ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 5, с. 680–684

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 621.762:661.888.2

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

© 2023 г. М. А. Еремина[a],*, С. Ф. Ломаева[a]

[a] *Удмуртский 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 намолотое 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 карботермическим 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 материалами измельчающих тел и среды измельчения чаще всего снижает уровень свойств синтезируемого сплава. Однако в случае синтеза железосодержащих η-карбидов намол 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 $см^3$) 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 намола. В состав порошков NbAlFe и NbAl не вводили графит для того, чтобы выяснить роль углерода, который получат 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 гидрида $NbH_{0.7–0.9}$ (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 $Nb_3(Fe,Al)_3C$ образуется смесь фаз – карбиды ниобия 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 – $Nb_3(Fe,Al)_3C$, Nb_2C. Нужно отметить, что почти все исходное железо остается в виде ОЦК-фазы, то есть на данном этапе МС в формировании $Nb_3(Fe,Al)_3C$ 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 гидрида ниобия $NbH_{0.7–0.9}$ 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

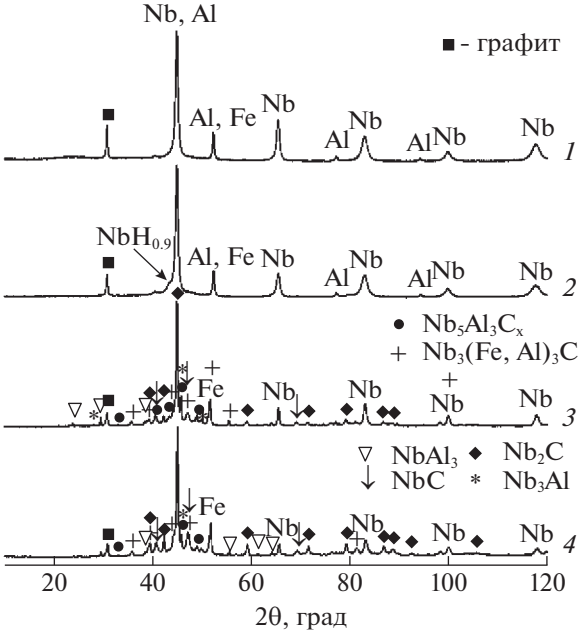

Рис. 1. Дифрактограммы порошков после (*1*, *2*) МС и (*3*, *4*) отжига: (*1*, *3*) NbAlFeC-2 и (*2*, *4*) NbAlFeC-3.

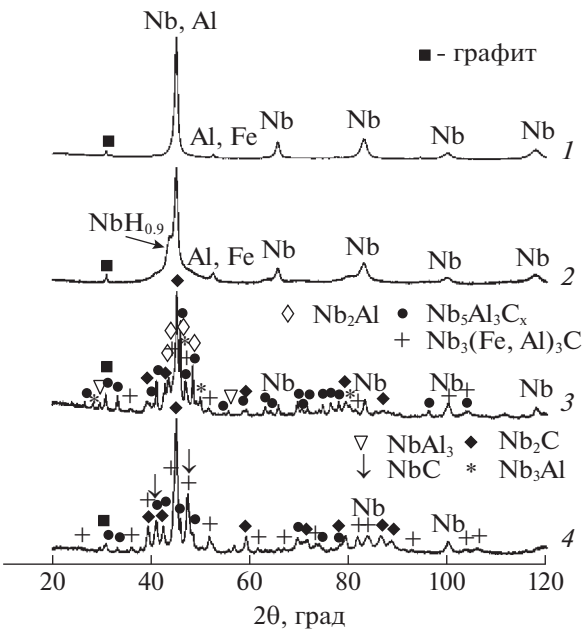

Рис. 2. Дифрактограммы порошков после (*1*, *2*) МС и (*3*, *4*) отжига: (*1*, *3*) NbAlC-2 и (*2*, *4*) NbAlC-3.

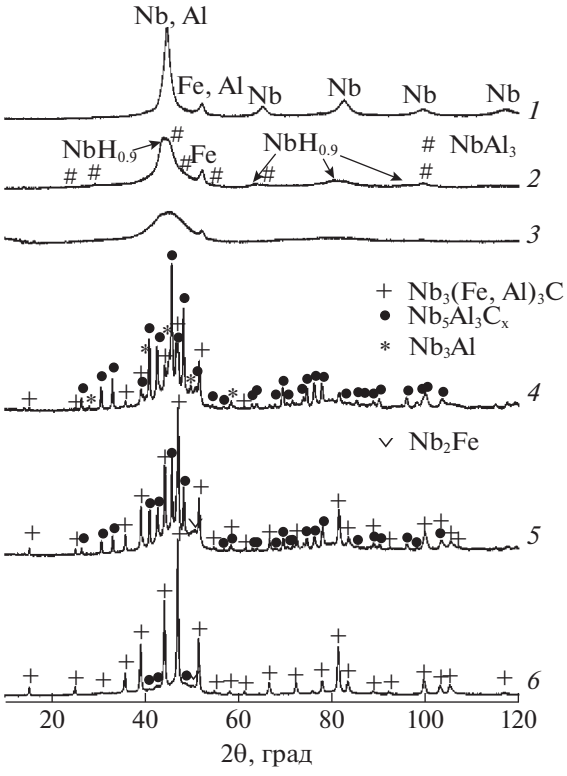

Рис. 3. Дифрактограммы порошков после (*1*–*3*) МС и (*4*–*6*) отжига: (*1*, *4*) NbAlFe-2, (*2*, *5*) NbAlFe-3, (*3*, *6*) NbAlFe-5.

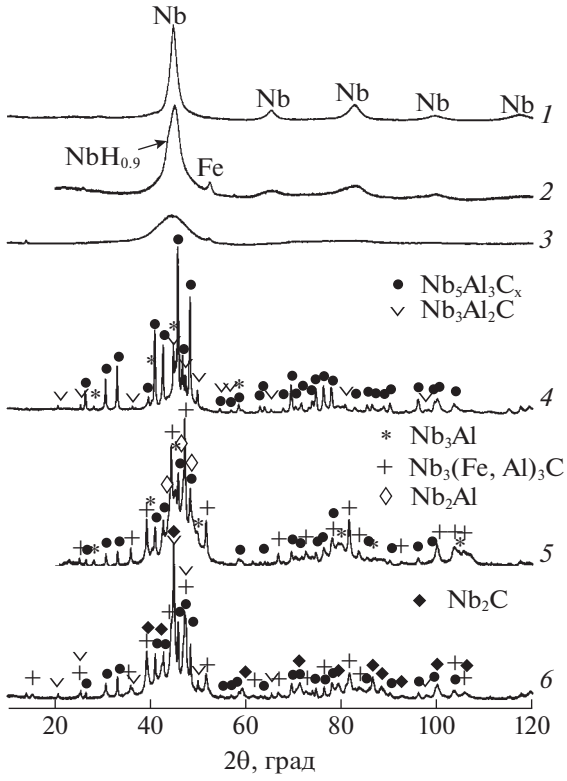

Рис. 4. Дифрактограммы порошков после (*1*–*3*) МС и (*4*–*6*) отжига: (*1, 4*) NbAl-2, (*2*, *5*) NbAl-3, (*3*, *6*) NbAl-5.

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

Отжиг порошков NbAlC-2 и NbAlC-3 (рис. 2, *3* и 2, *4*, табл. 2) приводит к формированию фаз $Nb_3(Fe,Al)_3C$, 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 $Nb_3(Fe,Al)_3C$ 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 гидрида ниобия $NbH_{0.7–0.9}$ 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 (±3%)

Порошок	$Nb_3(Fe,Al)_3C$	$Nb_5Al_3C_x$	Nb_3Al_2C	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	–	–		–	–	–	–

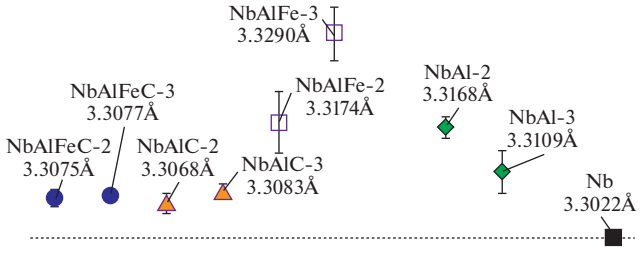

Рис. 5. Параметр решетки ниобия для МС порошков. Пунктиром показано значение для исходного ниобия. В случае NbAlFe-5 и NbAl-5 параметры определить не удалось.

$NbH_{0.7–0.9}$, 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 $Nb_5Al_3C_x$. В отожженном порошке NbAlFe-3 (рис. 3, *5*) доля $Nb_3(Fe,Al)_3C$ составляет около 53 мас. % (табл. 2). Расчет концентрации железа с учетом состава фазы $Nb_3(Fe,Al)_3C$, определенного по параметру ее решетки [9], показал, что на формирование такого количества $Nb_3(Fe,Al)_3C$ 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. % $Nb_3(Fe,Al)_3C$ с сохранением небольшой доли фаз $Nb_5Al_3C_x$ 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 $Nb_{50}Al_{50}$ [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 $Nb_5Al_3C_x$. Увеличение длительности МС (порошки NbAl-3 и NbAl-5) приводит к появлению фазы $Nb_3(Fe,Al)_3C$ вместо Nb_3Al_2C (рис. 4, *5* и 4, *6*). В составе отожженного NbAl-5 доля $Nb_3(Fe,Al)_3C$ несколько увеличивается и появляется заметная доля карбида ниобия Nb_2C. В данном случае доля $Nb_3(Fe,Al)_3C$ определяется количеством намолотого железа.

Из сравнения фазовых составов полученных порошков (табл. 2) видно, что наибольшая доля (~95 мас. %) η-карбида $Nb_3(Fe,Al)_3C$ 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 $NbH_{0.68}$ 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 намолотого 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., Braèík 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., Mompiou 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
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
18. *Komjathy S.* // J. Less-Common Met.1960. V. 2. P. 466.