

УДК 546.05

DOI: 10.15372/KhUR20160212

## Синтез и компактирование бориды никеля $Ni_3B$ методом электроискрового спекания

А. В. УХИНА<sup>1</sup>, Д. В. ДУДИНА<sup>1, 2</sup>, М. А. КОРЧАГИН<sup>1, 3</sup>, Ю. Г. МАТЕЙШИНА<sup>1</sup>, Н. В. БУЛИНА<sup>1</sup>, А. Г. АНИСИМОВ<sup>2</sup>,  
В. И. МАЛИ<sup>2</sup>, И. С. БАТРАЕВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: auhina181@gmail.com

<sup>2</sup>Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 15, Новосибирск 630090 (Россия)

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
проспект Ленина, 36, Томск 634050 (Россия)

### Аннотация

Борид никеля  $Ni_3B$  является перспективным материалом для изготовления саморегулирующихся нагревательных элементов. В настоящей работе впервые осуществлены синтез и компактирование бориды никеля  $Ni_3B$  методом электроискрового спекания. Рассмотрены два подхода для получения спеченных материалов на основе  $Ni_3B$ : 1) реакционное электроискровое спекание смеси  $3Ni + B$ , подвергнутой предварительной механической обработке; 2) получение  $Ni_3B$  методом теплового взрыва в механически обработанной порошковой смеси и последующее компактирование полученного продукта при помощи электроискрового спекания. Установлено, что материал на основе  $Ni_3B$ , полученный реакционным спеканием, характеризуется меньшим содержанием примесной фазы  $Ni_2B$  и более высокой относительной плотностью и микротвердостью по сравнению с материалом, полученным спеканием продукта теплового взрыва при той же температуре. Удельное электрическое сопротивление спеченных материалов на основе  $Ni_3B$  составляет порядка  $10^{-3}$  Ом · см.

**Ключевые слова:** бориды никеля, тепловой взрыв, электроискровое спекание, удельное электрическое сопротивление, микротвердость

### ВВЕДЕНИЕ

Бориды никеля  $Ni-B$  представляют интерес в качестве материалов для изготовления саморегулирующихся нагревательных элементов, поскольку их сопротивление возрастает с повышением температуры [1, 2]. Благодаря высокой твердости, на их основе можно создавать износостойкие покрытия [3, 4]. Однако из-за большой разности в температурах плавления никеля и бора бориды никеля сложно получать с использованием жидкофазных процессов, поэтому для синтеза данных соединений и материалов на их основе

используют твердофазные методы. Для интенсификации процессов диффузии и перемешивания компонентов используется метод механической обработки порошковых смесей в мельницах [5–7].

Энтальпия образования  $Ni_3B$  составляет 100 кДж/моль [8]. Смесь состава  $3Ni + B$  относится к низкокалорийным экзотермическим системам, поэтому самораспространяющийся высокотемпературный синтез бориды никеля  $Ni_3B$  в режиме волнового горения затруднителен. Для его получения может быть использован метод теплового взрыва, который предполагает протекание экзотермической реак-

ции во всем объеме порошковой реакционной смеси при ее контролируемом нагреве. Для многих экзотермических систем характерна проблема многофазности образующихся продуктов в случае использования традиционных порошковых смесей. Как показано на примерах получения монофазных  $Ni_3Al$  [9] и  $Ti_3Al$  [10] в системах  $Ni-Al$  и  $Ti-Al$ , фазовый состав продуктов можно регулировать за счет предварительной механической активации (обработки) реакционных смесей.

С практической точки зрения представляется необходимым разработать способ получения объемных материалов на основе  $Ni_3B$ . В данной работе впервые осуществлены синтез и компактирование бориды никеля  $Ni_3B$  методом электроискрового спекания (Spark Plasma Sintering) и исследованы микроструктура и свойства спеченных материалов. Эксперименты по электроискровому спеканию проводили с использованием реакционной смеси  $3Ni + B$  и продукта теплового взрыва, содержащего фазу  $Ni_3B$ . Для равномерного перемешивания реагентов и получения монофазного продукта  $Ni_3B$  смесь порошков  $3Ni + B$  подвергали предварительной механической обработке в мельнице.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления исходной смеси использованы порошки электролитического никеля (марка ПНЭ1, 99,5 % Ni) и кристаллического бора (марка Б-99А, 99,3 % В). Для синтеза приготовлены порошковые смеси состава  $3Ni + 1.1B$ . Превышение на 10 % содержания бора в смеси по сравнению со стехиометрическим количеством обусловлено неизбежными потерями этого компонента за счет его преимущественного налипания на стенки барабанов и шары мельницы во время механической обработки. Механическую обработку реакционных смесей проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, используя стальные барабаны и шары. Объем барабанов  $160 \text{ см}^3$ , диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса загружаемой порошковой смеси 10 г. Центробежное ускорение шаров составляло  $400 \text{ м/с}^2$ . Для предотвращения окисления по-

рошковых материалов барабаны с образцами заполняли аргоном. После механической обработки образцы выгружали из барабанов в боксе с аргоновой атмосферой. Время механической обработки смесей, использованных в экспериментах по компактированию, составляло 7 мин. Продолжительность механической обработки определена по результатам исследований зависимости фазового состава продукта теплового взрыва от времени обработки (диапазон 1–10 мин) и соответствует минимальному времени обработки, необходимому для преимущественного образования фазы  $Ni_3B$  в продукте теплового взрыва.

Схема экспериментальной установки для проведения реакции в режиме динамического теплового взрыва в атмосфере аргона приведена на рис. 1, а. Основной конструктивный элемент установки – реактор, созданный на основе индукционной тигельной электропечи ИЛТ-0.0005/1.0-22-И1 (ЗАО НПП “ЭПОС”, НГТУ). В этой печи медный трубчатый водоохлаждаемый индуктор нагревает графитовый тигель, в который помещается алундовый тигель с образцом. Для проведения синтеза порошки реакционной смеси прессовали при комнатной температуре до относительной плотности 0.35–0.40. Мощность печи составляла 1 кВт, частота тока индуктора 22 кГц. Скорость нагрева и температуру печи контролировали с использованием блока управления. Для записи термограмм использовались вольфрам-рениевые термопары (ВАР 5/ВР 20) диаметром 100 мкм. Сигнал с термопары поступал на аналого-цифровой преобразователь ЛА-2USB-14 и далее на компьютер. Перед нагревом образцов реактор продували аргоном, что препятствовало окислению нагреваемых материалов. Скорость нагрева образцов составляла  $35 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ .

Объемные материалы получены методом электроискрового спекания в вакууме с использованием установки SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc.). Спекание проводили в графитовой пресс-форме диаметром 10 мм с использованием пуансонов из вольфрама. Для защиты пресс-формы от воздействия спекаемого материала использовалась графитовая фольга. Средняя скорость нагрева составляла  $50 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ , максимальная температура  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , время выдержки при максимальной температуре 3 мин. В течение всего цикла спекания поддерживалось одноосное давление, равное 40 МПа.

Относительная плотность полученных компактов определена путем измерений массы и размеров образца после удаления графитовой бумаги; теоретическая плотность материала рассчитана с учетом присутствия фазы  $\text{Ni}_2\text{B}$ . Оценка количества  $\text{Ni}_2\text{B}$  выполнена по данным количественного фазового анализа с использованием программы PowderCell 2.4 [11]. Рентгенограммы порошков и спеченных материалов получены с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, AXS),  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. Микроструктурные исследования проведены с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi-3400S.

Удельное электрическое сопротивление полученных материалов измеряли при помощи четырехэлектродной схемы с использованием прибора Hewlett Packard 4284A Precision в диапазоне частот 20 Гц–1 МГц на воздухе при комнатной температуре. Предварительно на исследуемые образцы наносили электроды из серебряной пасты. Микротвердость по Виккерсу измеряли при помощи прибора DuraScan 50 с приложенной нагрузкой 200 г. Значение микротвердости определяли как среднее из измерений в десяти случайно выбранных точках на поперечных шлифах спеченных образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограмме порошковой смеси  $3\text{Ni} + \text{B}$  после механической обработки в те-

чение 7 мин (рис. 2, а) видно, что рефлекссы никеля уширены. Это обусловлено уменьшением размера кристаллитов в процессе механической обработки. Рефлекссы кристаллического бора на рентгенограмме отсутствуют из-за их малой интенсивности по сравнению с рефлекссами никеля. В процессе механической обработки бориды никеля не образуются, поэтому последующее спекание данной смеси корректно считать реакционным.

На рис. 1, б представлена термограмма процесса теплового взрыва для получения бориды никеля из механически обработанной смеси  $3\text{Ni} + \text{B}$ . Видно, что интенсивная реакция с выделением тепла начинается уже при  $250^\circ\text{C}$ , максимальная температура реакции составляет  $930^\circ\text{C}$ . Согласно данным работы [7], фаза  $\text{Ni}_3\text{B}$  начинает образовываться в механически обработанной в течение 10 ч смеси порошков никеля и бора при  $350^\circ\text{C}$ . Известно [9], что температура начала взаимодействия в бинарных смесях может уменьшаться с увеличением продолжительности предварительной механической обработки порошковых смесей.

Из данных рис. 2, б следует, что в результате реакции теплового взрыва в порошковой смеси наряду с фазой  $\text{Ni}_3\text{B}$  образуется фаза  $\text{Ni}_2\text{B}$ . Согласно оценке, содержание фазы  $\text{Ni}_2\text{B}$  в продукте теплового взрыва составляет 9 мас. %. Из рентгенограммы материала (рис. 3, а), полученного спеканием про-

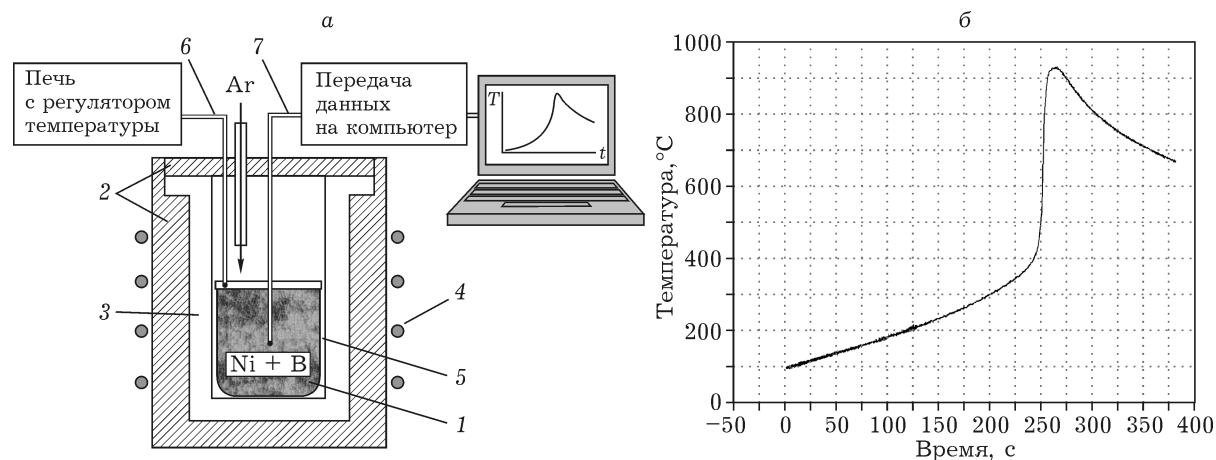


Рис. 1. Схема экспериментальной установки проведения синтеза методом теплового взрыва (а) (1 – МА-смесь, 2 – керамический блок, 3 – графитовый тигель, 4 – индуктор, 5 – алундовый тигель, 6 – термопара печи, 7 – вольфрам-рениевая термопара ВР5/ВР20) и термограммы теплового взрыва в механически обработанной смеси порошков  $3\text{Ni} + \text{B}$  для получения продукта  $\text{Ni}_3\text{B}$ , время МА 7 мин (б).

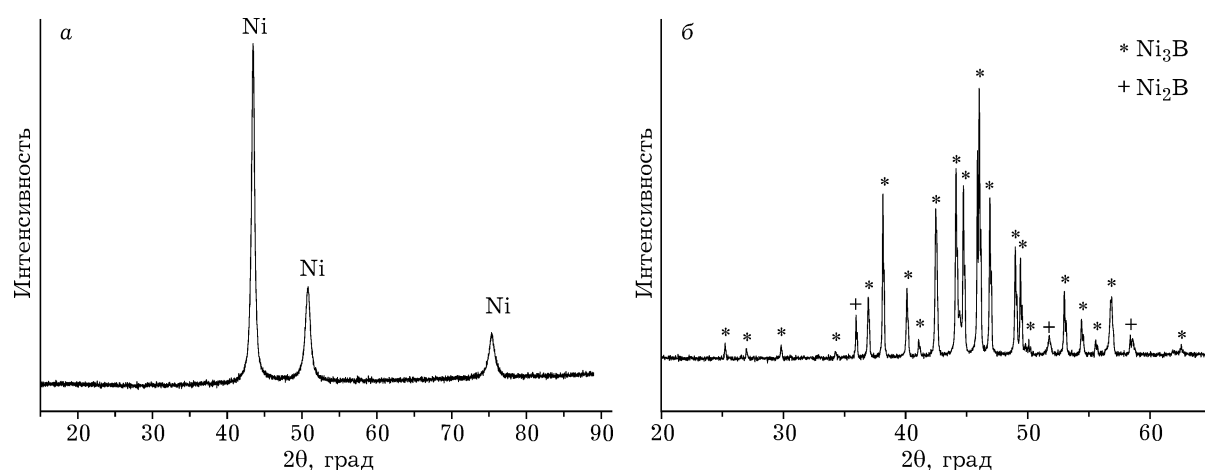


Рис. 2. Рентгенограммы смеси порошков  $3\text{Ni} + \text{B}$  после механической обработки (а) и продукта теплового взрыва (б).

дукта теплового взрыва, следует, что содержание фазы  $\text{Ni}_2\text{B}$  в спеченном материале уменьшается до 4 мас. %. Интересно отметить пониженное содержание фазы  $\text{Ni}_2\text{B}$  (1 мас. %) в спеченном материале, который получен реакционным спеканием порошковой смеси. Рефлексы борида никеля  $\text{Ni}_3\text{B}$ , образующегося при реакционном электроискровом спекании, более широкие по сравнению с рефлексами  $\text{Ni}_3\text{B}$ , полученного спеканием продукта теплового взрыва, и имеют асимметричную форму (см. рис. 3, б). Следовательно, борид никеля, полученный реакционным спеканием, имеет более дефектную структуру по сравнению с боридом никеля, спеченным из продукта теплового взрыва. Этот факт объясняется более длительным суммарным пребыва-

нием материала в условиях повышенных температур в случае проведения синтеза и компактирования по схеме тепловой взрыв – спекание. Различия проявляются и в относительной плотности образцов: относительная плотность компакта, полученного реакционным спеканием, равна 93 %, в то время как при спекании продукта теплового взрыва формируется компакт с относительной плотностью 89 % (табл. 1). Таким образом, метод приготовления спекаемого порошка оказывает влияние на фазовый состав и относительную плотность компактов, полученных электроискровым спеканием.

Судя по микрофотографиям скола компактов (рис. 4), размер зерен в спеченных материалах равен 1–2 мкм. Ограниченный рост зер-

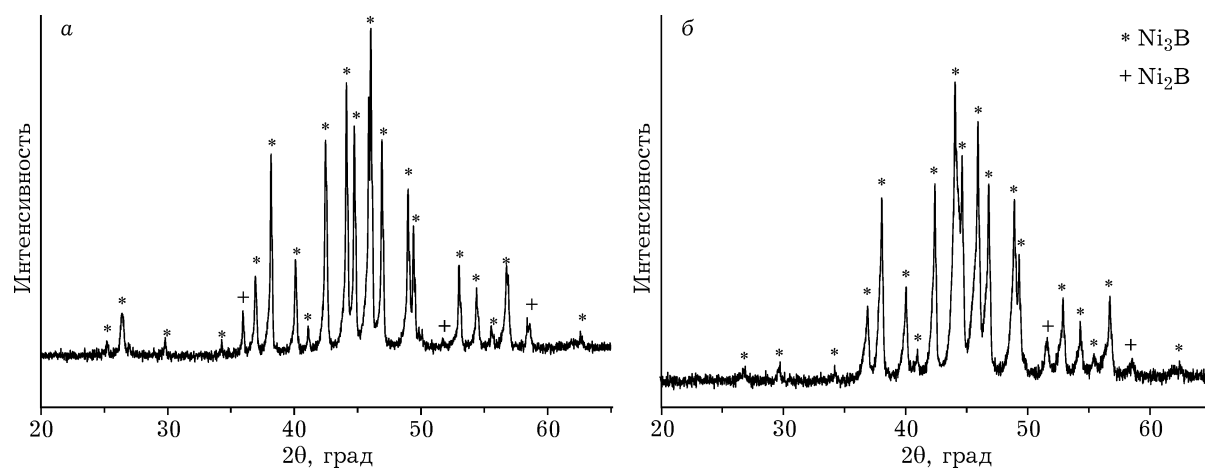


Рис. 3. Рентгенограммы компактов, полученных методом электроискрового спекания при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  из продукта теплового взрыва (а) и реакционной смеси  $3\text{Ni} + \text{B}$  (б).

ТАБЛИЦА 1

Относительная плотность, содержание Ni<sub>2</sub>B, микротвердость и удельное электросопротивление спеченных материалов на основе Ni<sub>3</sub>B (теоретическая плотность рассчитана с учетом присутствия примесной фазы Ni<sub>2</sub>B)

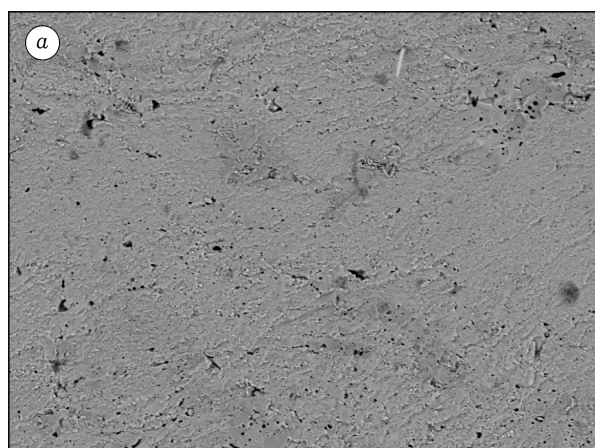
Способы получения объемного материала	Содержание Ni <sub>2</sub> B, мас. %	Относительная плотность, %	Микротвердость, НВ	Удельное электрическое сопротивление, Ом · см
Электроискровое реакционное спекание смеси 3Ni + В	1	93	1150	3.8 · 10 <sup>-3</sup>
Электроискровое спекание продукта теплового взрыва	4	89	1100	4.4 · 10 <sup>-3</sup>

рен боридов никеля обусловлен малым временем выдержки при максимальной температуре при электроискровом спекании.

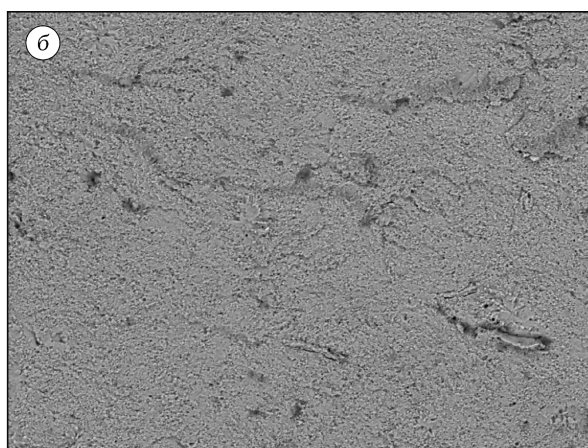
В табл. 1 приведены данные по микротвердости и удельному электрическому сопротивлению спеченных материалов. Полученные значения микротвердости хорошо согласуются с данными ранее опубликованных работ [3, 12–14], в которых материалы на основе боридов никеля получали другими способами. Микротвердость компактов, полученных реакционным спеканием смеси 3Ni + В, несколько выше микротвердости компактов, полученных спеканием продукта теплового взрыва. По величине удельного электрического сопротивления спеченные материалы различаются незначительно. Увеличение электрического сопротивления может быть связано с уменьшением от-

носительной плотности компактов и с более высоким содержанием фазы Ni<sub>2</sub>B [1].

Полученные результаты можно использовать для сравнительного анализа реакционного электроискрового спекания и электроискрового спекания порошков готовых (ранее синтезированных) продуктов. Преимущества реакционного процесса для получения и уплотнения однофазных боридов гафния и тантала HfB<sub>2</sub> и TaB<sub>2</sub> электроискровым спеканием обсуждаются в работе [15]. Более высокие относительные плотности спеченных материалов при реакционном процессе авторы связывают с вкладом теплоты экзотермической реакции в процесс уплотнения материала. В данной работе впервые показаны преимущества реакционного электроискрового спекания для процесса получения компактного борида никеля Ni<sub>3</sub>B из порошковой смеси 3Ni + В.



L D4.3 ×1.8k 50 мкм



L D3.5 ×1.8k 50 мкм

Рис. 4. Микрофотографии скола компактов, полученных методом электроискрового спекания из продукта теплового взрыва (а) и реакционной смеси 3Ni + В (б).

**ВЫВОДЫ**

1. Установлено, что методы теплового взрыва и электроискрового спекания могут успешно применяться для синтеза борида никеля  $Ni_3B$  в порошковом и объемном состоянии соответственно. Основная фаза в продуктах синтеза из смесей  $3Ni + B$  представлена  $Ni_3B$ , при этом содержание второй (примесной) фазы  $Ni_2B$  в спеченных материалах составляет 1–4 мас. %.

2. Борид никеля  $Ni_3B$ , полученный электроискровым методом в ходе реакционного спекания, имеет более дефектную структуру, чем борид никеля, полученный консолидацией продукта теплового взрыва смеси  $3Ni + B$ .

3. Электроискровое спекание реакционной механически обработанной смеси  $3Ni + B$  позволяет сократить число операций по сравнению с процессом, основанным на спекании продукта теплового взрыва этой же смеси, и получить материал с меньшей остаточной пористостью, меньшим содержанием фазы  $Ni_2B$  и более высокой твердостью.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта мэрии г. Новосибирска, 2015 г. (договор № 48).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Костецкий И. И., Львов С. Н. // Физика металлов и металловедение. 1972. Т. 33. С. 773–779.
- 2 Lee E. S., Park S. K., Park Y. H. // J. Ceram. Proc. Res. 2015. Vol. 16. P. 380–384.
- 3 Lee K. H., Chang D., Kwon S. C. // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 50. P. 4538–4543.
- 4 Hamid Z. Abdel, Hassan H. B., Attyia A. M. // Surf. & Coatings Technol. 2010. Vol. 205. P. 2348–2354.
- 5 Corrias A., Ennas G., Musinu A., Paschina G., Zedda D. // J. Non-Cryst. Solids. 1995. Vol. 192–193. P. 565–569.
- 6 Corrias A., Ennas G., Marongiu G., Musinu A., Paschina G., Zedda D. // Mater. Sci. Eng. A. 1995. Vol. 204. P. 211–216.
- 7 Nazarian-Samani M., Kamali A. R., Mobarra R., Nazarian-Samani M. // Mater. Lett. 2010. Vol. 64. P. 309–312.
- 8 Rák Zs., Bucholz E. W., Brenner D. W. // J. Nucl. Mater. 2015. Vol. 461. P. 350–356
- 9 Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Smirnov E. V., Sytnikov A. A., Yakovlev V. I., Lyakhov N. Z. // Intermetal. 2011. Vol. 19. P. 833–840.
- 10 Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Diitenberg I. A., Tyumentsev A. N., Lyakhov N. Z. // Powder Technol. 2013. Vol. 235. P. 606–613.
- 11 Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. V2.4. Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin. Germany, 2000.
- 12 Torun O., Çelikyürek I. // Mater. Design. 2009. Vol. 30. P. 1830–1834
- 13 Kulka M., Makuch N., Dziarski P., Piasecki A. // Ceram. Int. 2014. Vol. 40. P. 6083–6094.
- 14 Lou D. C., Solberg J. K., Akselsen O. M., Dahl N. // Mater. Chem. Phys. 2009. Vol. 115. P. 239–244.
- 15 Orrù R., Cao G. // Mater. 2013. Vol. 6. P. 1566–1583.