

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ ВНЕДРЕНИЯ В ТРЁХ СТРУКТУРНЫХ ТИПАХ СИЛИЦИДА НИОБИЯ Nb₅Si₃

Кузьмина Н.А.¹, Еремин Н.Н.², Марченко Е.И.²

¹Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Москва

²Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, holinataly@yandex.ru

Создание жаропрочных сплавов нового поколения предполагает переход от никелевых высоколегированных жаропрочных сплавов к интерметаллидным естественно композиционным сплавам на основе системы Nb-Si [Каблов, 2015]. Основными фазами данного композита являются: пластичная матрица твёрдого раствора ниобия, и армирующая фаза силицида ниобия Nb₅Si₃. Новые сплавы имеют на 20 – 25 % меньшую плотность, чем никелевые сплавы и более высокую рабочую температуру: 1350 °C вместо 1150 °C.

В настоящее время Nb-Si сплавы находятся в стадии доработки составов в направлении повышения их жаростойкости и устойчивости к окислению, сопротивления ползучести [Светлов, 2010]. Проводятся экспериментальные исследования по влиянию легирующих компонентов на эти свойства [Светлов, 2010]. Помимо легирующих компонентов большое влияние на фазовую стабильность, структуру силицида и свойства композита в целом оказывают также нежелательные примеси внедрения, такие как углерод, кислород, азот. В частности, от содержания примесей углерода зависит структурный тип силицида ниобия и, следовательно, свойства композита в целом.

Целью данной работы является исследование энергетических эффектов, связанных с растворением углерода в кристаллических структурах трёх модификаций силицидов Nb₅Si₃ методами атомистического моделирования. Все расчеты выполнялись на вычислительном кластере кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ

Таблица 1. Параметры потенциалов Морзе межатомного взаимодействия, используемые при расчетах, D – энергия разрыва связи между атомами, σ – параметр мягкости, r₀ – длина связи между атомами

Пара атомов	D, эВ	σ, Å ⁻¹	r ₀ , Å
Nb-Nb	0.3501	1.0706	3.556
Nb-Si	0.535195	2.575885	2.688328
Si-Si	0.233629	1.679402	2.350483
Nb-C	0.040515	2.238074	2.330894
Si-C	0.669525	1.918172	1.107142
C-C	0.341557	1.924411	1.112259

с использованием программного продукта GULP4.0 [Gale, 2003].

Для моделирования вхождения атомов углерода в структуры Nb₅Si₃ были сконструированы сверхячейки различной размерности: для α-Nb₅Si₃ 3×3×5 (1440 атомов), β-Nb₅Si₃ 4×4×3 (1536 атомов) и 3×3×5 для γ-Nb₅Si₃ (720 атомов). Для корректного сравнения результатов значения энергии Гиббса были пересчитаны на одну формулу. Учитывая сильно выраженный ковалентный характер межатомных взаимодействий в изучаемых структурах, заряды на атомах считались нулевыми, и для описания химического связывания использовался короткодействующий потенциал вида Морзе, параметры которого для различных атомных пар приведены в таблице 1.

Примесные атомы внедрения углерода помещались в исследуемые силициды в наиболее выгодные с энергетической точки зрения кристаллографические позиции в структуре, определенные нами ранее [Якушев, 2017] (см. таблицу 2). В структурах тетрагональных силицидов углерод локализуется в тетраэдрических пустотах из атомов Nb, с объёмом около 4 Å³. В гексагональном силициде углерод занимает более просторные октаэдрические пустоты с объёмом около 16 Å³. Таким образом, во всех трех модификациях углерод, занимая пустоты каркаса, образует твёрдый раствор внедрения, формируя дефектную структуру.

В проведенных расчетах концентрация примесных атомов варьировалась для α-Nb₅Si₃: 1 – 9 атомов углерода на сверхячейку (0,07 – 0,63 ат.%); для β-Nb₅Si₃ 1-10 атомов (0,065 – 0,65 ат.%); и для γ-Nb₅Si₃ - 1- 80 (0,137 – 10,99) на сверхячейку. Для сравнения различных методик расчеты проводились как с возможностью варьирования параметров элементарных ячеек, так и в ячейках с фиксированным объемом. Оба режима расчетов привели к схожим результатам. Проведенные расчеты позволили сделать следующие выводы:

1. В структуре тетрагональных α- и β-модификации углерод образует изолированные дефекты и понижает энергию Гиббса, оказывая при низких концентрациях стабилизирующее воздействие на обе тетрагональные модификации, что сопровождается уменьшением объёма в результате равномерного сжатия по всем параметрам.

Таблица 2. Наиболее энергетически выгодные позиции для атомов углерода в структуре полиморфных модификаций силицида ниобия Nb₅Si₃

Силицид	Позиция углерода в структуре (x; y; z)	Координационный полиэдр	Объём полиэдра, Å ³	Плотность, г/см ³
α-Nb ₅ Si ₃	(0,969; 0,891; 0,467)	Тетраэдр Nb ₄	3,98	7.15
β-Nb ₅ Si ₃	(0,286; 0; 0,971)	Тетраэдр Nb ₄	4,02	7.11
γ-Nb ₅ Si ₃	(0.0; 0.0; 0.0)	Октаэдр Nb ₆	16,42	7.06

2. Растворимость углерода в α-Nb₅Si₃ несколько выше, чем β-модификации. Оцененная предельная концентрация углерода, стабилизирующего кристаллическую структуру равна: 0,7 ат. % (для α - Nb₅Si₃) и 0,5 ат. % (β - Nb₅Si₃), что согласуется с экспериментальными данными [Савицкий, 1981]

3. Примесь углерода стабилизируют структуру γ-Nb₅Si₃ и локализуется в одномерном канале вдоль оси c в структуре. Такое направленное вхождение углерода в структурный канал приводит к заметному росту параметра ячейки вдоль оси c, что может привести к существенным механическим напряжениям в этом направлении структуры. Предельная концентрация углерода для гексагональной модификации определяется ёмкостью канала и составляет до 6 ат. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. (2015) <http://www.ras.ru/news/shownews.aspx?id=824e2453-383e-4d9e-b78d-87c9f7bf16ee>. Академик РАН Евгений Николаевич Каблов о настоящем и будущем ВИАМ и отечественного материаловедения.
2. Савицкий Е.М. и др. Неорганические материалы. 1981, Т.17. №12. С. 2207.
3. Светлов И.Л. Материаловедение, 2010, № 9–10. С. 18–38.
4. Якушев Д.А., Кузьмина Н.А., Еремин Н.Н., Марченко Е.И. Сб. Тез. Всесоюзного ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. 2017. ГЕОХИ РАН. Москва. С. 145.
5. Gale J.D. Rohl A.L. Mol. Simul. 2003, V.29, №5, P 291.