

МАТЕРИАЛТАНУ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
MATERIALS SCIENCEDOI 10.51885/1561-4212_2022_3_20
MPHTI 81.09.03**С.А. Абдулина¹, С.В. Ударцев²**¹Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, КазахстанE-mail: abdulina.saule@mail.ru²АО «Ульбинский металлургический завод», г. Усть-Каменогорск, КазахстанE-mail: UdartsevSV@ulba.kz*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА ОДНОФАЗНОГО
БИНАРНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ NbBe₃
NbBe₃ БІР ФАЗАЛЫ ЕКІЛІК ИНТЕРМЕТАЛЛ ҚОСЫЛЫСЫ СИНТЕЗІНІҢ
ЕРЕКШЕЛІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ
INVESTIGATION OF THE FEATURES OF SINGLE-PHASE SYNTHESIS
BINARY INTERMETALLIC COMPOUND NbBe₃**

Аннотация. Интерметаллические соединения бериллия с тугоплавкими материалами (ниобий, тантал, цирконий и пр.) обладают выдающимися характеристиками по жаропрочности, высокотемпературной коррозионной устойчивости, твердости. Вместе с тем, несмотря на впечатляющие физические и механические свойства бериллидов, существующие методы получения изделий из этих материалов в настоящий момент не перешли промышленную стадию. В работе внимание сосредоточено на изучении процесса синтеза бинарного интерметаллического соединения бериллида ниобия NbBe₃. Основным методом исследования являлся рентгенофазовый анализ предварительно спеченных при различной температуре и в течение различных промежутков времени холоднопрессованных стехиометрических смесей порошков бериллия и ниобия. При этом были получены температурно-временные зависимости качественного состава порошков. Результаты исследования позволяют определить оптимальные технологические режимы получения заготовок монофазного состава.

Ключевые слова: бериллий, ниобий, интерметаллиды.

Аңдатпа. Бериллийдің отқа төзімді материалдармен (ниобий, тантал, цирконий және т.б.) металаралық қосылыстары ыстыққа төзімділігі, жоғары температурадағы коррозияға төзімділігі және қаттылығы бойынша көрнекті сипаттамаларға ие. Сонымен бірге бериллидтердің әсерлі физикалық-механикалық қасиеттеріне қарамастан, осы материалдардан өнімдер алудың қолданыстағы әдістері өнеркәсіптік өндіріс сатысына әлі өткен жоқ. Бұл жұмыста ниобий бериллидінің NbBe₃ бинарлық интерметалл қосылысының синтезін зерттеуге назар аударылады. Негізгі зерттеу әдісі әртүрлі температурада және әр түрлі уақыт аралығында алдын ала агрегирленген бериллий және ниобий ұнтақтарының суық сығымдағы стехиометриялық қоспаларын рентгендік фазалық талдау болды. Бұл жағдайда ұнтақтардың сапалық құрамының температура-уақытқа тәуелділіктері алынды. Зерттеу нәтижелері монофазалы құрамдағы дайындамаларды алудың оңтайлы технологиялық режимдерін анықтауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: бериллий, ниобий, интерметалдар.

Abstract. Intermetallic compounds of beryllium with refractory materials (niobium, tantalum, zirconium,

etc.) have outstanding characteristics in terms of heat resistance, high-temperature corrosion resistance, and hardness. At the same time, despite the impressive physical and mechanical properties of beryllides, the existing methods for obtaining products from these materials have not yet passed into the stage of industrial production. In this work, attention is focused on the study of the synthesis of the binary intermetallic compound of niobium beryllide $NbBe_3$. The main research method was X-ray phase analysis of cold-pressed stoichiometric mixtures of beryllium and niobium powders pre-sintered at different temperatures and for different time intervals. In this case, temperature-time dependences of the qualitative composition of powders were obtained. The results of the study will make it possible to determine the optimal technological modes for obtaining blanks of a monophasic composition.

Keywords: beryllium, niobium, intermetallic.

Введение. Бериллий способен образовывать значительное количество интерметаллических соединений с различными металлами, в том числе тугоплавкими (ниобий, тантал, цирконий и пр.) и редкими, которые обладают выдающимися характеристиками по жаропрочности, высокотемпературной коррозионной устойчивости, твердости [1].

Вместе с тем, несмотря на впечатляющие физические и механические свойства различных бериллидов и долгую историю исследований свойств и способов получения заготовок из этих материалов, в настоящий момент изготовление изделий не перешло промышленную стадию [2], а потенциал использования многих бериллидных пар до сих пор не раскрыт.

Среди способов получения образцов ранее опробованы: прямое сплавление компонентов в керамических тиглях, сплавление в растворе более легкоплавкого третьего компонента, восстановление окислов бериллия, термическое напыление, синтез из смеси порошков, а также плазменное спекание порошков под давлением [3-8]. Предпринимались попытки предварительной механической активации и аморфизации исходных порошков с последующим спеканием [9].

Высокая температура плавления, химическая активность бериллия, высокое давление паров бериллия выше температуры плавления в вакууме, способность к образованию сразу нескольких интерметаллических соединений с различными свойствами для каждой бинарной пары, значительные дефекты литья при сплавлении препятствуют получению бездефектных габаритных заготовок с монофазным составом и низким уровнем примесей.

Указанные выше проблемы приводят к мысли, что наиболее приемлемыми из способов получения заготовок и изделий могут являться методы порошковой металлургии [10].

Задачей данной работы являлось изучение процесса взаимодействия бериллия и ниобия при температуре, заведомо ниже точки плавления, равной 2080 °С с целью определения условия синтеза однофазного бинарного интерметаллического соединения бериллида ниобия $NbBe_3$ [11].

Среди прочих интерметаллидных пар данное соединение, обладающее структурой типа AB_3 , представляет научный интерес для исследования как один из потенциальных твердотельных аккумуляторов водорода [12], который может служить в качестве топливного элемента для устройств генерации электроэнергии при помощи электрохимической реакции водорода и кислорода, обеспечивающий хранение водорода при низком давлении в виде перезаряжаемых (обратимых) гидридов.

Результаты исследования процессов синтеза данного соединения представляют практический интерес для рекомендации оптимальных технологических режимов получения порошков и компактных образцов монофазного состава.

Диаграмма состояния системы бериллий-ниобий приведена на рис. 1 [13].

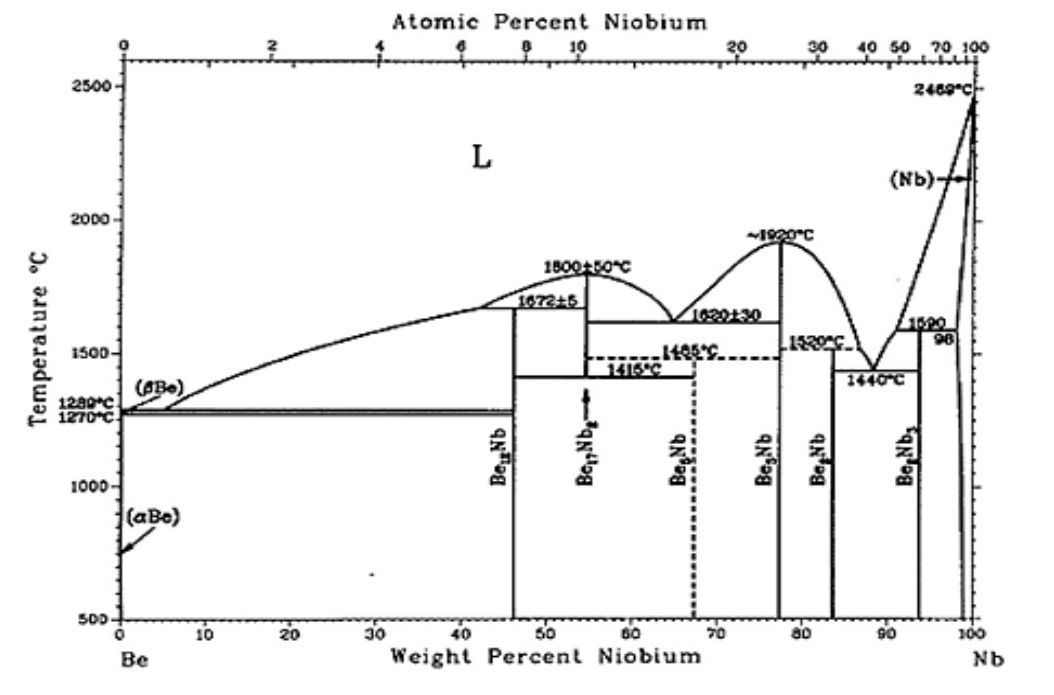


Рисунок 1. Диаграмма состояния системы бериллий-ниобий

Растворимость ниобия в твердом бериллии является очень низкой (примерно 0,015 % ат.). С другой стороны, растворимость бериллия в твердом ниобии составляет порядка 16 % ат. при температуре образования перитектического соединения Be_2Nb_3 , равной 1590 °С.

В системе Be-Nb на сегодняшний день известны шесть интерметаллических соединений: NbBe_{12} , $\text{Nb}_2\text{Be}_{17}$, NbBe_5 , NbBe_3 , NbBe_2 и Nb_3Be_2 .

В работе [14] сообщается об обнаружении еще одной интерметаллидной фазы Nb_3Be , синтез которой, в отличие от упомянутых выше соединений, по мнению авторов, возможен только при смешивании исходных материалов при температурах ниже порога активации возможных необратимых реакций образования интерметаллидов.

Соединение NbBe_{12} образуется по перитектической реакции при температуре 1672 °С из жидкой фазы и соединения $\text{Nb}_2\text{Be}_{17}$.

Интерметаллид $\text{Nb}_2\text{Be}_{17}$ плавится конгруэнтно при температуре 1800 °С. При температуре 1415 °С, предположительно, происходит его распад на два интерметаллида: NbBe_{12} и NbBe_5 .

Соединение NbBe_5 , предположительно, образуется по перитектоидной реакции при температуре 1485 °С из двух интерметаллидов: $\text{Nb}_2\text{Be}_{17}$ и NbBe_3 .

Интерметаллическое соединение NbBe_3 обладает наивысшей температурой плавления в системе, равной 1920 °С. Плавится конгруэнтно и не претерпевает дальнейших изменений вплоть до комнатной температуры.

Бериллид NbBe_2 образуется по перитектической реакции из жидкой фазы и интерметаллида NbBe_3 .

Наконец, интерметаллид Nb_3Be_2 образуется по перитектической реакции из твердого раствора ниобия в бериллии и жидкой фазы при температуре 1590 °С.

Также в системе существует две эвтектики: $\text{Nb}_2\text{Be}_{17} + \text{NbBe}_3$ и $\text{NbBe}_2 + \text{Nb}_3\text{Be}_2$ с температурами плавления 1620 °С и 1440 °С соответственно [15].

Материалы и методы исследования. Для проведения исследований был использован порошок бериллия марки ПТБ-56 и порошок ниобия марки НБП-36, выпускаемые АО «УМЗ», г. Усть-Каменогорск, Казахстан.

Фракционный состав порошков выполнялся седиментационным способом на приборе FRITSCH Analysette 22 Nanotec. Средний условный размер частиц порошка бериллия составлял 23.67 мкм, порошка ниобия – 31.27 мкм. Полученное с помощью электронного микроскопа увеличенное при $\times 1000$ изображение частиц порошков показано на рис. 2.

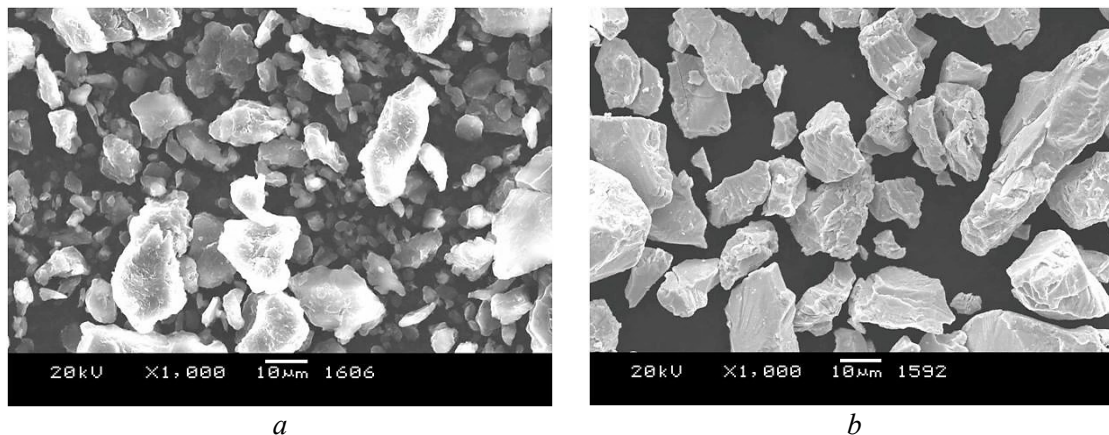


Рисунок 2. Изображение частиц порошков: *a* – бериллия, *b* – ниобия

Методика исследования заключалась в получении путем холодного прессования плотного брикета диаметром 30 мм из смеси порошков бериллия и ниобия, предварительно перемешанных в стехиометрической пропорции, соответствующей соединению NbBe_3 , а именно 22,54 % (масс.) Be + 77,46 % (масс.) Nb. Типичный вид получаемых брикетов приведен на рис. 3.



Рисунок 3. Брикет из смеси порошков, полученных холодным прессованием

Затем производился нагрев брикета до заданной температуры с последующей выдержкой в течение заданного интервала времени. После окончания времени выдержки образец остывал вместе с печью. Термообработка образцов производилась в вакуумной печи при температурах 800, 900, 1000, 1100, 1200 и 1300 °С в течение одного, двух и трех часов при разрежении 2×10^{-3} торр.

После проведения термообработки каждый образец подвергался измельчению для дальнейшего изучения фазового состава.

Для проведения рентгенофазового анализа применялся дифрактометр Bruker D8 Advance Eco. Анализ фазового состава проводился с помощью программного обеспечения Diffrac.Eva 6.0. Использовалась база данных кристаллических соединений ICDD PDF2. Номера карточек материалов базы данных ICDD PDF2, которые использовались для проведения расшифровки дифрактограмм, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Номера карточек дифрактограмм, использованных для проведения анализа фазового состава

Название вещества	Номер PDF карточки
Nb	00-035-0789
Be	01-071-0257
Nb ₃ Be ₂	03-065-1657
NbBe ₂	03-065-1723
NbBe ₃	03-065-2134
NbBe ₁₀	00-018-0223
Nb ₂ Be ₁₇	01-072-5522
NbBe ₁₂	01-073-2589

Результаты и их обсуждение. Результаты рентгенофазового анализа при каждой температуре приведены на рис. 4-9.

На рис. 4 приведены результаты рентгенофазового анализа образцов после отжига при температуре 800 °С в течение 1, 2 и 3 часов.

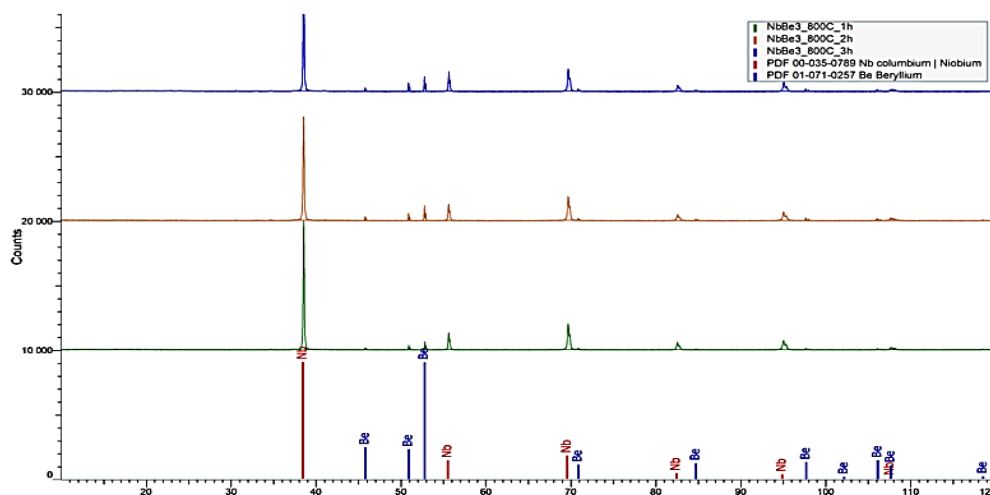


Рисунок 4. Результат рентгенофазового анализа после выдержки при 800 °С в течение 1, 2 и 3 часов

Как можно увидеть из рис. 4, при температуре 800 °С появление иных пиков, кроме рефлексов бериллия и ниобия, не обнаруживается. Это указывает либо на недостаточную для этой температуры энергию активации взаимодействия материалов, либо же на очень малую его скорость, так что образуемые соединения за наблюдаемое время (от одного до трех часов) не наработаны в количестве, достаточном для обнаружения рентгенофазовым анализом.

На рис. 5 приведены результаты рентгенофазового анализа образцов после отжига при температуре 900 °С в течение одного, двух и трех часов.

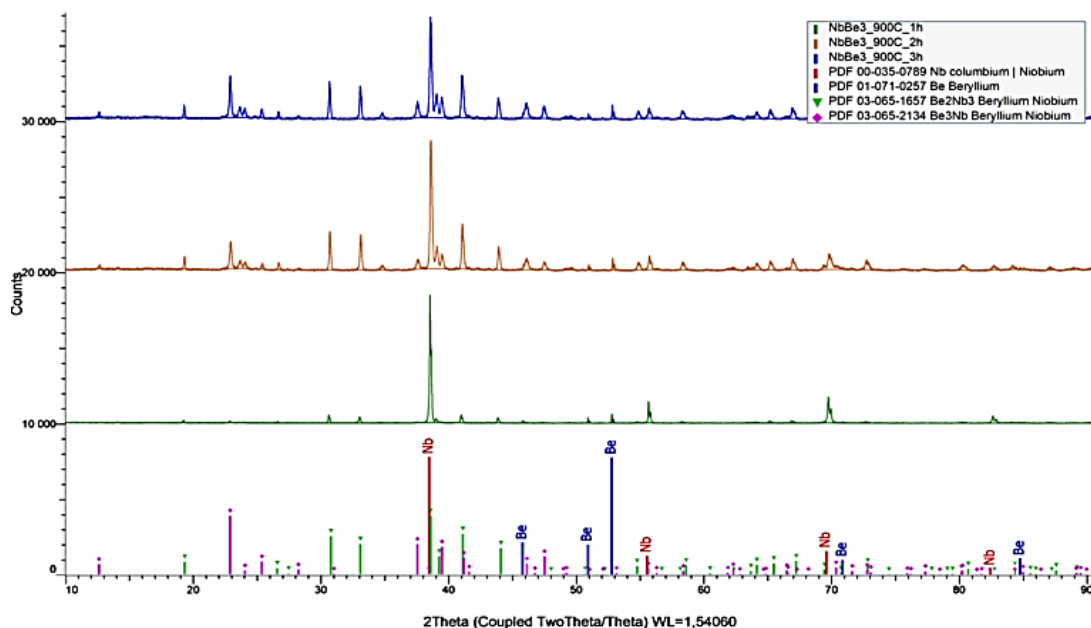


Рисунок 5. Результат рентгенофазового анализа после выдержки при 900 °С в течение 1, 2 и 3 часов

При 900 °С кроме рефлексов ниобия и бериллия также обнаруживаются пики двух интерметаллических соединений: целевого NbBe_3 и низшего бериллида Nb_3Be_2 . Иных соединений не обнаружено. Это может указывать на то, что энергия активации образования иных бериллидов недостаточна для образования соединений при этой температуре.

При 1000 °С (рис. 6) наблюдается значительное уменьшение интенсивности рефлексов ниобия и бериллия. При этом в дополнение к бериллидам NbBe_3 и Nb_3Be_2 присутствуют пики NbBe_2 , NbBe_{10} и $\text{Nb}_2\text{Be}_{17}$. Появление последних двух бериллидов может указывать на то, что энергия активация становится достаточна для их образования, либо же причиной их появления может служить неоднородности в распределении исходного материала по причине значительного различия в плотности и, как следствие, сегрегации при засыпке смеси порошков на стадии получения брикета прессованием.

При 1100 °С происходит практически полное исчерпание исходных порошков ниобия и бериллия. Помимо целевой фазы NbBe_3 отмечаются рефлексы низших бериллидов Nb_3Be_2 и NbBe_2 , а также бериллида $\text{Nb}_2\text{Be}_{17}$. Результаты сканирования при 1100 °С показаны на рис. 7.

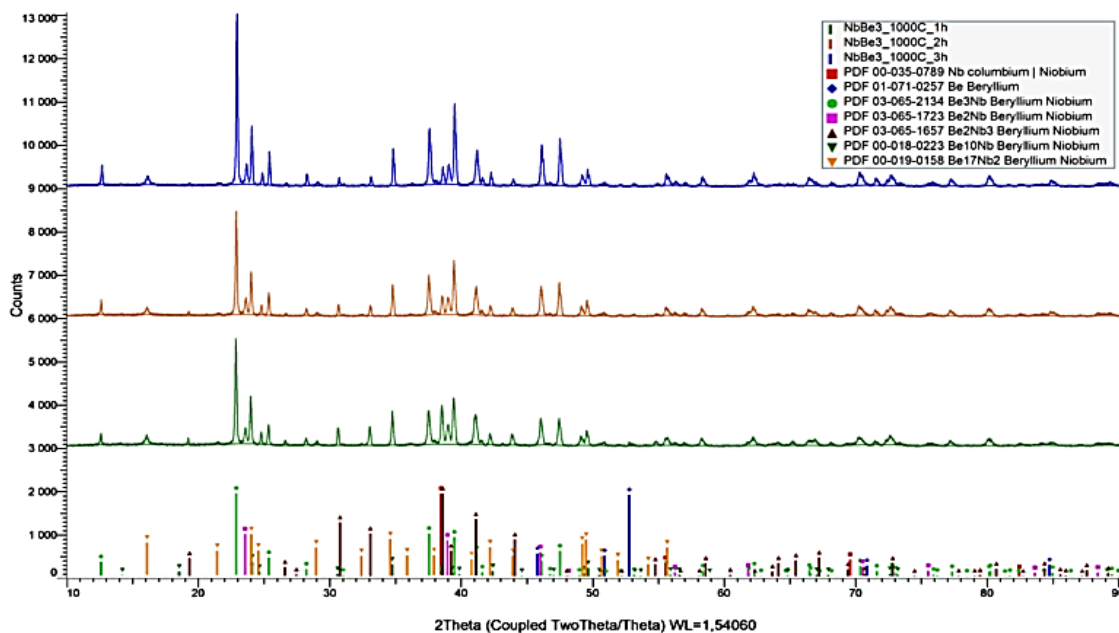


Рисунок 6. Результат рентгенофазового анализа после выдержки при 1000 °С в течение 1, 2 и 3 часов

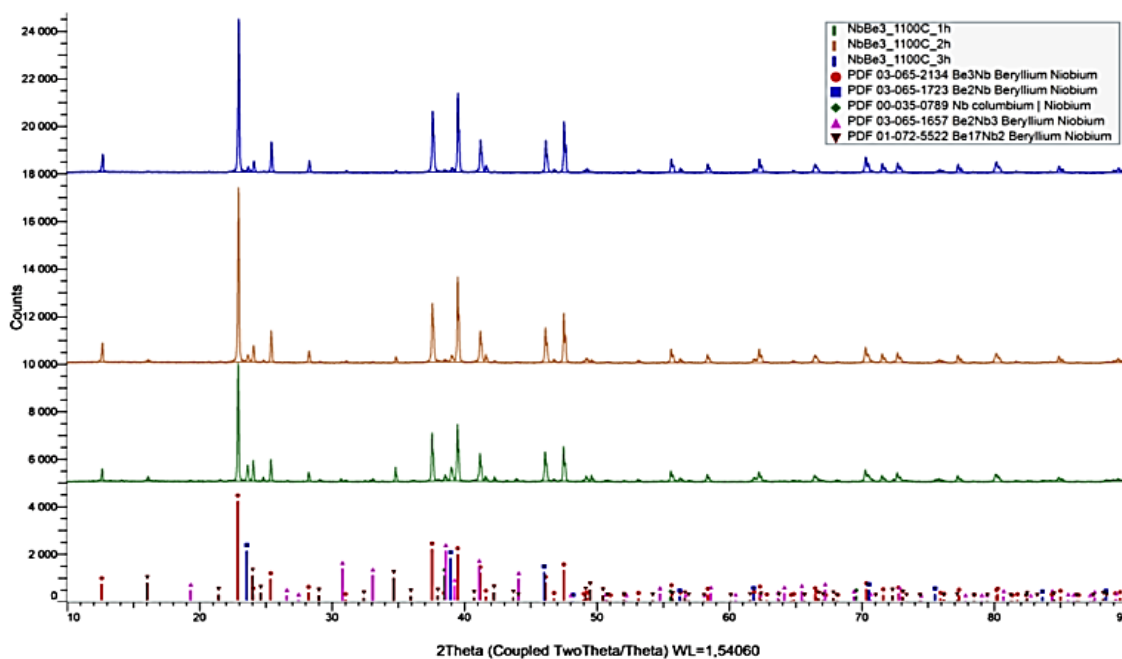


Рисунок 7. Результат рентгенофазового анализа после выдержки при 1100 °С в течение 1, 2 и 3 часов

После отжига при 1200 °С (рис. 8) состав образца является практически монофазным: присутствует целевая фаза NbBe₃ и очень незначительное количество бериллида NbBe₂.

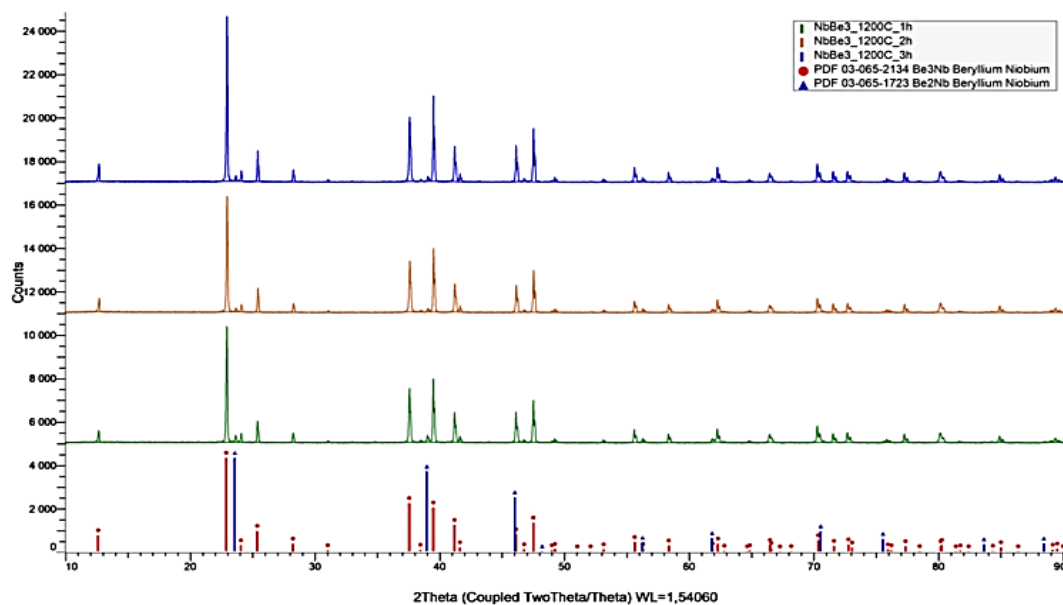


Рисунок 8. Результат рентгенофазового анализа после выдержки при 1200 °С в течение 1, 2 и 3 часов

При увеличении температуры отжига до 1300 °С и времени выдержки до трех часов образуется фактически однофазное соединение NbBe_3 , как видно из рис. 9. Образования иных соединений (за счет каких-либо превращений NbBe_3) не обнаруживается, что указывает на стабильность полученного соединения.

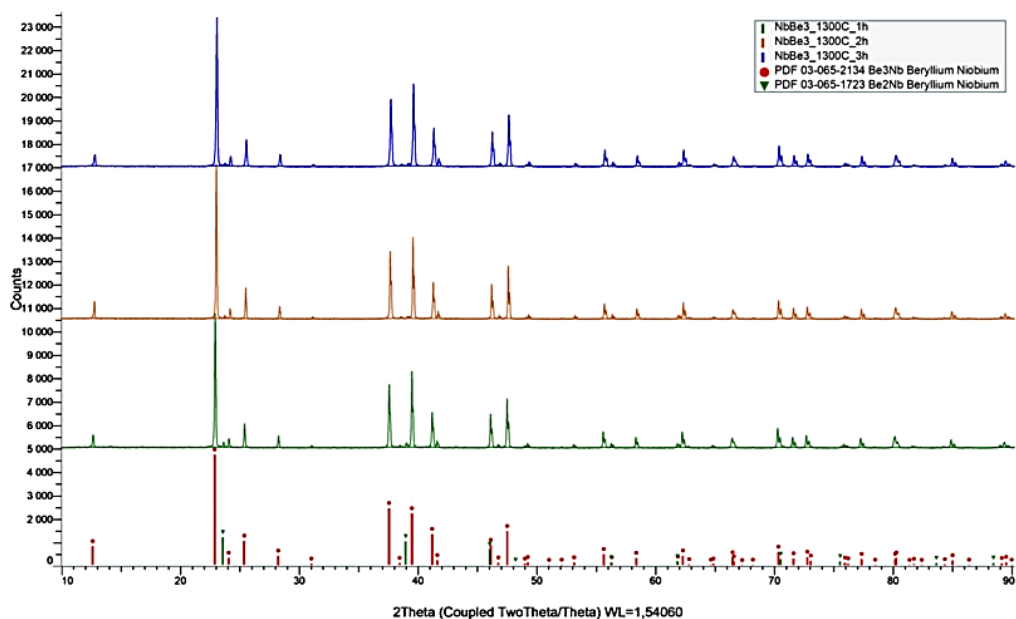


Рисунок 9. Результат рентгенофазового анализа после выдержки при 1300 °С в течение 1, 2 и 3 часов

Заклучение. Результаты проведенного исследования показывают, что до температуры 800 °С взаимодействие между металлами не происходит либо носит очень замедленный характер. Это может указывать на предельную температуру дегазации материала без образования интерметаллидных пар. Образование самих интерметаллических соединений начинается при температурах гораздо ниже их температуры плавления. Примерный температурный диапазон образования интерметаллида NbBe₃ располагается в температурном диапазоне 900...1200 °С. При этом происходит как его прямой синтез, так и параллельное образование иных интерметаллидов, за исключением NbBe₅ и NbBe₁₂. Существование первого является предположительным, для образования второго, вероятно, неравномерность распределения бериллия в исходной смеси порошков после их смешивания и холодного прессования, создающая достаточное его количество для локального образования бериллида NbBe₁₂, оказалась недостаточной. По мере роста температуры и времени выдержки происходит перераспределение бериллия с образованием монофазной кристаллической структуры. В дальнейшем по мере выдержки при 1300 °С каких-либо превращений не происходит.

Отсутствие образования интерметаллидов ниже 800 °С может определить верхний предел температуры, при котором возможна предварительная дегазация порошков без образования интерметаллидных фаз, которые могут привести к преждевременному упрочнению материала, затрудняющему компактирование.

Дальнейший выбор технологии компактизации будет, вероятно, определяться температурой вязко-хрупкого перехода для интерметаллидного соединения NbBe₃.

Список литературы

1. Loren A. Jacobson, Robert J. Hanrahan, Beryllides. Intermetallic Compounds – Principles and Practice. – 2002. – Volume 3: Progress, ISBNs 0-471-49315-5 (Hardback).
2. Dudley R.D. and Desai, P.D. (1995). Properties of Intermetallic Alloys III. Beryllides and Miscellaneous Intermetallic Alloys, West Lafayette, Indiana, Metals Information Analysis Center.
3. П.И. Крипякевич, М.А. Тылкина, Е.М. Савицкий. Соединения гафния с бериллием, их кристаллические структуры и некоторые свойства // Журнал структурной химии. – 1961. – № 2. – С. 424.
4. E. Rudy, F. Benesovsky, H. Nowotny, L. Toth. Monatsch. Chem., 92, 692 (1961).
5. Е.И. Гладышевский, П. И. Крипякевич, Д. П. Франкевич, Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. – М.: Наука, 1964. – С. 149.
6. Е.И. Гладышевский, П. И. Крипякевич, Д. П. Франкевич, Кристаллография, 8, 788 (1963).
7. Brimhall, J.L. and Bruemmer, S.M. (1992). Compatibility of high temperature materials with Be₁₂Nb. Scripta Met. Et Mater, 27, 1747-1752.
8. Jae-Hwan Kim, M. Nakamichi, Comparative study on arc-melted and plasma-sintered beryllides, Journal of Alloys and Compounds 546 (2013). – Pp. 171-175.
9. T.C. Chou, T.G. Nieh, Structural evolution in niobium beryllides during mechanical alloying, Scripta Metallurgica and Materialia. – 1992. – Vol. 27. – Pp. 881-886.
10. R. Gaisin, V. Chakin, S. Udartsev, A. Vechkutov, Industrial-scale manufacturing experience of titanium beryllide block for DEMO blanket application, Fusion Engineering and Design 161 (2020) 111862.
11. Jacobson L.A., Hanrahan R.J., and Smith J.L., 2002. Beryllide Intermetallic Compounds, Principles and Practice, J.H. Westbrook and R.L. Fleischer, Ed. John Wiley & Sons. – 2002. – Vol. 3. – P. 37-51.
12. А.И. Ковтунов, С.В. Мямин Интерметаллидные сплавы. – ВО ФГБОУ «Тольятинский государственный университет», 2018.
13. H. Okamoto, L. Tanner (Eds.), Phase Diagrams of Binary Beryllium Alloys, ASM International, Metals Park, Ohio, 1987.
14. A. Zh. Tuleushev, V. N. Volodin, and Yu. Zh. Tuleushev, Novel Superconducting Niobium Beryllide Nb₃Be with A15 Structure // J. Exp. Theor. Phys. Lett. 78 (7) (2003). – Pp. 440-442.
15. N.P. Lyakishev, Phase Diagrams of Binary Metallic Systems: A Handbook, Mashinostroenie. – Moscow, 1996.

References

1. Loren A. Jacobson, Robert J. Hanrahan, Beryllides. Intermetallic Compounds – Principles and Practice. – Volume 3: Progress, ISBNs 0-471-49315-5 (Hardback), 2002;
 2. Dudley R.D. and Desai, P.D. (1995). Properties of Intermetallic Alloys III. Beryllides and Miscellaneous Intermetallic Alloys, West Lafayette, Indiana, Metals Information Analysis Center.
 3. P.I. Kripyakevich, M.A. Tylkina, E. M. Savickij. Soedineniya gafniya s berilliem, ih kristallicheskie struktury i nekotorye svoystva // Zhurnal strukturnoj himii. – 1961. – №2. – S. 424.
 4. E. Rudy, F. Venesovsku, H. Nowotnu, L. Toth. Monatsch. Chem., 92, 692 (1961).
 5. E.I. Gladyshevskij, P. I. Kripyakevich, D. P. Frankevich, Voprosy teorii i primeneniya redkozemel'nyh metallov. – M.: Nauka, 1964. – S. 149.
 6. E.I. Gladyshevskij, P. I. Kripyakevich, D. P. Frankevich, Kristallografiya, 8, 788 (1963).
 7. Brimhall, J.L. and Bruemmer, S. M. (1992). Compatibility of high temperature materials with Be12Nb. Scripta Met. Et Mater, 27, 1747-1752.
 8. Jae-Hwan Kim, M. Nakamichi, Comparative study on arc-melted and plasma-sintered beryllides, Journal of Alloys and Compounds 546 (2013) 171-175.
 9. T.C. Chou, T.G. Nieh, Structural evolution in niobium beryllides during mechanical alloying, Scripta Metallurgica and Materialia, Vol. 27, pp. 881-886, 1992.
 10. R. Gaisin, V. Chakin, S. Udartsev, A. Vechkutov, Industrial-scale manufacturing experience of titanium beryllide block for DEMO blanket application, Fusion Engineering and Design 161 (2020) 111862.
 11. Jacobson L.A., Hanrahan R.J., and Smith J.L., 2002. Beryllide Intermetallic Compounds, Principles and Practice, J.H. Westbrook and R.L. Fleischer, Ed. John Wiley & Sons, Vol. 3, p. 37-51, 2002.
 12. A.I. Kovtunov, S.V. Myamin Intermetallidnye splavy, VO FGBOU «Tol'yatinskij gosudarstvennyj universitet», 2018.
 13. H. Okamoto, L. Tanner (Eds.), Phase Diagrams of Binary Beryllium Alloys, ASM International, Metals Park, Ohio, 1987.
 14. A.Zh. Tuleushev, V.N. Volodin, and Yu.Zh. Tuleushev, Novel Superconducting Niobium Beryllide Nb3Be with A15 Structure, J. Exp. Theor. Phys. Lett. 78 (7) (2003) 440–442.
 15. N.P. Lyakishev, Phase Diagrams of Binary Metallic Systems: A Handbook, Mashinostroenie, Moscow, 1996.
-
-