

УДК 621.762.05669.018.95

## СИНТЕЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА НИОБИЯ ПРЯМОЙ КАРБИДИЗАЦИЕЙ НИОБИЯ

© 2021 г. Г. П. Кочанов<sup>1</sup>, А. Н. Рогова<sup>2</sup>, И. А. Ковалев<sup>1</sup>\*, С. В. Шевцов<sup>1</sup>,  
А. И. Ситников<sup>1</sup>, А. В. Костюченко<sup>3</sup>, С. Н. Климаев<sup>1</sup>, А. А. Ашмарин<sup>1</sup>,  
С. С. Стрельникова<sup>1</sup>, А. С. Чернявский<sup>1</sup>, К. А. Солнцев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

<sup>3</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

\*e-mail: vankovalskij@mail.ru

Поступила в редакцию 09.04.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 20.05.2021 г.

Прямой карбидизацией металлического проката ниобия в атмосфере газовой смеси аргона и этилена синтезированы образцы стехиометрического карбида ниобия NbC заданной формы. Формирование керамики происходит в результате взаимодействия металла с газообразным этиленом и при поглощении углерода, выделяющегося на поверхности образца в момент разложения этилена. В процессе полной карбидизации образуется анизотропная внутренняя полость, отражающая исходную форму образца, формирование которой характерно для керамики, синтезированной окислительным конструированием. Охарактеризованы субструктура, сверхпроводящие свойства, дана оценка механических свойств NbC, синтезированного в процессе высокотемпературной карбидизации ниобиевой фольги.

**Ключевые слова:** карбидизация, ниобий, карбид ниобия, высокотемпературный синтез, керамика, микроструктура, сверхпроводимость

DOI: 10.31857/S0002337X21100055

### ВВЕДЕНИЕ

Тугоплавким карбидам металлов подгруппы ванадия свойственны химическая стойкость в агрессивных средах, высокие значения электропроводности, твердости, износостойкости. Керамика на их основе находит применение в металлургической промышленности, машиностроении и ядерной технике [1–4], что вызывает интерес к созданию керамических материалов на их основе и изделий из них. Традиционные способы создания керамических изделий базируются на компактировании и спекании соответствующих порошков [2, 5, 6]. Ранее авторами был предложен эффективный способ получения керамических изделий посредством полной нитридации металлических заготовок заданной формы [7, 8].

Цель настоящей работы — синтез высокотемпературной тугоплавкой керамики на основе карбида ниобия прямой карбидизацией ниобиевых заготовок с применением подхода окислительного конструирования [9].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез карбида ниобия проводили резистивным нагревом ленты длиной 60 мм, сечением  $3.0 \times 0.3$  мм, изготовленной из ниобиевой фольги марки Nb-1Пл (ГОСТ 16099-80). Карбидизацию металла проводили в атмосфере из смеси этилена (ГОСТ 20448-90) и аргона высокой чистоты (ГОСТ 10157-79) в интервале температур до 2100°C. В реакционную камеру, заполненную аргоном, пропущенным через нагретую до 450°C муфельную печь с циркониевой стружкой, подавали этилен в количестве, на 30% большем, чем необходимо для синтеза стехиометрического карбида. Этилен вводили в реактор во время нагревания образца до заданной температуры. По достижении заданной температуры подачу этилена прекращали и карбидизированный образец выдерживали в атмосфере аргона в течение 40 мин. Нагрев и охлаждение проводили в течение 50 мин. Температуру образца контролировали оптическим пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO.

Исследование морфологии поверхности поперечных сколов и локальный элементный анализ

**Таблица 1.** Содержание углерода и ниобия в объемном слое полученного материала

Спектр	C, %	Nb, %
1	76.61	23.39
2	78.87	21.13
3	78.92	21.08
4	64.63	35.37
5	65.01	34.99
6	56.23	43.77

проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420, Carl Zeiss с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300 (Oxford).

Микроструктуру керамики исследовали на оптическом инвертированном микроскопе Carl Zeiss Axio Observer 3 в поляризационном и дифференциально-интерференционном рельефном контрасте.

Фазовый состав приповерхностного слоя (глубиной ~7 мкм) и порошковых проб образцов определяли на вертикальном рентгеновском  $\theta$ – $2\theta$ -дифрактометре XRD-6000, Shimadzu в монохроматизированном медном излучении. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных [10]. Параметр кристаллической решетки определяли методом экстраполяции к  $\theta = 90^\circ$  функцией Нельсона–Райли и аппроксимации их прямой по методу наименьших квадратов; относительная погрешность в определении межплоскостных расстояний составляла 0.00005 нм.

Механические свойства карбидизированного Nb исследовали методом измерительного наноиндентирования (Nano Hardness Tester фирмы CSM Instruments) поверхности скола. Максимальная величина нагрузки на индентор (алмазная пирамида Берковича) составляла 10.0 мН. Для всех измерений использовали линейный режим нагружения и разгрузки индентора; время нагружения составляло 45 с, выдержки при максимальной нагрузке – 1 с, разгрузки – 30 с. В каждой области проводили не менее 5 измерений. Значения твердости по Мейру, Виккерсу, модуль Юнга и долю упругой деформации в работе индентирования для образцов определяли по методу Оливера и Фара [11] согласно ГОСТ Р 8.748-2011. Математическую обработку результатов проводили с помощью программы Indentation, прилагаемой к нанотвердомеру.

Температуру перехода в сверхпроводящее состояние образцов керамики на основе NbC измеряли на сверхпроводящем магните 16Т CFMS (Cryogenic LTD) по 4-точечной схеме при температурах от 2 до 300 К. Характерные величины измерительных токов применялись в диапазоне от 1 мкА до 5 мА. Перед каждым измерением проис-

ходил подбор оптимального измерительного тока путем съема вольтамперных характеристик и подбора токов, которые не приводят к смещению сверхпроводящего перехода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с фазовой диаграммой системы Nb–C [12, 13] при температурном срезе 2100°C могут образовываться фазы NbC<sub>1-x</sub>, а также NbC<sub>1-x</sub> + C при отношении C/Nb  $\geq 0.7$ . Дифрактограммы, характеризующие исходную структуру металлического проката ниобия и синтезированную керамику карбида ниобия, приведены на рис. 1. Из них следует, что в рамках данного анализа после завершения процесса поверхность и объем керамики состоят из высшего карбида ниобия – NbC (дифрактограммы 2 и 3).

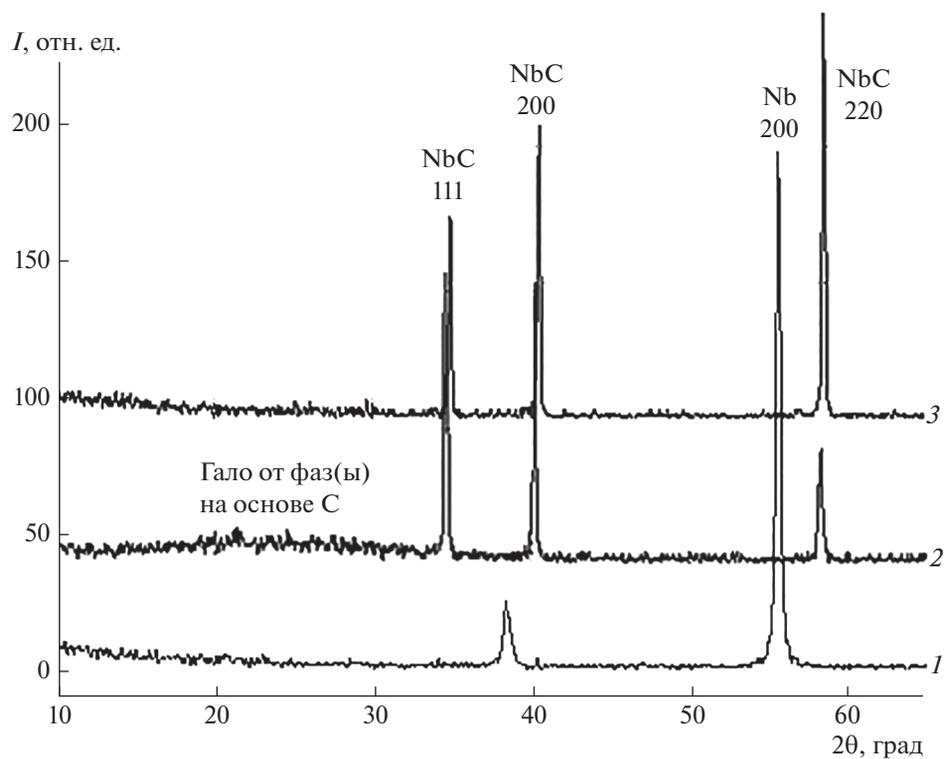
На рис. 2 представлена морфология поверхности скола и зеренная структура керамического карбида ниобия. Результаты анализа элементного состава фаз представлены в табл. 1.

Анализ РЭМ-изображений и результатов локального элементного анализа (табл. 1) поперечного скола образца в объеме материала позволяет выявить два карбидных слоя различного состава и морфологии (рис. 2). Внешний слой (рис. 3, I) имеет поликристаллическую структуру с наибольшим содержанием углерода с размером зерен 6–10 мкм. Толщина слоя ограничена 20 мкм. Кристаллиты внутреннего слоя (рис. 3, II) призматической формы достигают размеров 50–80 мкм, при этом их размер наибольший вблизи центра образца (рис. 3, III).

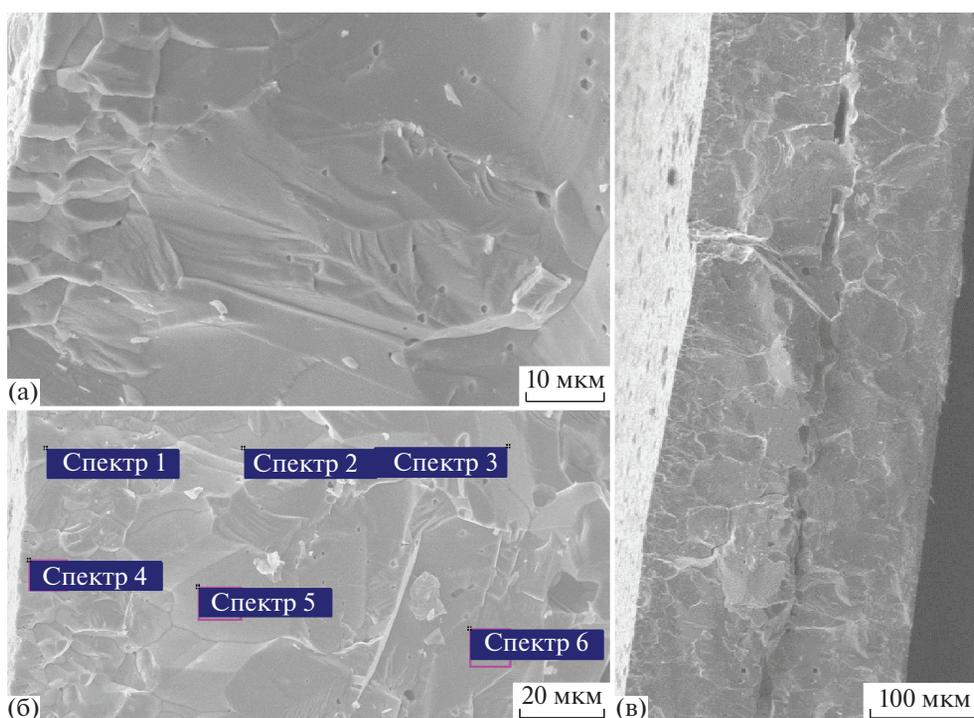
Изображения поверхности поперечного шлифа керамики с использованием оптического микроскопа представлены на рис. 3 и 4. Карбидизация ниобия прошла по всей толщине образца. Металлическая фаза не обнаружена. Выявлены поры со средним размером ~1 мкм (рис. 2 и 3), расположенные в равной степени как по границам зерен, так и в объеме. Количество пор и их размер возрастают вблизи центра образца. По центру располагаются макропоры с размерами в десятки микрон, формируя полости и щели шириной 60–90 мкм.

Из рис. 4 видно, что толщина образца составляет около 531 мкм, также наблюдается локализованная в центральной области образца цепь каверн диаметром до 90 мкм. Это может быть результатом транспорта Nb к свободной поверхности в процессе его карбидизации.

На рис. 5 приведены усредненные по результатам серии измерений диаграммы нагрузка ( $P$ ) – глубина отпечатка ( $h$ ), отражающие общий характер процесса деформации при наноиндентировании образца NbC на расстоянии от свободной поверхности 10 и 200 мкм. Диаграммы



**Рис. 1.** Дифрактограммы исследуемых образцов: 1 – исходный ниобий, 2 – порошковая проба карбида ниобия, 3 – поверхность карбида ниобия.



**Рис. 2.** РЭМ-изображения морфологии поверхности поперечного скола карбида ниобия: а – приповерхностная область, б – область определения элементного состава фаз, в – объем образца.

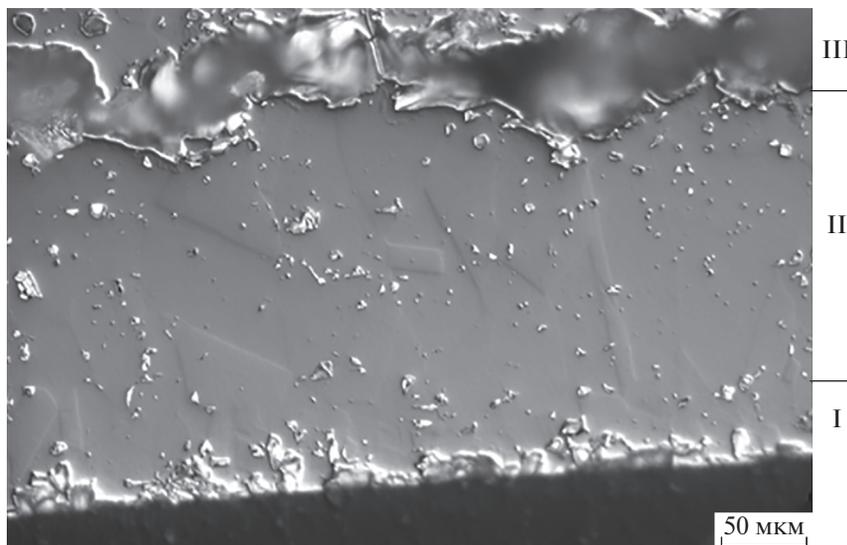


Рис. 3. Поверхность поперечного шлифа образца карбида ниобия в дифференциально-интерференционном рельефном контрасте: I – внешний слой, II – внутренний слой, III – центральная область образца.

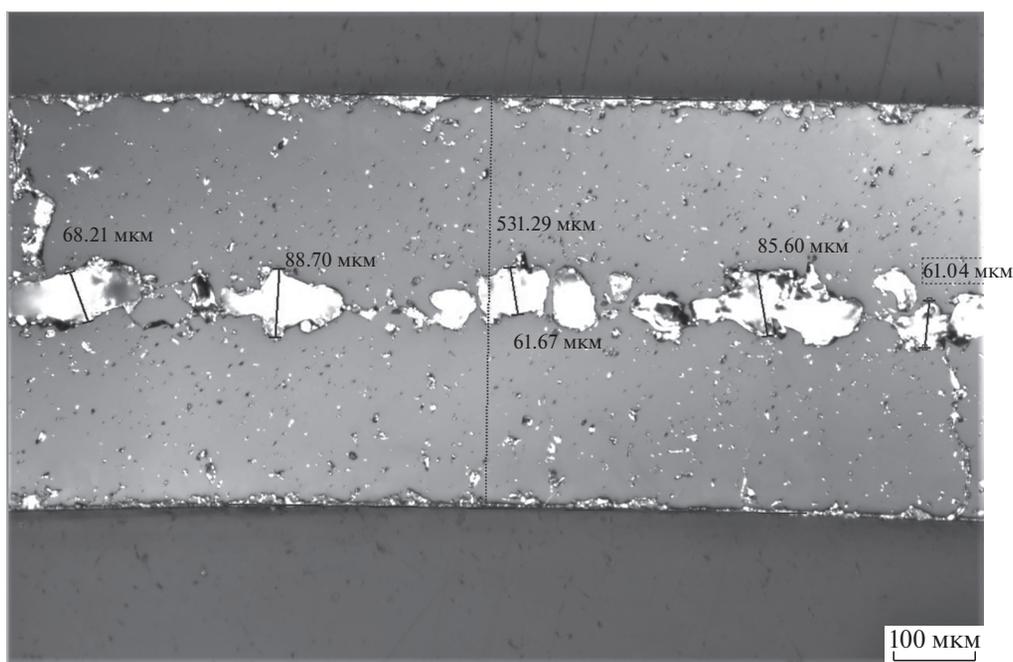


Рис. 4. Изображение шлифа образца карбида ниобия в поляризационном свете оптического микроскопа.

$P-h$ , полученные при индентировании на расстоянии от свободной поверхности 20, 30, 70 и 100 мкм, практически полностью совпадают с диаграммой, полученной на расстоянии 200 мкм. Как показывает кривая разгрузки, деформация образцов имеет обратимую и необратимую компоненты. Их доли практически равны.

В табл. 2 представлены глубина проникновения индентора  $h_c$ , твердость по Мейру  $H$ , твердость по Виккерсу  $HV$ , модуль Юнга  $E$ , доли упру-

гой деформации в работе индентирования  $\eta$ , полученные при индентировании скола образца керамики NbC на расстоянии от свободной поверхности 10–200 мкм. Видно, что прочностные характеристики, полученные по всему объему образца, соответствуют известным из литературы для NbC [14, 15].

В объеме образца на глубине от 20 до 200 мкм прочностные характеристики  $H$ ,  $HV$  и  $\eta$  практически постоянны, что указывает на диффузион-

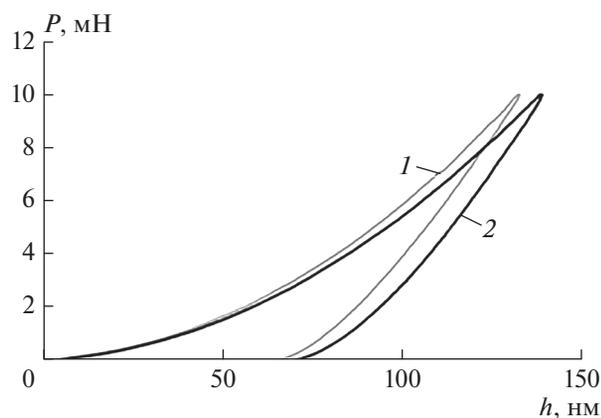


Рис. 5. Диаграммы  $P-h$ , построенные при индентировании поперечного скола образца NbC на расстоянии от поверхности 10 (1) и 200 мкм (2).

ный транспорт углерода и образование твердого раствора карбида ниобия во всем объеме образца. Приповерхностному слою толщиной до 10 мкм свойственна несколько более высокая твердость (в среднем на 15%) по сравнению с объемом, что можно связать с малой подвижностью дислокаций в карбиде. На снижение пластичности этого слоя указывает наблюдаемое в нем повышенное по сравнению с объемом значение  $\eta$ .

Модуль Юнга равномерно снижается от поверхности к центру образца на 10%. Поскольку модули упругости компактных материалов определяются в первую очередь химическими связя-

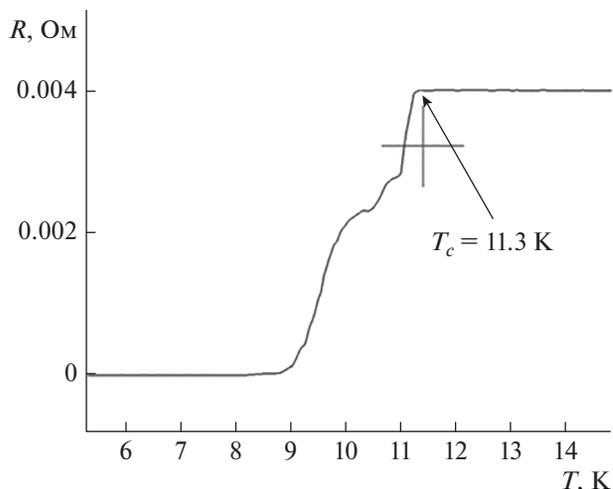


Рис. 6. Фрагмент температурной зависимости продольного сопротивления  $R$  керамики NbC при нулевом магнитном поле в области температур 4.2–290 К.

ми, наблюдаемое изменение  $E$  можно объяснить незначительным изменением состава твердого раствора карбида ниобия по глубине образца.

На рис. 6 приведена температурная зависимость продольного сопротивления  $R$  NbC при нулевом магнитном поле в области температур 4.2–290 К.

Образец показывает относительно резкий сверхпроводящий переход при  $T_c = 11.3$  К с шириной  $\Delta T_c = T_{on} - T_{end} = 2.1$  К. Здесь важно отметить, что в работах [16–18] для образцов, состав кото-

Таблица 2. Сводная таблица прочностных характеристик керамики NbC

Расстояние от свободной поверхности, мкм		10	20	30	70	100	200
$H$ , ГПа	среднее	38.7	32.5	32.6	33.3	33.0	32.6
	мин.	34.4	28.8	31.7	32.3	31.1	31.7
	макс.	46.6	37.8	33.7	35.1	34.7	33.9
$HV$	среднее	3588	3010	3017	3083	3059	3019
	мин.	3182	2667	2933	2993	2878	2936
	макс.	4314	3504	3125	3247	3215	3139
$E$ , ГПа	среднее	493	487	491	485	469	459
	мин.	469	467	473	481	446	434
	макс.	517	510	501	490	491	483
$\eta$ , %	среднее	60	53	52	55	56	55
	мин.	52	49	51	54	54	53
	макс.	69	59	56	58	57	57
$h_c$ , нм	среднее	106	105	104	105	104	97
	мин.	98	103	102	103	101	88
	макс.	112	107	108	107	106	102

рых близок к составу исследуемого образца, диапазон изменения температуры перехода находится в области от 8 до 12 К, что согласуется с полученными результатами ( $T_c = 11.3$  К). Небольшое расхождение в сверхпроводящем переходе может быть связано с неоднородностью структуры образца.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен эффективный способ синтеза керамики на основе карбида ниобия. Показана двухстадийность процесса: на первой стадии на поверхности металла происходит образование углерода, вступающего в реакцию с металлом и диффундирующего в объем образца, на второй стадии происходит образование карбида. Оценены морфология поверхности, зеренная структура, электропроводность и твердость синтезированной керамики. Подтверждены результаты по переходу в сверхпроводящее состояние.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 076-00328-21-00 (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Woydt M., Huang S., Vleugels J., Mohrbacher H., Cannizza E. Potentials of Niobium Carbide as Cutting Tools and for Wear Protection // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. V. 72. P. 380–387.
2. Wei B., Wang Y., Zhao Y., Wang D., Song G., Fu Y., Zhou Y. Effect of NbC Content on Microstructure and Mechanical Properties of W-NbC Composites // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. V. 70. P. 66–76.
3. Woydt M., Mohrbacher H. The Use of Niobium Carbide (NbC) as Cutting Tools and for Wear Resistant Tribosystems // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. V. 49. P. 212–218.
4. Chebanenko M.I., Danilovich D.P., Lobinsky A.A., Popkov V.I., Rempel A.A., Valeeva A.A. Novel High Stable Electrocatalyst Based on Non-Stoichiometric Nanocrystalline Niobium Carbide Toward Effective Hydrogen Evolution // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. № 32. P. 16907–16916.
5. Huang S.G., Vleugels J., Mohrbacher H., Woydt M. NbC Grain Growth Control and Mechanical Properties of Ni Bonded NbC Cermets Prepared by Vacuum Liquid Phase Sintering // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. V. 72. P. 63–70.
6. Chevacharoenkul S., Davis R.F. Hot Isostatic Pressing of Niobium Carbide // *Mater. Sci. Eng.* 1982. V. 55. P. 289–292.
7. Шокодько А.В., Шворнева Л.И., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Получение нитридов ниобия одностадийным методом // *Перспективные материалы.* 2012. № 3. С. 87–91.
8. Шевцов С.В., Ковалев И.А., Огарков А.И., Канныкин С.В., Просвирнин Д.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Структура и твердость керамики, синтезируемой в процессе высокотемпературной нитридации титановой фольги // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 3. С. 311–316. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18030144>
9. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики // *Докл. Академии Наук.* 2001. Т. 378. № 4. P. 492–499.
10. *The International Centre for Diffraction Data*, 2003.
11. Oliver W., Pharr G. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. № 6. P. 1564–1583.
12. Zhao X., Togarub M., Guob Q., Weinberg C.R., Lamberson L., Thompson G.B. Carbon Influence on Fracture Toughness of Niobium Carbides // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. № 16. P. 5167–5173.
13. Smith J.F., Carlson O.N., De Avillez R.R. The Niobium–Carbon System // *J. Nucl. Mater.* 1987. V. 148. № 1. P. 1–16.
14. Balko J., Csanadi T., Sedlak R., Vojtko M., Koval'cikova A., Koval K., Wyzga P., Naughton-Duszova A. Nanoindentation and Tribology of VC, NbC and ZrC Refractory Carbides // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 14. P. 4371–4377.
15. Muchiri P.W., Mwalukuku V.M., Korir K.K., Amolo G.O., Makau N.W. Hardness Characterization Parameters of Niobium Carbide and Niobium Nitride: A First Principles Study // *Mater. Chem. Phys.* 2019. № 229. P. 489–494.
16. Bhattacharjee K., Pati S.P., Maity A. High Critical Field NbC Superconductor on Carbon Spheres // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 2016. V. 18. № 22. P. 15218–15222.
17. Geerk J., Langguth K.G. Implantation and Diffusion of Carbon into Niobium Carbide Single Crystals // *Solid State Commun.* 1977. V. 23. № 1. P. 83–87.
18. Geerk J. The Superconducting Transition Temperature of Niobium Carbide Single Crystals after Implantation of Light Elements // *Radiat. Eff.*, 1980. V. 48. № 1–4. P. 35–36.