

Фазові рівноваги і термодинамічні властивості сплавів потрійних систем Ni—B—Me

В. Г. Кудін

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
e-mail: kudin@univ.kiev.ua

Методом ізопериметричної калориметрії при 1770—1840 К визначено ентальпії змішування рідких сплавів Ni—B—Me і подвійних граничних підсистем. Ентальпії змішування досліджених сплавів характеризуються значними екзотермічними ефектами. Встановлено фазовий склад багатьох на нікель областей концентрацій систем Ni—B—Me, де Me — Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, особливості кристалічних структур та властивостей сполук, що утворюються в системах Ni—B—Me в залежності від умов синтезу.

Ключові слова: фазові рівноваги, ізотермічні перерізи діаграм стану, калориметрія, термодинаміка, розплави, нікель, бор, перехідні і неперехідні метали.

На початок даної роботи τ -фази (структурного типу $Cr_{23}C_6$) отримували лише традиційними методами (електродугова плавка, порошкова металургія). Але успішна апробація методу реакційного спікання при високому тиску для синтезу подвійного бориду Ni_3B і не тривіальність одержаних результатів стали підставою для використання цього методу і для синтезу потрійних τ -фаз систем Ni—B—Me (Me — Ti, Zr, Hf, Al, Ga, Ge). Їх синтезували із порошків нікелю, Ni_3B , диборидів титану, цирконію, гафнію, алюмінію, галію, германію.

Дослідження показали, що взаємодія боридів титану, цирконію та гафнію з нікелем при тиску 8 ГПа та температурі 1200 °С веде до утворення в продуктах синтезу помітної кількості потрійних τ -фаз. Найбільшу реакційну здатність при даній температурі, як і очікувалося, виявив титан, меншу — цирконій та гафній. Значну кількість τ -фаз, синтезованих реакційним спіканням при високому тиску із порошків нікелю, бору з алюмінієм (галієм), зафіксовано в зразках, склад яких зсунутий в область з більшим вмістом Me-компонента, тобто, згідно з літературними даними, в бік правої границі відповідних областей твердих розчинів. Слід вказати, що в зразках системи Ni—B—Ge фази структурного типу $Cr_{23}C_6$ не виявлено.

Проведене нами рентгеноструктурне дослідження продуктів синтезу підтвердило належність кристалічних структур, синтезованих при високому тиску фаз, до структурного типу $Cr_{23}C_6$. В результаті уточнення параметрів структури (коефіцієнтів заповнення атомами нікелю та Me-металу відповідних правильних систем точок, координат атомів) встановлено розподіл атомів Me-компонентів за правильними системами точок і склад сполук.

Для безпосереднього визначення кількості компонентів в певній в τ -фазі зразків нікелю та бору з алюмінієм, титаном, цирконієм або гафнієм, синтезованих реакційним спіканням при високому тиску, було використано локальний рентгеноспектральний аналіз. Отримані результати показують,

що склади потрійних боридів з алюмінієм та титаном в продуктах синтезу суттєво зсунуті в область з більшим вмістом в них Me-компонента. Це відноситься як до використаної шихти, так і до наявних в літературі даних для аналогічних τ -фаз, синтезованих при нормальному тиску.

Перевірку літературних даних про кристалічну структуру τ -фаз проводили на виготовлених індукційною плавкою при нормальному тиску сплавах $Ni_{20-21}Me_{3-2}B_6$, склади яких знаходилися в області їх існування. В результаті рентгенівського дослідження виготовлених та термічно оброблених сплавів підтверджено наявні в літературі дані про існування в них потрійних боридів зі структурою типу $Cr_{23}C_6$, а також уточнено їх кристалічні структури. Локальний рентгеноспектральний аналіз показав, що склади синтезованих потрійних τ -фаз цілком відповідають використаній для їх синтезу шихті.

При вивченні розподілу атомів за правильними системами точок структури типу $Cr_{23}C_6$ виявлено, що в τ -фазі з алюмінієм реалізується повністю впорядкований стан з утворенням надструктури $Ni_{20}Al_3B_6$. Зафіксовано також подібне майже повне впорядкування в сплаві з титаном. Слід зазначити, що утворення надструктури складу $Ni_{20}Al_3B_6$ для структури типу $Cr_{23}C_6$ встановлено вперше (раніше було відомо про існування надструктури дещо іншого складу в карбідній τ -фазі $Cr_{21}W_2C_6$). Тому сполуку $Ni_{20}Al_3B_6$ слід розглядати як новий структурний тип — надструктуру II роду до відомого структурного типу $Cr_{23}C_6$. Кристалографічні дані і деякі фізичні властивості бориду $Ni_{20}Al_3B_6$ подано в таблиці.

Встановлено, що атоми нікелю (Ni(1), Ni(2)) формують в структурі 12- та 13-многогранники (кубооктаедр та його похідну), в вершинах яких знаходяться атоми нікелю, бору та алюмінію (міжатомні відстані 0,194—0,259 нм) (рис. 1). Атоми алюмінію в структурі утворюють многогранники двох типів. Для атомів Al(1) — це кубооктаедри (координаційне число 12) з міжатомними відстанями 0,2528 нм, а для атомів Al(2) — це тетраедри (координаційне число 4) з міжатомними відстанями 0,2349 нм. У вершинах

Кристалографічні дані і деякі фізичні властивості бориду $Ni_{20}Al_3B_6$

Атом	Позиція	x	y	z
Ni(1)	48h	0	0,170(1)	0,170(1)
Ni(2)	32f	0,379(1)	0,379(1)	0,379(1)
Al(1)	8c	0,25	0,25	0,25
Al(2)	4a	0	0	0
B	24e	0,31(2)	0	0
Просторова група		<i>Fm3m</i> (225)		
Період ґратки, нм		<i>a</i> = 1,0514 (3)		
Незалежні відбиття		135		
Ізотропна температурна поправка <i>B</i> , $\cdot 10^2$ нм ²		<i>B</i> = 2,98(3)		
Фактор розбіжності		<i>R</i> = 0,059		
Температура плавлення, °C		1190		
Магнітна сприйнятливість χ , $\cdot 10^6$ г/см ³		1,7		
Мікротвердість, ГПа		12		
Термічна стійкість на повітрі		Не окиснюється до 1000 °C		

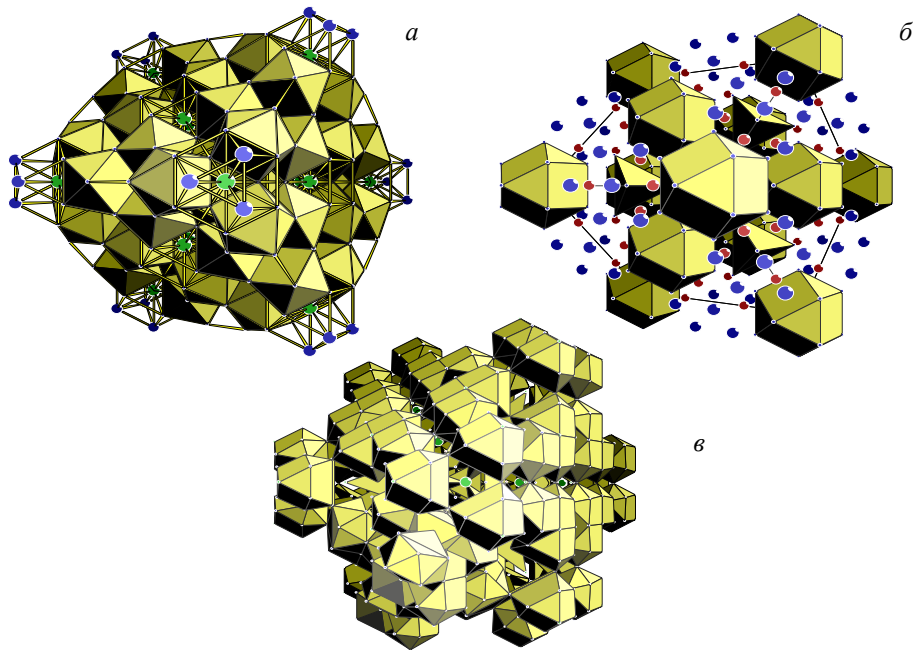


Рис. 1. Кристалографічні многогранники в структурі $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ атомів бору (а), алюмінію (б) та нікелю (в). Проекція вздовж напрямку (111) (точки — атоми елементів).

многогранників як першого, так і другого виду знаходяться лише атоми нікелю. Атоми бору утворюють 8-гранник 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.

Дослідження діаграм стану і термодинамічних властивостей сплавів потрійних систем є складним експериментальним завданням. Тому в останні роки активно розробляються методи, які дозволяють моделювати їх. Використовуючи експериментальні дані, які отримані нами для сплавів граничних подвійних систем, а також достовірні літературні дані, в повному концентраційному інтервалі за рівнянням Тупа змодельовано термодинамічні властивості розплавів потрійних систем Ni—B—Me .

На рис. 2 наведено одержані дані для потрійних систем Ni—B—Al (В). 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 . 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 з літературними даними, утворюються в зазначених системах, існують в концентраційних областях, ентальпії змішування в котрих складають від -40 до -50 кДж/моль. Це один із основних факторів їх утворення.

Для прогнозування і побудови діаграми стану потрійних систем Ni—B—Me нами застосовано модель субрегулярних розчинів, яка враховує залежність енергії утворення фаз від температури і складу при

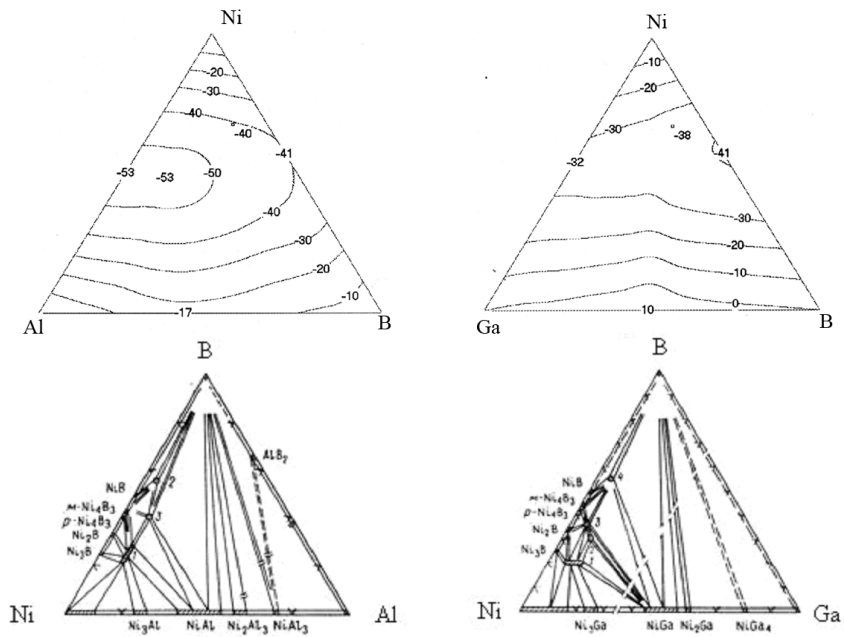


Рис. 2. Розраховані за рівнянням Тупа ізоентальпії змішування розплавів потрійних систем Ni—B—Al (Ga) та експериментальні ізотермічні перерізи діаграми стану цих систем при 1000 °C (Ni—B—Al) та 800 °C (Ni—B—Ga).

$P = 10^5$ Па. На основі цієї моделі за допомогою пакету програм Thermocalc побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Ni—B—Ti при 900 °C (рис. 3). Видно, що характер фазових рівноваг на розрахованому ізотермічному перерізі неповністю узгоджується з експериментальними результатами. Тобто і за розрахунком і в дійсності фазові рівноваги в основному формує диборид титану TiB_2 . Проте потрійний борид (τ -фаза) зі структурою типу $Cr_{23}C_6$ на розрахованому ізотермічному перерізі відсутній, хоча він є досить стабільним і, як показано нами, легко утворюється навіть при реакційному спіканні в умовах високого тиску.

Існування зазначених розбіжностей між розрахованими і експериментально дослідженими ізотермічними перерізами діаграм стану систем нікелю та бору з Me-компонентами (аналогічні результати отримані нами і для інших систем) показує недосконалість задіяних в програмі алгоритмів,

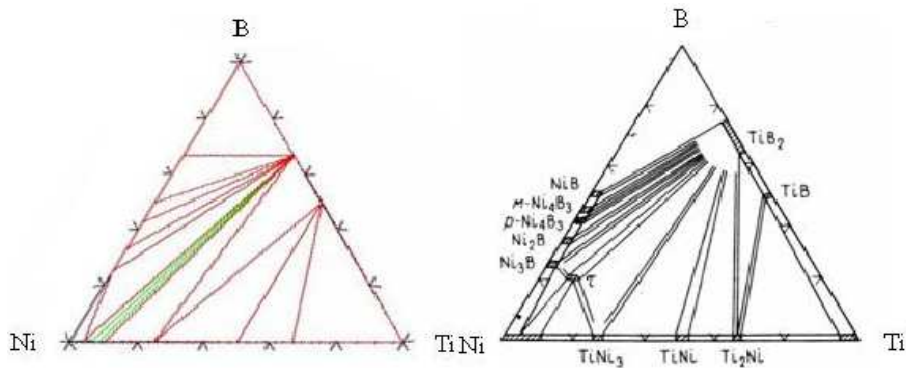


Рис. 3. Ізотермічний переріз (900 °C) діаграми стану системи Ni—B—Ti, розрахований за допомогою пакету програм Thermocalc та досліджений.

бо при проведенні всіх розрахунків нами використано достовірні дані про значення необхідних для цього термодинамічних параметрів. Таким чином, щоб коректно розрахувати діаграми стану, необхідно задавати склади сполук, які експериментально встановлені. Крім того, доцільно знаходити закономірності в будові діаграм стану різних типів, щоб з їх допомогою прогнозувати не досліджені системи [1, 2].

1. Rogl P. Ternary metal boron carbides / P. Rogl, H. Bittermann // Internat. J. of Refractory Metals & Hard Materials. — 1999. — **17** (1—3). — P. 27—32.
2. Rogl P. Ternary metal boron carbides; constitution, thermodynamics, compound formation and structural chemistry / P. Rogl, H. Bittermann // High Technology (Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides). — 1999. — **68**. — P. 29—46.

Фазовые равновесия и термодинамические свойства сплавов тройных систем Ni—B—Me

В. Г. Кудін

Методом изопериболической калориметрии при 1770—1840 К определены энтальпии смешения жидких тройных сплавов Ni—B—Me и двойных граничных подсистем. Энтальпии смешения исследованных сплавов характеризуются значительными экзотермическими эффектами. Установлены фазовый состав богатых никелем областей концентраций систем Ni—B—Me, где Me — Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, особенности кристаллических структур и свойств соединений, которые образуются в системах Ni—B—Me в зависимости от условий синтеза.

Ключевые слова: фазовые равновесия, изотермические сечения диаграмм состояния, калориметрия, термодинамика, расплавы, никель, бор, переходные и непереходные металлы.

Phase equilibrium and thermodynamic properties of alloys of the Ni—B—Me ternary system

V. G. Kudin

Mixing enthalpies of liquid ternary alloys of Ni—B—Me and binary subsystems. By the method of isoperibolic calorimetry at 1770—1840 K. Mixing enthalpies of investigated alloys were determined by the method of isoperibolic calorimetry at 1770—1840 K. Investigated alloys characterized by considerable exothermic effect. Determined of phase composition of rich on a nickel region of concentrations of the systems of Ni—B—Me, where Me—Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, features of crystalline structures and properties of compounds, which formation in the systems of Ni—B—Me depending on the terms of synthesis.

Keywords: phase equilibrium, isothermal cuts of diagrams state, calorimetry, thermodynamics, melts, nickel, boron, transitional and non transitional metals.