

УДК 546.831546.882

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ СПЛАВОВ Zr–Nb

© 2022 г. И. А. Ковалев^{1, *}, С. В. Канныкин^{1, 2}, А. А. Коновалов¹, Г. П. Кочанов¹, А. И. Огарков¹, Б. А. Тарасов³, Д. П. Шорников^{1, 3}, С. С. Стрельникова¹, А. С. Чернявский¹, К. А. Солнцев¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: vankovalskij@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 17.01.2022 г.

Принята к публикации 18.01.2022 г.

Нитридизацией проката твердого раствора Zr–Nb при температурах 1700, 1900 и 2400°C синтезирована нитридная керамика Zr–Nb–N. Охарактеризованы фазовый состав исходного проката, состав формирующихся гетероструктур и компактного нитрида. Установлено, что взаимодействие твердого раствора ниобия в цирконии (0.1–10 мас. % Nb) с азотом при температурах ниже и выше температуры перитектической реакции происходит в две стадии. На первой стадии твердый раствор распадается с образованием нитрида циркония и формированием в его объеме фазы металлического ниобия: $Zr(Nb) + N_2 \rightarrow ZrN_{1-x} + \beta-Nb$. На второй стадии металлический ниобий реагирует с азотом: $ZrN_{1-x}/\beta-Nb + N_2 \rightarrow (Zr,Nb)N$. Нитрид ниобия растворяется в ZrN и параметр кристаллической решетки нитрида циркония уменьшается.

Ключевые слова: нитрид циркония, нитрид ниобия, нитридизация, твердый раствор Zr–Nb

DOI: 10.31857/S0002337X22040078

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе твердого раствора ниобия в цирконии вследствие жаропрочности, биосовместимости, высокой прочности и химической стойкости широко используются в качестве конструкционных материалов в атомной энергетике, машиностроении и медицине [1]. Перспективным материалом для изготовления элементов реакторов и биоимплантов является прокат, получаемый пластической деформацией заготовок из бинарных сплавов [2, 3]. В литературе показано, что прокатка сплавов Zr, содержащих 2.5 и выше мас. % Nb, вследствие неустойчивости исходной структуры сопровождается резкой локализацией деформации вблизи границ и их стыков, что приводит к образованию мощных дислокационных скоплений, результатом эволюции мультипольных конфигураций которых является наноструктурированное состояние. При многопроходной прокатке бинарных сплавов Zr–Nb формируется ультрамелкозернистая структура, состоящая из зерен α -Zr с диспергированными в них зернами β -Nb, со средним размером структурных элементов ~0.2 мкм, что придает прокату высокий уровень механических свойств [4, 5].

Прокат на основе твердого раствора ниобия в цирконии может быть использован в качестве исходного материала для синтеза твердой, химически инертной и стойкой к окислению нитридной керамики. В работах [6, 7] насыщение поверхности сплава Zr–Nb азотом рассматривается как способ его упрочнения. В литературе работы, посвященные полной нитридизации цирконий-ниобиевых сплавов, практически не представлены.

Керамику на основе нитридов создают компактированием порошков, а также полной нитридизацией металлического проката в атмосфере азота с сохранением геометрии исходной заготовки [8, 9]. Высокотемпературное насыщение азотом металла происходит через стадию образования композитных гетероструктур. При температуре $T > 1/3T_{SL}$ в исходном металле протекает процесс рекристаллизации и образование нитрида происходит уже в пределах более крупных зерен α -твердого раствора азота в металле, что способствует формированию крупнозернистой структуры. Формирующаяся текстура слоя нитрида хорошо согласуется с текстурой исходных образцов металла и является следствием процесса эндотаксии нитрида относительно α -твердого раствора азота в металле [10–15].

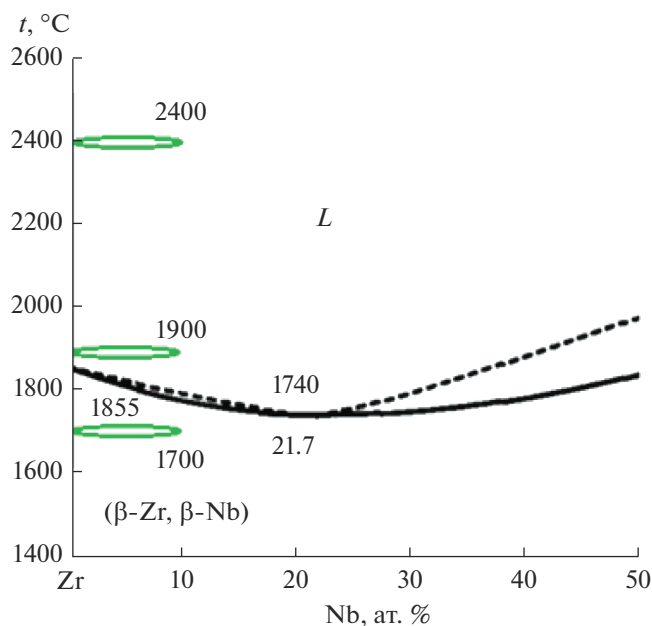


Рис. 1. Фрагмент диаграммы состояния двойной системы Zr–Nb [17].

Процесс высокотемпературного насыщения азотом бинарных сплавов Zr–Nb в литературе практически не отображен. Исследование химического поведения твердых растворов циркония с разным содержанием ниобия и образования нитридной керамики на их основе при температурах ниже и выше температуры перитектики представляет значительный научный интерес.

Цель работы – получение нитридной керамики на основе твердого раствора Zr–Nb и установление фазовых превращений, протекающих при нитридации сплавов Zr–Nb с разным содержанием ниобия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс нитридации изучали на образцах в виде лент длиной 60 мм, сечением 3.0×0.3 мм, изготовленных из проката твердого раствора ниобия в цирконии (0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb). Шихту, состоящую из смеси ниобия Nb-1 (ГОСТ 16099-80) и иодидного циркония (ТУ 95.46-97) в заданных соотношениях переплавляли в дуговой печи МИФИ 9.3 (Россия, НИЯУ “МИФИ”) в слиток с равномерным составом. Удаление оксидной пленки проводили травлением слитка в смеси азотной и плавиковой кислот (объемное отношение 1 : 1), затем его отжигали в вакуумной печи сопротивления при температуре 1000°C в течение 1 ч, запекавали в медную тонкостенную трубу для предотвращения окисления, нагревали в индукторе до температуры $800\text{--}900^\circ\text{C}$ и проковывали в пластину толщиной около 3 мм. После

ковки образец прокатывали в несколько этапов с 3 до 0.3 мм. После каждого этапа прокатываемый материал нагревали в вакуумной печи сопротивления до температуры 900°C (выше температуры фазового перехода в цирконии).

Нитридизацию проводили резистивным нагревом в атмосфере азота особой чистоты марки “6.0” (ГОСТ 10157-79) в течение 180 мин. Керамику получали при температуре ниже температуры плавления (1700°C), вблизи линии ликвидуса (1900°C) и выше температуры перитектической реакции (2400°C) [16]. Изотермичность процесса контролировали пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO. Выбор температурных режимов обусловлен диаграммой состояния двойной системы Zr–Nb (рис. 1). Для глубокого понимания процессов, протекающих при азотировании, была проведена нитридизация проката иодидного циркония и ниобия марки Nb-1Пл (ГОСТ 16099-80).

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре XRD-6000, Shimadzu, а также на дифрактометре ARL X'TRA, Thermo Fisher Scientific в геометрии Брэгга–Брентанно. В качестве источника использовали рентгеновскую трубку с медным анодом (CuK_α -излучение). Приборы откалиброваны стандартом корунда NIST SRM-1976a, средняя погрешность положения рефлексов по оси 2θ относительно эталона не превышала 0.005° . Параметры кристаллической решетки уточняли по методу Паули [18] с применением программы HighScore Plus 3.0 [19]. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных [20].

Морфологию поперечных шлифов нитридной керамики исследовали на оптическом инвертированном микроскопе Axio Observer 3, Carl Zeiss в поляризационном и дифференциально-интерференционном рельефном контрастах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы исходных сплавов Zr–Nb. Показано, что при содержании $\text{Nb} \leq 2.5\%$ сплавы однофазные и представляют собой α -твердый раствор $\text{Zr}(\text{Nb})$ (ГПУ, пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$ (194)). При содержании $\text{Nb} \geq 5.0\%$ сплавы двухфазные, являются смесью α - и β -фаз твердых растворов (ОЦК, пр. гр. $Im\bar{3}m$ (229)), причем с увеличением содержания ниобия доля β -фазы увеличивается, что следует из роста относительной интенсивности соответствующих рефлексов. Наблюдаемое на дифрактограммах уширение рефлексов обеих фаз свидетельствует о микронапряжениях в исходных сплавах, полученных в результате проката. Анализ зависимости параметров кристаллической решетки от содержания ниобия в сплаве выявил следующую закономерность: в α -фазе с увеличением содержания Nb па-

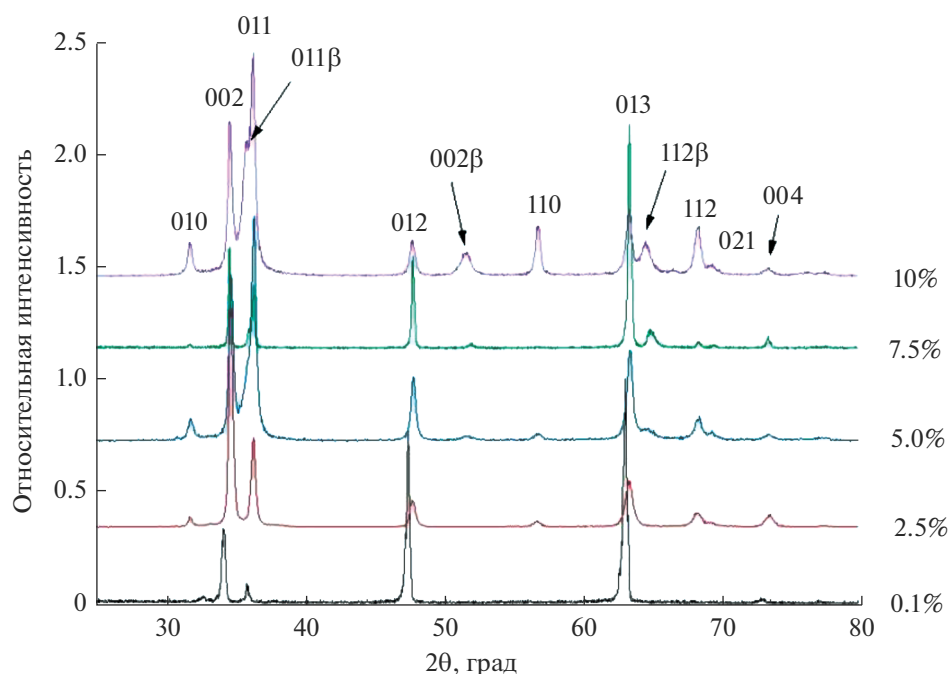


Рис. 2. Рентгеновские диффрактограммы исходных сплавов Zr–Nb (0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb).

раметр a уменьшается, параметр c увеличивается; в β -фазе параметр a увеличивается (табл. 1).

На рис. 3 приведены рентгеновские диффрактограммы керамики (1900°C, 180 мин). Нитризация йодидного циркония и ниобия Nb-1 приводит к формированию ZrN (ГЦК, пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225), $a = 4.5783 \text{ \AA}$) и NbN (ГЦК, пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225), $a = 4.3758 \text{ \AA}$) соответственно.

На рис. 4–6 приведены рентгеновские диффрактограммы керамики на основе твердого раствора Zr–Nb (0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb), полученной в течение 180 мин, при 1700, 1900 и 2400°C соответственно. Следует отметить, что в некоторых образцах выявляется фаза твердого раствора кислорода в цирконии с составом, близким к Zr_3O . Природа ее образования – неполное удаление кислорода из объема при прокатке исходного сплава.

Установлено, что нитризация сплавов Zr–Nb (0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb) в течение 180 мин при температурах 1700, 1900 и 2400°C приводит к формированию компактного нитрида, преобладающей фазой которого является

нитрид циркония (например, нитризованный сплав Zr–5 мас. % Nb имеет ГЦК-структуру, пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225), $a = 4.5731 \text{ \AA}$). Кроме того, в сплавах с содержанием ниобия ≥ 7.5 мас. % при температурах 1700 и 1900°C помимо фазы ZrN также в малом количестве идентифицируется фаза металлического ниобия (рис. 4, 5). Для образцов керамики, полученной при температуре 2400°C, на диффрактограмме идентифицируется лишь фаза нитрида циркония (рис. 6).

Установлено, что увеличение содержания ниобия в исходном сплаве приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки образующегося твердого раствора в сравнении с параметром стехиометрического нитрида циркония, что свидетельствует о растворимости нитрида ниобия в нитриде циркония (табл. 2).

На рис. 7 приведены РЭМ-изображения, характеризующие морфологию поверхности скола керамики, полученной при температуре 1700°C. Видно, что в объеме керамики отсутствует металлическая фаза, что указывает на завершение нитризации твердого раствора. Для керамики с

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки исходных сплавов Zr–Nb

Содержание Nb, мас. %	0.1	2.5	5.0	7.5	10
$a, \text{ \AA}$	3.243(5)	3.243(5)	3.240(4)	3.240(4)	3.240(4)
$c, \text{ \AA}$	5.154(6)	5.154(6)	5.155(9)	5.1575	5.157(5)

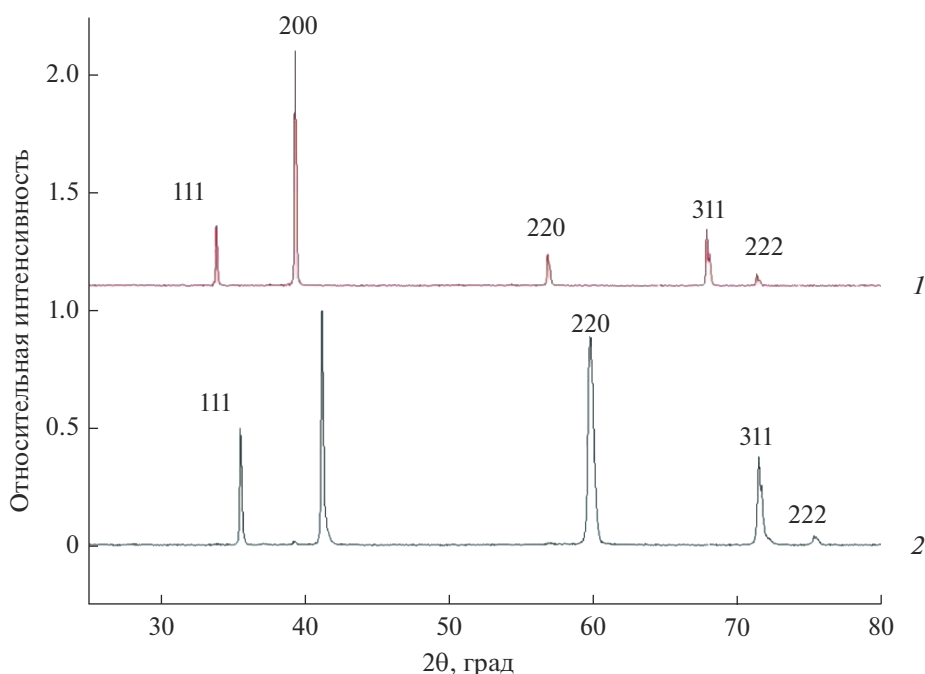


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы керамики на основе нитрида циркония (1), нитрида ниобия (2) (1900°C, 180 мин).

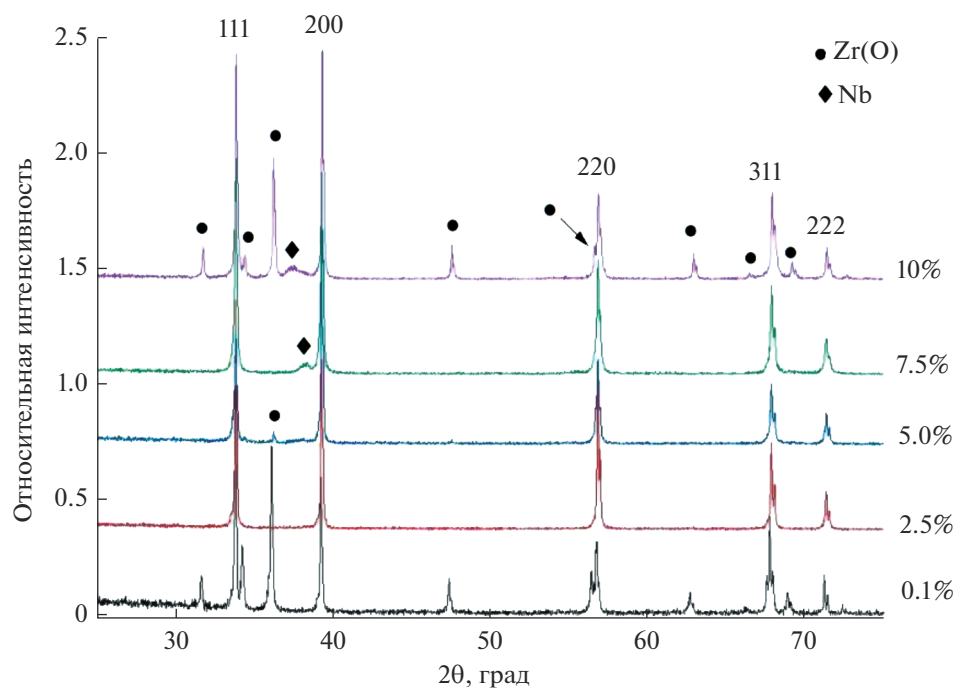


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы керамики на основе твердого раствора Zr–Nb, содержащей 0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb, полученной при 1700°C (180 мин).

0.1 мас. % Nb (рис. 7а) характерна двухслойная структура с четкой межфазной границей. Для сплавов, содержащих 10 мас. % Nb (рис. 7б), количество твердого раствора на основе β-ниобия в пространстве между кристаллитами основной

фазы увеличивается, равномерно распределяясь в объеме керамики за исключением внешнего слоя ~30 мкм.

Аналогично работе [10], описывающей нитридизацию циркония, можно предположить, что

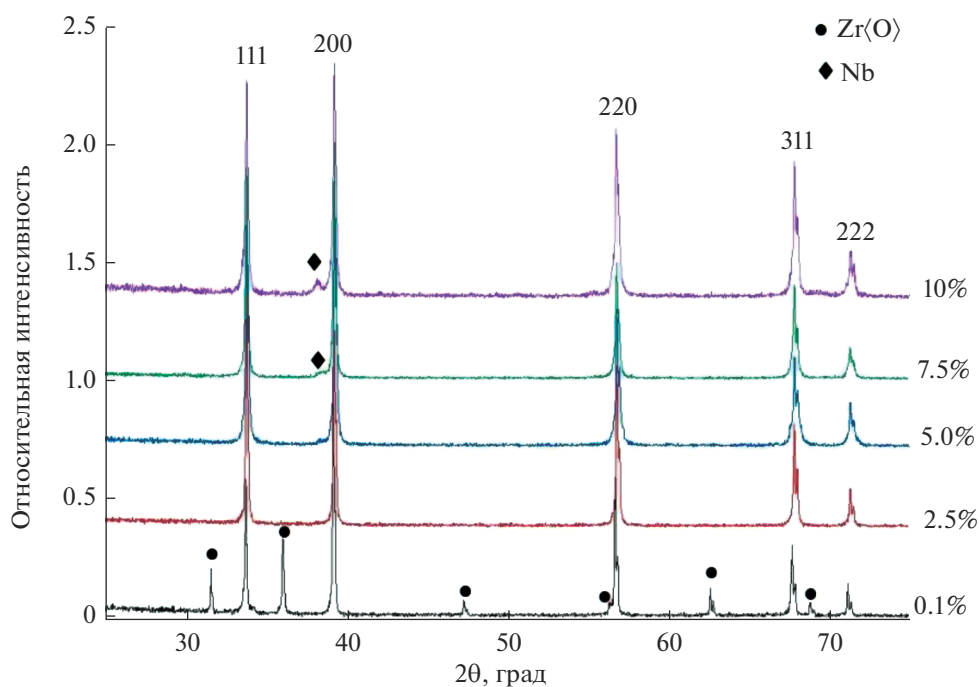


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы керамики на основе твердого раствора Zr–Nb, содержащей 0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb, полученной при 1900°C (180 мин).

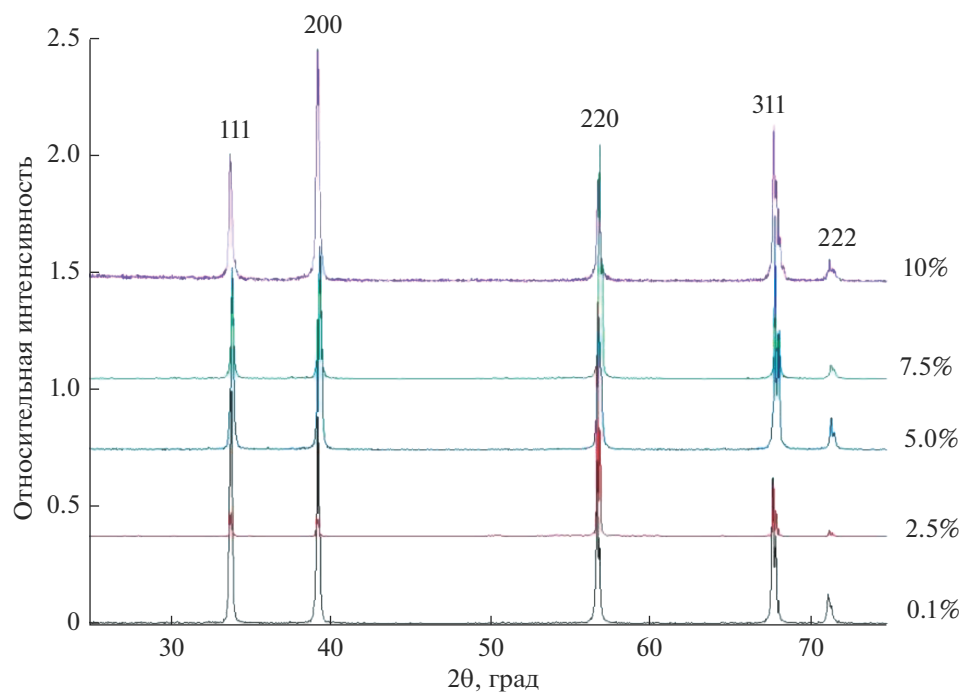


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы керамики на основе твердого раствора Zr–Nb, содержащей 0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb, полученной при 2400°C (180 мин).

при нитридации сплава Zr–Nb, состоящего из зерен α -Zr с распределенными в их пределах субмикронными включениями β -Nb [4], рост нитрида

происходит по хемоэпитаксиальному механизму в пределах зерна металлической фазы. Кристаллическая решетка двухкомпонентного нитрида форми-

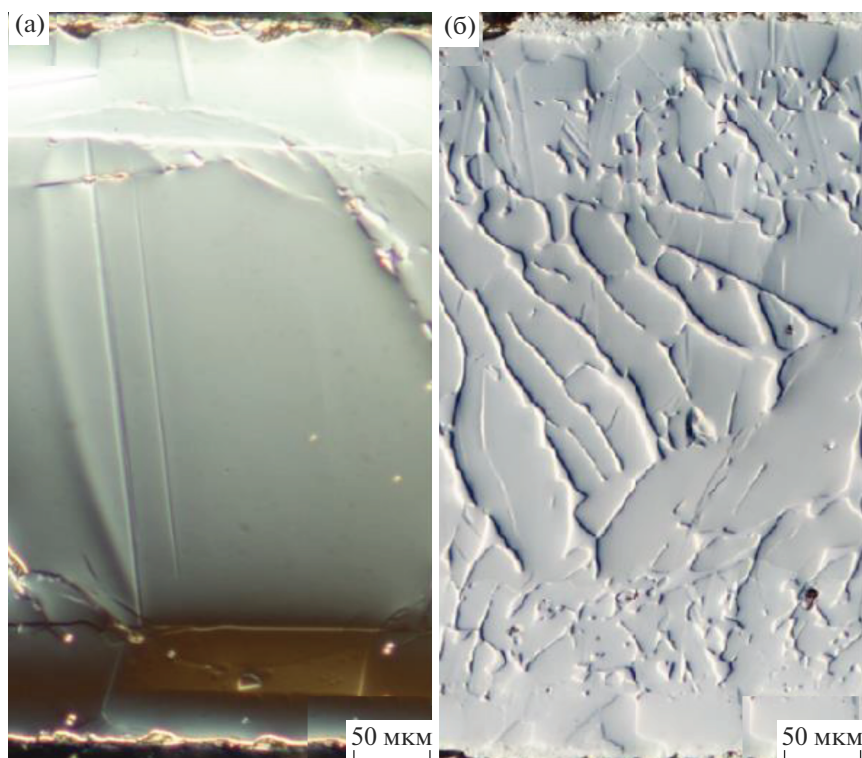


Рис. 7. Характеристические изображения структуры нитридной керамики, полученной при температуре 1700°C; содержание ниобия в исходном сплаве 0.1 (а), 10 мас. % (б).

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки керамики на основе твердого раствора Zr–Nb, содержащей 0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb, полученной в течение 180 мин при 1700, 1900 и 2400°C

Содержание Nb, мас. %	a, Å		
	1700°C	1900°C	2400°C
0.1	4.5813	4.5809	4.5789
2.5	4.5742	4.5729	4.5719
5	4.5744	4.5731	4.5720
7.5	4.5741	4.5727	4.5709
10	4.5731	4.5711	4.5698

руется в процессе последовательной нитридации циркония и ниобия с растворимостью нитрида ниобия в нитриде циркония по типу замещения. На начальном этапе вследствие большего сродства циркония к азоту образуется преимущественно нитрид циркония, а ниобий “вытесняется” из зоны реакции. Ниобий распределяется в нитриде циркония по всему объему образца за исключением области приповерхностного слоя (см. рис. 7). При температуре выше температуры плавления сплава в объеме образуется жидкая фаза, и по мере химического превращения циркония в тугоплавкий нитрид содержание ниобия в объеме металлической фазы постоянно увеличивается вплоть до

появления твердых растворов с высоким содержанием Nb, присутствие которого подтверждено рентгенофазовым анализом. По завершении формирования керамики следов фазы нитрида ниобия не обнаружено. Образующийся нитрид ниобия состава NbN полностью растворяется в нитриде циркония ZrN [21, 22], что подтверждено параметрами кристаллической решетки синтезированного компактного двухкомпонентного нитрида. С ростом количества нитрида ниобия, характеризующегося меньшим параметром кристаллической решетки, параметр решетки в бикомпонентной керамике также уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Охарактеризован фазовый состав исходного проката, формирующийся в процессе высокотемпературной нитридации гетероструктур и компактного нитрида. Показано, что взаимодействие твердого раствора ниобия в цирконии (0.1–10 мас. % Nb) с азотом при температурах ниже и выше температуры перитектической реакции происходит в две стадии. На первой стадии твердый раствор распадается с образованием нитрида циркония ZrN и формированием в его объеме фазы металлического ниобия: $Zr(Nb) + N_2 \rightarrow ZrN_{1-x} + \beta-Nb$. На второй стадии металлический ниобий реагирует с азотом $ZrN_{1-x}/\beta-Nb +$

+ N₂ → (Zr,Nb)N, образуя нитрид ниобия NbN, который не выделяется в виде отдельной фазы, а растворяется в нитриде циркония, и параметр кристаллической решетки последнего уменьшается. При увеличении количества ниобия в исходном твердом растворе параметр кристаллической решетки в керамике также уменьшается.

Экспериментально установлена возможность одностадийного синтеза плотной нитридной керамики на основе твердого раствора Zr–Nb.

Представлена последовательность фазовых превращений с увеличением температуры нитридации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00392) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кононов А.Г., Кукареко В.А., Белый А.В., Шаркеев Ю.П. Ионно-модифицированные субмикроструктурные титановые и циркониевые сплавы для медицины и техники // *Механика машин, механизмов и материалов*. 2013. Т. 1. № 22. С. 47–53.
2. Yongxing Zhao, Hao Lib, Yuanchun Huang. The Structure, Mechanical, Electronic and Thermodynamic Properties of bcc Zr–Nb Alloy: A First Principles Study // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 862. P. 158029.
3. Daniel Ch.S., Honniball P.D., Bradley L., Preuss M., Fonseca J.Q. Texture Development during Rolling of $\alpha + \beta$ Dual-Phase ZrNb Alloys // *Zirconium in The Nuclear Industry: 18th Int. Symp. STP 1597*. 2018. <https://doi.org/10.1520/STP159720160070>
4. Соколенко В.И., Мац А.В., Мац В.А. Механические характеристики наноструктурированных циркония и цирконий-ниобиевых сплавов // *Физика и техника высоких давлений*. 2013. Т. 23 № 2. С. 97–102.
5. Смирнова Д.Е., Стариков С.В., Гордеев И.С. Исследование фазовых переходов и механизмов деформации в цирконии и сплавах цирконий-ниобий: Атомистическое моделирование // *Сб. матер. VII Междунар. конф. “Деформация и разрушение материалов и наноматериалов”*. М.: ИМЕТ РАН, 2017. 951 с.
6. Белый А.В., Кононов А.Г., Кукареко В.А. Влияние ионно-лучевого азотирования на структурнофазовое состояние и триботехнические характеристики поверхностных слоев сплава Zr–2.5% Nb // *Тр. БГТУ*. 2016. № 2. С. 87–99.
7. Liua Ya., Yanga Yu., Donga D., Wanga J., Zhoua L. Improving Wear Resistance of Zr-2.5Nb Alloy by Formation of Microtextured Nitride Layer Produced via Laser Surface Texturing/Plasma Nitriding Technology // *Surf. Interfac.* 2020. V. 20. P. 100638.
8. Chernyavskii A.S. Synthesis of Ceramics Based on Titanium, Zirconium, and Hafnium Nitrides // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. № 13. P. 1303–1327. <https://doi.org/10.1134/S0020168519130016>
9. Solntsev K.A., Shustorovich E.M., Buslaev Yu.A. Oxidative construction of thin-walled ceramics (OCTC) // *Dokl. Chem.* 2001. V. 378. № 4–6. P. 143–149. <https://doi.org/10.1023/A:1019278526800>
10. Shevtsov S.V., Ogarkov A.I., Kovalev I.A., Kuznetsov K.B., Ashmarin A.A., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. The Nature of Structural Inhomogeneity in Ceramics Produced by Zirconium Nitridation // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 6. P. 600–603. <https://doi.org/10.1134/S0020168516060133>
11. Kuznetsov K.B., Kovalev I.A., Zufman V.Yu., Ogarkov A.I., Shevtsov S.V., Ashmarin A.A., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. Kinetics of Zirconium Saturation with Nitrogen during High-Temperature Nitridation // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 6. P. 558–560. <https://doi.org/10.1134/S0020168516060078>
12. Kuznetsov K.B., Shashkeev K.A., Shevtsov S.V., Ogarkov A.I., Tretyakov N.N., Saprina M.P., Kostyuchenko A.V., Chernyavskii A.S., Ievlev V.M., Solntsev K.A. Structure and Hardness of Ceramics Produced through High-Temperature Nitridation of Zirconium Foil // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. № 8. P. 820–827. <https://doi.org/10.1134/S0020168515080129>
13. Shevtsov S.V., Kovalev I.A., Ogarkov A.I., Kannykin S.V., Prosvirnin D.V., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. Structure and Hardness of Ceramics Produced through High-Temperature Nitridation of Titanium Foil // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 3. P. 295–300. <https://doi.org/10.1134/S0020168518030135>
14. Shevtsov S.V., Ogarkov A.I., Kovalev I.A., Kuznetsov K.B., Prosvirnin D.V., Ashmarin A.A., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. Structural and Phase Transformations and Hardness of Ceramics Produced by High-Temperature Zirconium Nitriding // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 12. P. 1573–1577. <https://doi.org/10.1134/S0036023616120160>
15. Kuznetsov K.B., Kovalev I.A., Ogarkov A.I., Shevtsov S.V., Kannykin S.V., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. Structure of Ceramics Produced through High-Temperature Nitridation of Hafnium Foil // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 4. P. 424–428. <https://doi.org/10.1134/S0020168517040100>
16. Ushakov S.V., Navrotsky A., Hong Q.-J., Walle A. Carbides and Nitrides of Zirconium and Hafnium // *Mater.* 2019. V. 12. № 17. P. 2728. <https://doi.org/10.3390/ma12172728>
17. Abriata J.P., Bolcich J.C. The Nb–Zr (Niobium–Zirconium) System // *J. Phase Equilib.* 1982. № 3(1). P. 34–44.
18. Pawley G.S. Unit-Cell Refinement from Powder Diffraction Scans // *J. Appl. Crystallogr.* 1981. V. 14. P. 357–361.
19. Degen T., Sadki M., Bron E., König U., Nénert G. The HighScore Suite // *Powder Diffraction*. 2014. V. 29. S2. P. 13–18.
20. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. Pennsylvania: ICPDS, 1997.
21. Duwez P., Odell F. Phase Relationships in the Binary Systems of Nitrides and Carbides of Zr, Nb, Nb and V // *J. Electrochem. Soc.* 1950. V. 97. № 10. P. 299–304.
22. Toth L.E., Yen C.M., Rosner L.G., Anderson D.E. Superconducting Critical Fields, Currents and Temperatures in the Nb–Zr–N Ternary system // *J. Phys. Chem. Solids*. 1966. V. 27. № 11–12. P. 1815–1819.