

СИНТЕЗ η -КАРБИДА НИОБИЯ $Nb_3(Fe,Al)_3C$ МЕХАНОСПЛАВЛЕНИЕМ В ЖИДКОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

© 2023 г. М. А. Еремина^{а,*}, С. Ф. Ломаева^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

*e-mail: mrere@mail.ru

Поступила в редакцию 22.08.2022 г.

После доработки 22.08.2022 г.

Принята к публикации 01.11.2022 г.

Впервые методом механического сплавления Nb, Al, Fe в петролейном эфире с последующим отжигом синтезирована фаза η -карбида $Nb_3(Fe,Al)_3C$. Синтез карбида идет за счет углерода, аккумулированного из среды измельчения. Показано, что в случае использования для механосплавления стальных контейнеров и шаров возможно получение композитов на основе η -карбида без дополнительного введения железа, в формировании $Nb_3(Fe,Al)_3C$ участвует намототое железо.

Ключевые слова: η -карбид $Nb_3(Fe,Al)_3C$, механосплавление, петролейный эфир

DOI: 10.31857/S0044453723050084, **EDN:** MQNBMP

Включения η -карбидов с кубической решеткой типа M_6C группы $Fd\bar{3}m$ обнаруживается в сталях и сплавах на основе железа, а также в покрытиях, содержащих вольфрам, ниобий и молибден [1–3]. В монофазном состоянии η -карбиды со стехиометрией $(M,M')_6C$ получают карбо-термическим восстановлением порошков солей металлов в присутствии углерода (графита, сажи, нанотрубок) (например, [4]). Кроме того, η -карбиды можно получить механосплавлением (МС) порошков металлов в присутствии графита или углеводородной среды [5, 6]. Методы механосплавления, механохимического синтеза имеют большие перспективы для создания многокомпонентных фаз со структурами различной сложности и композитов на их основе [7, 8].

Тугоплавкие η -карбиды с ниобием могут быть перспективны в качестве материалов с высокой твердостью и износостойкостью, но они практически не изучены. Формирование фаз Nb_3Fe_3C наблюдали в [1–4]. Фазы η -карбидов $Nb_3(Fe,Al)_3C$ с различным соотношением железа и алюминия были синтезированы спеканием исходных компонентов при 1350°C [9]. Методом МС их не получали, хотя известно, что при использовании МС в углеводороде η -карбиды систем W–Fe и Nb–Fe формируются при более низких температурах — при 900°C [10, 11].

Формирующиеся в процессе МС карбиды, карбогидриды, гидриды и интерметаллиды способствуют интенсивному изнашиванию поверхности измельчающих тел [11]. Загрязнение мате-

риалами измельчающих тел и среды измельчения чаще всего снижает уровень свойств синтезируемого сплава. Однако в случае синтеза железосодержащих η -карбидов намот с измельчающих шаров и контейнеров из закаленной стали может быть использован на формирование η -фазы.

Цель работы — синтез фазы $Nb_3(Fe,Al)_3C$ методом механического сплавления в жидком углеводороде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза фазы $Nb_3(Fe,Al)_3C$ были взяты порошки ниобия (чистота 99.6 мас. %, ~50 мкм), алюминия (99.0 мас. %, ~60 мкм), железа (98.0 мас. %, 3–20 мкм) и графита (99.9 мас. %, ~1000 мкм). МС порошков проводили с использованием шаровой планетарной мельницы Fritsch P7 (~700 об./мин). Контейнеры (объем 45 см³) и шары (20 шт. диаметром 8 мм) сделаны из закаленной стали ШХ15. Контейнеры с порошками были заполнены петролейным эфиром доверху. Для определения оптимального варианта синтеза фазы МС проводили различными способами. Составы исходных смесей порошков и время МС показаны в табл. 1. Состав порошка NbAlFeC близок к стехиометрии Nb_3FeAl_2C . В состав порошка NbAlC не вводили железо в расчете на то, что оно может появиться в результате намота. В состав порошков NbAlFe и NbAl не вводили графит для того, чтобы выяснить роль углерода, который получают системы из петролейного эфира. Порошки отжигали 1 ч при 900°C в атмосфере Ar.

Таблица 1. Состав исходных смесей порошков и время МС (τ)

Название образца	Nb	Al	Fe	C _{графит}	Nb : Al	Nb : Fe	τ, ч
	мас. %/ат. %				мас. %		
NbAlFeC-2 и NbAlFeC-3	70/43	13/29	14/14	3/14	84 : 16	83 : 17	2 и 3
NbAlC-2 и NbAlC-3	83/50	12/25	—	5/25	87 : 13	—	2 и 3
NbAlFe-2, NbAlFe-3 и NbAlFe-5	72/50	14/33	14/17	—	84 : 16	83 : 17	2, 3 и 5
NbAl-2, NbAl-3 и NbAl-5	85/66	15/34	—	—	85 : 15	—	2, 3 и 5

Исследования фазового состава проведены на дифрактометре Rigaku MiniFlex (Rigaku Co, Япония) в CoK_α -излучении. Количественный анализ фазового состава проводился с использованием программы PHAN% [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1–4 показаны дифрактограммы порошков после МС и последующего отжига. После МС в фазовом составе порошков NbAlFeC-2 и NbAlFeC-3 (рис. 1, 1 и 1, 2) присутствуют исходные компоненты (Nb, Fe, Al, графит). После 3 ч МС формируется фаза гидроксида $\text{NbH}_{0.7-0.9}$ (рис. 1, 2) за счет водорода, появившегося в результате термокаталитического разложения петролейного эфира на поверхности частиц порошка, измельчающих тел и контейнеров [13, 14].

После отжига порошков NbAlFeC-2 и NbAlFeC-3 (рис. 1, 3 и 4, табл. 2) помимо η -карбида $\text{Nb}_3(\text{Fe,Al})_3\text{C}$ образуется смесь фаз – карбиды ни-

обия и интерметаллиды Nb–Al, при этом сохраняются Nb, Fe и графит, то есть взаимодействие компонентов прошло лишь частично. В составе порошка NbAlFeC-3 увеличивается количество карбидных фаз – $\text{Nb}_3(\text{Fe,Al})_3\text{C}$, Nb_2C . Нужно отметить, что почти все исходное железо остается в виде ОЦК-фазы, то есть на данном этапе МС в формировании $\text{Nb}_3(\text{Fe,Al})_3\text{C}$ участвует в основном железо, попадающее в систему в результате намола.

На рис. 2, 1 и 2, 2 приведены дифрактограммы порошков NbAlC-2 и NbAlC-3 после МС. Сохраняются Nb, Al и графит. После 3 ч МС появляется набор линий фазы гидроксида ниобия $\text{NbH}_{0.7-0.9}$ и наблюдается значительное уширение основания первого пика ниобия, что может указывать на процесс формирования фазы сильно пересыщенного твердого раствора компонентов в ниобии. Кроме того, становится интенсивнее и шире линия вблизи угла 52–53 град. Помимо алюминия в этой области располагается первая линия ОЦК

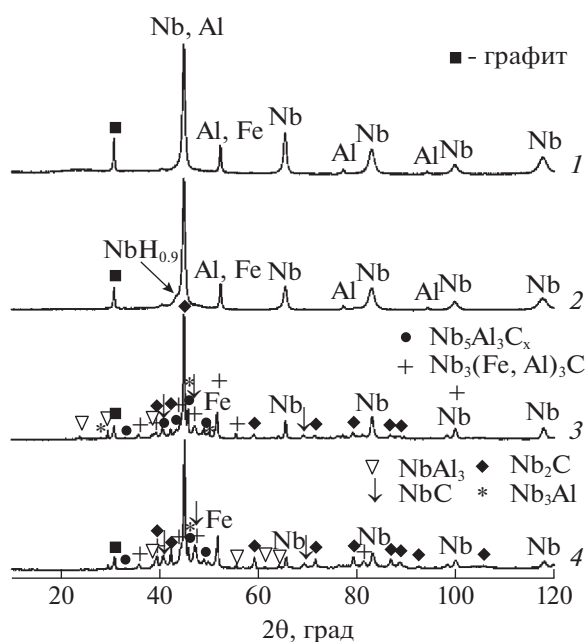


Рис. 1. Дифрактограммы порошков после (1, 2) МС и (3, 4) отжига: (1, 3) NbAlFeC-2 и (2, 4) NbAlFeC-3.

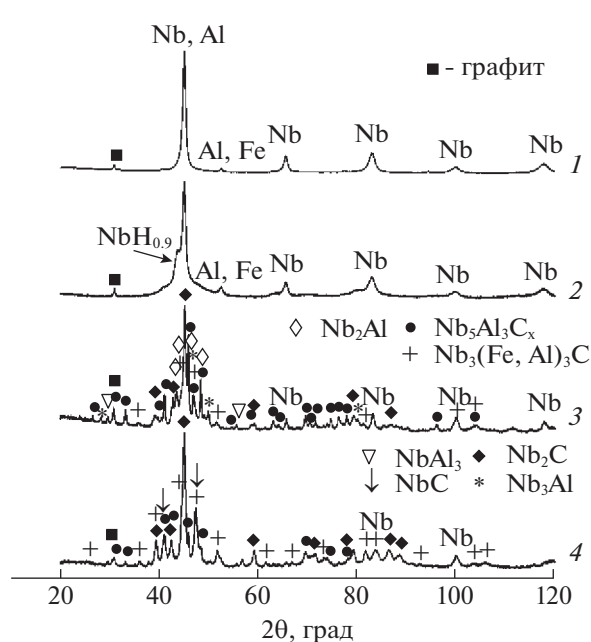


Рис. 2. Дифрактограммы порошков после (1, 2) МС и (3, 4) отжига: (1, 3) NbAlC-2 и (2, 4) NbAlC-3.

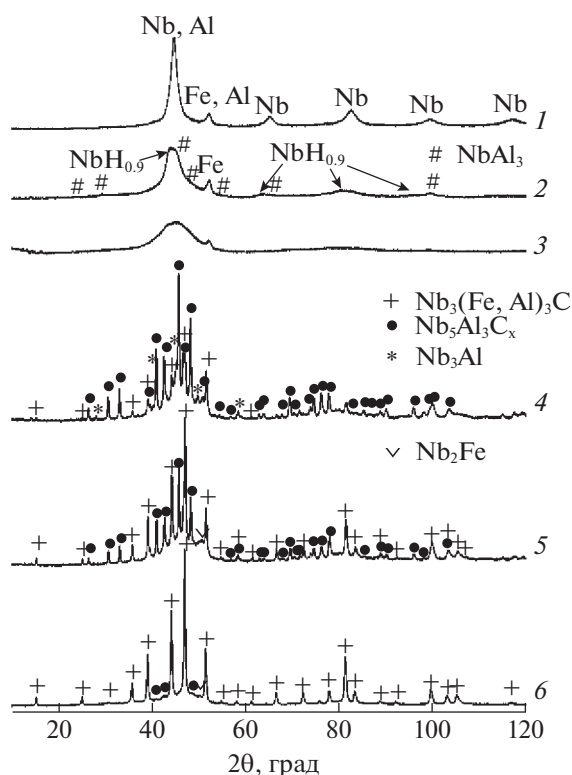


Рис. 3. Дифрактограммы порошков после (1–3) МС и (4–6) отжига: (1, 4) NbAlFe-2, (2, 5) NbAlFe-3, (3, 6) NbAlFe-5.

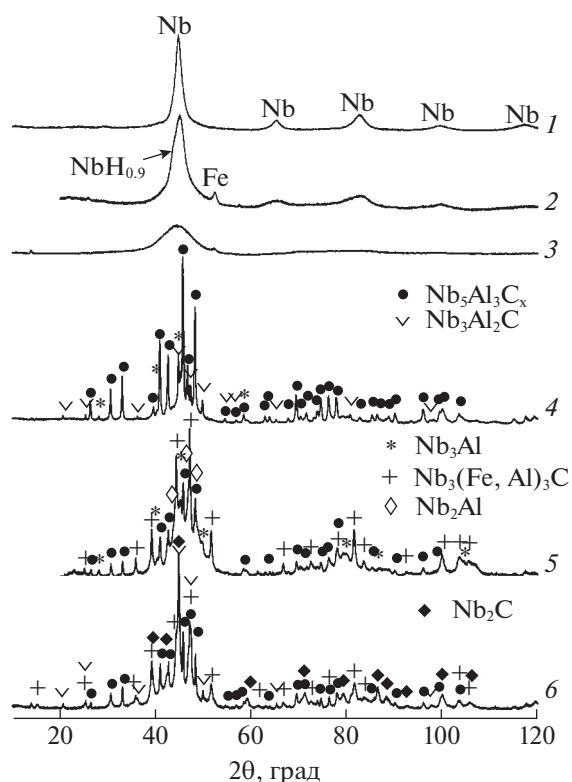


Рис. 4. Дифрактограммы порошков после (1–3) МС и (4–6) отжига: (1, 4) NbAl-2, (2, 5) NbAl-3, (3, 6) NbAl-5.

железа. Очевидно, рост ширины и интенсивности линии вызван появлением намотого железа.

Отжиг порошков NbAlC-2 и NbAlC-3 (рис. 2, 3 и 2, 4, табл. 2) приводит к формированию фаз $\text{Nb}_3(\text{Fe, Al})_3\text{C}$, карбидов ниобия и интерметаллидов Nb–Al. При этом Nb и графит частично сохраняются, как и в порошках NbAlFeC. С увеличением времени МС до 3 ч доля фазы $\text{Nb}_3(\text{Fe, Al})_3\text{C}$ возрастает в 4 раза, карбида Nb_2C – в 3 раза.

На дифрактограммах порошков NbAlFe-2 и NbAlFe-3 после МС (рис. 3, 1 и 3, 2) присутствуют линии исходных компонентов. После 3 ч МС существенная доля ниобия переходит в состав гидроксида ниобия $\text{NbH}_{0.7-0.9}$ и интерметаллида NbAl_3 . Уширение линий ниобия указывает на сильную степень разупорядочения кристаллической структуры и на возможное формирование рентгеноаморфного состояния. В составе порошка NbAlFe-5 (рис. 3, 3) присутствуют гидрид ниобия

Таблица 2. Массовые доли фаз без учета графита ($\pm 3\%$)

Порошок	$\text{Nb}_3(\text{Fe, Al})_3\text{C}$	$\text{Nb}_5\text{Al}_3\text{C}_x$	$\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$	Nb_2C	NbC	NbAl ₃	Nb_3Al	Nb_2Al	Nb	Fe	Nb_2Fe
NbAlFeC-2	17	12	—	15	5	7	4	—	24	16	—
NbAlFeC-3	26	8	—	29	7	4	—	—	15	11	—
NbAlC-2	10	34	—	10	—	3	10	20	13	—	—
NbAlC-3	40	12	—	30	12	—	—	—	6	—	—
NbAlFe-2	25	55	—	5	—	—	7	—	—	8	—
NbAlFe-3	53	28	—	—	—	—	—	—	—	—	19
NbAlFe-5	95	2	—	—	—	—	—	—	—	—	3
NbAl-2	—	73	20	—	—	—	7	—	—	—	—
NbAl-3	35	22	10	—	—	—	6	27	—	—	—
NbAl-5	41	24	16	19	—	—	—	—	—	—	—

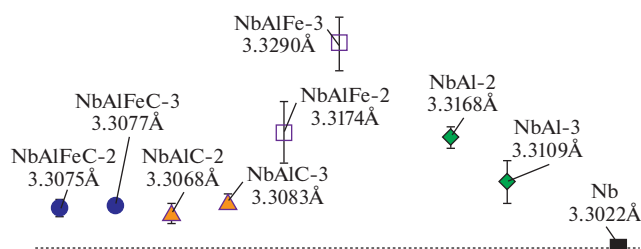


Рис. 5. Параметр решетки ниобия для МС порошков. Пунктиром показано значение для исходного ниобия. В случае NbAlFe-5 и NbAl-5 параметры определить не удалось.

$\text{NbH}_{0.7-0.9}$, рентгеноаморфная фаза и железо. Линии фазы NbAl_3 не видны, интенсивность линии железа снижается по сравнению с порошком NbAlFe-3.

После отжига порошка NbAlFe-2 (рис. 3, 4, табл. 2) формируется состав с преобладанием фазы $\text{Nb}_5\text{Al}_3\text{C}_x$. В отожженном порошке NbAlFe-3 (рис. 3, 5) доля $\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$ составляет около 53 мас. % (табл. 2). Расчет концентрации железа с учетом состава фазы $\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$, определенного по параметру ее решетки [9], показал, что на формирование такого количества $\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$ расходуется около 9 мас. % железа. Остальное железо находится в составе другой фазы. На дифрактограмме (рис. 3, 5) вблизи угла 50° видна широкая линия, положение которой вероятнее всего соответствует дисперсной или сильно разупорядоченной фазе Nb_2Fe . Отжиг порошка NbAlFe-5 приводит к формированию 95 мас. % $\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$ с сохранением небольшой доли фаз $\text{Nb}_5\text{Al}_3\text{C}_x$ и Nb_2Fe (рис. 3, 5, табл. 2).

На дифрактограмме порошка NbAl-2 после МС (рис. 4, 1) видны только уширенные линии ниобия, что свидетельствует о растворении алюминия и формировании твердого раствора на основе ниобия. В составе порошка NbAl-3 (рис. 4, 2) появляется железо, есть признаки формирования гидрида ниобия, наблюдается уширение основания первого пика ниобия, связанное с появлением рентгеноаморфной фазы. Подобное наблюдалось при МС $\text{Nb}_{50}\text{Al}_{50}$ [15]. С ростом времени МС доля ниобия снижется, увеличивается доля гидрида и рентгеноаморфной фазы (рис. 4, 3).

После отжига NbAl-2 (рис. 4, 4, табл. 2) в составе порошка преобладает фаза $\text{Nb}_5\text{Al}_3\text{C}_x$. Увеличение длительности МС (порошки NbAl-3 и NbAl-5) приводит к появлению фазы $\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$ вместо $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$ (рис. 4, 5 и 4, 6). В составе отожженного NbAl-5 доля $\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$ несколько увеличивается и появляется заметная доля карбида ниобия Nb_2C . В данном случае доля

$\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$ определяется количеством намолотого железа.

Из сравнения фазовых составов полученных порошков (табл. 2) видно, что наибольшая доля (~95 мас. %) η -карбида $\text{Nb}_3(\text{Fe},\text{Al})_3\text{C}$ получается в порошке NbAlFe-5. Формирование около 40 мас. % карбида в порошках NbAlC-3 и NbAl-5 определяется долей намолотого железа. С учетом состава η -карбида [9] расчетная доля намолотого железа в порошке NbAl-5 — 10 мас. %, в NbAlC-3 и NbAlFeC-3 — 5 мас. %, в NbAlFe-5 — около 1 мас. %.

Об эффективности сплавления компонентов можно судить по исчезновению линий алюминия и железа и изменению параметра решетки ниобия. На рис. 5 показаны параметры ОЦК решетки исходного ниобия и МС порошков. Литературные данные [16, 17] свидетельствуют о том, что растворение алюминия и железа в ниобии приводит к снижению параметра его решетки. При предельной растворимости железа или алюминия в ниобии его параметр составляет 3.282 или 3.276 Å соответственно. Растворение водорода, углерода, азота значительно увеличивает параметр решетки ОЦК Nb. Так, для состава ОЦК фазы $\text{NbH}_{0.68}$ получен параметр решетки 3.41 Å [18].

Полученные нами параметры решетки заметно выше, чем у исходного ниобия (рис. 5), т.е. во всех случаях речь идет о растворении в ниобии больших количеств водорода и углерода. Наиболее высокие значения параметра решетки получены для порошка NbAlFe-3. Поскольку железо активно катализирует процесс разложения углеводорода, то введение его в исходный состав сплава приводит к большей скорости насыщения порошка водородом и углеродом. Наименьшие значения параметра решетки характерны для составов с графитом. Графит, будучи лубрикантом, затрудняет измельчение и сплавление металлических частиц, экранируя их поверхность.

Интересно отметить, что для фазы намолотого железа в порошках NbAl и NbAlC, а также железа, введенного в состав порошков NbAlFe, характерна большая ширина и небольшая интенсивность, при этом параметр ОЦК решетки не отличается от исходного железа — 2.865(1) Å, т.е. железо находится в наноструктурном или сильно разупорядоченном состоянии. Наноструктурное железо быстрее взаимодействует с другими компонентами в процессе МС и участвует в образовании рентгеноаморфной фазы (см. порошки NbAl-5 и NbAlFe-5). Железо в составе порошка NbAlFeC не успевает перейти в наноструктурное состояние за 2–3 ч МС, очевидно, из-за влияния графита.

Для отожженных порошков NbAl-2, NbAl-3 и NbAl-5 расчет доли углерода в фазах показал, что в процессе МС из петролейного эфира аккумулируется около 1.4, 2 и 3 мас. % углерода, соответственно. Расчет количества углерода в фазах (без

учета графита) отожженного порошка NbAlC-3 дает порядка 3 мас. %. Это означает, что на начальных этапах МС в жидких углеводородах графит не является основным источником углерода и практически не участвует в процессах карбидообразования при последующей термообработке.

При термообработке формирование η -карбида $Nb_3(Fe,Al)_3C$ происходит как на базе рентгеноаморфной фазы, так и на базе ОЦК твердого раствора. Однако в последнем случае доля карбидов будет меньше, как это наблюдается для порошков, механосплавленных в течение 2 и 3 ч.

Таким образом, в работе показана возможность синтеза фазы η -карбида $Nb_3(Fe,Al)_3C$ и композитов на его основе методом механического сплавления порошков Nb, Al, Fe в жидком углеводороде с последующей термообработкой. Основным источником углерода для образования η -карбида служит среда измельчения (петролейный эфир). В случае использования для МС стальных контейнеров и шаров возможно получение композитов с различным содержанием фазы $Nb_3(Fe,Al)_3C$ без введения железа в исходную смесь, поскольку синтез фазы идет за счет намотного железа.

Работа выполнена в рамках ГЗ Минобрнауки РФ (№ ВВ_2021_121030100003-7) с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chaus A.S., Braëik M., Sahul M., Tittel V.* // Metal Sci. Heat Treatment 2020. V. 62. № 7–8. P. 489. <https://doi.org/10.1007/s11041-020-00590-5>
2. *Zhan J.M., Bi H.Y., Li M.C.* // Sci. China Tech. Sci. 2022. V. 65. P. 169. <https://doi.org/10.1007/s11431-021-1865-7>
3. *Malfliet A., Momprou F., Chassagne F. et al.* // Met. Mater. Trans. A. 2011. V. 42. № 3333. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0745-5>
4. *Shengda G., Tao S., Rui B. et al.* // Rare Metal Mater. Eng. 2018. V. 47. № 7. P. 1986. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(18\)30169-3](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(18)30169-3)
5. *Kwon Y.J., Yoo J.S., Park S.K. et al.* // J. Korean Soc. Heat Treat. 2018. V. 31. № 4. P. 165. <https://doi.org/10.12656/jksht.2018.31.4.165>
6. *Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Kharanzhevsky E.V. et al.* // Proc. Struct. Integrity. 2021. V. 32. P. 284. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2021.09.040>
7. *Michalchuk A.A.L., Boldyreva E.V., Belenguer A.M. et al.* // Frontiers in Chemistry. 2021. V. 9. № 685789. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685789>
8. *Konstanchuk I.G., Boldyrev V.V., Bokhonov B.B., Ivanov E.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2001. V. 75. № 10. P. 1723.
9. *Reiffenstein E., Nowotny H., Benesovsky F.* // Mh. Chem. 1965. V. 96. № 5. P. 1543. <https://doi.org/10.1007/bf00902087>
10. *Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Lyalina N.V. et al.* // Mater. Tod.: Proc. 2020. V. 25. P. 356. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.089>
11. *Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Kharanzhevsky E.V. et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2022. V. 105. P. 105837. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105837>
12. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // Met. Sci. Heat Treat. 2000. V. 42. P. 309. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>
13. *Kaneyoshi T., Takahashi T., Motoyama M.* // Scr. Metall. Mater. 1993. V. 29. P. 1547.
14. *Lomayeva S.F.* // Phys. Met. Metallogr. 2007. V. 104. № 4. P. 388. <https://doi.org/10.1134/S0031918X07100092>
15. *Hellstern E., Schultz L., Bormann R., Lee D.* // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. P. 1399. <https://doi.org/10.1063/1.99989>
16. *Paul E., Swartzendruber L.J.* // Bull. Alloy Phase Diagr. 1986. V. 7. P. 248.
17. *Jorda J.L., Flükiger R., Muller J.* // J. Less-common Met. 1980. V. 75. P. 227. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90120-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90120-4)
18. *Komjathy S.* // J. Less-Common Met. 1960. V. 2. P. 466.