

УДК 544.45:546.882:546.28:546.26

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА $Nb_5Si_3/NbC/NbSi_2$ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2024 г. Р. М. Никонова^{а, *}, Н. С. Ларионова^а, В. И. Ладьянов^а

^аНаучный центр металлургической физики материаловедения
Удмуртского федерального исследовательского центра УрО РАН, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: rozam@udman.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 25.08.2023 г.

Принята к публикации 25.08.2023 г.

Методом алюминотермического самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получен композиционный материал на основе Nb–Si–C. Исследование данной системы представляет интерес с точки зрения получения высокотемпературных материалов нового поколения для газотурбинного моторостроения, способных заменить жаропрочные никелевые сплавы, а также потенциальной возможности формирования МАХ-фаз (фазы $M_{n+1}AX_n$, где $n = 1, 2, 3, \dots$; M – переходный d -металл; A – p -элемент; X – углерод). Полученный композит Nb–Si–C исследован методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа. Показано, что в образце формируются карбид NbC и силициды γ - Nb_5Si_3 и $NbSi_2$. Выполнен детальный анализ морфологического распределения составляющих фаз.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, алюминотермия, МАХ-фазы, ниобиевые сплавы, силициды, композиционный материал, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, структура.

DOI: 10.31857/S1028096024020119, EDN: AXZLRR

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы из систем Nb–Si и Nb–C эвтектического типа с силицидным и карбидным упрочнением ниобиевой матрицы представляют интерес как материалы для получения высокотемпературных материалов нового поколения для газотурбинного моторостроения, способных заменить жаропрочные никелевые сплавы [1–4]. Производство роторных лопаток двигателей из материалов на основе Nb–Si позволит повысить рабочую температуру лопаток до 1350°C, что на 200–350°C превышает показатель для жаропрочных никелевых сплавов. Кроме того, в отличие от последних эвтектические сплавы на основе Nb–Si обладают более низкой плотностью, что важно для повышения производительности лопаток.

Nb–Si композиты относятся к *in situ* композитам Nb_{ss}/Nb_xSi_y , структура которых определяется морфологическим распределением твердого раствора Nb_{ss} и упрочняющих силицидов Nb_xSi_y [1–6]. При наличии примеси углерода может меняться тип силицидов α -, β -, γ - Nb_5Si_3 [7, 8].

В настоящее время активно изучают влияние легирующих элементов ($X = Mo, Cr, Al, Hf, Ti, W$ и др.) на структуру, фазовый состав и механические свойства сплавов на основе Nb–Si [1–3, 9–12]. Отмечают, что введение указанных металлов за счет формирования твердых растворов $(Nb, X)_{ss}$ и сложных интерметаллидов $(Nb, X)_5Si_3$ увеличивает сопротивление к окислению и способствует повышению высокотемпературной ползучести получаемых материалов.

Материалы на основе Nb–Si в основном получают методами направленной кристаллизации, гибридного электроискрового плазменного спекания порошков, вакуумной дуговой плавки, прецизионного литья по выплавляемым моделям, механоактивации исходных порошков с последующим применением метода саморастворяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) или искрового плазменного спекания и др. [1–3, 11–14].

Исследований сплавов на основе ниобия с карбидным упрочнением эвтектического типа существенно меньше, что объясняется более высокими температурами их плавления (более 2300°C) и, соответственно вызывает необходимость использования более сложного технологического оборудования для их получения [3]. Структура этих сплавов характеризуется первичными дендритами Nb и эвтектикой Nb–NbC.

Существуют единичные работы, направленные на изучение совместного взаимодействия Nb, Si и C [15–17]. В работе [15] приведен анализ твердофазных реакций при газофазном осаждении Nb на карбид SiC. В [16] представлены данные, полученные при нанесении методом магнетронного нанесения покрытий тонких пленок Nb–Si–C. В [17] – результаты получения электрохимическим способом материалов со структурой типа ядро–оболочка NbC@Nb₃Si₃/Nb.

Кроме того, тройная система Nb–Si–C интересна тем, что в ней возможно формирование так называемых МАХ-фаз – тройных слоистых карбидов со стехиометрией $M_{n+1}AX_n$ (где $n = 1, 2, 3, \dots$; M – переходный d -металл; A – p -элемент; X – углерод), характеризующиеся сочетанием свойств металла и керамики [18, 19]. В ряде расчетных работ для тройной системы Nb–Si–C показана возможность существования МАХ-фаз различной стехиометрии – Nb₂SiC, Nb₃SiC₂ и Nb₄SiC₃ [20–22]. Однако экспериментальные данные о получении в них МАХ-фаз отсутствуют. Отсутствуют также детальные исследования формирования структуры материалов в этой тройной системе.

Температура плавления тугоплавкого ниобия, его силицидов NbSi₂, Nb₃Si, Nb₅Si₃ и карбида NbC достаточно высокие: ~2469, 1940, 1980–1770, 2520 и 3600°C соответственно. Вследствие высокой химической активности расплавов Nb–Si существует проблема предотвращения окисления сплава. Поэтому технология их получения традиционными литейными способами сопровождается высокими энергозатратами. Существенно более экономичным способом получения композиционных материалов на основе тугоплавкого ниобия является СВС, а именно – метод СВС-ме-

таллургии, основанный на восстановлении оксидов металлов в процессе горения порошковых смесей [23]. Температура горения в этом случае превышает температуру плавления компонентов и может достигать 4227°C.

Целью настоящей работы являлось получение методом СВС-металлургии композиционного материала на основе системы 2Nb–Si–C МАХ-стехиометрии и детальный анализ его структуры и фазового состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемый композит получали методом СВС-металлургии (алюмотермии). Для приготовления исходной шихтовой заготовки использовали смесь порошков технического пентаоксида ниобия Nb₂O₅ марки 2 (чистотой 98%), технического карбида кремния SiC и алюминия марки АСД-1. Для улучшения смачиваемости и, соответственно, прохождения реакции СВС вводили криолит. Для повышения температуры горения смеси в состав дополнительно вводили высокоэкзотермическую смесь на основе KClO₄.

Расчет соотношений компонентов проводили, используя реакцию:



Ранее [24] при получении подобного сплава не было обнаружено формирования предполагаемой МАХ-фазы Nb₂SiC. При синтезе МАХ-фазы Ti₃SiC₂ из-за потерь кремния в процессе реакции рекомендовано обеспечить в составе исходных порошковых смесей избыток Si относительно расчетного [25]. С учетом этого в настоящей работе количество карбида SiC брали на 10% выше относительно стехиометрии предполагаемой МАХ-фазы Nb₂SiC.

Для удаления влаги исходные порошки подвергали сушке при температуре $T = 110$ – 120°C в течение 3 ч в сушильных шкафах. Синтез осуществляли в СВС-реакторе РВС-10 объемом 10 л, в среде аргона ($P_{\text{Ar}} = 80$ атм). Реакцию горения инициировали путем нагрева вольфрамовой спирали.

Рентгеноструктурные исследования образца выполнены на дифрактометре Дрон-6 (CuK_α-излучение). Фазовый состав полученного композита анализировали с помощью пакета программ MISA [26]. Исследования морфологии проводили с помощью растрового электронного микроскопа Termo Fisher Scientific Quattro S, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа на

основе спектрометра EDAX Octane Elect Plus EDS System. Содержание углерода определяли на анализаторе углерода “Метавак” по методике сжигания образца в потоке кислорода с регистрацией в ячейке инфракрасного спектрометра с точностью анализа 0.001 вес. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом СВ-синтеза получен плотный слиток цилиндрической формы. Согласно результатам анализа, содержание углерода в образце составило – 6.1 масс. %, что превышает необходимое количество для стехиометрического состава предполагаемой МАХ-фазы Nb_2SiC (5.32 масс. % С).

На рис. 1 представлена дифрактограмма от полученного образца. Анализ показывает, что слиток является композитом, содержащим три фазы – NbC , Nb_5Si_3 и NbSi_2 . По данным количественной оценки содержание указанных фаз составило 67, 21 и 12 масс. % соответственно. В табл. 1 приведены параметры решеток синтезированных фаз в сравнении с табличными значениями. Видно, что параметр решетки c для $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ и NbSi_2 увеличен. На дифрактограмме рефлексы силицидов сдвинуты влево, карбида NbC – вправо. В области углов $2\theta = 65^\circ$ рефлексы силицида $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ по сравнению с интенсивностью на штрих-дифрактограмме для равновесных фаз имеют более высокую интенсивность. γ -модификация силицида Nb_5Si_3 имеет структурный

тип Mn_5Si_3 . Группой Новотного показано [27], что для стабильности соединений такого типа необходимо некоторое количество атомов неметаллов В, N, О, С. Авторами [7] также отмечено, что примеси углерода стабилизируют структуру $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$. Поэтому $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ фактически является тройным соединением $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ (фазой Новотного). Методами атомистического моделирования показано, что примеси углерода формируют одномерный дефект вдоль направления c [8]. Поскольку атомы углерода имеют меньший радиус, чем атомы ниобия и кремния, то они занимают позиции в междоузлиях решетки силицида. Последнее приводит к заметному росту параметра решетки вдоль оси c , в результате чего возможны существенные механические напряжения в этом направлении структуры.

Методом растровой электронной микроскопии проведены детальные исследования морфологии структурных составляющих синтезированного композита. На рис. 2 представлены изображения поверхности разрушения образца. Видно, что полученный материал имеет плотную структуру, характеризующуюся наличием нескольких составляющих. Хорошо видны вытянутые частицы стержневидной формы с ровными гранями размером 30×80 мкм (рис. 2в). Они не имеют определенной направленности, их протяженность может достигать более 200 мкм (рис. 2б, 2г). Можно видеть также большое количество частиц правильной геометрической

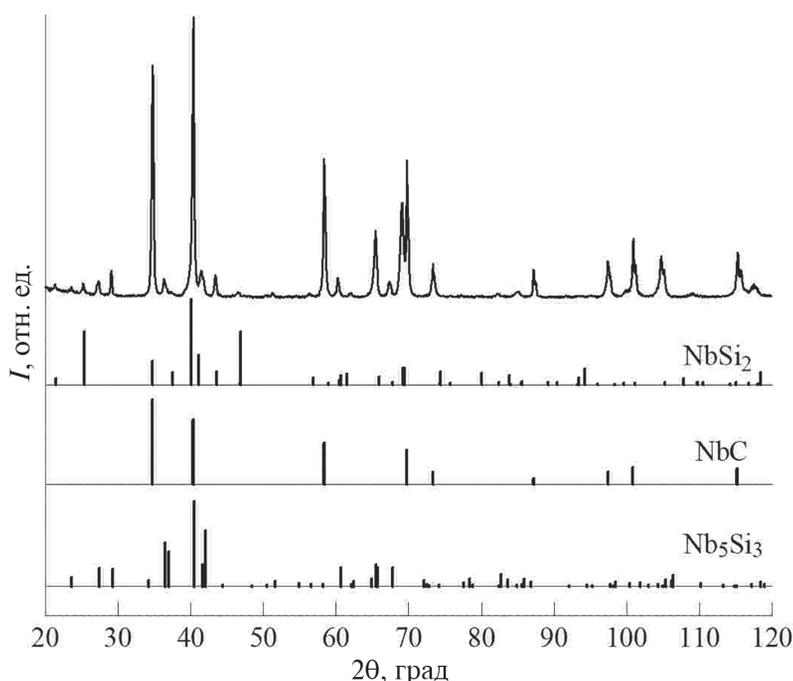


Рис. 1. Дифрактограмма от образца Nb–Si–C и штрих-диаграммы, соответствующие фазам NbSi_2 , NbC , Nb_5Si_3 .

Таблица 1. Параметры решетки синтезированных фаз (табличные значения получены из базы данных MISA)

Параметр решетки, Å	Nb ₅ Si ₃ (гексагональная)		NbC (кубическая)		NbSi ₂ (гексагональная)	
	табл.	эсп.	табл.	эсп.	табл.	эсп.
<i>a</i>	7.520	7.582	4.471	4.4695	4.791	4.817
<i>c</i>	5.238	5.288	—	—	6.588	6.604

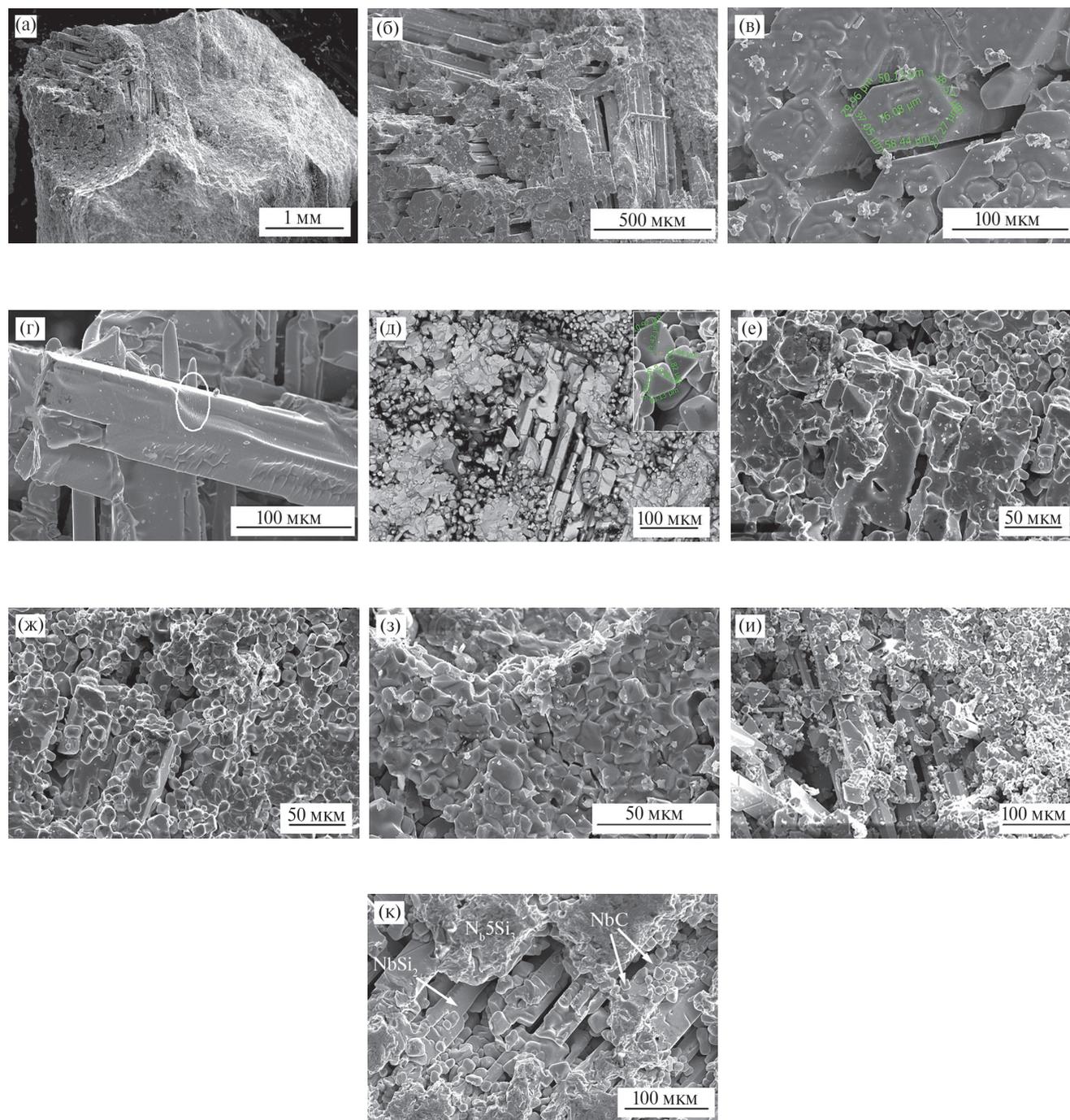


Рис. 2. Изображение поверхности разрушения образца, полученное методом растровой электронной микроскопии.

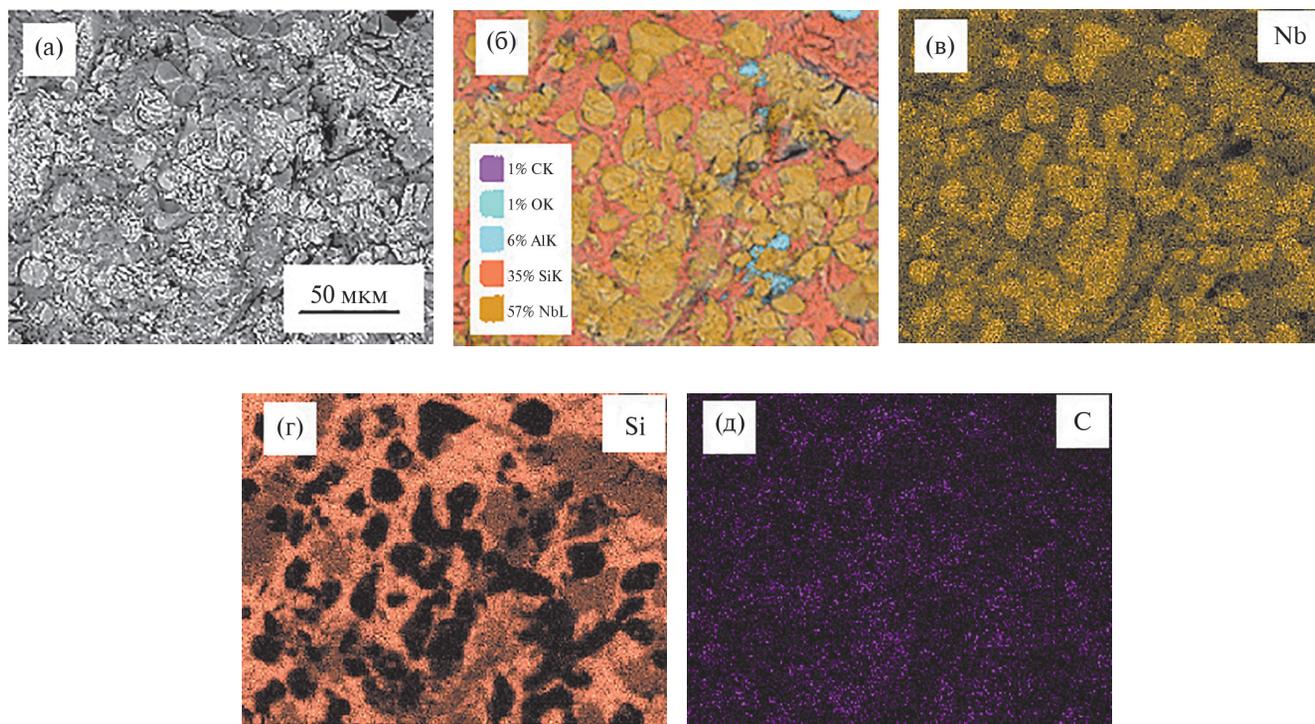


Рис. 3. Карты распределения Nb, Si, C на отдельном участке поверхности разрушения образца.

(пирамидальной) формы (рис. 2д, 2ж, 2и). Размер граней пирамиды составляет ~ 10 мкм (вставка на рис. 2д). На некоторых участках указанные частицы имеют сглаженные формы, не имеют явных граней (рис. 2е–2и). Пирамидальные и/или округлые частицы плотно окружены бесформенными частицами (рис. 2д, 2ж, 2и). Пирамидальные/округлые частицы могут быть внедрены и в вытянутые стержневидные частицы (рис. 2д, 2ж, 2и, 2к).

С целью идентификации частиц проведен локальный рентгеноспектральный анализ отдельных участков поверхности. Исследования показали, что пирамидальные/округлые частицы, составляющие большую часть объема, соответствуют частицам карбида ниобия NbC. Зерна карбида NbC окружены силицидами. Вытянутые частицы стержневидной формы имеют максимальное содержание кремния и соответствуют силициду NbSi₂. Частицы с меньшим содержанием Si, не имеющие определенной формы, представляют собой силицид ниобия Nb₅Si₃. Распределение карбида NbC и силицидов Nb₅Si₃, NbSi₂ хорошо видно на рис. 2к. Карты распределения Nb, Si и C, приведенные на рис. 3, подтверждают разную концентрацию составляющих фаз на отдельных участках.

Обратим внимание на размытый вид вытянутых протяженных частиц NbSi₂ (рис. 2в, 2г) и некоторых карбидных частиц NbC (рис. 2е–2и).

Наиболее вероятно, что подобный вид можно объяснить присутствием жидкой фазы в процессе синтеза композита, плавлением и быстрым затвердеванием. На рис. 2г характерный рельеф выделен овалом. Температура плавления NbSi₂ составляет -1940°C , карбида NbC – $3500\text{--}3900^{\circ}\text{C}$. То есть температура фронта горения в процессе СВ-синтеза была не менее 3500°C .

Формирование МАХ-фазы Nb₂SiC в образце при выбранных условиях синтеза не обнаружено. Синтезированные фазы NbC, Nb₅Si₃ и NbSi₂ являются конкурирующими по отношению к МАХ-фазе Nb₂SiC [22]. Поиск технических условий возможного синтеза Nb₂SiC является предметом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (алюминотермии) получен плотный композит на основе системы Nb–Si–C. Показано, что в результате СВ-реакции формируются карбид NbC и силициды $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ и NbSi₂. Анализ методом растровой электронной микроскопии позволил выявить морфологическое распределение составляющих фаз. Сформированный карбид NbC составляет большую часть объема композита и представлен в виде частиц правильной геометрической (пирамидальной) формы с размером граней пирамиды

~10 мкм. На некоторых участках частицы карбида не имеют явных граней, наблюдаются сглаженные их формы. Пирамидальные и/или округлые карбидные частицы плотно окружены силицидами. Фаза Nb₃Si₃ представлена в виде массива неопределенной формы. Силицид NbSi₂ – вытянутые частицы стержневидной формы с ровными гранями размером 30 × 80 мкм протяженностью до 200 мкм и более, не имеющие определенной направленности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. регистрации 121030100001-3). Авторы выражают благодарность В.А. Кареву за получение образцов методом СВС, И.К. Аверкиеву за проведение исследований методом растровой электронной микроскопии.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Geng J.* // Development of niobium silicide based in situ composites. Next generation materials for high temperature applications. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 308 p.
2. *Bewlay B.P., Jackson M.R., Zhao J.-C., Subramanian P.R.* // Metal. Mater. Trans. A. 2003. V. 34A. P. 2043. <https://www.doi.org/10.1007/s11661-003-0269-8>
3. *Карнов М.И.* // Металловедение и термическая обработка. 2018. Т. 751. № 1. С. 9.
4. *Светлов И.Л.* // Металловедение. 2010. № 9–10. С. 18.
5. *Карнов М.И., Внуков В.И., Строганова Т.С., Прохоров Д.В., Желтякова И.С., Гнесин Б.А., Кийко В.М., Светлов И.Л.* // Известия РАН. Серия Физическая. 2019. Т. 83. № 10. С. 1353. <https://www.doi.org/10.1134/S0367676519100156>
6. *Garip Y.* // Arch. Metall. Mater. 2020. V. 65 № 2. P. 917. <https://www.doi.org/10.24425/amm.2020.132839>
7. *Савицкий Е.М., Ефимов Ю.В., Бодак О.И., Харченко О.И., Мясников Е.А.* // Неорганические материалы. 1981. Т. 17. № 12. С. 2207.
8. *Кузьмина Н.А., Марченко Е.И., Еремин Н.Н., Якушев Д.А.* // Труды ВИАМ. 2018. Т. 61. № 1. С. 15. <https://www.doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-1-2-2>
9. *Fujikura M., Kasama A., Tanaka R., Hanada S.* // Mater. Trans. 2004. V. 45. № 2. P. 493. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.493>
10. *Yu Q.S., Fang H.Y., Wang K.Y.* // Sci. China Series E: Technol. Sci. 2009. V. 52. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1007/s11431-008-0297-0>
11. *Fei D., Lina J., Sainan Y., Linfen S., Junfei W., Hu Z.* // Chinese J. Aeronautics. 2014. V. 27. № 2. P. 438. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2013.07.032>
12. *Zhang S., Guo X.* // Intermetallics. 2016. V. 70. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.12.002>
13. *Liu W., Sha J.B.* // Mater. Design. 2016. V. 111. P. 301. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.087>
14. *Shkoda O.A., Lapshin O.V.* // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2020. V. 29. № 2. P. 96. <https://www.doi.org/10.3103/S1061386220020144>
15. *Wang Y., Liu Q., Zhang L., Cheng L.* // J. Coat. Technol. Res. 2009. V. 6. № 3. P. 413. <https://www.doi.org/10.1007/s11998-008-9129-1>
16. *Nedfors N., Tengstrand O., Flink A., Eklund P., Hultman L., Jansson U.* // Thin Solid Films. 2013. V. 545. P. 272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.066>
17. *Li H., Nong Z., Xu Q., Song Q., Chen Y., Man T., Hao Ch.* // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 032008. 2021. V. 714. <https://www.doi.org/10.1088/1755-1315/714/3/032008>
18. *Barsoum M.W.* // Prog. Solid State Chem. 2000. V. 28. P. 201. [https://www.doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://www.doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6)
19. *Андреевский П.А.* // Успехи физических наук. 2017. Т. 187. № 3. С. 296. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.09.037972>
20. *Shiquan F., Feng G., Feng M., Zheng W., Chaosheng Y., Cheng X., Kun Y.* // Chem. Phys. 111321. 2021. V. 551. <https://www.doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111321>
21. *Ghebouli B., Ghebouli M.A., Fatmi M., Louail L., Chih T., Bouhemadou A.* // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2015. V. 25. P. 915. [https://www.doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63680-9](https://www.doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63680-9)
22. *Grechnev A., Li S., Ahuja R.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 15. P. 3071. <https://doi.org/10.1063/1.1791734>
23. Материалообразующие высокоэкзотермические процессы: металлотермия и горение систем термитного типа / Ред. Алымов М.И. М.: РАН, 2021. 376 с.
24. *Nikonova R.M., Larionova N.S., Lad'yanov V.I., Pushkarev B.E., Panteleyeva A.V.* Structure and phase composition of Nb-Si-C-based composites prepared by SHS method. // XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, September 16-20, 2019, Moscow, Russia: Chernogolovka IPCP RAS 2019. P. 301. eISBN 978-5-6040595-4-8
25. *Перевилов С.Н., Семенова В.В., Лысенков А.С.* // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 987. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080213>
26. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // Metal Science and Heat Treatment. 2000. V. 42. P. 309. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>
27. *Nowotny H., Boiler H., Zwilling G.* Carbides and silicides. // Proc. of the 5th Materials Research Symposium sponsored by the Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, October 18–21, 1971, Gaithersburg, Maryland. P. 783.

Electron Microscopic Analysis of the Nb₅Si₃/NBC/NbSi₂ Composite Structure

R. M. Nikonova^{1,*}, N. S. Larionova¹, V. I. Lad'yanov¹

¹*Scientific Center for Metallurgical Physics and Materials Science, Udmurt Federal Research Center of the UB of the RAS, Izhevsk, 426067 Russia*

**e-mail: rozam@udman.ru*

The method of aluminothermic self-propagating high-temperature synthesis was used to obtain a composite material based on Nb-Si-C. The study of this system is of interest from the point of view of obtaining high-temperature materials of a new generation for gas turbine engine building, capable of replacing heat-resistant nickel alloys, as well as the potential possibility of forming MAX-phases (phases $M_{n+1}AX_n$ where $n = 1, 2, 3, \dots$; M is transitional d -metal, A – p -element, X – carbon). The resulting Nb-Si-C composite were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and X-ray spectral microanalysis. It is shown that NbC carbide and silicides γ -Nb₃Si₃ and NbSi₂ are formed in the sample. A detailed analysis of the morphological distribution of the constituent phases has been carried out.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, aluminothermy, MAX-phases, niobium alloys, silicides, composite material, crystal structure, X-ray diffraction analysis, electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis, microstructure.