Si} = 0,375$ дорівнює -34 кДж/моль. Тобто, розраховане нами значення ентальпії змішування розплаву в межах похибки калориметричного експерименту добре узгоджується з визначеними експериментально.

Для розплавів систем метал–бор правильність прогнозування, виходячи із стандартних ентальпій утворення боридів, перевірена нами для розплавів алюмінію з бором. Оцінка ентальпій змішування розплаву з використанням стандартної ентальпії утворення дибориду алюмінію AlB_2 $\Delta_f H_{\text{AlB}_2} = -66$ кДж/моль [75] дає значення $\Delta H = -22$ кДж/моль при $X_B = 0,66$, що корелює із експериментально визначеним [64-66].

Враховуючи все викладене вище, ми оцінили ентальпії змішування ряду подвійних систем елементів II або III періоду з бором зі стандартних ентальпій утворення відповідних боридів або сполук бору [74]. Слід відмітити, що для прогнозування ентальпій змішування розплавів подвійних систем також доцільно використовувати визначені експериментально ентальпії змішування розведених розплавів на основі металу.

Концентраційні залежності розрахованих нами ентальпій змішування рідких подвійних сплавів систем елемент II(III) періоду — бор показані на Рис. 3.4. Видно, що отримані ентальпії змішування систем неперехідний метал–бор близькі між собою і складають приблизно -20 кДж/моль. Для розплавів систем бору з літієм та іншими лужними металами ентальпії змішування, ймовірно, будуть також екзотермічними. Підтвердженням цього є дані роботи [75], в якій синтезовано два стабільні бориди літію.

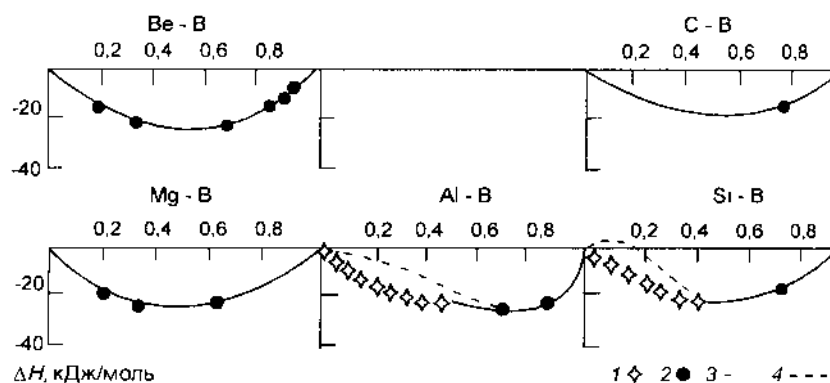


Рис. 3.4. Залежності ентальпій змішування розплавів подвійних систем елемент II(III) періоду – бор.

1 — наші дані [64,65]; 2 — розраховані із $\Delta_f H$; 3 — дані [66]; 4 — дані [76]

Теоретичні розрахунки термодинамічних властивостей потрійних сплавів за даними для граничних подвійних систем з використанням рівнянь Боньє–Кабо та Туна Використовуючи дані для подвійних граничних систем термодинамічні властивості потрійних сплавів можна розраховувати за рівнянням Боньє–Кабо:

$$\Delta H = \frac{x_1}{(1-x_2)} \Delta H_{12}^{(x_1^{12}=1-x_1, x_2^{12}=x_2)} + \frac{x_3}{(1-x_2)} \Delta H_{23}^{(x_2^{23}=x_2, x_3^{23}=1-x_3)} + (1-x_2) \Delta H_{13}^{(x_1^{13}=\frac{x_1}{(x_1+x_3)}, x_3^{13}=\frac{x_3}{(x_1+x_3)})} \quad (3.7)$$

де ΔH — інтегральна ентальпія змішування розплавів потрійної системи;

ΔH_{ij} — інтегральні ентальпії змішування розплавів подвійних систем за умови

$$\frac{x_i^{ij}}{x_j^{ij}} = \text{const};$$

x_i, x_j — мольні частки компонентів Me_i, Me_j в потрійній системі;

x_i^{ij}, x_j^{ij} — мольні частки компонентів у подвійній системі, причому $i \neq j$.

або за рівнянням Тупа:

$$\Delta H = \frac{x_1}{(1-x_2)} \Delta H_{12}^{12}_{(x_1^{12}=1-x_1, x_2^{12}=x_2)} + \frac{x_3}{(1-x_2)} \Delta H_{23}^{23}_{(x_2^{23}=x_2, x_3^{23}=1-x_3)} + (1-x_2)^2 \Delta H_{13}^{13}_{(x_1^{13}=\frac{x_1}{(x_1+x_3)}, x_3^{13}=\frac{x_3}{(x_1+x_3)})} \quad (3.8)$$

В обох випадках розрахунки величини ΔH для потрійних сплавів доцільно проводити за схемою, зображеною на Рис. 3.5.

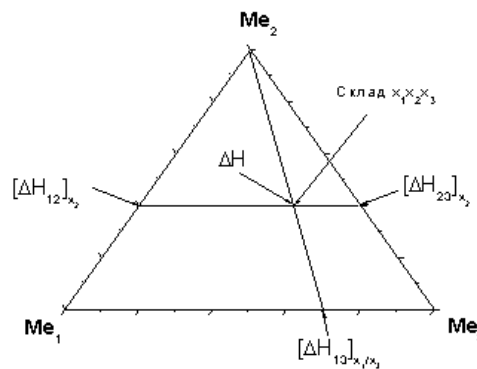


Рис. 3.5. Схема визначення величини ΔH сплавів потрійної системи $Me_1-Me_2-Me_3$ за рівняннями Боньє-Кабо і Тупа

Використовуючи експериментальні дані, які було отримано нами для сплавів граничних подвійних систем, розраховано термодинамічні характеристики сплавів систем Ni-B-Me. Розрахунки проводили рівняннями Боньє-Кабо і Тупа. В результаті показано, що значення ентальпій змішування розплавів потрійних систем, які були розраховані за рівнянням Тупа, краще корелюють з аналогічними експериментальними даними. Саме тому це рівняння і було використано для розрахунків ентальпій змішування розплавів потрійних систем. Так, змодельовані нами ізоентальпії змішування розплавів потрійних систем Ni-B-{Al,Ga,Ge} наведено на Рис. 3.6. Добре видно, що мінімум ентальпій змішування припадає на подвійні граничні системи Ni-Al, Ni-B.

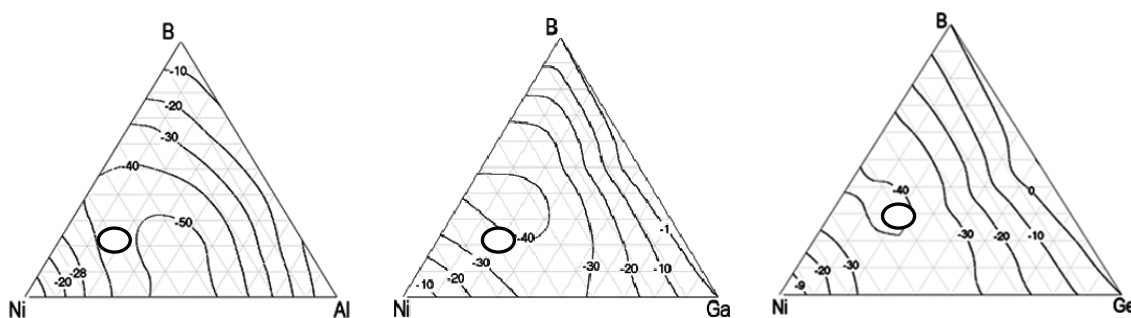


Рис. 3.6. Розраховані ізоентальпії змішування рідких сплавів потрійних системи Ni–B–{Al,Ga,Ge} (виділено області існування потрійних боридів зі структурою типу Cr_{23}C_6)

Аналіз літературних даних показує, що характерною особливістю систем Ni–B–{Al,Ga,Ge} є утворення в них потрійних боридів зі структурою типу Cr_{23}C_6 . Враховуючи розраховані нами значення термодинамічних властивостей, можна зробити висновок, що зазначені потрійні бориди утворюються якщо ентальпії змішування компонент систем складають від -40 до -50 кДж/моль. Якщо ж ентальпії змішування відрізняється від цих величин, то фази не утворюються або існують в метастабільному чи лабільному станах.

Використовуючи рівняння Тупа, нами розраховано ізоентальпії змішування розплавів потрійної системи Ni–B–C (Рис. 3.7). Добре видно, що мінімум ізоентальпії змішування припадає на подвійну граничну систему Ni–B.

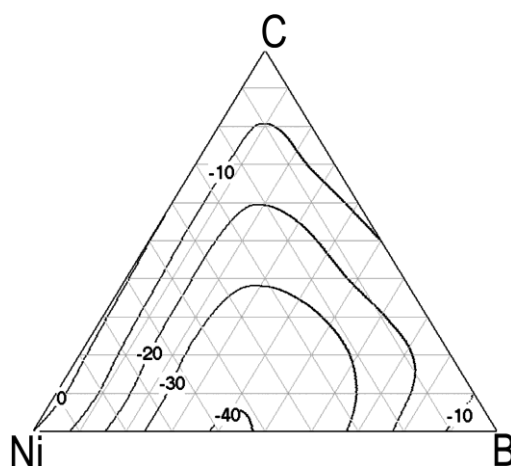


Рис. 3.7. Розраховані ізоентальпії змішування розплавів потрійної системи Ni–B–C

3.4. Моделювання фазових рівноваг в потрійній системі Ni–B–C

Теоретичний розрахунок фазових рівноваг в подвійній системі Ni–C. Перевірка коректності результатів моделювання фазових рівноваг виконана для подвійної базисної системи Ni–C евтектичного типу, для якої наявна достатня кількість експериментально визначених термодинамічних параметрів. А саме, нами отримано, що перша парціальна ентальпія розчинення вуглецю в рідкому нікелі складає $-44,3 \pm 4,2$ кДж/моль ($-41,9$ кДж/моль за даними [78]). В роботі [64] нами також встановлено, що мінімум ентальпії $-3,0$ кДж/моль припадає саме на евтектику. Обчислені нами термодинамічні функції розплаву системи Ni–C наведені в Таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Термодинамічні функції розплаву Ni–C при стандартному стані: рідкий нікель та рідкий переохолоджений графіт (1900 K)

X_C	$\Delta_m \bar{H}_C$	$-\Delta_m H$	$-\Delta_m \bar{G}_C^{над.}$	$-\Delta_m G^{над.}$	$\Delta_m \bar{S}_C^{надл}$	$\Delta_m S^{надл}$
0	-47,8	0	69,8	0	11,3	0
0,01	-46,7	0,5	64,5	0,66	9,4	0,10
0,02	-45,5	0,9	60,1	1,29	7,6	0,19
0,03	-43,9	1,4	56,0	1,9	6,4	0,26
0,04	-41,1	1,8	52,2	2,4	5,8	0,32
0,05	-36,9	2,2	48,6	2,9	6,2	0,37
0,06	-30,8	2,5	45,3	3,4	7,6	0,44
0,07	-22,4	2,8	42,2	3,8	10,4	0,53
0,08	-11,4	2,9	39,1	4,2	14,6	0,66
0,09	2,6	3,0	36,2	4,6	20,4	0,84
0,10	19,6	2,8	33,3	4,9	27,9	1,1
0,11	40,1	2,4	30,4	5,2	37,1	1,4
0,12	64,1	1,8	27,6	5,5	48,3	1,9
0,13	91,8	0,9	24,7	5,7	61,4	2,5

Виходячи з наведених в Таблиці 3.5 даних, нами було розраховано термодинамічні властивості рідкої фази Ni–C у наближенні регулярного розчину, які оптимально узгоджують такі дані, як температура та склад евтектики, розчинність вуглецю у рідкій фазі (при 2273 та 2373 K), а також надлишкове значення енергії Гіббса при 13 ат.% C і 1900 K. При цьому для температурної залежності параметра змішування отримано вираз:

$$L = -16597,9 + 6,52241 T \text{ (Дж/моль)}.$$

При розрахунку за зазначеними параметрами отримано, що температура

евтектики складає 1600 К, вона містить 7,83 ат.% С, а розчинність вуглецю на лінії ліквідуса дорівнює 15,11 та 38,04 ат.% С, відповідно при 2273 та 2373 К (14 та 38 ат.% С згідно даних [13], відповідно). Надлишкова енергія Гіббса при 1900 К та 0,13 ат.% С дорівнює $-8,1$ Дж/моль. Слід зазначити, що розраховані нами значення складу та температури евтектики добре узгоджуються з експериментальними даними для діаграми стану системи Ni-C (Рис. 3.8).

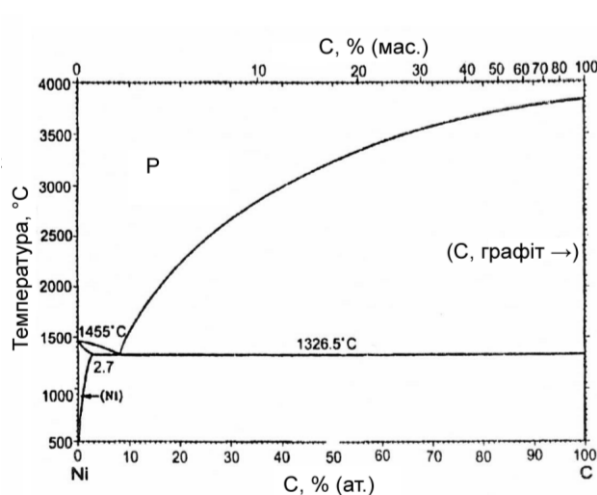


Рис. 3.8. Діаграма стану системи Ni-C за даними [13]

Теоретичний розрахунок фазових рівноваг в потрійній системі Ni–В–С. Для прогнозування і побудови діаграми стану потрійної системи нікелю з бором та вуглецем нами застосовано модель субрегулярних розчинів [79], яка враховує залежність енергії утворення фаз від температури і складу при тиску $P = 10^5$ Па. При цьому, для i -фазової складової залежність енергії Гіббса має вид:

$$\Delta G_i(x, T) = \sum x_i \Delta G_i^0(T) + RT \sum x_i \ln x_i + \Delta G_i^{\text{надл.}}(x_i, T). \quad (3.9)$$

Ступінь відхилення системи від ідеальності в моделі субрегулярних розчинів визначається величиною $\Delta G_i^{\text{надл.}} = B_i(x_i, T) \prod x_i^{(j)}$, де $B_i(x_i, T)$ — енергія взаємодії, що характеризує взаємодію компонентів в i фазі. Згідно роботи [80], енергія взаємодії рідкої фази є сумою параметрів електронної взаємодії e_o і внутрішнього тиску e_p . В енергію взаємодії твердої фази крім e_o і e_p включаються параметри електронної взаємодії і пружних спотворень кристалічних ґраток (e_1, e_2): $B_s = e_o + e_p + e_1 + e_2$.

Параметри взаємодії розраховували згідно [81] за наступними формулами:

$$e_0 = \left[\sum_{i=1}^n x_i V_i(T) \prod_{i=1}^n \left[\left(\frac{E_i}{V_0(T)} \right)^{1/2} - \left(\frac{\sum E_i}{V_i(T)} \right)^{1/2} \right] \right]^{2/n} \quad (3.10)$$

$$e_p = \left[\sum_{i=1}^n x_i V_i(T) \right] \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{V_i(T)} - n \left[\prod_{i=1}^n \frac{E_i}{V_i(T)} \right]^{1/n} \right\} \quad (3.11)$$

$$e_1 = \frac{1}{Cn^2} \left[\sum_{i=1}^n x_i V_i(T) \right] \left\{ \sum_{i,k>i}^{k=n} \left[\frac{\Delta H_i}{V_i(T)} - \frac{\Delta H_n}{V_i(T)} \right] \right\} \quad (3.12)$$

$$e_2 = \frac{1}{3} \left[\sum_{i=0}^n x_i \frac{g_i(T)}{V_i(T)} \right] \left\{ \sum_{i=1}^n \left[V_i(T)^2 - n \left[\prod_{i=1}^n V_i(T) \right]^{2/n} \right] \right\} \quad (3.13)$$

де n – число компонентів;

$V_i(T) = V_i(300) + 3\alpha(T - 300)$ – молярний об'єм i -го компоненту при температурі T .

α — середній коефіцієнт лінійного розширення;

$E_i(\Delta H_i)$ - енергія атомізації і плавлення i -того компонента;

$g_i(T) = g_i(300)[1 - \beta_i(T - 300)]$ — модуль зсуву компонента i при температурі T ;

β_i – середній температурний коефіцієнт модуля зсуву компонента i .

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ni–B–C побудовано нами за допомогою пакету програм Thermocalc, який дозволяє розрахувати фазові рівноваги в системі за відомими термодинамічними параметрами фаз, які в ній наявні. Температурні і концентраційні залежності для енергій утворення Гіббса для фаз системи розраховано використовуючи модель субрегулярних розчинів. Значення параметрів для цієї моделі були взяті з бази даних Кауфмана, що входить в пакет програм Thermocalc. Результат розрахунку фазових рівноваг в системі Ni–B–C подано на Рис. 3.9.

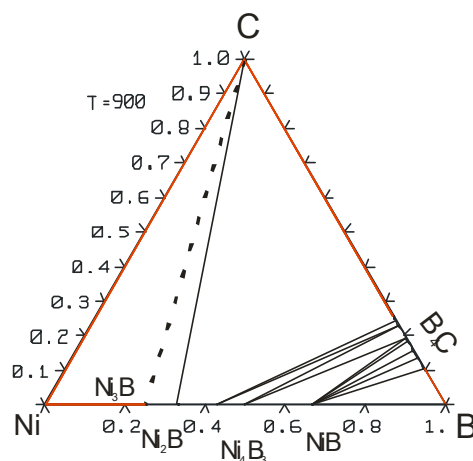


Рис. 3.9. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ni–B–C, розрахований за допомогою пакету програми Thermocalc в рамках моделі субрегулярних розчинів

4. Синтез та дослідження багатих на нікель сплавів системи нікель-бор вуглець

Побудова фазових рівноваг у повному концентраційному інтервалі будь-якої потрібної системи потребує значного об'єму експериментальних досліджень великої кількості зразків. Якщо ж виготовлення дослідних зразків пов'язано з певними технологічними труднощами (системи металів з металоїдами, хімічно активними елементами тощо), то така задача суттєво ускладнюється. Тому на першому етапі роботи доцільним, з нашого погляду, було застосування методів теоретичного розрахунку фазових рівноваг, користуючись результатами якого можна було б провести експериментальні дослідження діаграм стану з використанням оптимальної кількості зразків.

4.1. Результати дослідження сплавів системи Ni–B–C, виготовлених методом індукційної плавки

Ізотермічний переріз багатой на нікель області концентрацій системи Ni–B–C при нормальному тиску і при температурі 900 °C. Перевірку наявних в літературі даних [21] з дослідження фазових рівноваг в системі Ni–B–C при нормальному тиску, здійснювали на окремих сплавах цієї системи (в основному, в багатій на нікель області концентрацій), отриманих методом індукційної плавки в корундових тиглях та відпалених при 900 °C. Сплави шихтували з порошків нікелю, графіту бору та бориду Ni_3B . Склади виготовлених сплавів, які було відібрано за результатами теоретичного моделювання фазових рівноваг в системі (Рис. 3.9), наведено на рис. 4.1, а результати їх рентгенівського фазового аналізу — в Таблиці 4.1.

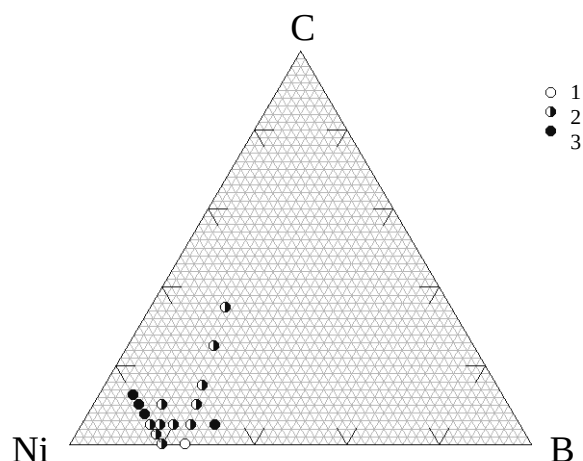


Рис. 4.1. Склади сплавів системи Ni–B–C, виготовлених методом індукційної плавки, і кількість виявлених в них при дослідженні фаз (1-одно-, 2-дво-, 3-трифазні сплави)

Таблиця 4.1

Результати фазового аналізу досліджених сплавів системи Ni–B–C,
виготовлених методом індукційної плавки в корундових тиглях

Сплав	Склад сплава, ат.%			Фазовий склад	Параметри ґратки, нм			
					Ni ₃ B			Ni
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
1	80,0	20,0	0,0	Ni + Ni ₃ B	0,5200(2)	0,6610(5)	0,4405(1)	0,3527(1)
2	80,0	17,5	2,5	Ni + Ni ₃ B	0,5195(3)	0,6615(1)	0,4391(1)	0,3530(8)
3	80,0	15,0	5,0	Ni + Ni ₃ B	0,5206(3)	0,6610(1)	0,4393(3)	0,3530(8)
4	80,0	12,5	7,5	Ni + Ni ₃ B + C	0,5195(3)	0,6616(9)	0,4395(1)	0,3532(8)
5	80,0	10,0	10,0	Ni + Ni ₃ B + C	0,5209(1)	0,6616(2)	0,4391(2)	0,3531(1)
6	80,0	7,5	12,5	Ni ₃ B + C + Ni	0,5214(1)	0,6616(1)	0,4391(2)	?
7	78,0	17,0	5,0	Ni ₃ B + C	0,5212(1)	0,6615(1)	0,4390(1)	--
8 ¹⁾	75,0	25,0	0,0	Ni ₃ B	0,5211(1)	0,6609(3)	0,4387(3)	
9	75,0	20,0	5,0	Ni ₃ B + C	0,5211(4)	0,6618(1)	0,4392(1)	-
10	75,0	15,0	10,0	Ni ₃ B + C	0,5211(1)	0,6611(1)	0,4389(1)	-
11 ¹⁾	71,3	23,7	5,0	Ni ₃ B + C	0,5213(2)	0,6613(1)	0,4389(1)	-
12 ¹⁾	67,5	22,5	10,0	Ni ₃ B + C	0,5210(1)	0,6612(1)	0,4389(1)	-
13 ¹⁾	63,7	21,3	15,0	Ni ₃ B + C	0,5212(1)	0,6613(1)	0,4389(1)	-
14	66,0	29,0	5,0	Ni ₃ B + Ni ₂ C + C	0,5210(1)	0,6610(1)	0,4389(1)	-
15 ¹⁾	56,2	18,8	25	Ni ₃ B + C	0,5212(1)	0,6615(1)	0,4390(1)	-
16 ¹⁾	48,8	16,2	35,0	Ni ₃ B + C	0,5212(1)	0,6613(1)	0,4389(1)	-

¹⁾ Сплави, складі яких відповідають квазібінарному розрізу Ni₃B–C

Отримані нами результати з фазового аналізу сплавів системи Ni–B–C, виготовлених методом індукційної плавки, показують, що потрійні сполуки в цій області системи не утворюються, але існують рівноваги між вуглецем та боридами Ni_3B та/або Ni_2B . Параметри ґраток ідентифікованих в досліджених сплавах фаз (Таблиця 4.1) близькі до тих, які наведені в літературних джерелах для сполук граничних систем: $a = 0,5222$ нм, $b = 0,6617$ нм, $c = 0,4392$ нм; $a = 0,4993$ нм, $c = 0,4247$ нм для Ni_3B та Ni_2B , відповідно, а також $a = 0,3520$ нм для Ni. Це показує, що при виготовленні сплавів методом індукційної плавки немає помітної розчинності третього компоненту в нікелі, а також в боридах Ni_3B та Ni_2B .

Результати дослідження встановлених нами фазових рівноваг показано нижче (Рис. 4.2) у вигляді фрагмента ізотермічного перерізу системи Ni–B–C при 900 °С. Слід зазначити, що отримана експериментально багата на нікель область діаграми стану системи Ni–B–C (Рис. 4.2) добре корелює з результатами теоретичного розрахунку (Рис. 3.9), проведеного із врахуванням термодинамічних даних сполук граничних систем.

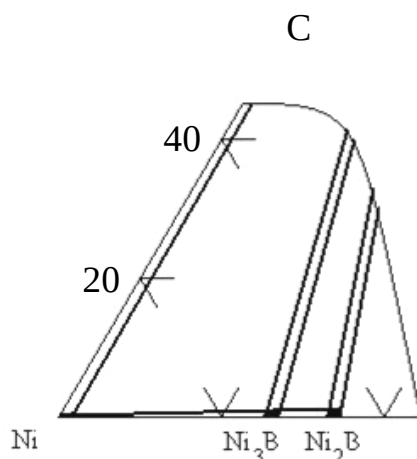


Рис. 4.2. Фрагмент ізотермічного перерізу багатой на нікель області системи Ni–B–C при нормальному тиску і температурі 900 °С, побудований за результатами дослідження сплавів, виготовлених індукційним методом

Діаграма стану квазібінарного розрізу Ni_3B –C. Враховуючи результати виконаних нами термодинамічних розрахунків (Таблиця 3.1), і спираючись на результати проведених експериментальних досліджень серії сплавів, показано (Рис. 4.2), що одним з квазібінарних перерізів системи Ni–B–C є розріз Ni_3B –C. Саме він був досліджений детально, в результаті чого була побудована його діаграма стану.

Методом індукційної плавки було виготовлено 6 зразків, склади яких знаходилися вздовж розрізу Ni_3B –C. За результатами рентгенівського фазового аналізу всі вони двофазні і містять суміш Ni_3B та C (Таблиця 4.1). Температури фазових переходів визначали дослідженням цих зразків на установці ВДТА-1. Термограми двох з досліджених таким чином сплавів наведені на Рис. 4.3. Тем-

ператури плавлення фаз визначено за максимумами теплових ефектів на кривих нагрівання зразків, тому що кристалізація сплавів проходила з суттєвим переохолодженням. Так, якщо температура плавлення сплаву з 75 ат. % Ni та 25 ат. % В за кривою нагріву відповідає 1115 °С, то на кривій охолодження цей ефект проявляється лише при 1072 °С, тобто на 80 градусів нижче (Рис. 4.3 а).

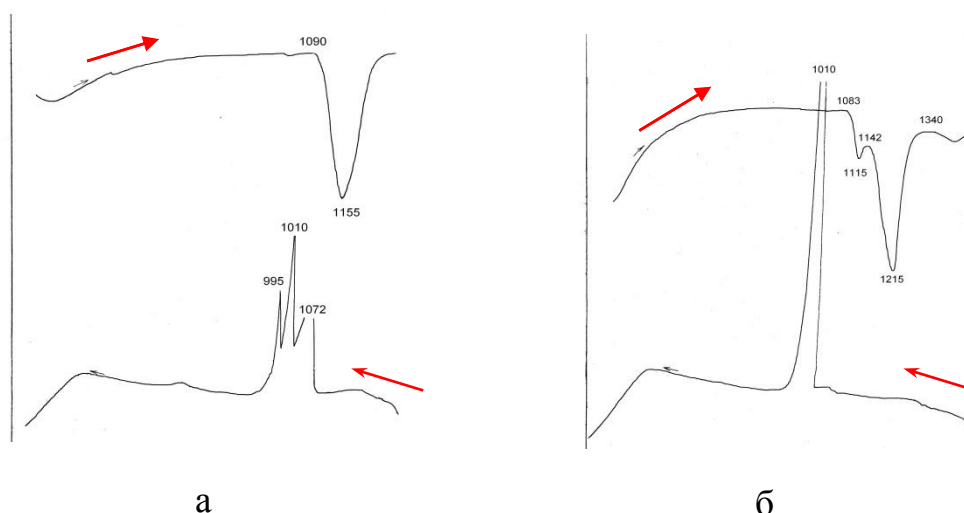


Рис. 4.3. Диференціальні криві нагрівання (→) та охолодження (←) сплавів з 75 ат. % Ni, 25 ат.% В (а) та з 71,3 ат. % Ni, 23,7 ат. % В, 5 ат. % С (б) (температури ефектів указано в °С)

Наявність на диференційній кривій сплаву з 75 ат.% Ni, 25 ат.% В лише одного сильного ефекту (Рис. 4.3 а) підтверджує літературні дані про конгруентне плавлення сполуки Ni_3B (температура плавлення 1156 °С). За нашими даними температура плавлення Ni_3B складає 1155 °С, тобто ці дані повністю співпадають з літературними [13] (Рис. 1.1). З кривої охолодження видно, що кристалізація сполуки Ni_3B відбувається, як ми вже зазначили вище, із значним переохолодженням. Два інших піки на диференційній кривій охолодження цього сплаву (995 та 1010 °С) на нашу думку відповідають температурам плавлення евтектик Ni_3B –Ni (1093 °С) та Ni_3B – Ni_2B (1111 °С) (Рис. 1.1).

На диференційних кривих охолодження потрійних сплавів розрізу Ni_3B –С (рис. 4.3 б) окрім теплових ефектів, пов'язаних з їх плавленням наявні значні екзотермічні ефекти при температурі ≈ 1000 °С. В сукупності з даними мікроструктурного дослідження цих сплавів (Рис. 4.4) ці ефекти однозначно вказують на наявність на квазібінарному розрізі Ni_3B –С евтектики.

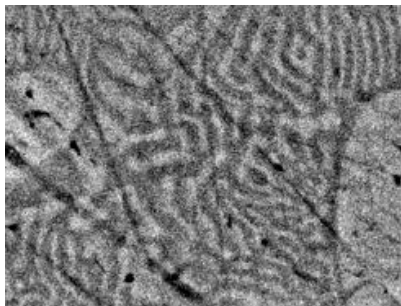
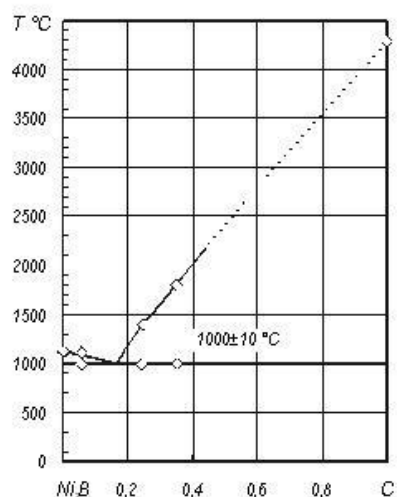


Рис. 4.4. Мікроструктура литого сплаву квазібінарного розрізу $\text{Ni}_3\text{B}-\text{C}$ (71,3 ат. % Ni , 23,7 ат. % B , 5 ат. % C).

За результатами рентгенівського фазового, диференціального термічного та мікроструктурного аналізів побудовано діаграму стану квазібінарного розрізу $\text{Ni}_3\text{B}-\text{C}$ (Рис. 4.5). Видно, що діаграма стану проста — евтектичного типу з евтектикою, що відповідає складу ≈ 17 ат. % C з температурою плавлення 1010 ± 10 °C.

Рис. 4.5 Діаграма стану квазібінарного розрізу $\text{Ni}_3\text{B}-\text{C}$, побудована за результатами наших досліджень



Уточнення кристалічної структури бориду Ni_3B . В літературі наявні дані про уточнення кристалічної структури цієї сполуки методом монокристалі [17]. Проте оскільки в роботі планувалося провести дослідження бориду Ni_3B , синтезованого в умовах високого тиску, то для порівняння результатів було доцільно провести уточнення кристалічної структури як промислового реактиву Ni_3B , який використовувався нами для шихтування сплавів системи $\text{Ni}-\text{B}-\text{C}$, так і бориду Ni_3B , отриманого нами шляхом індукційного переплаву вихідного порошку.

Проведені нами структурні розрахунки підтвердили належність кристалічної структури бориду Ni_3B (реактиву у вихідному стані і після його індукційного переплаву) до структурного типу Fe_3C . При цьому, атоми нікелю займають в структурі позиції, що характерні атомам заліза, а атоми бору — атомам вуглецю. Уточнені координатні та температурні параметри кристалічної структури сполуки Ni_3B подано в Таблиці 4.2, а проекцію структури бориду Ni_3B на площину XY ,

за результатами нашого дослідження зображено на рис. 4.6.

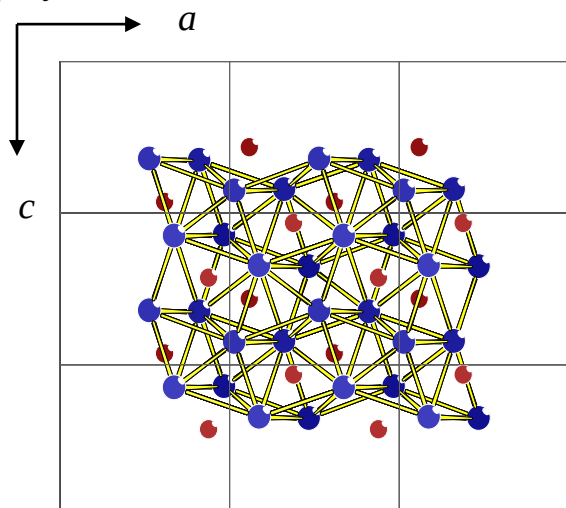


Рис. 4.6. Проекція структури бориду Ni_3B на площину XZ зі зв'язками між атомами Ni–Ni (атоми бору зображено червоним кольором)

Аналіз отриманих результатів вказує, що суттєвої відмінності між боридом Ni_3B , отриманим різними методами, немає (Таблиця 4.2).

Мікротвердість багатих на нікель сплавів системи Ni–B–C. Дані про дослідження мікротвердості багатих на нікель сплавів, виготовлених методом індукційної плавки, подано в табл. 4.3.

4.2. Результати дослідження сплавів системи Ni–B–C, виготовлених методом реакційного спікання при високому тиску

Дослідження сплаву складу 75 ат. % Ni та 25 ат. % B, виготовленого методом НРНТ спікання. Реакційне спікання шихти проводили при постійному тиску 7,7 ГПа та температурах 1173–1673 К (900–1400 °C). Результати фазового аналізу отриманих продуктів синтезу наведені нижче (Таблиця 4.4).

Таблиця 4.4.

Фазовий склад продуктів реакційного спікання при 7,7 ГПа шихти складу 75 ат.% Ni 25 ат.% B

Температура синтезу, °C	Фазовий склад	Параметри ґратки, нм			
		Ni_3B			Ni
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
900	Ni + Ni_2B + Ni_3B (мало)	-	-	-	0,3527(5)
1200	Ni_3B + Ni (мало)	0,5185(2)	0,6629(4)	0,4404(2)	-
1400	Ni + Ni_3B	0,5150(2)	0,6634(6)	0,4406(3)	0,3525(4)

Таблиця 4.2

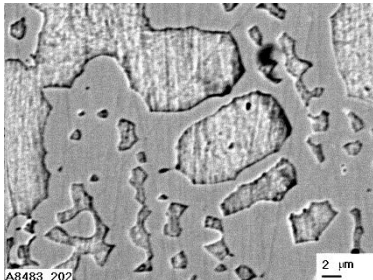
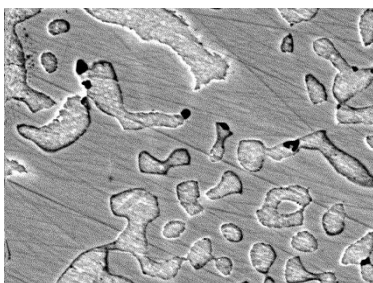
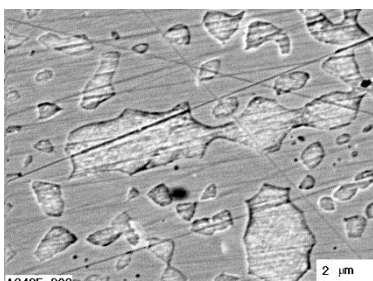
Кристалографічні дані сполуки Ni_3B (структура типу Fe_3C) при нормальному тиску

Атом	Позиція	Літературні дані [17] ¹				Експериментальні дані							
						Вихідний порошок ²				Індукційний переплав ²			
		<i>G</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>G</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>G</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ni(1)	8 <i>d</i>	1,00	0,17986	0,06150	0,34557	1,00(1)	0,1817(7)	0,0601(6)	0,346(1)	1,00(1)	0,1763(6)	0,0621(4)	0,347(1)
Ni(2) ¹	4 <i>c</i>	1,00	0,02798	0,250	0,86894	1,00(1)	0,0294(8)	0,250	0,868(2)	1,00(1)	0,0300(5)	0,250	0,856(2)
B	4 <i>c</i>	1,00	0,8822	0,250	0,4380	1,00(1)	0,850(6)	0,250	0,432(8)	1,00(1)	0,877(1)	0,250	0,430(8)
Просторова група		<i>Pnma</i> (N = 62)				<i>Pnma</i> (N = 62)				<i>Pnma</i> (N = 62)			
Параметри ґратки, нм		<i>a</i> = 0,52219, <i>b</i> = 0,66171, <i>c</i> = 0,43918				<i>a</i> = 0,5211(1), <i>b</i> = 0,6609(1), <i>c</i> = 0,4387(1)				<i>a</i> = 0,52211(7), <i>b</i> = 0,66163(8), <i>c</i> = 0,43912(8)			
Незалежні відбиття		1622				68				68			
Ізотропна температурна поправка <i>B</i> , 10 ² нм ²		-				0,79(4)				2,21(2)			
Параметр текстури		-				-				τ = 0,72(1), вісь [010]			
Фактор розбіжності		<i>R</i> = 0,036				<i>R</i> = 0,055				<i>R</i> = 0,062			

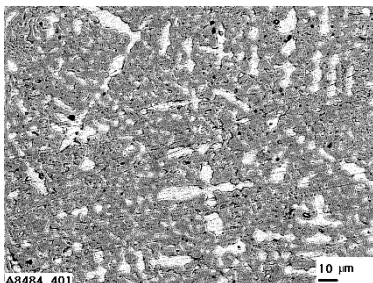
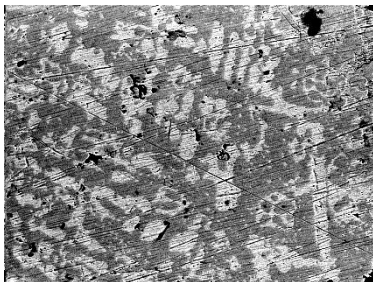
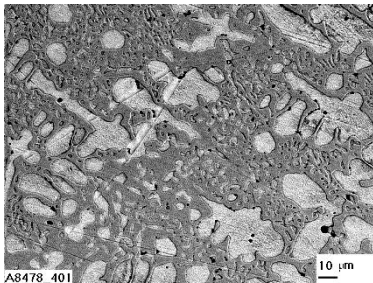
¹) Структура досліджена методом монокристалу²) Структура дослідження методом порошку

Таблиця 4.3

Мікротвердість окремих фаз в досліджених сплавах системи Ni–B–C

	Склад сплава			Фото	Фазова складова		
	Ni	B	C		Фото	Фаза за даними рентгє- нівського аналізу	Мікротвердість, КГ/мм ²
Відпалені при 900 °С сплави							
1	80,0	20,0	0,0		Зерна	Ni ₃ B	892(92)
					Матриця	Ni	451(30)
2	80,0	15,0	5,0		Зерна	Ni ₃ B	946(40)
					Матриця	Ni	371(50)
3	80,0	15,0	10,0		Матриця	Ni	549(6)
					Зерна	Ni ₃ B	862(90)

Продовження таблиці 4.3.

	Склад сплава			Фото	Фазова складова		
	Ni	B	C		Фото	Фаза за даними рентгє-нівського аналізу	Мікротвердість, КГ/мм ²
Литі сплави							
1	80,0	20,0	0,0		Матриця	Евтектика Ni + Ni ₃ B	290(40)
					Дендрити	Ni	457(0)
2	80,0	15,0	5,0		Матриця	Евтектика Ni + Ni ₃ B	229(50)
					Дендрити	Ni	503(40)
3	80,0	15,0	10,0		Матриця	Евтектика Ni + Ni ₃ B	229(70)
					Дендрити	Ni	503(60)

Результати фазового аналізу продуктів реакційного спікання (Таблиця 4.4.) свідчать, що:

- При тиску 7,7 ГПа порошки нікелю та бору взаємодіють вже при 900 °С з утворенням боридів нікелю;
- При цьому тиску максимальний вміст Ni_3B зафіксовано в зразках, синтезованих при 1200 °С. Саме при цій температурі в подальшому проводили спікання зразків потрібної системи Ni-B-C ;
- Параметр ґратки нікелю близький до параметру ґратки вихідного порошку нікелю ($a = 0,3523(3)$ нм), який використовували для шихтування всіх зразків;
- Параметри ґратки Ni_3B , синтезованого при високому тиску, не суттєво відрізняються від тих, що були у вихідному Ni_3B (Таблиця 4.1).

Остання обставина спонукала нас провести при 7,7 ГПа та 1200 °С спікання вихідного порошку Ni_3B . Проведене дослідження показало, що періоди ґратки зразка, отриманого з цього бориду після його спікання при високому тиску, практично не змінюються ($a = 0,5185(4)$ нм, $b = 0,6629(4)$ нм, $c = 0,4404(3)$ нм).

Дослідження сплавів системи Ni-B-C , виготовлених методом реакційного спікання при тиску 7,7 ГПа та температурі 1200°С. Склади досліджених в багатій на нікель області концентрацій сплавів показано на Рис. 4.7.

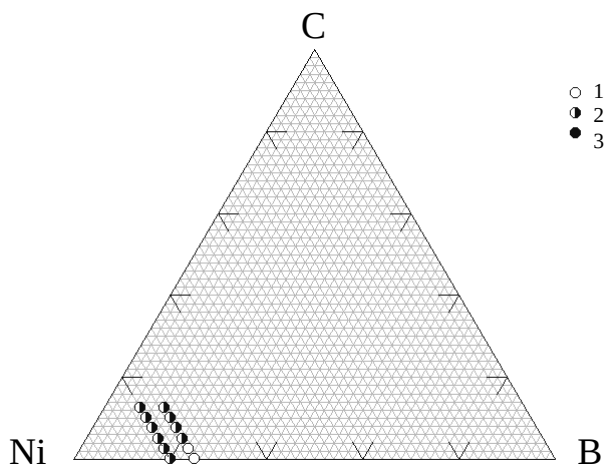


Рис. 4.7. Склади сплавів системи Ni-B-C , виготовлених методом реакційного спікання (7,7 ГПа, 1200 °С) та кількість виявлених в них при дослідженні фаз (1-одно-, 2-дво- та 3-трифазні сплави)

Враховуючи наведені вище результати рентгенівського дослідження сплаву стехіометричного складу Ni_3B , при вивченні сплавів потрібної системи Ni-B-C однакові за складом зразки (Рис. 4.7) виготовлено як з шихти порошків чистих елементів (нікелю, бору та графіту), так і з порошків нікелю, графіту та бориду Ni_3B . Отримані при цьому результати зведено в табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Результати фазового аналізу досліджених зразків системи Ni–B–C,
виготовлених методом реакційного спікання ($p = 7,7$ ГПа, $T = 1200$ °C (1473 K))

Сплав	Склад спечених зразків, ат.%			Фазовий склад ⁵⁾	Параметри ґратки, нм			
					Ni ₃ B			Ni
	Ni	B	C		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
Продукти синтезу шихти з нікелю, графіту та бору								
1	75,0	25,0	0,0	Ni ₃ B* + Ni (небагато)	0,5185(2)	0,6629(4)	0,4404(2)	?
2	75,0	22,5	2,5	Ni ₃ B + Ni	0,5170(4)	0,6624(3)	0,4401(5)	0,3545(4)
2d ³⁾	75,0	22,5	2,5	Ni ₃ B + Ni (небагато)	0,5160(7)	0,6614(5)	0,4391(4)	?
3	75,0	20,0	5,0	Ni ₃ B + Ni	0,5149(3)	0,6638(5)	0,4406(1)	0,3547(4)
3d	75,0	20,0	5,0	Ni ₃ B	0,5193(3)	0,6622(5)	0,4396(1)	-
4	75,0	17,5	7,5	Ni + Ni ₃ B + Ni ₂ B	0,5154(4)	0,6642(9)	0,4409(5)	0,3538(8)
4d	75,0	17,5	7,5	Ni + Ni ₃ B (небагато)	0,5192(3)	0,6627(4)	0,4396(4)	0,3533(8)
5	75,0	15,0	10,0	Ni + Ni ₃ B (небагато)	0,5146(8)	0,6655(6)	0,4429(5)	0,3549(3)
6	79,0	21,0	0,0	Ni + Ni ₃ B + Ni ₂ B	0,5220(1)	0,6618(4)	0,4394(4)	0,3528(2)
7	79,0	17,5	3,5	Ni + Ni ₃ B (небагато)	0,5199(4)	0,6618(1)	0,4393(1)	0,3531(4)
8	79,0	14,0	7,0	Ni + Ni ₃ B (небагато) ¹⁾	0,5139(3)	0,6644(1)	0,4420(4)	0,3543(8)
9 ²⁾	79,0	11,5	10,5	Ni + Ni ₃ B (небагато) + C _d ¹⁾	0,5140(3)	0,6638(4)	0,4414(5)	0,3538(8)
				C _d + Ni + C _g	-	-	-	0,3543(8)
10	79,0	7,0	14,0	Ni + C _d + Ni ₃ B (небагато)	0,5151(3)	0,6655(5)	0,4415(4)	0,3543(2)
11	79,0	-	21,0	Ni + C _g	-	-	-	0,3546(2)

Продовження табл. 4.5

Сплав	Склад спечених зразків, ат.%			Фазовий склад ⁵⁾	Параметри ґратки, нм			
	Ni	В	С		Ni ₃ B			Ni
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
Продукти синтезу шихти з нікелю та бориду Ni ₃ B								
1	75,0	25,0	0,0	Ni ₃ B	0,5185(2)	0,6628(3)	0,4400(2)	-
2	75,0	22,5	2,5	Ni ₃ B + Ni (небагато)	0,5213(5)	0,6611(3)	0,4390(5)	0,3534(4)
3	75,0	20,0	5,0	Ni ₃ B + Ni	0,5213(2)	0,6616(5)	0,4396(7)	0,3536(4)
4	75,0	17,5	7,5	Ni + Ni ₃ B	0,5198(6)	0,6619(4)	0,4393(5)	0,3535(2)
5	75,0	15,0	10,0	Ni + Ni ₃ B	0,5196(6)	0,6618(4)	0,4394(5)	0,3534(2)
6	79,0	21,0	0,0	Ni + Ni ₃ B	0,5196(6)	0,6617(4)	0,4398(5)	0,3536(2)
7 ^{2,4)}	79,0	17,5	3,5	Ni + Ni ₃ B	0,5151(5)	0,6636(2)	0,4432(5)	0,3556(2)
				C _d + Ni ₃ B + Ni	0,5147(4)	0,6634(6)	0,4435(6)	0,3553(3)
8 ²⁾	79,0	14,0	7,0	Ni + Ni ₃ B (небагато)	0,5143(5)	0,6651(1)	0,4431(7)	0,3546(5)
				C _d + Ni + Ni ₃ B + C _g	0,5137(3)	0,6659(1)	0,4434(4)	0,3543(8)
9	79,0	11,5	10,5	Ni + Ni ₃ B (небагато)	0,5142(3)	0,6658(4)	0,4434(5)	0,3545(4)
10	79,0	7,0	14,0	Ni + Ni ₃ B (небагато)	0,5140(3)	0,6655(4)	0,4436(5)	0,3542(4)
Відпалені при 900 °С продукти синтезу шихти з нікелю та бориду Ni ₃ B								
1	75,0	25,0	0,0	Ni ₃ B + Ni + C _g	0,5220(1)	0,6612(4)	0,4391(3)	0,3522(4)
2	75,0	22,5	2,5	Ni ₃ B + Ni + C _g	0,5222(1)	0,6611(4)	0,4390(3)	0,3525(4)
3	75,0	20,0	5,0	Ni ₃ B + Ni + C _g	0,5215(3)	0,6614(5)	0,4391(1)	0,3525(6)
4	75,0	17,5	7,5	Ni ₃ B + Ni + C _g	0,5223(1)	0,6613(4)	0,4397(3)	0,3527(4)
5	75,0	15,0	10,0	Ni + Ni ₃ B (небагато)+ C _g	0,5202(8)	0,6608(6)	0,4390(3)	0,3525(2)

Продовження табл. 4.5

Сплав	Склад спечених зразків, ат. %			Фазовий склад ⁵⁾	Параметри ґратки, нм			
					Ni ₃ B			Ni
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
6	79,0	21,0	0,0	Ni + Ni ₃ B + C _g	0,5213(2)	0,6618(1)	0,4390(1)	0,3534(2)
7	79,0	17,5	3,5	Ni + Ni ₃ B + C _g	0,5210(2)	0,6620(1)	0,4389(1)	0,3528(2)
8	79,0	14,0	7,0	Ni + Ni ₃ B + C _g	0,5207(5)	0,6620(4)	0,4392(3)	0,3530(2)
9 ¹⁾	79,0	11,5	10,5	Ni + Ni ₃ B (небагато) + C _g	0,5203(2)	0,6609(3)	0,4389(4)	0,3535(3)
10	79,0	7,0	14,0	Ni + C _g	-	-	-	0,3525(1)
11	79,0	-	21,0	Ni + C _g	-	-	-	0,3527(1)

¹⁾ Модифікації вуглецю: C_d – алмаз, C_g — графіт.

²⁾ Зйомку проводили з матеріалу серцевини зразка та його оболонки.

³⁾ Зразок виготовлено повторно.

⁴⁾ Через несподіваний вибух в реакційній зоні синтез було завершено при тиску 4,5 ГПа.

⁵⁾ На першому місці показано фазу, яка в зразку домінує за вмістом.

Перш за все треба зазначити, що підібрані барометричні параметри синтезу забезпечують перебіг реакції між чистими компонентами (нікелем та бором) з утворенням багатих на нікель боридів Ni_3B та Ni_2B (Таблиця 4.5). При цьому параметри ґратки бориду Ni_3B змінюються не суттєво. Так, якщо значення періодів ґратки промислового порошку Ni_3B становлять: $a = 0,5211(3)$ нм, $b = 0,6610(2)$ нм, $c = 0,4387(3)$ нм, то отриманого при 7,7 ГПа та 1200 °С, складають: $a = 0,5185(2)$ нм, $b = 0,6629(4)$ нм, $c = 0,4404(2)$ нм.

Взаємодія нікелю, бору з вуглецем в умовах високого тиску веде до утворення в продуктах синтезу бориду нікелю Ni_3B та нікелю, періоди кристалічних ґраток яких суттєво відрізняються від тих, які характерні цим фазам при нормальному тиску (Таблиця 4.5). Зміна кожного з трьох періодів орторомбічної кристалічної ґратки Ni_3B в залежності від вмісту вуглецю в сплавах, отриманих в умовах високого тиску, відбувається по-різному, а саме: період a збільшується (приблизно на 0,6 %), періоди b та c навпаки — зменшуються (приблизно на 0,2 %). Загалом, незважаючи на зміну значень кожного з періодів ґратки, об'єм елементарної комірки чистого бориду Ni_3B практично не змінюється (Рис. 4.8).

Відпал (900 °С, 50 год.) синтезованих при високому тиску сплавів приводить до релаксації параметрів кристалічної ґратки Ni_3B до значень, характерних параметрам ґратки вихідного Ni_3B , які близькі до літературних значень для бориду Ni_3B [17]. Фрагменти дифрактограм вихідного бориду Ni_3B , а також деяких дифрактограм цього бориду, синтезованого методом реакційного спікання шихти з різним вмістом вуглецю, показано на Рис. 4.9.

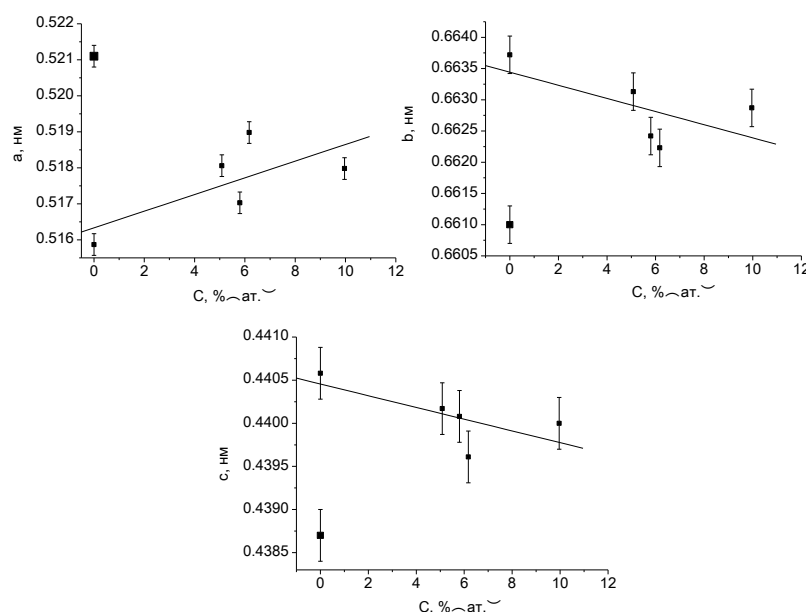


Рис. 4.8. Залежності періодів (a , b , c) кристалічної ґратки (■) твердого розчину на основі Ni_3B в продуктах реакційного спікання (7,7 ГПа, 1200 °С) від вмісту в шихті вуглецю (□ — період чистого Ni_3B при високому тиску)

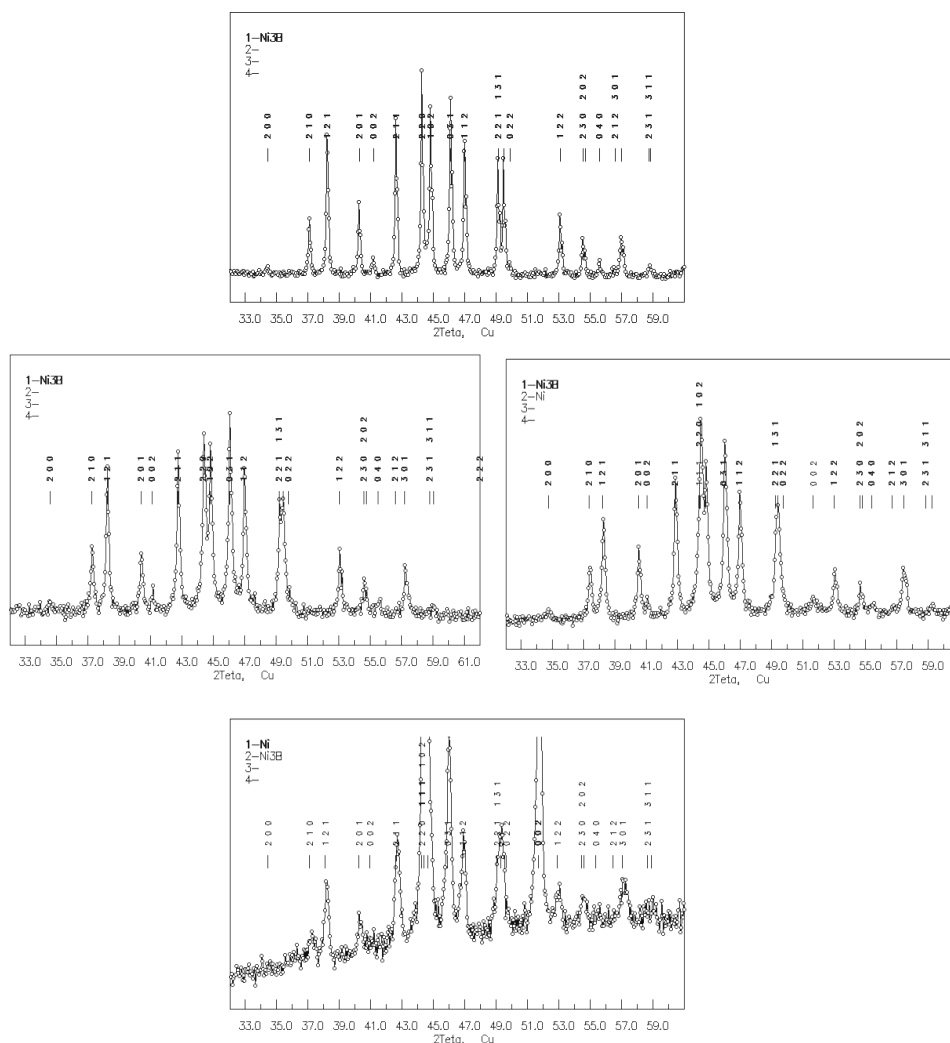


Рис. 4.9. Фрагменти дифрактограм: вихідного порошку Ni_3B (а), а також продуктів реакційного спікання (7,7 ГПа, 1200 °С) шихти з 75 ат. % Ni та 0 ат.% C (б), 5 ат.% C (в), 10 ат.% C (г)

Побудовані залежності параметрів кристалічної ґратки (Рис. 4.8) показують, що при високому тиску в системі Ni–B–C утворюється твердий розчин вуглецю на основі Ni_3B , область гомогенності якого при тиску 7,7 ГПа та температурі 1200 °С витягнута до 10 ат. % C. На користь утворення такого твердого розчину говорить також той факт, що у відпалених при 900 °С сплавах виявлено вільний графіт (Таблиця 4.5), який, вочевидь, виділяється з твердого розчину при його розпаді. Слід зазначити, що при нормальних баричних умовах розчинність вуглецю в бориді Ni_3B відсутня.

Уточнення кристалічної структури бориду Ni_3B , отриманого методом реакційного спікання (7,7 ГПа, 1200 °С), проведено для сплавів з різним вмістом вуглецю. Результати уточнення кристалічної структури фаз в межах існування твердого розчину подано нижче (Таблиця 4.6).

Таблиця 4.6

Кристалографічні дані твердого розчину С на основі бориду Ni_3B (структура типу Fe_3C),
отриманого методом реакційного спікання (7,7 ГПа, 1200 °С)

Атом	Позиція	Вміст вуглецю в бориді (за шихтою), ат.%											
		0				2,5				10,0			
		<i>G</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>G</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>G</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ni(1)	8 <i>d</i>	1,00(1)	0,175(9)	0,065(9)	0,353(7)	0,93(1)	0,1836(1)	0,0579(7)	0,344(2)	0,67(2)	0,157(9)	0,062(6)	0,357(4)
Ni(2) ¹⁾	4 <i>c</i>	1,00(1)	0,026(8)	0,250	0,842(5)	0,93(1)	0,0289(9)	0,250	0,864(3)	0,67(2)	0,027(8)	0,250	0,806(9)
B, C ¹⁾	4 <i>c</i>	1,00(1)	0,890(9)	0,250	0,435(7)	1,00(1)	0,932(9)	0,250	0,4361(9)	1,00(1)	0,892(6)	0,250	0,450(8)
Просторова група		<i>Pnma</i> (N = 62)				<i>Pnma</i> (N = 62)				<i>Pnma</i> (N = 62)			
Параметри ґратки, нм		<i>a</i> = 0,5185(2), <i>b</i> = 0,6629(4), <i>c</i> = 0,4404(2)				<i>a</i> = 0,5170(1), <i>b</i> = 0,6630(1), <i>c</i> = 0,4400(1)				<i>a</i> = 0,5144(3), <i>b</i> = 0,6653(4), <i>c</i> = 0,4429(3)			
Незалежні відбиття		62				68				62			
Ізотропна температурна поправка <i>B</i> , 10 ² нм ²		2,20(5)				1,16(2)				0,60(2)			
Параметр текстури		$\tau = 0,79(7)$, вісь [100]				$\tau = 0,59(2)$, вісь [100]				-			
Фактор розбіжності		<i>R</i> = 0,082				<i>R</i> = 0,063				<i>R</i> = 0,073			

¹⁾ Суміш бору та вуглецю відповідно їх вмісту в шихті.

Співставлення результатів рентгеноструктурного дослідження (Таблиця 4.6) показує, що найсуттєвішою ознакою кристалічної структури бориду Ni_3B в межах існування твердого розчину вуглецю на його основі є наявність вакансій в правильних системах точок, за якими атоми нікелю розміщені в структурі типу Fe_3C . Наявність вакансій в структурі призводить до значного зсуву складу отриманого методом реакційного спікання твердого розчину на основі бориду Ni_3B в бік меншого вмісту в ньому нікелю. При цьому, ґратка отриманого при високому тиску чистого бориду Ni_3B «укомплектована» повністю (вакансії відсутні). Врахування ступеню заповнення атомами нікелю відповідних правильних систем точок в структурі переконливо показує, що в умовах високого тиску область гомогенності твердого розчину на основі бориду Ni_3B витягнута вздовж лінії $\text{Ni}_3\text{B}-\text{C}$ принаймні до 10 ат. % вуглецю (відповідна формула $(\text{Ni}_3\text{B})_{1-x}\text{C}_x$).

Проекції кристалічних структур бориду Ni_3B , який отримано при нормальному тиску (індукційний перепплав) та високому (реакційне спікання), зображені на Рис. 4.10.

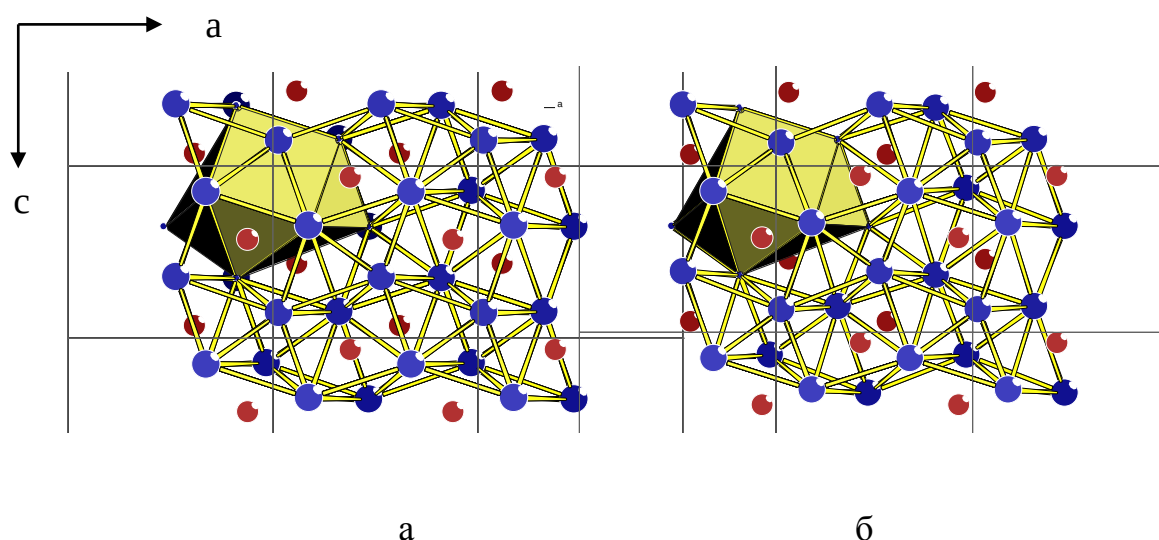


Рис. 4.10. Проекція на площину XZ кристалічної структури бориду Ni_3B , синтезованого при нормальному (а) та високому (б) тиску. Показані зв'язки між атомами нікелю та координаційні поліедри (атоми бору(вуглецю) зображено червоним кольором)

Каркас структури бориду Ni_3B , як відомо з роботи [17], формують координаційні багатогранники у вигляді тригональних призм з додатковими атомами на протилежних бокових гранях (координаційне число К.Ч. = 9). В вершинах цих багатогранників знаходяться атоми нікелю, а атоми бору або вуглецю розміщуються в їх центрі (Рис. 4.10). З рисунку видно, що високий тиск практично не впливає на вигляд координаційних багатогранників атомів в структурі синтезованих фаз. Але зв'язки між найближчими атомами під впливом високого тиску дещо скорочуються (Таблиця 4.7)

Таблиця 4.7

Міжатомні зв'язки в кристалічній структурі бориду Ni_3B , синтезованого в умовах нормального та високого тиску

Синтез при нормальному тиску		Синтез при 7,7 ГПа		Координаційне число
Атоми	Міжатомна відстань	Атоми	Міжатомна відстань	
В - 1Ni(2)	0,1885	В - 1Ni(2)	0,1842	К.Ч.=9
	0,1959		0,1891	
	0,2127		0,2222	
	0,2170		0,2252	
	0,2273		0,2291	
	0,2648		0,2675	
Ni(1) - 1В	0,1959	Ni(1) - 1В	0,1891	К.Ч.=10
	0,2170		0,2252	
	0,2273		0,2291	
	0,2439		0,2429	
	0,2456		0,2464	
	0,2509		0,2491	
	0,2510		0,2525	
	0,2536		0,2541	
	0,2545		0,2545	
Ni(2) - 1В	0,1885	Ni(2) - 1В	0,1842	К.Ч.=15
	0,2127		0,2222	
	0,2509		0,2491	
	0,2536		0,2525	
	0,2545		0,2541	
	0,2572		0,2594	
	0,2648		0,2675	
	0,2726		0,2737	
	0,2802		0,2773	

Уточнення кристалічної структури твердого розчину вуглецю в нікелі (7,7 ГПа, 1200 °С) проводили з метою визначення його характеру. Наведені в Таблиці 4.5 результати показують, що параметр кристалічної ґратки нікелю при реакційному спіканні сплавів збільшується. При цьому зміна параметру кристалічної ґратки твердого розчину, в основному, обумовлена розчинністю вуглецю, оскільки значення періоду ґратки Ni в сплавах, які не містять вуглець, близькі до літературних. Рентгеноструктурні розрахунки для сплаву з граничним твердим розчином показують, що атоми вуглецю статистично втілюються в

кристалічну ґратку нікелю з утворенням нової фази занурення, кристалічну структуру якої можна описати моделлю наведеною в Таблиці 4.8.

Таблиця 4.8

Кристалографічні характеристики твердого розчину NiC_x

Атом	Позиція	G	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)			
Параметри ґратки, нм		$a = 0,3540(1)$			
Незалежні відбиття		7			
Ізотропна температурна поправка B , 10^2 нм^2		0,21(7)			
Фактор розбіжності		$R = 0,038$			

Таким чином, проведене рентгеноструктурне дослідження підтверджує утворення при високому тиску твердого розчину вуглецю в нікелі. Граничне значення вуглецю в цьому твердому розчині досягається при 18 ат. % С. Рис. 4.11 ілюструє розміщення атомів вуглецю в структурі так, які з ймовірністю $p = 0,21$ центрують трикутні грані кубооктаедра з атомів нікелю. Слід також зазначити, що дану структуру твердого розчину вуглецю в нікелі можна розглядати як передвісника утворення невідомого раніше карбіду NiC зі структурою типу NaCl .

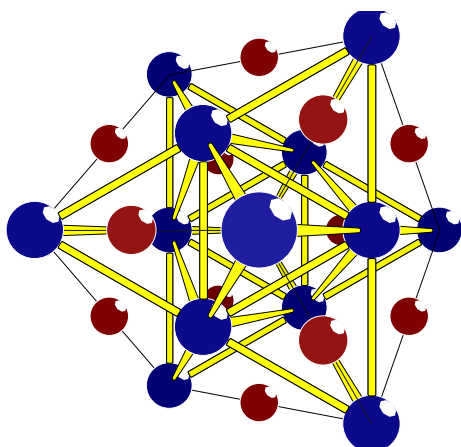
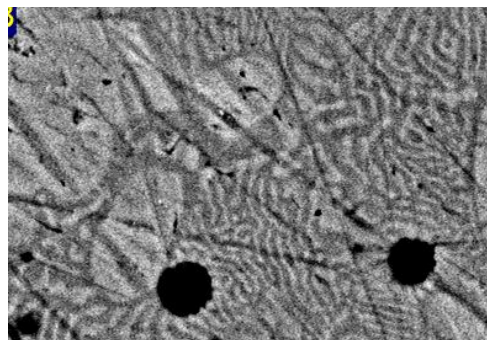


Рис. 4.11. Проекція кристалічної структури твердого розчину вуглецю в нікелі (7,7 ГПа) на напрямок $[111]$ (атоми вуглецю зображено червоним кольором)

Мікрорентгеноспектральне дослідження сплаву 79 ат. % Ni, 12 ат. % В та 7 ат. % С, отриманого реакційним спіканням при високому тиску виконано на сплаві, який за даними рентгенівського аналізу (Таблиця 4.5) знаходиться в двофазній області і містить граничні тверді розчини вуглецю на основі Ni та Ni_3B . Метою дослідження була перевірка та уточнення рентгенівських даних щодо розчинності вуглецю в зазначених фазах при високому тиску.

Мікроструктуру даного сплаву зображено на Рис. 4.12. Добре видно великі округлі зерна більш світлої фази та дисперсну евтектику. Чорні округлі раковини, утворилися на місці алмазів (розділ 6), які під час шліфування викришуються з поверхні зразка.

Рис. 4.12. Мікроструктура шліфа сплаву складу 79 ат. % Ni, 12 ат.% В та 7 ат.% С, отриманого методом реакційного спікання при 7,7 ГПа та 1200 °С.



За даними локального рентгеноспектрального аналізу досліджуваного сплаву (Таблиця 4.9) світлі зерна (Рис. 4.12) різні за складом і відповідають твердим розчинам NiC_x та $(\text{Ni}_3\text{B})_{1-x}\text{C}_x$.

Таблиця 4.9

Склад фаз сплаву (79 ат.% Ni, 14 ат. % В, 7 ат.% С), одержаного при 7,7 ГПа

Фазові складові	Рис. 4.12	Склад фазових складових, ат.%					
		Локальний рентгено-спектральний аналіз			Рентгеноструктурний аналіз		
		Ni	B	C	Ni	B	C
NiC_x	Округлі зерна	82,5	-	17,5	82,0	-	18,0
$(\text{Ni}_3\text{B})_{1-x}\text{C}_x$	Округлі зерна	67,7	22,6	9,7	67,5	22,5	10,0
$\text{NiC}_x + (\text{Ni}_3\text{B})_{1-x}\text{C}_x$	Евтектика	81,6	5,6	11,8	-	-	-

За даними локального рентгеноспектрального аналізу потрійна евтектика розташована поблизу двофазної рівноваги між граничними твердими розчинами на основі нікелю та бориду Ni_3B (Рис. 4.12). В цілому ж, дані рентгеноструктурного та локального рентгеноспектрального аналізів щодо складу граничних твердих розчинів узгоджуються дуже добре.

Фазові рівноваги в багатій на нікель області діаграми стану системи Ni–B–C при 7,7 ГПа та 1200 °С. З врахуванням експериментальних даних про фазовий склад сплавів та про утворення твердих розчинів вуглецю на основі бориду Ni_3B та металічного нікелю, побудовано переріз багатій на нікель області діаграми стану системи Ni–B–C при тиску 7,7 ГПа та температурі 1200 °С (Рис. 4.13), поряд з яким для порівняння наведено фрагмент ізотермічного перерізу цієї ж системи, побудований при нормальному тиску та температурі 900 °С.

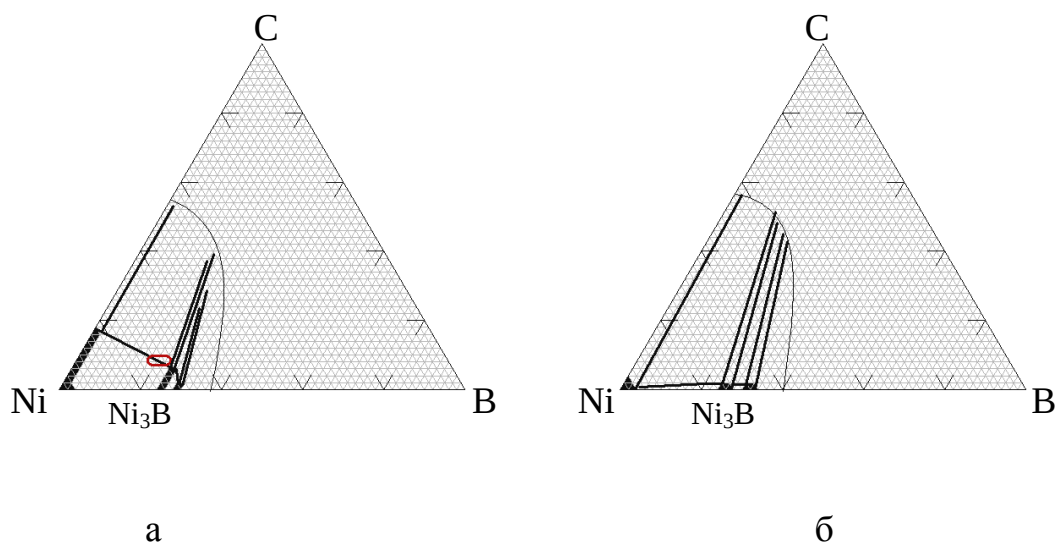


Рис. 4.13. Ізотермічний переріз багатой на нікель області концентрацій діаграми стану системи Ni–B–C при тиску 7,7 ГПа та температурі 1200 °C (а) та і цієї ж області системи Ni–B–C при нормальному тиску і температурі 900 °C (б)

Зі співставлення досліджених фрагментів діаграм стану системи Ni–B–C (Рис. 4.13) випливає, що основною їх відмінністю є утворення при високому тиску твердих розчинів вуглецю в Ni і в Ni₃B.

5. Синтез та дослідження багатих на нікель сплавів систем нікель-бор метал (метал = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn)

Згідно наявних літературних даних, характерною особливістю багатих на нікель областей концентрацій потрійних систем Ni–B–Me (Me — метали IIIa, IVa, IVb, Vb груп Періодичної системи елементів за винятком Si) є утворення в них потрійних боридів структурного типу Cr_{23}C_6 , які існують при постійному складі (Nb, Ta, Ge) або мають області гомогенності, витягнуті вздовж ізоконцентрації бору (Ti, Zr, Hf, V, Ga) чи металу (Al, Sn). В зв'язку з тим, що зазначені потрійні бориди найбільш часто реалізуються в продуктах взаємодії бору та нікелю з металами, саме ці сполуки використано при апробації їх синтезу методом реакційного спікання в умовах високого тиску. При цьому, отриманню потрійних боридів нікелю зі структурою типу Cr_{23}C_6 методом реакційного спікання передував синтез цих боридів методом індукційної плавки при нормальному тиску.

5.1. Результати дослідження сплавів системи Ni–B–Me, виготовлених методом індукційної плавки

Синтез та результати рентгенівського дослідження потрійних сполук $(\text{Ni}, \text{Me})_{23}\text{B}_6$, отриманих методом індукційної плавки. 10 зразків сплавів зі складами, які є близькими до відомих потрійних боридів нікелю структурного типу Cr_{23}C_6 , було виготовлено методом індукційної плавки та термічно оброблено при 900 °С. Компонентами шихти у всіх випадках слугували попередньо просіяні крізь сито з отворами 100 мкм порошки чистих металів та бору. Склади виготовлених сплавів наведено в Таблиці 5.1, а результати їх рентгенівського фазового аналізу — в Таблиці 5.2.

Проведений рентгенівський фазовий аналіз підтвердив існування в зазначених вище системах потрійних боридів структурного типу Cr_{23}C_6 (Таблиця 5.2). Також в литих та в відпалених при 900 °С сплавах було зафіксовано існування потрійного бориду нікелю з германієм, який раніше було ідентифіковано як метастабільний (Рис. 5.1).

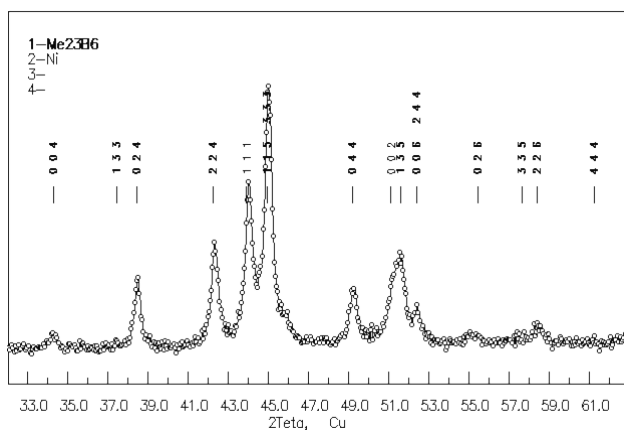


Рис. 5.1. Фрагмент дифрактограми литого бориду з 72,4 ат.% Ni, 6,9 ат.% Ge, 20,7 % В, відпаленого при 900 °С

Таблиця 5.1

Склади сплавів типу $(\text{Ni}, \text{Me})_{23}\text{B}_6$,
виготовлених методом індукційного плавлення

Зразок	Me	Вміст компонентів, ат. %			Вага після плавки, г	Формула
		Ni	Me	B		
1	Ti	72,4	6,9	20,7	4,96	$\text{Ni}_{21,0}\text{Ti}_{2,0}\text{B}_6$
2	Zr	72,4	6,9	20,7	4,88	$\text{Ni}_{21,0}\text{Zr}_{2,0}\text{B}_6$
3	Hf	72,4	6,9	20,7	4,93	$\text{Ni}_{21,0}\text{Hf}_{2,0}\text{B}_6$
4	V	68,9	10,4	20,7	4,78	$\text{Ni}_{20,0}\text{V}_{3,0}\text{B}_6$
5	Nb	72,4	6,9	20,7	4,50	$\text{Ni}_{21,0}\text{Nb}_{2,0}\text{B}_6$
6	Al	68,9	10,4	20,7	4,92	$\text{Ni}_{20,0}\text{Al}_{3,0}\text{B}_6$
7	Ga	68,9	10,4	20,7	4,85	$\text{Ni}_{20,0}\text{Ga}_{3,0}\text{B}_6$
8	Si	68,9	10,4	20,7	4,87	$\text{Ni}_{20,0}\text{Si}_{3,0}\text{B}_6$
9	Ge	72,4	6,9	20,7	4,86	$\text{Ni}_{21,0}\text{Ge}_{2,0}\text{B}_6$
10	Sn	72,4	6,9	20,7	4,79	$\text{Ni}_{21,0}\text{Sn}_{2,0}\text{B}_6$

Показано, що відпалювання при 900 °С приводить до збільшення кількості потрійного бориду в сплаві. Так, металічний нікель (Ni), який був присутній в литому сплаві з 68,9 ат.% Ni, 9,4 ат.% Al (Рис. 5.2а) як додаткова фаза, після відпалу при 900 °С зникає зовсім, а відпалений сплав стає однофазним.

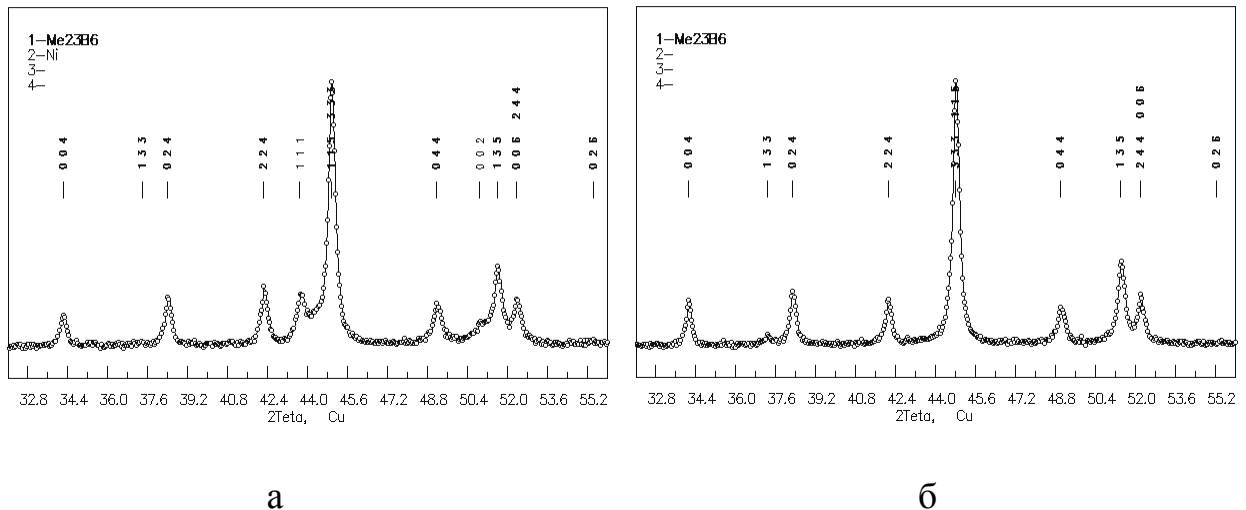


Рис. 5.2. Фрагменти дифрактограм сплаву складу (ат. %) 68,9 Ni, 9,4 Al:
литий сплав (а), відпалений при 900 °С (б)

Таблиця 5.2

Результати фазового аналізу сплавів з області існування потрійних боридів нікелю структурного типу Cr_{23}C_6 , виготовлених методом індукційної плавки

Під-група	Me	Літературні дані		Експериментальні дані						
		Борид	a , нм	Сплав	Литі сплави			Відпалені при 900 °C сплави		
					Фазовий склад	a , нм	% ²⁾	Фазовий склад	a , нм	% ²⁾
IVb	Ti	$\text{Ni}_{21,0-20,0}\text{Ti}_{2,0-3,0}\text{B}_6$	1,0524-1,0533	$\text{Ni}_{21,0}\text{Ti}_{2,0}\text{B}_6$	$\text{Me}_{23}\text{B}_6^{1)} + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}$	1,0506(4)-	95	-	-	-
	Zr	$\text{Ni}_{21,3-17,8}\text{Zr}_{1,7-5,2}\text{B}_6$	1,0609-1,0702	$\text{Ni}_{21,0}\text{Zr}_{2,0}\text{B}_6$	$\text{Me}_{23}\text{B}_6 + \text{Ni}$	1,0562(9)	65	-	-	-
	Hf	$\text{Ni}_{21,0-18,7}\text{Hf}_{2,0-4,3}\text{B}_6$	1,0590-1,0664	$\text{Ni}_{21,0}\text{Hf}_{2,0}\text{B}_6$	$\text{Me}_{23}\text{B}_6 + \text{Ni}_2\text{B}$	1,0622(6)	70	-	-	-
Vb	V	$\text{Ni}_{20,1-18,7}\text{V}_{2,9-4,3}\text{B}_6$	1,0479-1,0483	$\text{Ni}_{20,0}\text{V}_{3,0}\text{B}_6$	Ni + ? (небагато)	-	-	-	-	-
	Nb	$\text{Ni}_{21,0}\text{Nb}_2\text{B}_6$	1,0557	$\text{Ni}_{21,0}\text{Nb}_{2,0}\text{B}_6$	$\text{Me}_{23}\text{B}_6 + \text{Ni}$	1,0556(7)	58	-	-	-
IIIa	Al	$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_{6,0-12,0}$	1,048-1,062	$\text{Ni}_{20,0}\text{Al}_{3,0}\text{B}_6$	$\text{Me}_{23}\text{B}_6 + \text{Ni}$	1,0481(1)	83	Me_{23}B_6	1,0514(3)	100
	Ga	$\text{Ni}_{21,1-19,5}\text{Ga}_{1,9-3,5}\text{B}_6$	1,0499-1,0512	$\text{Ni}_{20,0}\text{Ga}_{3,0}\text{B}_6$	$\text{Me}_{23}\text{B}_6 + \text{Ni}$	1,0492(4)	64	$\text{Me}_{23}\text{B}_6 + \text{Ni}$	1,0506(9)	70
IVa	Si	-	-	$\text{Ni}_{20,0}\text{Si}_{3,0}\text{B}_6$	$\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$	-	-	-	-	-
	Ge	$\text{Ni}_{21,2}\text{Ge}_{1,8}\text{B}_6$	1,0489	$\text{Ni}_{21,0}\text{Ge}_{2,0}\text{B}_6$	$\text{Me}_{23}\text{B}_6 + \text{Ni}$	1,0503(8)	56	$\text{Me}_{23}\text{B}_6 + \text{Ni}$	1,0506(3)	50
	Sn	$\text{Ni}_{21,8-19,0}\text{Sn}_2\text{B}_{5,2-8,0}$	1,0598-1,0584	$\text{Ni}_{21,0}\text{Sn}_{2,0}\text{B}_6$	$\text{Me}_{23}\text{B}_6 + \text{Ni}$	1,0577(5)	75	$\text{Me}_{23}\text{B}_6 + \text{Ni}$	1,0580(9)	85

¹⁾ При проведенні фазового аналізу вміст в потрійному бориді Me-компоненту до уваги не приймали.

²⁾ Кількісний вміст фази оцінювали за співвідношенням інтенсивностей найсильніших відбиттів.

Уточнення кристалічної структури боридів типу Cr_{23}C_6 , синтезованих в системах Ni-Me-B методом індукційної плавки. При утворенні потрійних боридів структурного типу Cr_{23}C_6 атоми бору займають позицію 24(e), притаманну атомам вуглецю, а атоми металів (нікелю і відповідні атоми Me-металу) розміщуються за позиціями, які характерні для атомів хрому, а саме 48(h), 32(f), 8(c) та 4(a) (Таблиця 5.3). При цьому можливі три варіанти розміщення атомів металу:

- Атоми нікелю і іншого Me-металу розподіляються між правильними системами точок 48(h), 32(f), 8(c) та 4(a) випадково (варіант повного розупорядкування структури);
- Атоми нікелю розміщуються в одних правильних системах точок, а атоми Me-металу в іншій правильній системі точок структури типу Cr_{23}C_6 — випадок повного впорядкування структури (утворення надструктури);
- Деякі з правильних систем точок в структурі переважно зайняті атомами нікелю, а інші — переважно атомами Me-металу (структура упорядкована частково).
-

Таблиця 5.3

Характер розміщення атомів в структурі типу Cr_{23}C_6 (просторова група $Fm3m$)

Атом	Позиція	G	x	y	z
Cr(1)	48h	1,00	0	0,165	0,165
Cr(2)	32f	1,00	0,385	0,385	0,385
Cr(3)	8c	1,00	0,25	0,25	0,25
Cr(4)	4a	1,00	0	0	0
C	24e	1,00	0,275	0	0

Методом рентгеноструктурного аналізу були досліджені усі синтезовані потрійні бориди нікелю. Розрахунки підтвердили належність їх кристалічних структур до структурного типу Cr_{23}C_6 . Одночасне уточнення методом найменших квадратів координатних параметрів структури (Таблиця 5.3), ізотропних температурних поправок B , і коефіцієнтів заповнення атомами нікелю та Me-металу правильних систем точок 48(h), 32(f), 8(c), 4(a), привело до доброго узгодження експериментальних та розрахованих значень інтенсивностей відбиттів. Уточнені нами значення координатних та теплових параметрів структур досліджених боридів, а також характер розміщення атомів за правильними системами точок приведені в Таблиці 5.4.

Таблиця 5.4

Кристалографічні дані для досліджених потрійних боридів нікелю зі структурою типу Cr_{23}C_6
виготовлених методом індукційної плавки

Me	Вміст Me, ¹⁾ ат.%		Уточнені параметри кристалічних структур								R
			48(h)		32(f)		8(c)	4(a)	24(e)	B _{iso}	
	Експ.	Розр.	Заповнення	z	Заповнення	z	Заповнення	Заповнення	x		
Ti	6,9	10,5	1,0Ni+0,0Ti	0,178(1)	1,0Ni+0,0Ti	0,374(1)	0,0Ni+1,0Ti	0,0Ni+1,0Ti	0,25(1)	2,80(4)	0,071
Zr	6,9	5,1	1,0Ni+0,0Zr	0,174(1)	1,0Ni+0,0Zr	0,388(1)	0,5Ni+0,5Zr	0,5Ni+0,5Zr	0,28(1)	2,00(1)	0,092
Hf	6,9	8,6	1,0Ni+0,0Hf	0,169(1)	1,0Ni+0,0Hf	0,392(1)	0,1Ni+0,9Hf	0,7Ni+0,3Hf	0,24(1)	1,73(2)	0,075
V	10,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb	6,9	3,6	1,0Ni+0,0Nb	0,195(5)	1,0Ni+0,0Nb	0,396(3)	1,0Ni+0,0Nb	0,0Ni+1,0Nb	0,24(1)	2,06(1)	0,067
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ¹⁾	10,4	10,4	1,0Ni+0,0Al	0,170(1)	1,0Ni+0,0Al	0,379(1)	0,0Ni+1,0Al	0,0Ni+1,0Al	0,31(5)	2,98(3)	0,059
Ga	10,4	10,0	1,0Ni+0,0Ga	0,170(1)	0,8Ni+0,2Ga	0,382(3)	0,4Ni+0,6Ga	1,0Ni+0,0Ga	0,29(2)	2,45(7)	0,067
Si	10,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ge ¹⁾	6,9	5,9	1,0Ni+0,0Ga	0,169(1)	1,0Ni+0,0Ga	0,377(2)	0,4Ni+0,6Ga	0,5Ni+0,5Ga	0,30(1)	4,36(1)	0,082
Sn ¹⁾	6,9	6,1	1,0Ni+0,0Sn	0,168(1)	1,0Ni+0,0Sn	0,385(1)	0,3Ni+0,7Sn	1,0Ni+0,0Sn	0,27(2)	1,37(1)	0,059

¹⁾ Вміст Me-компонента в потрійному бориді вказано за складом шихти (експ.) і за результатами уточнення кристалічної структури (розр.)

²⁾ За результатами дослідження відпалених при 900 °С сплавів.

Розрахунки також показали, що характерною особливістю розподілу за правильними системами точок атомів металів в боридах є те, що нікель повністю (або майже повністю) займає найбільші за кратністю правильні системи точок 48(*h*) та 32(*f*), а атоми Ме-атомів одночасно займають правильні системи точок 8(*c*) та 4(*a*). При цьому, у випадку алюмінію та титану реалізується повністю впорядкований стан сплавів з утворенням надструктур $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ та $\text{Ni}_{20}\text{Ti}_3\text{B}_6$ (Таблиця 5.4).

Таким чином, для потрійних боридів нікелю, отриманих методом індукційної плавки, характерно повне або часткове упорядкування розміщення атомів металів в структурі типу Cr_{23}C_6 . Утворення ж надструктури складу $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ в системі Ni–Al–B встановлено вперше.

Дослідження магнітної сприйнятливості потрійного бориду нікелю та алюмінію зі структурою типу Cr_{23}C_6 . Дослідження магнітної сприйнятливості відпаленого при 900 °С бориду $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ з повністю впорядкованою кристалічною структурою (Таблиця 5.4) показало, що він є парамагнетиком Паулі з дуже слабкою залежністю χ від температури (Рис. 5.3а). Тобто, навіть при наявності в сполуці повного упорядкування локалізовані моменти атомам нікелю не притаманні.

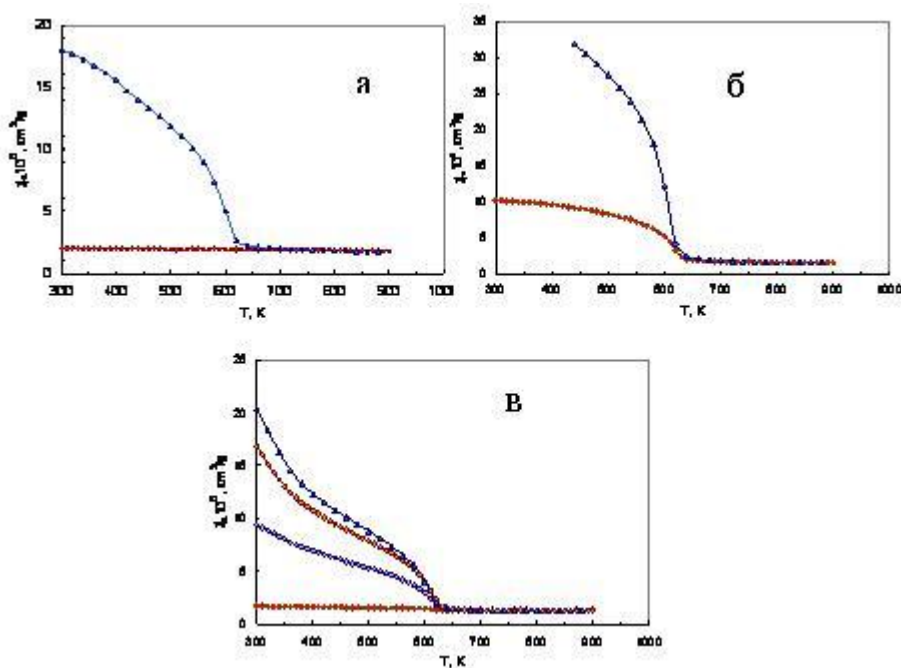


Рис. 5.3. Температурні залежності магнітної сприйнятливості бориду $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$: відпалений при 900°С борид з повністю впорядкованою структурою (а), литий сплав з частково впорядкованою структурою (б), відпалений при 900°С борид з трьома циклами нагрівання-охолодження.

Вигляд температурної залежності магнітної сприйнятливості литого сплаву складу $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ (Рис. 5.3б) показує наявність в ньому незначної кількості металі-

чного нікелю, який рентгенографічно не фіксується. Рентгеноструктурні дослідження показують також, що кристалічна структура потрійного бориду в литому сплаві упорядкована лише частково. Повністю впорядкований стан досягнуто після короточасного (4 год) відпалу при 900 °С (Рис. 5.3 а).

На Рис. 5.3 в показано вигляд температурної залежності магнітної сприйнятливості повністю впорядкованого бориду $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ (1-ий цикл вимірювань), та температурних залежностей магнітної сприйнятливості цього ж зразка ще при двох циклах нагрівання (криві охолодження при цьому не реєструвалися). Видно, що криві температурної залежності χ на другому та третьому циклах суттєво відрізняються від тої, що характерна впорядкованому бориду у вихідному стані (на першому циклі вимірювань).

Таким чином, дослідження такої структурно-чутливої характеристики, як магнітна сприйнятливість, показує, що впорядкований стан бориду $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ є нестабільним. Вже протягом першому циклі вимірювань (повільне нагрівання до 600 °С з подальшим повільним охолодженням) відбуваються суттєві зміни в його структурі — деякі атоми нікелю стають магнітоактивними, тобто несуть на собі локалізований момент. Природа цього перетворення нами з'ясовується.

5.2. Результати дослідження сплавів системи Ni–B–Me, виготовлених методом реакційного спікання при високому тиску

Синтез та результати рентгенівського дослідження потрійних сполук $(\text{Ni},\text{Me})_{23}\text{B}_6$, отриманих методом реакційного спікання в умовах високого тиску (тиск 7,7 ГПа, температура 1200 °С). В областях можливого існування потрійних боридів типу Cr_{23}C_6 було виготовлено 8 сплавів, склади яких наведено в Таблиці 5.5, а результати їх рентгенівського дослідження – в Таблиці 5.6. Компонентами шихти слугували порошки чистих металів або диборидів металів.

Таблиця 5.5.

Склади сплавів, виготовлених методом реакційного спікання
в умовах високого тиску

Зразок	Me	Вміст компонентів, ат. %			Формула
		Ni	Me	B	
1	Ti	68,9	10,4	20,7	$\text{Ni}_{20,0}\text{Ti}_{3,0}\text{B}_6$
2	Zr	68,9	10,4	20,7	$\text{Ni}_{20,0}\text{Zr}_{3,0}\text{B}_6$
3	Hf	68,9	10,4	20,7	$\text{Ni}_{20,0}\text{Hf}_{3,0}\text{B}_6$
4	Al	72,4	6,9	20,7	$\text{Ni}_{21,0}\text{Al}_{2,0}\text{B}_6$
5		65,5	13,8	20,7	$\text{Ni}_{19,0}\text{Al}_{4,0}\text{B}_6$
6	Ga	72,4	6,9	20,7	$\text{Ni}_{20,0}\text{Ga}_{3,0}\text{B}_6$
7		65,5	13,8	20,7	$\text{Ni}_{19,0}\text{Ga}_{4,0}\text{B}_6$
8	Ge	68,9	10,4	20,7	$\text{Ni}_{20,0}\text{Ge}_{3,0}\text{B}_6$

Таблиця 5.6

Результати фазового аналізу сплавів з області існування потрійних боридів нікелю структурного типу Cr_{23}C_6 , виготовлених методом реакційного спікання в умовах високого тиску (7,7 ГПа, 1200 °С)

Me	Літературні дані		Експериментальні дані			
	Борид	a , нм	Сплав	Литі сплави		
				Фазовий склад	a , нм	% ²⁾
Ti	$\text{Ni}_{21,0-20,0}\text{Ti}_{2,0-3,0}\text{B}_6$	1,0524-1,0533	$\text{Ni}_{20,0}\text{Ti}_{3,0}\text{B}_6$	Me_{23}B_6 ¹⁾ + Ni_3B	1,0531(2)	93
Zr	$\text{Ni}_{21,3-17,8}\text{Zr}_{1,7-5,2}\text{B}_6$	1,0609-1,0702	$\text{Ni}_{20,0}\text{Zr}_{3,0}\text{B}_6$	Me_{23}B_6 + ZrB_2 + Ni	1,0576(3)	65
Hf	$\text{Ni}_{21,0-18,7}\text{Hf}_{2,0-4,3}\text{B}_6$	1,0590-1,0664	$\text{Ni}_{20,0}\text{Hf}_{3,0}\text{B}_6$	Me_{23}B_6 + HfB_2 + Ni	1,0594(7)	70
V	$\text{Ni}_{20,1-18,7}\text{V}_{2,9-4,3}\text{B}_6$	1,0479-1,0483	-	-	-	-
Nb	$\text{Ni}_{21,0}\text{Nb}_2\text{B}_6$	1,0557	$\text{Ni}_{20,0}\text{Nb}_{230}\text{B}_6$		-	-
Ta	$\text{Ni}_{21}\text{Ta}_2\text{B}_6$	1,0550	-	-	-	-
Al	$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_{6,0-12,0}$	1,048-1,062	$\text{Ni}_{21,0}\text{Al}_{2,0}\text{B}_6$	Me_{23}B_6 + (Ni,Al) + Ni_3B	1,0505(5)	50
Al	$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_{6,0-12,0}$		$\text{Ni}_{19,0}\text{Al}_{4,0}\text{B}_6$	Me_{23}B_6 + (Ni,Al) + Ni_3B	1,0497(5)	73
Ga	$\text{Ni}_{21,1-19,5}\text{Ga}_{1,9-3,5}\text{B}_6$	1,0499-1,0512	$\text{Ni}_{21,0}\text{Ga}_{2,0}\text{B}_6$	(Ni,Ga) + Ni_3B + Ni_2B	-	-
Ga	$\text{Ni}_{21,1-19,5}\text{Ga}_{1,9-3,5}\text{B}_6$		$\text{Ni}_{19,0}\text{Ga}_{4,0}\text{B}_6$	Me_{23}B_6 + (Ni,Ga) + Ni_2B	1,0500(6)	18
Si	-	-	-	-	-	-
Ge	$\text{Ni}_{21,2}\text{Ge}_{1,8}\text{B}_6$	1,0489	$\text{Ni}_{21,0}\text{Ge}_{2,0}\text{B}_6$	(Ni,Ge) + Ni_3B + Ni_2B + Ni_5Ge_3	-	-
Sn	$\text{Ni}_{21,8-19,0}\text{Sn}_{2,5-2,8,0}\text{B}_6$	1,0598-1,0584	-	-	-	-

¹⁾ При проведенні фазового аналізу вміст в потрійному бориді Me-компоненту до уваги не приймали.

²⁾ Кількісний вміст фази оцінювали за співвідношенням інтенсивностей найсильніших відбиттів.

Результати дослідження фазового складу сплавів, які були синтезовані методом реакційного спікання при тиску 7,7 ГПа та температурі 1200 °С (Таблиця 5.6), показують:

- Взаємодія диборидів титану, цирконію та гафнію з нікелем приводить до утворення помітної кількості потрійного бориду зі структурою типу Cr_{23}C_6 . Найбільшу реакційну здатність при даній температурі, як і очікувалося, виявив титан, меншу — цирконій та гафній. І саме тому зразки з Zr та Hf як додаткові фази містять нікель та бориди ZrB_2 або HfB_2 , які при зазначених режимах не прореагували.
- В зразках потрійних систем $\text{Ni-B-}\{\text{Ge,Nb}\}$ фаз зі структурою типу Cr_{23}C_6 не виявлено.
- В зразках, синтезованих з порошків алюмінію та галію, помітна кількість τ -фази структурного типу Cr_{23}C_6 утворюється тільки з алюмінієм. Причому, склад фази, що містить алюміній, зсунутий в область з більшим вмістом Me-компонента, тобто в бік правої границі відповідних областей твердих розчинів.

Уточнення кристалічної структури боридів типу Cr_{23}C_6 , синтезованих методом реакційного спікання при високому тиску. Для тих з досліджених сплавів, в яких потрійні бориди нікелю сформовані в достатній кількості (Таблиця 5.6), проведено уточнення їх кристалічних структур. Отримані при цьому дані наведено в Таблиці 5.7. Фрагмент дифрактограми одного з цих боридів, $\text{Ni}_{19,0}\text{Al}_{4,0}\text{B}_6$, показано на рис. 5.4.

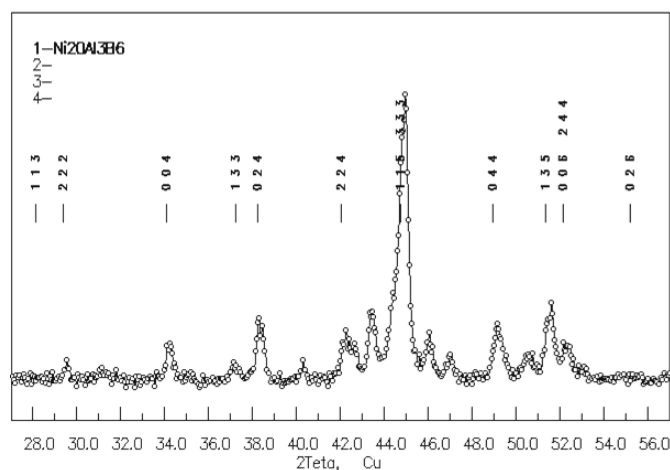


Рис. 5.4. Фрагмент дифрактограми бориду складу (ат. %) 65,5 Ni, 13,8 Al, 20,7 B, отриманого методом реакційного спікання при 7,7 ГПа та 1200 °С

Таблиця 5.7

Кристалографічні дані досліджених потрійних боридів нікелю зі структурою типу Cr_{23}C_6
виготовлених методом реакційного спікання при високому тиску

Me	Вміст Me, ¹⁾ ат.%		Уточнені параметри кристалічних структур								R
			48(h)		32(f)		8(c)	4(a)	24(e)	B _{iso}	
	Експ.	Розр.	Заповнення	z	Заповнення	z	Заповнення	Заповнення	x		
Ti	6,9	20,6	0,5Ni+0,5Ti	0,172(1)	1,0Ni+0,0Ti	0,382(1)	1,0Ni+0,0Ti	0,0Ni+1,0Ti	0,20(1)	2,16(1)	0,064
Zr	6,9	5,6	1,0Ni+0,0Zr	0,163(1)	1,0Ni+0,0Zr	0,382(1)	0,4Ni+0,6Zr	0,6Ni+0,4Zr	0,25(1)	1,47(1)	0,095
Hf	6,9	25,8	1,0Ni+0,2Hf	0,176(1)	0,7Ni+0,3Hf	0,394(1)	0,4Ni+0,8Hf	0,6Ni+0,4Hf	0,25(3)	1,55(2)	0,105
V	10,4		-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb	6,9										
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ¹⁾	10,4	17,6	0,8Ni+0,2Al	0,170(1)	1,0Ni+0,0Al	0,386(1)	0,0Ni+1,0Al	0,4Ni+0,6Al	0,31(5)	2,98(3)	0,059
Ga	10,4										
Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ge ¹⁾	6,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sn ¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹⁾ Вміст Me-компонента в потрійному бориді наведено за шихтою (експ.) і за результатами уточнення кристалічної структури (розр.)

5.3. Співставлення результатів з синтезу потрійних боридів нікелю зі структурою типу Cr_{23}C_6 , отриманих методами індукційної плавки та реакційного спікання при високому тиску

Потрійні бориди нікелю типу Cr_{23}C_6 з титаном, цирконієм, гафнієм або алюмінієм, як показали наші дослідження, можна отримати не тільки традиційними методами (індукційної плавки або шляхом плавлення шихти в високотемпературних печах), але і методом реакційного спікання при високому тиску (7,7 ГПа, 1200 °C). Оскільки уточнення кристалічної структури проводили для боридів, синтезованих кожним із зазначених методів, то, з нашої точки зору, доцільно було б співставити отримані при цьому результати.

Найбільш легко методом реакційного спікання при високому тиску нам вдалося синтезувати лише бориди титану та алюмінію. Ці сполуки отримано в чистому вигляді. Спроби отримати однофазні зразки потрійних боридів нікелю з цирконієм, гафнієм або ніобієм (Таблиця 5.5) при більш високій температурі (7,7 ГПа, 2000 °C) привели до утворення в продуктах синтезу не очікуваних нами боридів нікелю структурного типу Cr_{23}C_6 , а карбідів ZrC , HfC , NbC в суміші з боридом Ni_3B .

Дані про кристалографічні характеристики боридів нікелю з алюмінієм та титаном узагальнено в Таблиці 5.8, а їх дифрактограми співставлені на Рис. 5.5. Рентгенівські дані показують, що, незважаючи на використання однакової за вмістом шихти, потрійні бориди нікелю в продуктах синтезу матимуть різну кількість Me-компоненту залежно від способу їх отримання (Таблиця 5.8). Для прямого визначення складу цієї фазової складової нами було використано метод локального рентгеноспектрального аналізу. Отримані при цьому результати наведені в Таблиці 5.9, а зображення досліджених зразків у відбитих електронах показані на Рис. 5.6.

Співставлення між собою дифрактограм потрійних боридів нікелю з алюмінієм (рис. 5.5 а) або титаном (рис. 5.5 б) показує, що репер з найбільш сильних відбиттів ((115), (224), (044), (135)) за їх інтенсивністю залишається практично незмінним, тобто не залежить від способу синтезу зразків. Проте, інтенсивність більш слабких відбиттів на дифрактограмі чутливіша до методу синтезу.

Оскільки координатні параметри структур близькі (Таблиця 5.8) то найсуттєвий вплив на інтенсивність відбиттів повинен вносити саме розподіл за правильними точок структури «важких» атомів нікелю та «легких» атомів алюмінію або титану, що і підтверджено проведеними нами структурними розрахунками.

Таблиця 5.8

Кристалографічні характеристики потрійних боридів нікелю зі структурою типу Cr_{23}C_6 , отримані методом індукційної плавки та реакційного спікання при високому тиску

Метод	Me = Al		Me = Ti	
	Індукційна плавка	Реакційне спікання при 7,7 ГПа, 1200°C	Індукційна плавка	Реакційне спікання при 7,7 ГПа, 1200°C
Вміст Me, ат. %	10,3	17,6	10,3	20,6
Період ґратки, нм	1,0514(3)	1,0497(5)	1,0506(4)-	1,0531(2)
Заповнення атомами металу відповідних правильних систем точок				
48(h)	1,0Ni+0,0Al	0,8Ni+0,2Al	1,0Ni+0,0Ti	0,5Ni+0,5Ti
32(f)	1,0Ni+0,0Al	1,0Ni+0,0Al	1,0Ni+0,0Ti	1,0Ni+0,0Ti
8(c)	0,0Ni+1,0Al	0,0Ni+1,0Al	0,0Ni+1,0Ti	1,0Ni+0,0Ti
4(a)	0,0Ni+1,0Al	0,4Ni+0,6Al	0,0Ni+1,0Ti	0,0Ni+1,0Ti
Координатні параметри				
z	0,170(1)	0,170(1)	0,178(1)	0,172(1)
y	0,379(1)	0,386(1)	0,374(1)	0,382(1)
x	0,31(5)	0,31(5)	0,25(1)	0,21(1)
Ізотропна температурна поправка, В	2,98(3)	2,98(5)	2,80(4)	2,16(1)
Фактор розбіжності, R	0,059	0,059	0,071	0,064

Таблиця 5.9

Вміст Me-компонента в зразках, отриманих методами індукційної плавки та реакційного спікання при високому тиску (7,7 ГПа, 1200 °С) за даними локального рентгеноспектрального аналізу

Me	Фото	Склад потрійного бориду (Ni,Me) ₂₃ B ₆ , ат.%											
		Індукційна плавка						Реакційне спікання при високому тиску					
		Локальний рентгено-спектральний аналіз			Рентгеноструктурний аналіз			Локальний рентгено-спектральний аналіз			Рентгеноструктурний аналіз		
		Ni	B	Me	Ni	B	Me	Ni	B	Me	Ni	B	Me
Al	Рис. 5.6 а, б	69,6	20,3	10,3	68,9	20,8	10,3	59,6	22,4	18,0	61,7	20,7	17,6
Ti	Рис. 5.6. в, г	69,6	22,1	8,3	68,9	20,8	10,3	60,6	22,6	16,7	58,7	20,7	20,6
Zr	Рис. 5.6. д, е	72,8	22,8	4,4	73,8	20,7	5,1	69,4	22,5	8,1	73,7	20,7	5,6
Hf	Рис. 5.6. ж, з	69,2	22,2	8,6	71,7	20,7	7,6	69,1	22,9	8,0	74,1	20,7	5,1

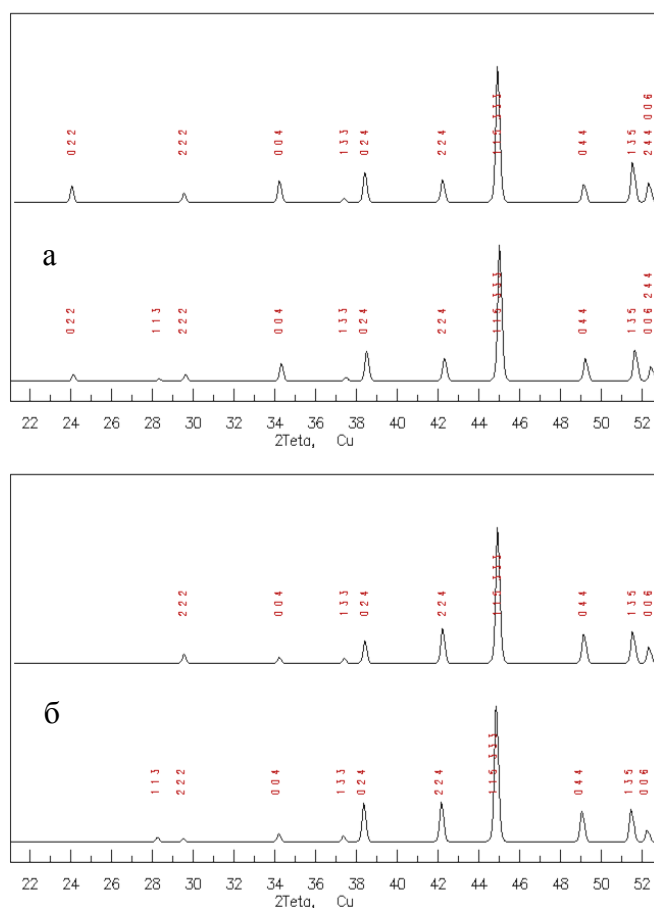


Рис. 5.5. Дифрактограми потрійних боридів нікелю з алюмінієм (а) та титаном (б), синтезованих методом індукційної плавки та реакційним спіканням при високому тиску

За даними рентгенівського фазового аналізу потрійні бориди нікелю з алюмінієм, титаном, цирконієм або гафнієм (структура типу Cr_{23}C_6) є основними фазовими складовими зразків, отриманих методом індукційної плавки (табл. 5.2). На зображеннях поверхні цих зразків в поглинених електронах (рис. 5.6. а, в, д, ж, відповідно) видно, що вони формують матрицю сплаву.

Сплав з алюмінієм практично однофазний (Рис. 5.6. а). Додатковими фазами в сплаві з титаном є Ni_3B та Ni , які розташовані в більш світлих за контрастом ділянках (Рис. 5.6. г). Добре видно, що в сплавах є матриця з нікелю, яка містить дендрити Ni_3B (Рис. 5.6. г). Вкраплення нікелю можна побачити на зображенні поверхні зразку з цирконієм (Рис. 5.6. д), а світлі зерна на поверхні зразка з гафнієм (Рис. 5.6. ж) відповідають бориду Ni_2B .

В цілому, окремі зерна в зразках, які було отримано методом індукційної плавки, значно крупніші ніж «зерна» в зразках, синтезованих методом реакційного спікання, а міжфазні границі в них читки та виразні (Рис. 5.6. а, в, д, ж.). Фазові ж границі окремих складових в зразках, отриманих при високому тиску, навпаки, дуже розмиті, а самі фази скупчуються в вигляді окремих островків (Рис. 5.6. б, г, е, з).

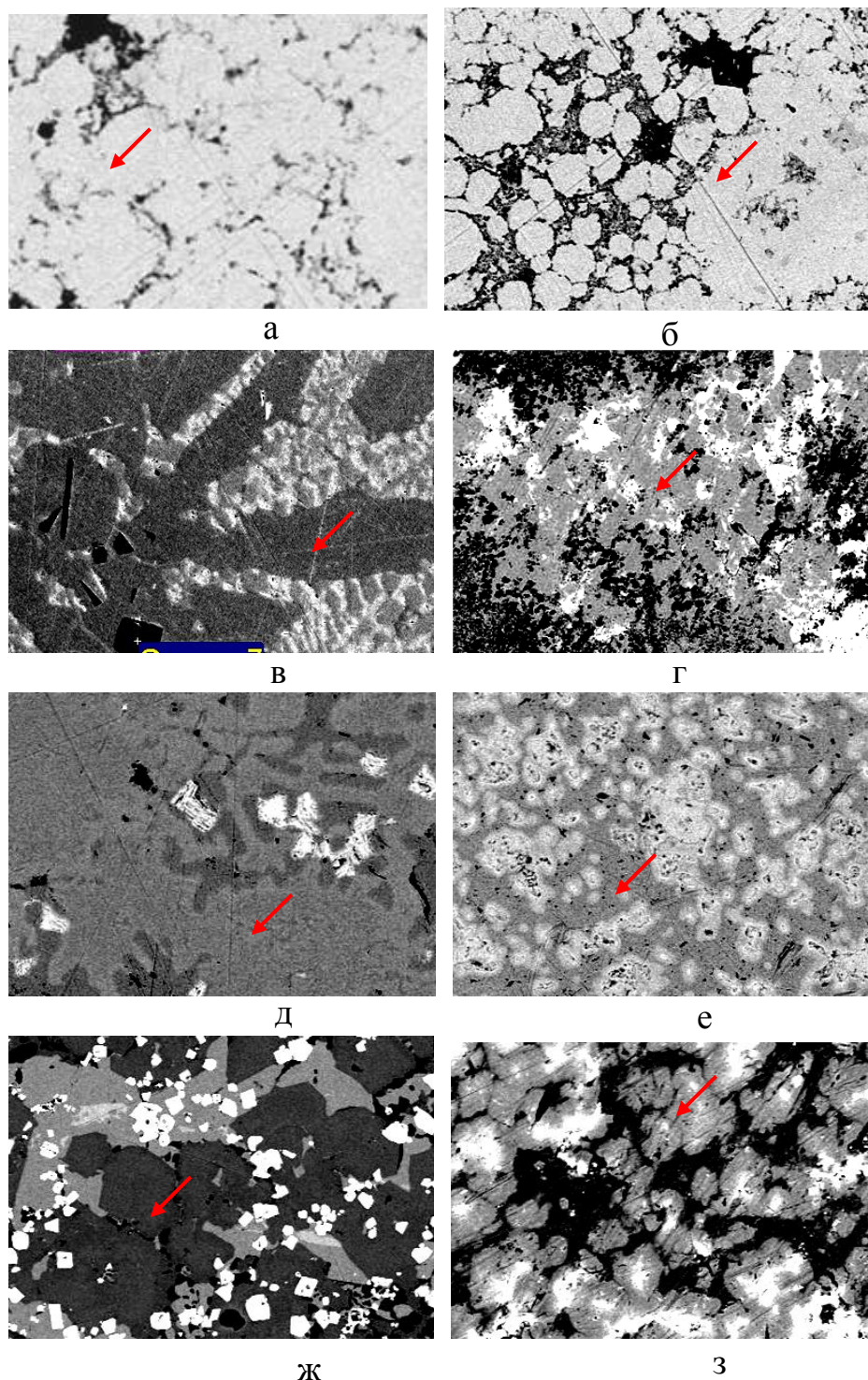


Рис. 5.6. Зображення поверхні зразків у відбитих електронах. Синтезовані методом індукційної плавки та реакційним спіканням потрійні сплави з алюмінієм (а, б), з титаном (в, г), з цирконієм (д, е), з гафнієм (ж, з). Стрілкою вказані області, для яких в Таблиці 5.11 представлені дані щодо кількісного вмісту компонентів

Потрійний борид нікелю з алюмінієм є основною фазовою складовою зразка, отриманого методом реакційного спікання (Рис. 5.6. б). Додатковими фазами в ньому, за даними рентгенівського фазового аналізу (Таблиця 5.5), є борид Ni_3B та твердий розчин алюмінію в нікелі (Ni, Al).

Отриманий при високому тиску зразок з титаном містить певну кількість бориду Ni_3B (Рис. 5.6. г), а зразки с цирконієм та гафнієм в якості додаткових фаз містять нікель Ni та дибориди ZrB_2 або HfB_2 (рис. 5.6. е, з, відповідно). Результати прямого визначення методом локального рентгеноспектрального аналізу складу потрійних боридів нікелю, отриманих методом індукційної плавки або реакційним синтезом при високому тиску, (Таблиця 5.9) дуже добре узгоджуються з тими, що були отримані при дослідженні їх кристалічних структур. В цілому результати обох цих досліджень узагальнені нижче (Таблиця 5.10).

Таблиця 5.10

Узагальнення результатів дослідження сплавів потрійних систем нікелю та бору з металами III-V груп

Спосіб отримання сплавів	
Індукційна плавка	Реакційний синтез при високому тиску
Потрійні бориди отримані в системах: $\text{B-Ni-Ti, Zr, Hf, Nb, Al, Ga, Ge, Sn}$	Потрійні бориди отримані в системах: $\text{B-Ni-Ti, Zr, Hf, Al, Ga}$
Для всіх синтезованих потрійних боридів підтверджено належність їх кристалічної структури до типу Cr_{23}C_6.	Для всіх синтезованих потрійних боридів підтверджено належність їх кристалічної структури до типу Cr_{23}C_6.
Вивчення розподілу атомів компонентів за позиціями, що притаманні атомам хрому в структурі Cr_{23}C_6, показує, що атоми нікелю повністю займають правильні системи точок з найбільшою кратністю ($48(h)$ та $32(f)$), в той час як атоми Me займають (частково або повністю) правильні системи точок меншої кратності ($8(c)$ та $4(a)$).	Вивчення розподілу атомів компонентів за позиціями, що притаманні атомам хрому в структурі Cr_{23}C_6, показує, що чіткої закономірності в розташуванні атомів компонентів в структурі немає, є лише тенденція до розміщення атомів Me за всіма чотирма правильними системами точок.
Відпалювання при 900°C збільшує ступінь упорядкування кристалічної структури. Зафіксовано утворення надструктур складів $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ та $\text{Ni}_{20}\text{Ti}_3\text{B}_6$.	Відпалювання синтезованих сплавів не проводили і повного впорядкування кристалічної структури не зафіксовано.
Переважно склади потрійних боридів в продуктах синтезу наближені до складів шихти і знаходяться в границях твердих розчинів (за літературними даними).	Склади потрійних боридів з алюмінієм та титаном в продуктах синтезу суттєво зсунені в бік збільшення кількості Me-компонента.

6. Узагальнення результатів дослідження сплавів систем Ni–B–C та Ni–B–Me (Me = метали IIIa, IVa, IVb, Vb груп)

Трудомістким експериментальним дослідженням з синтезу сплавів систем Ni–B–C та Ni–B–Me в даній роботі передували теоретичні розрахунки термодинамічних властивостей цих систем, націлені на виявлення концентраційних областей, в яких можливе існування потрійних боридів нікелю.

6.1. Сплави системи Ni–B–C в багатій на нікель області концентрацій

Розрахунки термодинамічних властивості сплавів системи Ni–B–C та моделювання ізотермічного перерізу її діаграми стану проводили з використанням рівняння Бон'є–Кабо та Тупа. Отримані при цьому результати графічно показано на Рис. 6.1а. у вигляді ізоентальпій змішування розплавів.

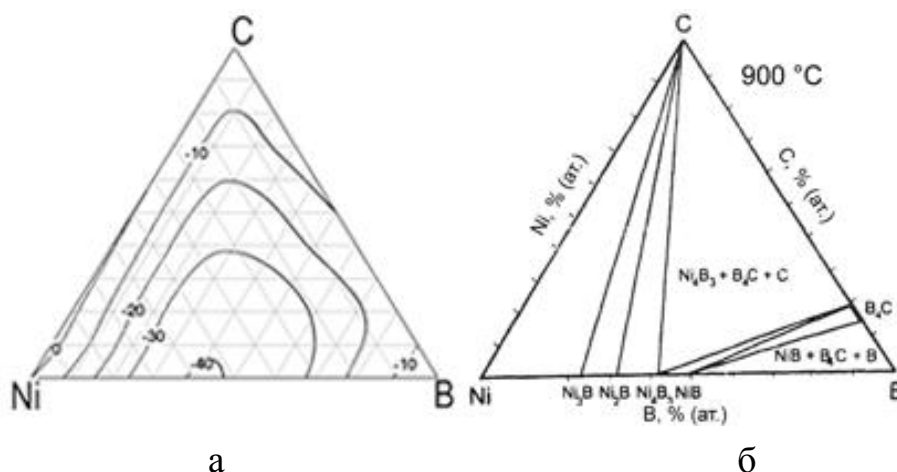


Рис. 6.1. Розраховані нами ізоентальпії змішування розплавів потрійної системи Ni–B–C (а) та ізотермічний переріз діаграми стану цієї системи при 900 °C [21] (б)

Видно (Рис. 6.1а), що мінімум ΔH (біля -40 кДж/моль) припадає на розплави системи Ni–B. Цей факт, а також відомі термодинамічні параметри боридів нікелю вказують на те, що характер взаємодії компонентів в потрійній системі Ni–B–C цілком визначається взаємодією компонентів в подвійній граничній системі Ni–B. Дійсно, згідно ізотермічного перерізу (900 °C) діаграми стану системи Ni–B–C характер фазових рівноваг в цій системі обумовлюють двофазні області між подвійними боридами нікелю та вуглецю (Рис. 6.1 б): $\text{Ni}_3\text{B}-\text{C}$, $\text{Ni}_2\text{B}-\text{C}$, $\text{Ni}_3\text{B}_4-\text{C}$, $\text{Ni}_3\text{B}_4-\text{B}_{4+x}\text{C}$ та $\text{NiB}-\text{B}_{4+x}\text{C}$. Тобто, результати наших теоретичних розрахунків та експериментальних даних цілком узгоджуються.

В багатій на нікель області системи Ni–B–C, як видно з Рис. 6.1, домінує борид Ni_3B , для якого підтверджені дані щодо належності його структури до типу Fe_3C , та побудова діаграми стану квазібінарного розрізу $\text{Ni}_3\text{B}-\text{C}$, яка виявилася діаграмою стану простого евтектичного типу з евтектикою складу ≈ 17 ат. % C та температурою плавлення 1010 °C (Рис. 4.5).

Експериментальне дослідження багатих на нікель потрійних сплавів системи Ni–B–C, виготовлених методом індукційної плавки та реакційного спікання при високому тиску. Згідно отриманих нами даних потрійні сполуки в системі Ni–B–C при виготовленні сплавів зазначеними методами не утворюються. Проте, показано, що в умовах високого тиску борид Ni_3B розчиняє вуглець з утворенням твердого розчину, область гомогенності якого витягнута вздовж рівноваги Ni_3B –C принаймні до 10 ат.% вуглецю (відповідна формула $(\text{Ni}_3\text{B})_{1-x}\text{C}_x$). Розчинність вуглецю в Ni_3B в сплавах, виготовлених при нормальному тиску індукційним методом, відсутня.

Ізотермічні перерізи багатой на нікель області концентрацій діаграми стану системи Ni–B–C, які були розраховані та побудовані експериментально для виготовлених при нормальному та високому тиску сплавів, подані на Рис. 6.2.

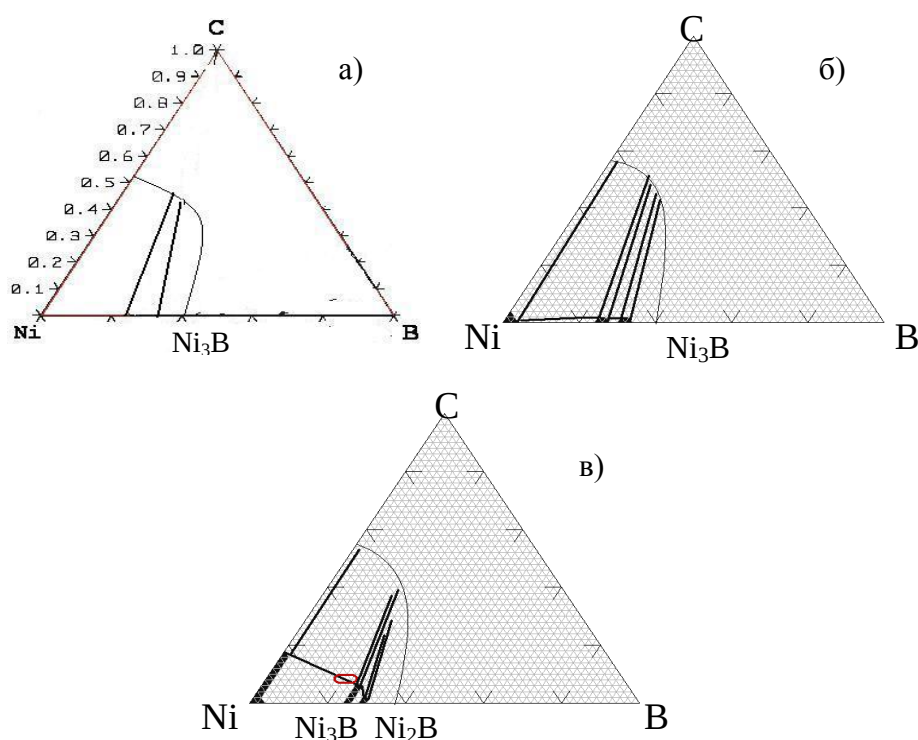


Рис. 6.2. Ізотермічні перерізи багатой на нікель області діаграми стану системи Ni–B–C: розрахований за програмою Termocalc при 1000 °C (а); побудовані експериментально за результатами дослідження сплавів, виготовлених методом індукційної плавки при атмосферному тиску і 900 °C (б) та сплавів, виготовлених методом реакційного спікання при тиску 7,7 ГПа та 1200 °C (в)

Оцінка схильності сплавів системи Ni–B–C до аморфізації. Відомо, що в рідких сплавах частина атомів об'єднується в асоційовані групи A_mB_n . Тоді систему можна описати як таку, що складається з окремих атомів A , B та кластерів A_mB_n . Коли склад кластера відповідає складу тугоплавкої сполуки, то при швидкому гартуванні з рідкого стану схильність такого сплаву до аморфізації буде низькою. Тобто, схильність до аморфізації (склоутворення) залежить від природи компонентів рідини та складу кластерів, що утворюються. Причому, склоутворення полегшується при збільшенні величини $|\Delta H|$ та при зниженні температури переохолодження.

Враховуючи термодинамічні характеристики сполук базисних систем, розраховано параметри скло утворення та показано, що рідкі сплави системи Ni–B–C мають підвищену схильність до аморфізації в багатій на нікель області концентрацій (рис.7.3).

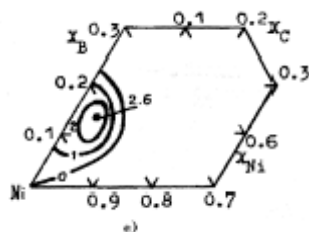


Рис. 6.3. Ізолінії здатності до аморфізації розплавів системи Ni–B–C

Термічна стійкість тугоплавких сполук нікелю. Теплові ефекти, якими супроводжуються процеси окиснення боридів нікелю, є екзотермічними. Аналіз цих величин, температур та ентальпій утворення боридів, вивчених нами, не дозволяють пояснити чому ці бориди починають окиснюватись приблизно при одній і тій же температурі. З нашої точки зору, початок температури взаємодії порошкоподібних боридів визначається тим, наскільки швидко утворюються і як міцно утримуються плівки оксиду бору на досліджуваних частинках.

Тобто, у процесі експлуатації виробів при високих температурах в агресивних середовищах їх руйнування починається переважно з поверхневих шарів. Тому одним з дієвих та ефективних способів збільшення терміну придатності таких виробів є нанесення на їх поверхню захисних покриттів. В якості матеріалів для таких покриттів можуть слугуватимуть матеріали, які містять нікель, бор та вуглець оскільки вони жаростійкі та корозійностійкі в агресивних середовищах.

Отримання гальванічним методом покриттів зі сплавів подвійної системи Ni–B. В якості електролітів для гальванічного осадження плівок системи Ni–B нами були вибрані борогідриди натрію NaBH_4 і $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, які часто використовують при безелектролізному осадженні металів, оскільки було встановлено, що при використанні борогідриду $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ із водних розчинів нікелювання осаджуються плівкові покриття нікель–бор, які містять до 30 атом. % бору).

Покриття системи нікель–бор осаджували при 20–60 °С на поверхню цинку або сталі з розчину такого складу (моль/л): сульфат нікелю — 0,7; хлорид нікелю — 0,15; борна кислота — 0,6; сульфат натрію — 0,2; декагідроборат натрію — 0,0003-0,012. Величину pH електроліту (від 1,5 до 5,0) регулювали введенням у розчин сірчаної кислоти або гідроксиду натрію.

Показано, що при збільшенні концентрації борогідриду натрію від 0,0006 до 0,025 моль/л швидкість електролізу зростає з 1,0 до 5,0 мкм/год. Збільшення струму також призводить до лінійного збільшення швидкості процесу електролізу. Підвищення температури осадження сприяє гідролітичному розкладу $NaBH_4$ і збільшенню густини струму, що викликає прискорення катодного відновлення нікелю і, як наслідок, різке зниження вмісту бору в плівках. Результати дослідів з електролітичного нанесення покриттів приведені нижче (Таблиці 6.1, 6.2).

Таблиця 6.1

Геометричні параметри та електроопір покриття системи Ni–B в залежності від технологічних режимів його осадження на стальну підкладку

Дослід	Напруга (середнє значення), В	Густина струму, А/дм ²	Електроопір покриття, мОм	Ширина по- криття, мм	Довжина покриття (мм)
1	2	0,8	36	13	67
2	2	1,4	47	12	63
3	2	1,7	36	11	66

Таблиця 6.2

Характеристики процесу електролізу і отриманого покриття, нанесеного на стальну підкладку

Дослід	Час процесу, хв	pH	Опис покриття
1	5	3	На катоді з'являється однорідне, напівпрозоре, жовто-коричнєве, тверде покриття.
2	5	2	На катоді спостерігається виділення газу та утворення покриття ідентичного до отриманого у досліді №1, але більш однорідного.
3	15	2	На катоді інтенсивно виділяється газ, з'являється покриття схоже на отримане у досліді №1 і №2, але більш темне й однорідне.

В ході проведення експериментів показано, що найкращі властивості проявляли ті Ni–B покриття, які одержували при 293 К, а час їх нанесення складав 10 хв.

Плівки, які осаджуються із борогідридного електроліту, за даними рентгенівських досліджень містять як кристалічні, так і аморфні фази. При цьому, свіжеосаджені покриття Ni–B, які містять до 17,5 ат. % бору, кристалічні, а плі-

вки з більшим вмістом бору – рентгеноаморфні. За даними рентгенівського фазового аналізу до складу кристалічних покриттів входить твердий розчин бору в нікелі. Мікротвердість осаджених гальванічним методом покриттів становить 6–8 ГПа. Після термообробки покриттів їх мікротвердість збільшується до 10–13 ГПа. Контактний електричний опір становить 3–4 мОм.

Показано, що осажені гальванічним методом плівки Ni–B протягом 10 діб не розчиняються в 25 мас. % NaOH. Хоча їх розчинність в 15 мас. % H₂SO₄ складає біля години. Витримка покриттів на повітрі при 700 К приводить до їх окиснення з утворенням Ni₂O₃ та B₂O₃.

Отримання гальванічним методом покриттів зі сплавів подвійної системи Ni–B, що містять ультрадисперсні алмази (УДА) (імітація системи Ni–B–C). Відомо, що наявність в розплаві часток, розміри яких співрозмірні з величиною зародків металу (до 10–100 нм), впливає на процес формування під час осадження росту кристалітів та їх текстуру. Такими частками можуть бути ультрадисперсні алмази, сама присутність яких в металічній матриці (навіть до 1 мас. %) призводить до суттєвих змін фізико-механічних властивостей покриттів, поверхневому зміцненню деталей та покращенню їх експлуатаційних характеристик.

Для гальванічного осадження плівок системи Ni–B з УДА використано такий же електроліт, як в попередніх дослідях. Для отримання якісного покриття в розчин додавали близько 5 г/л УДА. Осадження покриття на стальну підкладку проводили протягом 5 хв. при 17 °С з використанням нерозчинного нікелевого аноду (струм 200 А/м², напруга 4 В).

В результаті осадження на катоді з'являється темно-сіре, не прозоре, тверде, досить однорідне покриття, яке після проведення ним по склу, залишає глибокі подряпини. Методом рентгенівського фазового аналізу встановлено, що покриття містять УДА та твердий розчин на основі нікелю.

В ході експериментальних досліджень найкращі характеристики якості осадженого покриття (його гомогенність та стабільність функціональних характеристик) отримані при активному перемішуванні розчину електроліту, яке забезпечує найбільш дрібним частинкам УДА хорошу агрегативну стійкість. Найбільш великі агломерати УДА при цьому залишаються на дні електролітичної ванни.

Утворення алмазів при реакційному синтезі сплавів системи Ni–B–C при високому тиску При проведенні експериментів з реакційного спікання при високому тиску зразків системи Ni–B–C в деяких з них було зафіксовано утворення синтетичних алмазів, які були виявлені в матеріалі графітової оболонки. Цей факт підтверджує фрагмент дифрактограми, отриманої від проби такого матеріалу (Рис. 6.4).

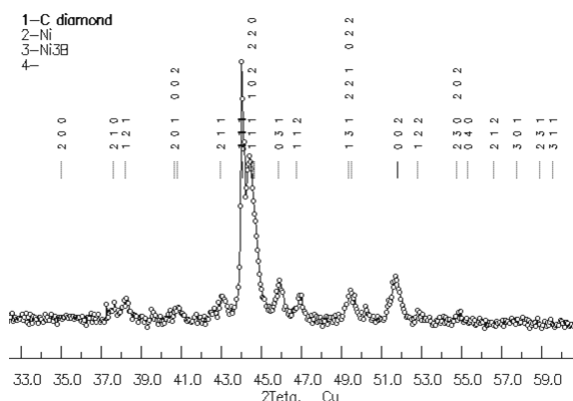


Рис. 6.4. Фрагмент дифрактограми матеріалу графітової оболонки сплаву з 79 ат.% Ni, 3,5 ат.% C

Окрім алмазів ця проба містить тверді розчини вуглецю в бориді Ni_3B та в Ni, що свідчить про причетність до утворення алмазів саме бориду нікелю. Відомо, що область каталітичного синтезу алмазів: $P = 4,0\text{--}5,5$ ГПа, $T = 1400\text{--}2000$ К. Вибрані нами термобаричні параметри синтезу (тиск 7,7 ГПа, температура 1500 К) можна розглядати як такі, що дозволяють провести каталітичний синтез. Більше того, алмази утворилися вже при тиску 4,5 ГПа в зразку 7, який в силу об'єктивних причин до 7,7 ГПа довантажити не вдалося (Таблиця 4.5).

Для використаних параметрів синтезу (7,7 ГПа, 1200 °С), утворенню алмазів сприяли тільки сплави з обмеженої концентраційної області багатих на нікель сплавів системи Ni–B–C: ~ 80 ат.% Ni, 7–12 ат.% C. Поясненням цьому факту може бути існування в потрійній системі низькотемпературної евтектики між твердим розчином на основі нікелю та твердим розчином на основі бориду Ni_3B . Існування такої евтектики складу 81,6 ат.% Ni, 11,8 ат.% C (Таблиця 4.9) підтверджено електронномікроскопічним дослідженням (Рис. 4.12) сплаву саме з цієї області концентрацій. Дисперсність частинок бориду Ni_3B , який входить до складу цієї евтектики, очевидно, сприяє утворенню центрів зародження алмазів.

6.2. Потрійні бориди нікелю зі структурою типу Cr_{23}C_6

На початок даної роботи τ -фази зі структурою типу Cr_{23}C_6 в потрійних системах нікелю отримували лише традиційними методами (електродугова плавка, порошкова металургія). В даній роботі для синтезу зазначених фаз в системах Ni–B–Me (Me — Ti, Zr, Hf, Al, Ga, Ge) вперше було застосовано метод реакційного спікання в умовах високих тисків та температур. Отримані при цьому дані щодо синтезованих цим методом сполук наведені в Таблиці 6.3.

Таблиця 6.3.

Дані потрійних боридів нікелю зі структурою типу Cr_{23}C_6

Me	Традиційні методи синтезу		Спінання при високому тиску	
	Сполука	Параметри ґратки, нм	Сполука	Параметри ґратки, нм
Ti	$\text{Ni}_{21,0-20,0}\text{Ti}_{2,0-3,0}\text{B}_6$	1,0524-1,0533	$\text{Ni}_{20,0}\text{Ti}_{3,0}\text{B}_6$	1,0531(2)
Zr	$\text{Ni}_{21,3-17,8}\text{Zr}_{1,7-5,2}\text{B}_6$	1,0609-1,0702	$\text{Ni}_{20,0}\text{Zr}_{3,0}\text{B}_6$	1,0576(3)
Hf	$\text{Ni}_{21,0-18,7}\text{Hf}_{2,0-4,3}\text{B}_6$	1,0590-1,0664	$\text{Ni}_{20,0}\text{Hf}_{3,0}\text{B}_6$	1,0594(7)
V	$\text{Ni}_{20,1-18,7}\text{V}_{2,9-4,3}\text{B}_6$	1,0479-1,0483	-	-
Nb	$\text{Ni}_{21,0}\text{Nb}_2\text{B}_6$	1,0557	-	-
Ta	$\text{Ni}_{21}\text{Ta}_2\text{B}_6$	1,0550	-	-
Al	$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_{6,0-12,0}$	1,048-1,062	$\text{Ni}_{21,0}\text{Al}_{2,0}\text{B}_6$	1,0505(5)
Al	$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_{6,0-12,0}$		$\text{Ni}_{19,0}\text{Al}_{4,0}\text{B}_6$	1,0497(5)
Ga	$\text{Ni}_{21,1-19,5}\text{Ga}_{1,9-3,5}\text{B}_6$	1,0499-1,0512	$\text{Ni}_{21,0}\text{Ga}_{2,0}\text{B}_6$	-
Ga	$\text{Ni}_{21,1-19,5}\text{Ga}_{1,9-3,5}\text{B}_6$		$\text{Ni}_{19,0}\text{Ga}_{4,0}\text{B}_6$	1,0500(6)
Si	-	-	-	-
Ge	$\text{Ni}_{21,2}\text{Ge}_{1,8}\text{B}_6$	1,0489	-	-
Sn	$\text{Ni}_{21,8-19,0}\text{Sn}_{2,5-2,8,0}\text{B}_6$	1,0598-1,0584	-	-

Найбільш легко методом реакційного спікання при високому тиску нам вдалося синтезувати лише бориди титану та алюмінію, які присутні в виготовлених композитах в чистому вигляді (Таблиця 6.3).

Результати уточнення кристалічної структури синтезованого при високому тиску потрійного бориду $\text{Ni}_{21,0}\text{Al}_{2,0}\text{B}_6$ (Таблиця 5.7) вказують, що атоми нікелю (Ni(1) та Ni(2)) формують в його структурі многогранники (кубооктаедр з к.ч. 12 та його похідну з к.ч. 13), в вершинах яких знаходяться атоми нікелю, бору та алюмінію (міжатомні відстані 0,194–0,259 нм) (Рис. 6.5). Атоми алюмінію в цій структурі утворюють многогранники двох типів. Для атомів Al(1) — це кубооктаедри (к.ч. 12) з міжатомними відстанями 0,2528 нм, а для атомів Al(2) — це тетраедри (к.ч. 4) з міжатомними відстанями 0,2349 нм. У вершинах як перших, так і других видів многогранників знаходяться лише атоми нікелю. Атоми бору утворюють 8-вершинник з міжатомними відстанями 0,194–0,2315 нм.

Таке розташування атомів нікелю, алюмінію та бору в структурі типу Cr_{23}C_6 вірогідно, і є причиною того, що повністю впорядкований борид $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ є парамагнетиком Паулі з дуже слабкою залежністю χ від температури.

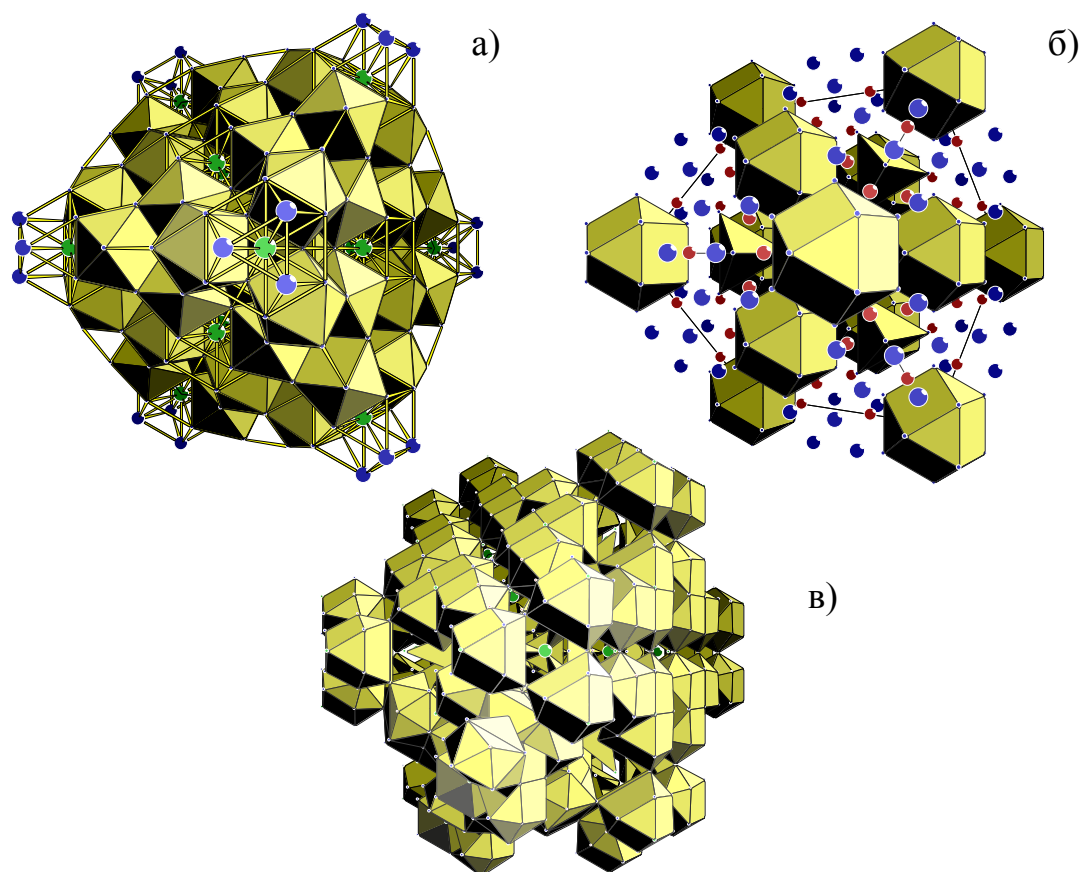


Рис. 6.5. Кристалографічні многогранники в структурі $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$: атомів бору (а), алюмінію (б), нікелю (в). Проекція вздовж напрямку (111) (атоми нікелю — синього кольору, атоми алюмінію — зеленого, атоми бору — червоного)

6.3. Моделювання термодинамічних властивостей та діаграм стану сплавів потрійних систем Ni-B-Me

З використанням експериментальних даних, які було отримано нами для сплавів граничних подвійних систем, а також з використанням наявних достовірних літературні даних, в повному концентраційному інтервалі за рівнянням Тупа змодельовані термодинамічні властивості розплавів потрійних систем Ni-B-Me.

Одержані таким чином дані для потрійних двох потрійних систем нікелю Ni-B-{Al,Ga} наведені на Рис 6.6. Видно, що мінімум ентальпії змішування сплавів нікелю та бору з алюмінієм або галієм в рідкому стані припадає на подвійні граничні системи Ni-Al, Ni-Ga, відповідно. Завдяки чому саме взаємодія компонентів в цих подвійних системах і визначає характер фазових рівноваг у потрійних системах Ni-B-Al та Ni-B-Ga. Потрійні τ -фази, які згідно літературних даних утворюються в зазначених системах, існують в концентраційних областях, ентальпії змішування в яких складають від -40 до -50 кДж/моль.

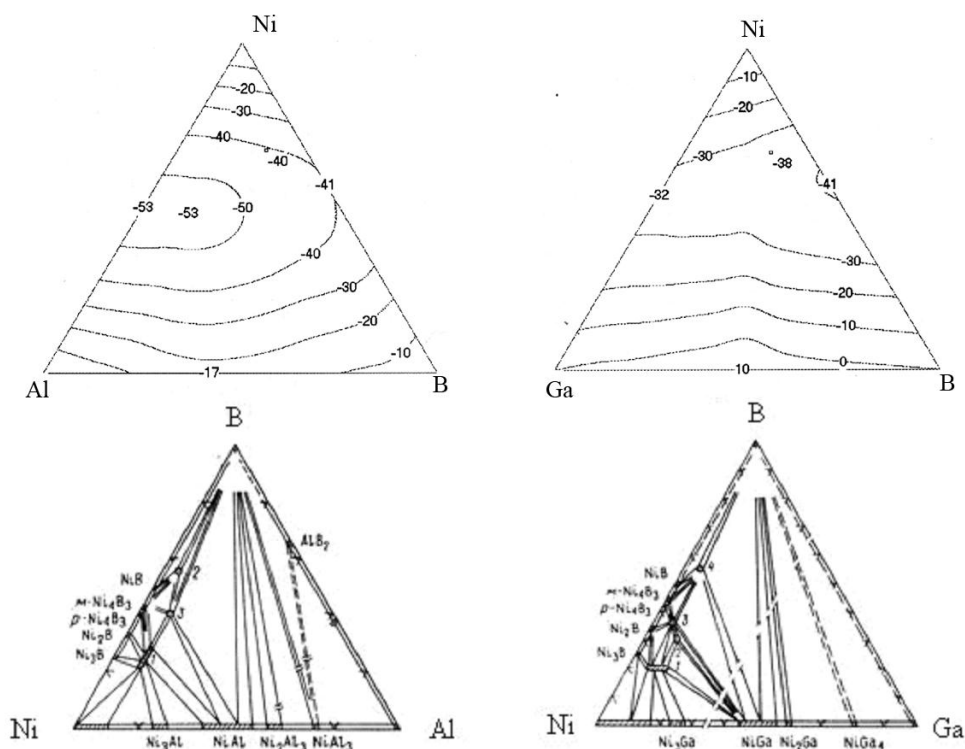


Рис. 6.6. Розраховані за рівнянням Тупа ізоентальпії змішування розплавів потрійних систем Ni–B–{Al,Ga} та експериментальні ізотермічні перерізи діаграми стану цих систем при 1000 °C (Ni–B–Al) та при 800 °C (Ni–B–Ga)

Для прогнозування діаграми стану потрійної системи Ni–B–Ti було застосовано модель субрегулярних розчинів, яка враховує залежність енергії утворення фаз від температури і складу при $P = 10^5$ Па. На основі цієї моделі за допомогою пакету програм Thermocalc побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Ni–B–Ti при 900 °C (Рис. 6.7).

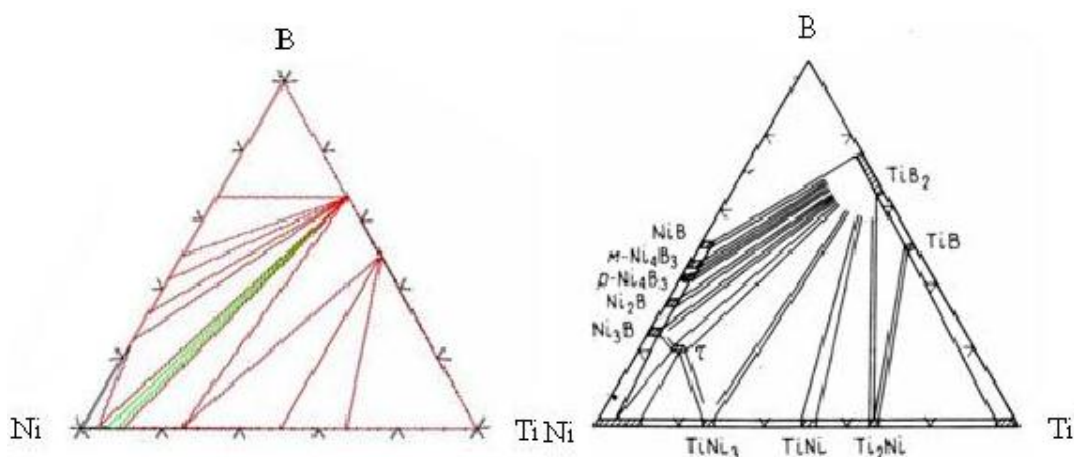


Рис. 6.7. Ізотермічний переріз (900 °C) діаграми стану системи Ni–B–Ti, розрахований за допомогою пакету програм Thermocalc та досліджений експериментально.

Заключення

Одним з основних завдань фізичного матеріалознавства є розробка та створення нових матеріалів, які володіють комплексом необхідних фізико-хімічних властивостей. Основою при проектуванні таких матеріалів зазвичай виступають діаграми стану відповідних подвійних систем (ізотермічні перерізи потрійних систем), які будують за результатами дослідження фазового складу сплавів, виготовлених у той чи інший спосіб (дугова або індукційна плавка, порошкова металургія, тощо).

Зважаючи на трудомісткість виготовлення сплавів систем Ni–B–C та Ni–B–Me, експериментальним дослідженням відповідних діаграм стану в даній роботі передували калориметричні дослідження та теоретичні розрахунки термодинамічних властивостей цих систем, націлені на виявлення концентраційних областей, в яких можливе утворення потрійних боридів нікелю та для яких характерно існування певних фазових рівноваг. З використанням визначених таким чином термодинамічних характеристик розплавів за допомогою пакету програм Thermocalc було змодельовано ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Ni–B–C (при атмосферному тиску та 900 °C), будова якого була в подальшому підтверджена експериментальним дослідженням сплавів, виготовлених методами індукційної плавки та реакційним спіканням при високому тиску.

Окрім цього, враховуючи визначені калориметричним методом термодинамічні характеристики розплавів систем Ni–B–Me (Me= Ti, Zr, Hf, Nb, Al, Ga), в роботі вперше методом реакційного спікання при високому тиску (7,7 ГПа, 1200 °C) були синтезовані потрійні бориди структурного типу Cr₂₃C₆, які формують багаті на нікель області діаграм стану систем Ni–B–Me.

Таким чином, в роботі показана та обґрунтована ефективність використання методу калориметричних досліджень та термодинамічних розрахунків для моделювання діаграм стану тугоплавких систем, будова яких стає основою для цілеспрямованого вибору складів сплавів для їх подальшого виготовлення та експериментального дослідження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Самсонов Г.В. Фізичне матеріалознавство карбідів. /Самсонов Г.В. // —К: Наукова думка, 1974. — 300 с.
2. Kingery W.D. Introduction To Ceramics/ John Wiley & Sons, Inc., New York.: 1963. — 368 p.
3. Скороход В.В. Неорганічне матеріалознавство. Монографія / В.В.Скороход, Г.Г.Гнесін — К. : «Наукова думка», 2007. — 353 с.
4. Порошкова металургія. Спечені і композиційні матеріали./ [під ред. В. Шитта. — К. : «Техніка», 1983. — 434 с.
5. Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys [edited by Prof. P. Nash]. — Ohio : ASM International Materials Park, 1991. — 394 p.
6. Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys [edited by Prof. J.F. Smith]. — Ohio : ASM International Materials Park, 1989. — 375 p.
7. Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys [edited by Dr. J.L. Murray]. — Ohio: ASM International Materials Park, 1987. — 345 p.
8. Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys [edited by K.P. Gupta]. — Indian Institut of Metals, 1990. — Part 1. — 250 p.
9. Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys [edited by Dr. Raghavan]. — Indian Institut of Metals, 1987. — Part 1–10. — 250 p.
10. Rogl P. Phase diagrams of ternary metal–boron–carbon systems/ P. Rogl — Ohio: ASM International Materials Park, 1998. — 480 p.
11. Levinsky Yu.V. Pressure Dependent Phase Diagrams of Binary Alloys / Yu.V. Levinsky ; [edited by G. Effenberg]. — Ohio : ASM International Materials Park, 1991. — 394 p
12. Junmo Jeon, Sun-Yong Kwon, Daniel Lindberg, Min-Kyu Paek, Thermodynamic Modeling of Ni-C, Co-C, and Ni-Co-C Liquid Alloys Using the Modified Quasichemical Model // Metallurgical and Materials Transactions B, –Vol. 52, – p. 59–68, –2021.
13. Okamoto, Hiroaki; Okamoto H. Phase diagrams for binary alloys / Materials Park, OH: ASM International, 2000.
14. Lukas H.L. CALPHAD: Comput. Coupling phase diagrams thermochem / H.L. Lukas, E.T. Henig, B. Zimmermann. — 1997. 1(3). — 225.
15. Nagakura S. Study of metallic carbides by electron diffraction. Part II. Crystal structure analysis of nickel carbide / S. Nagakura // Journal of the physical Society of Japan. — 1958. — № 13. — P. 1005–1014.
16. Schöbel J.-D. Phase diagram of the system nickel-boron / J.-D. Schöbel, H.H. Stadelmaier // Z. Metallk. — 1965. — № 56. — P. 856.
17. Lundstroem T. A single-crystal investigation of solid solution NiB_{48,5} of beta-rhombohedral boron type structure / T. Lundstroem, L.E. Tergenius, I. Higashi // Z.Kristallogr. — 1984. — 167. — P. 235–246.
18. Massalski T.V. Binary Alloy Phase Diagrams / .V. Massalski, P.R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kaspzak (Eds.) — Ohio, 1990. — Vol. 1–2.

19. Kirfel A. The nature of the chemical bounding in boron carbide $B_{13}C_2$. I. Structure refinement / Kirfel A., Gupta A., Will G // *Acta Cryst. B.* — 1979, — 35, —P. 1052-1059.
20. Rundqvist S. Crystal structure refinements of Ni_3B , $o-Ni_4B_3$ and $m-Ni_4B_3$ / S. Rundqvist, S. Pramatus // *Acta Chemica Scandinavica* — 1967. — № 21. — P. 191—194.
21. Szillat H. Phase equilibria in the system Y–Ni–B–C /H. Szillat, P. Majewski, F. Aldinger // *Journal of Alloys and Compounds.* — 1997. — vol. 261. — iss. 1–2. —P. 242–249.
22. Gumeniuk R. A refinement of the crystal sructures of trinickel toride and tripalladium toride, M_3B ($M= Ni, Pd$) / R. Gumeniuk, H. Borrmann, A. Leithe-Jasper // *Zeitschrift für Kristallographie. New Crystal Structures.* — 2006 — № 220 — P. 425–426.
23. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio (1990) 1, 464-466.
24. On the existence of tetragonal boron and the crystal structures of B_4C and BN: an x-ray diffraction analysis *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* (1975) 142, 384-397
25. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio (1990) 1, 464-466
26. Uschio R. Activities of boron in the binary Ni–B and ternary Co–Fe–B melts / R. Uschio, O. Ogewa // *Metal. Trans. B.* — 1991. — Vol. 22. — P. 47–52.
27. Storms E.K. Vaporization thermodynamics of Ni–B (liquid) and Ni–B–C (liquid)/ E.K. Storms, E.G. Szklarz // *J. Less Comm. Met.* — 1987. — Vol. 135. — C. 229–237.
28. Кузьма Ю.Б. Рентгеноструктурное исследование систем Ti–Ni–B, Mo–Ni –B и W–Ni–B / Ю.Б. Кузьма, М.В. Чепига // Киев, Порошковая металлургия. — 1969. —№ 10. —С. 71–75.
29. Кузьма Ю.Б. Кристалічні структури сполук $Zr_2Ni_{21}N_6$ та $Zr_2Co_{21}B_6$ / Ю.Б. Кузьма, В.І. Лах, Ю.В. Ворошилов // *Доповіді АН УРСР.* —1966. —№ 6. — С. 772–774.
30. Ворошилов Ю.В. О взаимодействии циркония с переходными металлами и бором/ Ю.В. Ворошилов, Ю.Б.Кузьма// *Порошковая металлургияю* —1967. —№ 11. —С. 94–98.
31. Кузьма Ю.Б. // *Вісник Львів. Ун-ту. Сер. Хім.* —1972. —Вип. 14. —С. 20–24.
32. Кузьма Ю.Б. Кристаллохимия боридов / Ю.Б. Кузьма. —Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1983. —С. 37—38
33. Кузьма Ю.Б. Системы ванадий-железо-бор, ванадий-кобальт-бор и ванадий-никель-бор / Ю.Б. Кузьма, П.К. Стародуб // *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы.* —1973. —Т. 9, № 5. —С. 81–86.
34. Кузьма Ю.Б. Кристаллические структуры соединений NbNiB и TaNiB / Ю.Б. Кузьма // *Кристаллография.* —1968. —Т. 13, Вып. 4. —С.701–703.
35. Кузьма Ю.Б. Системы тантал-железо-бор и тантал-никель-бор/ Ю.Б. Кузьма, А.С. Соболев, Т.Ф. Федоров // *Порошковая металлургия* — 1971. — № 11. — С. 94–98.

36. Steurer W. / W. Steurer, P. Rogl, H. Nowotny // *Monatsh. Chem.* —1978. —Bd. 109, №. 5. —S. 919–924.
37. Schober J-D. / *Metallspharolithen im System Nickel-Aluminium-Bor* / Von Joachim-Dietrich Schobel, Hans H. Stadelmair // *Z. Metallkde*—1966. №. 5. —S. 326–328.
38. Stadelmair H.H. Die Nickelecke im Dreistoffsystem Nickel-Gallium-Bor / Hans H. Stadelmair, Maria-Luise Fiedler // *Z. Metallkde.* — 1969. —Bd. 60, № 5. — C. 447–448.
39. Schobel J.-D. Zwei Boride mit Chromkarbid- (Cr_{23}C_6)- und Perowskitstruktur im Dreistoffsystem Nickel-Indium-Bor/ Von Joachim-Dietrich Schobel, Hans H. Stadelmair // *Z. Metallk.* — 1964. — № 55, Hf. 7. —S. 378–382
40. Uraz A.A. A ternary compounds $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ / A.A. Uraz, S. Rundqvist // *Acta chem. Scand.* —1970. — vol. 24, № 5. —P. 1843–1844.
41. Rundqvist S. A ternary W_5Si_3 type Phase in the Ni-Si-B system/ S. Rundqvist, F. Jellinek // *Acta chem. Scand.* — 1959. — V. 13, № 3. — P. 425–432.
42. Кузьма Ю.Б. Кристалічна структура бориду $\text{Ni}_8\text{Ge}_2\text{B}_3$ / Ю.Б. Кузьма, М.А. Петрівська // *Доповіді АН УРСР.* —1984. —Сер. В, № 11. — С. 35–38.
43. Stadelmaier H.H. Nickelecke des Dreistoffsystems Nickel-Germanium-Bor / H.H. Stadelmaier, F.M. Lee // *Matell.* — 1964. — Bd 18, N 2. — S. 111–113.
44. Stadelmaier H.H. Die Nickelecke ternären Systems Nickel-Zinn-Bor / H.H. Stadelmaier, L.T. Jordan // *Z. Metallkunde.* — 1962. — Bd 53, N 11. — S.719–721.
45. Кислый П.С. Бориды алюминия [сер. наука и технический прогресс]/ П.С. Кислый, В.А. Неронов, Т.А. Прихна, Ю.В. Бевза —К.: Наукова думка, 1990. —191 с.
46. Bowman L. The crystal structure of the Cr_{23}C_6 / L. Bowman, G.P. Arnold, E.K. Storms, N.G. Nereson // *Acta Cryst.* — 1972. — B 28, Part 10. — P. 3102–3103.
47. Luck R. Calorimetric determination of the enthalpies of formation of liquid Ni–Ti alloys / R. Luck, I. Arpshofen, B. Predel, J.F. Smith // *Thermochim. Acta.* — 1988. — V. 131. — P. 171–181.
48. Thiedermann U. Temperature dependence of the mixing enthalpy of liquid Ti-Ni and Fe-Ti-Ni alloys / U. Thiedermann, M. Rosner-Kuhn, K. Drewes, G. Kuppermann, M.G. Froberg // *Journal of Non-Crystalline Solids.* — 1999. —V. 250–252. — P. 329–335.
49. German R.M. The High Temperature Thermodynamic Properties of Ni–Ti Alloys / R.M. German, G.R.St. Pierre // *Metall. Trans.* — 1972. — V. 3, № 11. — P. 2819–2823.
50. Guo Qiti Standard enthalpies of formation of some alloys formed between group IV elements and group VIII elements, determined by high-temperature direct synthesis calorimetry II. Alloys of (Ti, Zr, Hf) with (Co, Ni) / Guo Qiti and Kleppa O.J. // *J. Alloys Comp.* — 1998. — Vol. 269(1-2). — P. 181–186.
51. Stolz U.K. Determination of the enthalpy of mixing of liquid alloys using a high-temperature mixing calorimeter / U.K. Stolz, I. Arpshofen, F. Sommer // *J. Phase Equilibria.* — 1993. — V. 14, N. 4. — P. 473–476.

52. Grigorovich K.V. Thermodynamics of liquid Al–Ni alloys / K.V. Grigorovich, A.S. Krylov // *Thermochim. Acta.* — 1998. — V. 314. — P. 255–263.
53. Ansara I. Thermodynamic assessment of the Al–Ni system / I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas, B. Sundman // *J. Alloys and Comp.* — 1997. — V. 247. — P. 20–30. T. 2, № 1. — C. 66-70
54. Vachet F. Sur la thermodynamique des systems liquides (Fe, Al, O); (Co, Al, O); (Ni, Al, O) dans la zone riche en fer, cobalt or nickel al 600 °C / F. Vachet, F. Desret, E. Bonnier // *C. R. Acad. Sci., Paris.* — 1965. — Vol. 260, № 6. — P. 453–456.
55. Shaefer S.C. Thermodynamic properties of liquid Ni–Al alloys / S.C. Shaefer, N.A. Gokcen // *High Temp. Sci.* □ — 1979. — □ V. 11. — P. 31–37.
56. Bonnet M. EMF investigation of Al–Si, Al–Fe–Si and Al–Ni–Si liquid alloys / M. Bonnet, J. Rogl, R. Castanet // *Thermochim. Acta.* — 1989. — V. 155. — P. 39–56.
57. Hilpert K. Thermochemical properties of liquid alloys of Ni–Al system / K. Hilpert, M. Moller, H. Geraldts, H. Nickel // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* □ — 1990. □ — Bd. 94. — S. 40–43.
58. Blum P. La structure du borure de nickel NiB / P. Blum // *Journal de Physique et du Radium.* — 1952. — vol. 13. — P. 430–431.
59. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2017. **39**, №4. P. 541–552.
60. Yuan W.X. Thermodynamic Assessment of the Ni–Ga System / W.X. Yuan, Z.Y. Qiao; Herbert Ipser, Gunnar Eriksso // *Journal of Phase Equilibria & Diffusion.* — 2004. — V. 25, № 1. — p. 68–74(7)
61. Meschel S.V. Thermochemistry of alloys transition metals and lanthanide melts with some IIIB and IVB elements in the periodic table / S.V. Meschel, O.J. Kleppa // *J. Alloys. Comp.* — 2001. — V. 321. — N 1. — P. 183–200.
62. Anres P., Haddad R., Allam D. El, Gaune-Escard M., Bros J. P., Hayer E. The limiting molar partial enthalpies of mixing of iron, cobalt, nickel, palladium and platinum in liquid gallium and indium // *J. Alloys and Comp.* 1995. V. 220. P. 189-192.
63. Dinsdale A. SGTE data for pure elements./ A. T. Dinsdayl — CALPHAD , 1991.- v.15. — № 4. — P.319 - 427.
64. Кудін В.Г. Взаємодія в сплавах подвійних систем метал-вуглець / В.Г. Кудін, В.А. Макара // *Порошковая металлургия.* — 2004. — № 1/2.— С. 78–82.
65. Кудін В.Г. Взаємодія в рідких сплавах систем алюміній (силіцій)-бор / В.Г. Кудін, В.А. Макара, В.С. Судавцова // *Порошковая металлургия.* — 2001. — №1. — С. 79–83.
66. Кудин В.Г. Термодинамические свойства сплавов систем металл-бор / В.Г. Кудин, В.А. Макара // *Неорг. матер.* — 2002. — Т. 38, № 3. — С. 280–284.
67. Allam D. El Ni+Pd+Ga and Ni+Pd+in liquid alloys: Enthalpies of formation / D. El Allam, E. Hayer, M. Gaune-Escard, J.P. Bros // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* — 1999 — V. 37, № 8. — P. 1687–1695.
68. Campbell C.E. A thermodynamic assessment of the Ni–Al–B system. / C.E. Campbell, U. Kattner // *J. Phase Equilibria.* — 1999. — v. 20, №5. — p. 485–496.

69. Kleppa O.J. Standart Enthalpies of Formation of Some 3d Transition Metal Gallides by High Temperature Direct Synthesis Calorimetry / O.J. Kleppa// J. Alloys and Comp. 1999. V. 290. P. 150.
70. Predel B. Thermodynamische Untersuchung des Systems Nickel-Gallium/ B. Predel, W. Vogelbein, U. Schallner // Thermochem. Acta. — 1975. — V. 12. — P. 367.
71. Jacobi H. Thermodynamik und Fehlordnung der ternären γ -Phase (Ni, Cu)Ga/ H. Jacobi, D. Stöckel, H.L. Lukas // Z. Metallkunde. — 1971. — B. 62. — S. 305.
72. Pratt J.N. Solid Electrolyte Cell Studies of Solid Nickel-Gallium Alloys/ J.N. Pratt, J.M. Bird // J. Phase Equil. — 1993. — V. 14. — P. 465.
73. Katayama I. Thermodynamic Study of Solid Ni-Ga Alloys by E.M.F. Measurements Using the Solid Electrolyte/ I. Katayama, S. Igi, Z. Kozuka // Trans. JIM, 1974. — V. 15. — P. 447.
74. Блиндер А.В. Термодинамические свойства боридов / А.В. Блиндер, А.С. Болгар, В.Б. Муратов. — Киев, 1997. — 48 с. — (Препринт № 97-8. / Институт проблем материаловедения)
75. Meschel S.V. Standard Enthalpies of Formation of α - AlB_2 and Al_4C_3 by High-Temperature Direct Synthesis Calorimetry / S.V. Meschel, O.J. Kleppa // J. Alloys and Compounds. — 1995. — V. 227. — p. 93–96.
76. Witusiewicz V.T. Thermodynamic Properties of liquid Alloys of 3d-Transition Metals with Metalloids (Silicon, Carbon and Boron) / V.T. Witusiewicz // J. All. Comp. — 1994. — v. 203. — p. 103–116.
77. Леонидов В.Я. Термодинамическое исследование системы W–B методом фторной калориметрии. 1. Энтальпии образования W_2B_5 / В.Я. Леонидов, О.М. Гайсинская, В.С. Первов, С.С. Орданьян, Л.В. Кудряшев // Журнал физ. химии. — 1978. — т.52, № 8. — с. 313–316.
78. Omori Sh. Determination of standard formation enthalpies W_2B_5 and WB by method EMF / Sh. Omori, Ya. Hashimoto, K. Koyama // J. Jap. Inst Metals. — 1982. — v.6, № 8. — p. 760–763.
79. Chakoumakos B.C. Neutron powder diffraction study of the superconducting quaternary intermetallic Compound $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ / B.C. Chakoumakos, M. Paranthaman // Physica C (Amsterdam) 227 — 1994. — P. 143–150.
80. Lee B.-J. On the stability of Cr carbides / B.-J. Lee // CALPHAD. — 1992, — V. 16, № 2, — p. 121–149.
81. Даниленко В.М. Термодинамічний розрахунок системи нікель–вуглець. I. Перше наближення / В.М. Даниленко, В.Г. Кудін, В.С. Судацова // Труды Института Проблем Материаловедения им. И.Н.Францевича: “Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении”. — 2003. — Вып. 6. — С. 175–178.
82. Parthasarathy T.A, A model for the oxidation of ZrB_2 , HfB_2 and TiB_2 . / R.A., Rapp M., Opeka R.J. Kerans // Acta Materialia — v. 55. — 2007. — p. 5999–6010.
83. Chen L, Synthesis and oxidation of nanocrystalline HfB_2 . / L. Chen, Y Gu, L. Shi, Z. Yang, J Ma., Y. Qian. // J. of Alloys and Compounds. — v. 368. — 2004. — p. 353–356.