

Синтез однофазных силицидов ниобия NbSi₂ и Nb₅Si₃

В.Г. Саламатов², О.К. Лепанова^{1,*}, О.А. Шкода¹, А.С. Щукин², И.Д. Ковалев²

¹Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия,

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова (ИСМАН),
Черноголовка, Россия

*klavdievna.K@yandex.ru

Аннотация. Представлен способ получения однофазного продукта для порошковой низкоэнергетической смеси Nb–Si. Порошковые смеси, приготовленные на стехиометрические составы NbSi₂ и Nb₅Si₃, помещали в специальный реактор по типу химической печи. В качестве теплового донора использовали порошковую смесь Ti + 26.03 вес.% Si. Исследования синтезированных продуктов методами рентгенофазового и локального микроанализов подтвердили образование однофазных продуктов – NbSi₂ и Nb₅Si₃.

Ключевые слова: ниобий, кремний, силициды ниобия, синтез, горение, однофазный продукт.

1. Введение

Материалы на основе силицидов ниобия активно рассматриваются в качестве замены жаропрочных сплавов в высокотемпературных конструкциях, в качестве основного материала для лопаток турбин высокого давления [1]. Предпринимаются попытки использовать композиты на основе ниобия и кремния для производства добавок для аддитивных технологий [2]. Из числа методов получения силицидов можно выделить: метод непосредственного взаимодействия простых и активированных веществ [3, 4], восстановление окислов, алюмино-магнийтермическое восстановление [5], осаждение из раствора [6], направленная кристаллизация [7], экструзия [8], искровое плазменное спекание [9], сфероидизация в термической плазме [10], методы порошковой металлургии [11].

Система ниобий–кремний является низкоэнергетической системой, и считается невозможным осуществить СВС без какой-либо предварительной подготовки в виде отдельного нагрева или механической активации. В работах [12–15] в режиме СВС, с использованием предварительной механической активации, получены однофазные продукты на основе NbSi₂ и Nb₅Si₃. Многие указанные методы требуют дорогостоящего, сложного оборудования и значительных затрат времени. Несмотря на большое количество работ не найден наиболее эффективный метод синтеза силицидов ниобия.

В работе представлены результаты получения порошков NbSi₂ и Nb₅Si₃ путем организации СВС в смесях Nb + 37.7 wt.% Si (NbSi₂) и Nb + 15.36 wt.% Si (сформированных из элементарных порошков, не подвергнутых предварительной подготовки – сушка, активация) в режиме термически сопряженных процессов горения.

2. Материалы и методика эксперимента

Для приготовления реакционных смесей использовался порошок кремния (Kp0, гост 2169-69), титана (марка ПТОМ) и узкая фракция порошка ниобия Nb (гост 26252-84). На Рис.1 представлены гистограммы распределения частиц кремния и ниобия по размерам.

Из приготовленных перемешиванием в керамической ступке порошковых смесей состава Nb + 37.7 wt.% Si (NbSi₂) и Nb + 15.36 wt.% Si (Nb₅Si₃) формировались цилиндрические образцы диаметра 12 мм, массой 5 г и высотой 14.8 и 11 мм соответственно. Полученные образцы оборачивались фильтровальной бумагой (толщиной 200 мкм) и размещались в реакторе (Рис.2) в центр цилиндра (кварц, внутренний диаметр 35 мм, высота 16 мм). Оставшееся пространство в цилиндре заполнялось смесью Ti + 26.03 вес.% Si до верхнего торца образцов Nb-Si. Масса смеси Ti-Si составляла 19.5 г. (при высоте 11 мм) и

21.4 г. (при высоте 14.8 мм). Контроль процесса горения осуществлялся термопарами T1, T2 (Рис.2).

Спай термопар помещались на 3 мм вглубь смесей Nb – Si (T1) и Ti – Si (T2) и находились в одной горизонтальной плоскости. Сигналы с термопар регистрировались АЦП с частотой дискретизации 4 кГц и записывались на компьютер. Инициирование горения осуществлялось нагретой электрическим током спиралью (Рис.2) в среде аргона при давлении 10^5 Па.

Исследование продуктов проводилось на дифрактометре ДРОН-3М (излучение $\text{CuK}\alpha$) с шагом по углу 0.02° и скоростью 1 град/мин. Обработку рентгенограмм проводили по базе данных ICDD PDF-2 в программе «Crystallographica Search-Match». Микроструктурные исследования проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Ultra Plus с приставкой для микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments. Анализ распределения исходных частиц кремния и ниобия по размерам проводился на лазерном анализаторе «Микросайзер-201С»

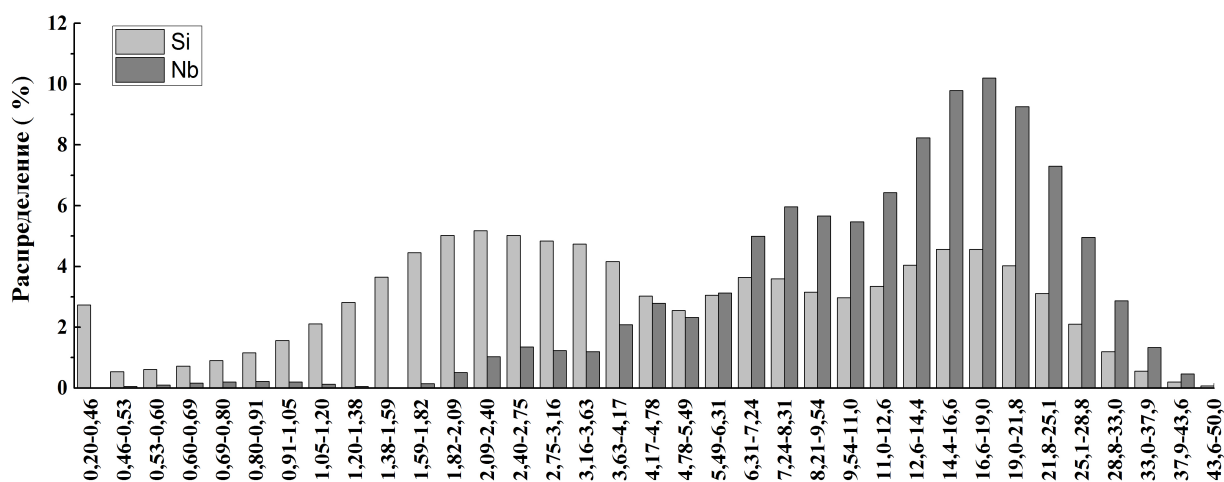


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц кремния и ниобия по размерам.

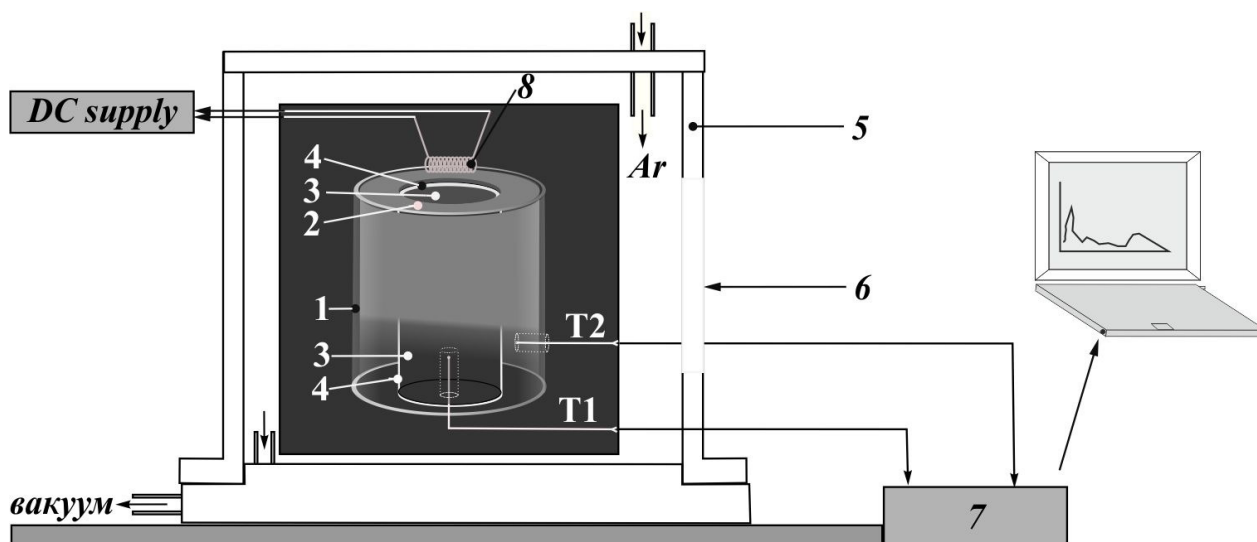


Рис.2. Схема эксперимента. 1 – кварцевый цилиндр, 2 – донор ($\text{TiSi}_{0.6}$), 3 – образец из смеси Nb-Si, 4 – фильтровальная бумага (200 мкм), 5 – реакционная камера, 6 – смотровое окно, 7 – АЦП, 8 – спираль, T1, T2 – термопары.

3. Результаты

На Рис.3 представлены типичные термограммы горения смесей. Анализ данных показал, после прохождения фронта в доноре смесь Nb_5Si_3 через 2.18 сек. начинает разогреваться со скоростью $3.6 \cdot 10^4$ K/с от 350 до 2520 K. Разогрев смеси NbSi_2 протекает в два этапа: от 330 до 630 со скоростью 615 K/с и от 630 до 1960 K со скоростью $0.99 \cdot 10^4$ K/с.

Далее температура уменьшается до значений 2480 (Nb_5Si_3) и 1900 K (NbSi_2) и начинает в течение 0.35 и 0.03 сек. возрастать до значений 2630 K и 2165 K.

Наличие на термограмме смеси Nb_5Si_3 второго максимума тепловыделения (2430 K) свидетельствует о протекании горения в режиме отрыва в результате последовательных химических реакций. При горении смеси NbSi_2 наличие второго максимума тепловыделения не фиксировалось.

После синтеза образцы Nb_5Si_3 , NbSi_2 не претерпевали геометрических изменений относительно исходного состояния, легко измельчались.

На Рис.4 приведены дифрактограммы продуктов горения смесей $\text{Nb}+37.7$ вес.% Si, $\text{Nb}+15.36$ вес.% Si и данные карточек №65-35-51, №I30-874 CCD Database PDF-2, соответствующие гексагональному NbSi_2 и тетрагональному Nb_5Si_3 .

Микроструктуры продуктов представлены на Рис.5 и Рис.6. Продукты представляют собой пористые структуры. Согласно элементному микроанализу, состав продуктов однороден и соответствует фазам NbSi_2 и Nb_5Si_3 . Однофазный продукт Nb_5Si_3 имеет более, равномерную и пористую структуру. Согласно фрактографическому анализу однофазный продукт Nb_5Si_3 сформировался в результате кристаллизации из расплава при более высокой температуре, чем продукт NbSi_2 (Рис.3).

На Рис.5 показано СЭМ-изображение поверхности излома синтезированного продукта NbSi_2 . На изломе присутствуют в основном зоны с округлыми поверхностями зёрен. Разрушение происходит по межзёренным прослойкам.

На Рис.6 показано изображение поверхности излома образца – Nb_5Si_3 . В микрорельефе излома наблюдаются крупные гладкие плоские участки и углубления, внутри которых видны округлые зёрна. Разрушение происходит по хрупкому механизму.

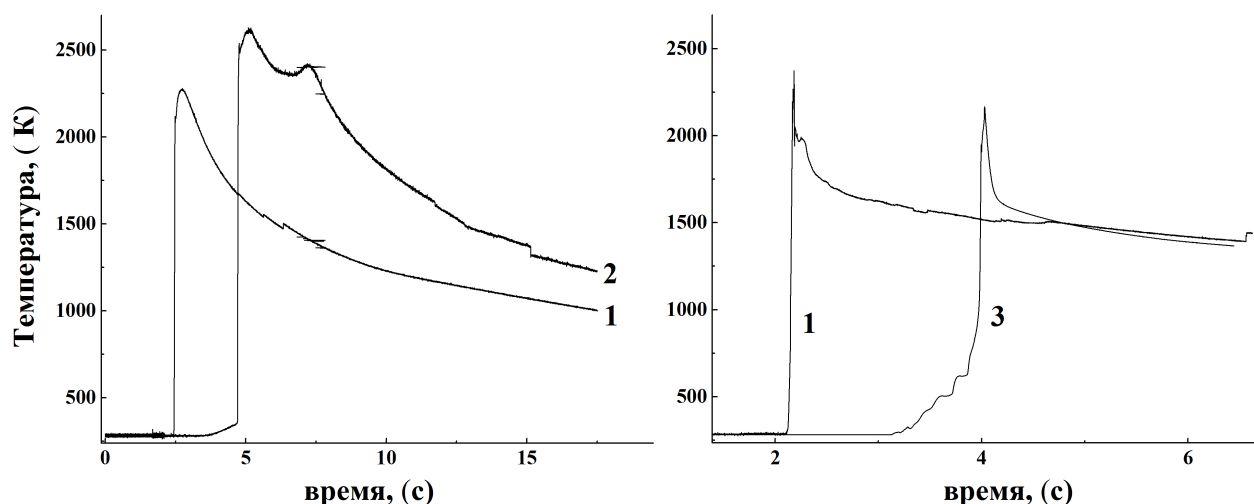


Рис.3. Термограммы горения смесей Ti_5Si_3 (1), Nb_5Si_3 (2) и NbSi_2 (3).

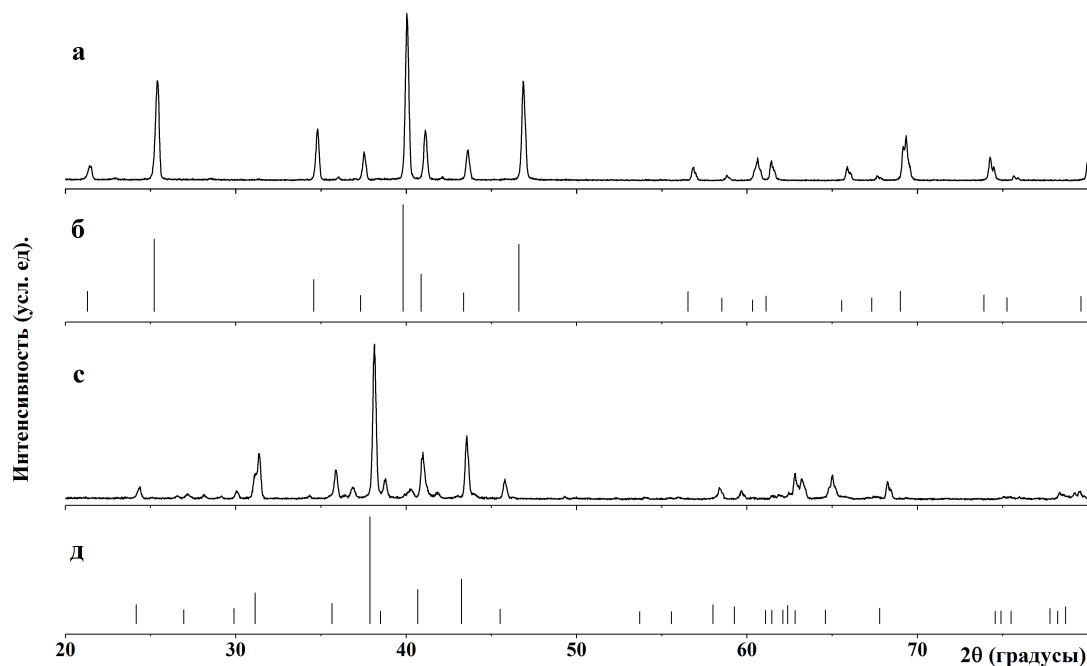


Рис.4. Дифрактограммы продуктов горения смесей Nb+37,7 вес.% Si (а), Nb+15,36 вес.% Si (с) и данные ICDD Database PDF-2: card – 65-35-51 hexagonal NbSi₂ (б), card – 30-874 tetragonal Nb₅Si₃ (д).

4. Выводы

В режиме термически сопряженных процессов горения осуществлен синтез порошков силицидов ниобия NbSi₂ и Nb₅Si₃. В качестве донора выступала высокоэнергетическая порошковая смесь Ti+26.03 вес.% Si ($T_{ад} \sim 2400$ К, скорость горения ~ 30 мм/с), в качестве акцепторов порошковые смеси Nb+37.7 wt. % Si (NbSi₂) и Nb+15.36 wt. % Si (Nb₅Si₃). Данные РФА и локального микроанализов подтвердили образование однофазных продуктов, состоящих из NbSi₂ и Nb₅Si₃.

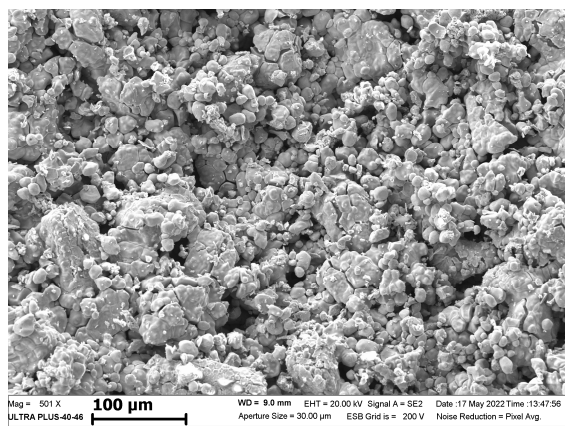


Рис.5. Микрофотография продукта NbSi₂.

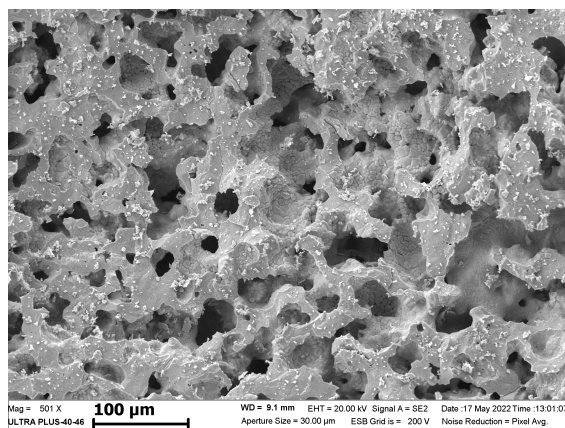


Рис.6. Микрофотография продукта Nb₅Si₃.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИСМАН № 122032900050-6 и в рамках государственного задания ТНЦ СО РАН проект № 0290-2021-0003.

5. Литература

- [1] Bewlay P., Bernard P., et al., *Metallurgical and Materials Transactions A*, **34**, 2043, 2003, doi: 10.1007/S11661-003-0269-8
- [2] Popovich A., Semench A., Klochkov Y., *Key Engineering Materials*, **822**, 311, 2019; doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.822.311
- [3] He J., Zhang B.G., Li W.L., *J. Alloys Compd.*, **577**, 436, 2013; doi: 10.1016/j.jallcom.2013.06.120
- [4] Song Binbin, Feng Peizhonga, Wang Jianzhong, et al., *Corrosion Science*, **85**, 311, 2014; doi: 10.1016/j.corsci.2014.04.029
- [5] Yukhvid V.I., Alymov M.I., Sanin V.N., et al., *Inorg. Mater*, **51**(12), 1251, 2015; doi: 10.1134/S0020168515110151
- [6] Xiao Ma, Xiping Guo, Maosen Fu, *Intermetallics*, **98**, 11, 2018; doi: 10.1016/j.intermet.2018.04.007
- [7] Svetlova I.L., Zaitseva D.V., Kuzmina N.A., Zavodova A.V., *Physics of Metals and Metallography*, **121**(3), 254, 2020; doi: 10.1134/S0031918X20020179
- [8] Drawin S., Monchoux J.P., Raviart J.L, Couret A., *Adv. Mater.*, **278**, 533, 2011; doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.278.533
- [9] Wei Liu, Yongming Fu, Jiangbo Sha, *Prog. Nat. Sci.*, **23**(1), 55, 2013; doi: 10.1016/j.pnsc.2013.01.009,
- [10] Попович А.А., Разумов Н.Г., Григорьев А.В., и др., *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, **3**, 32, 2017; doi: 10.17073/1997-308X-2017-3-32-40
- [11] Tsakiroopoulos P., *Progress in Materials Science*, 100714, 2020; doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100714
- [12] Shkoda O.A., Salamatov O.G., *Materials Today: Proceedings*, **12**(1), 111, 2019; doi: 10.1016/j.matpr.2019.03.076
- [13] Xuyu Ling, Fusheng Liu, Mingjian Zhang, Qijun Liu, *J. Alloys Compd.*, **740**(5), 1032, 2018; doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.089
- [14] Shkoda O.A., *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth*, **27**(1), 60, 2018; doi: 10.3103/S1061386218010089
- [15] Shkoda O.A, Terekhova O.G., *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth*, **3**, 200, 2016; doi: 10.3103/S1061386216030109