

## Исследование процесса механической активации в системе $5\text{Nb} + 3\text{Si}$ и его влияния на последующий синтез силицида ниобия

*О.А. Шкода\**

*Томский Научный центр СО РАН, Томск, Россия*

*\*o.shkoda@dsm.tsc.ru*

**Аннотация:** Исследовано влияние совместной механической активации компонентов на осуществление синтеза силицидов ниобия в режиме теплового взрыва при нагреве реакционного объема с постоянной скоростью. Эксперименты проводили на смеси металлических порошков ниобия и кремния стехиометрического состава  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ . Были определены временные пределы механической активации, после которой возможно осуществление теплового взрыва, а также его критические и максимальные температуры. Было установлено, что без предварительной механической активации тепловой взрыв, при данных условиях нагрева установки, осуществить невозможно, синтез проходит в твердофазном режиме с образованием однофазного продукта.

**Ключевые слова:** механическая активация, синтез, тепловой взрыв, слоистый агломерат, структура, ниобий, кремний.

### 1. Введение

В настоящее время силициды используются в различных сферах науки и техники для реализации технологических процессов и создания материалов [1, 2]. Наибольшее распространение получили дисилициды тугоплавких металлов. Это обусловлено свойствами силицидных материалов: высокой жаростойкостью и термической стойкостью, сохранением достаточных механических характеристик в широком интервале температур, более высокой проводимостью [3, 4].

Механическая активация (МА) шихты низкоэнергетических систем, к которым относится система ниобий – кремний, обращена на создание запаса энергии, снижение кинетического запрета на перенос массы. Благодаря приобретенной при МА энергии, при последующей передаче энергии термической активации становится возможным осуществление самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). МА позволяет осуществлять СВС в таких низкоэкзотермических системах, как Si-C, Nb-Si которые в неактивированном состоянии не способны поддерживать самораспространяющуюся реакцию [5]. Система Nb-Si является низкоэнергетической, и проведение СВС без какой-либо предварительной подготовки невозможно [6, 7].

Способы изготовления этих материалов, являются разнообразными и имеют свои положительные и отрицательные стороны. Некоторые требуют высоких температур и значительных затрат времени [6, 8]. Поэтому представляет интерес использовать для их приготовления СВС, с помощью которого получено большое количество различных соединений. В работах [9, 10] влияние МА на послойный СВС, определены времена МА после которых возможно осуществление СВС, изучен фазовый состав порошковой смеси после МА и синтезированного после СВС продукта. Известны условия синтеза однофазного  $\text{NbSi}_2$  продукта в режиме послойного горения и теплового взрыва [11, 12]. Многие исследователи изучали различные механические свойства силицидов ниобия. В [13] показана связь между концентрацией кремния и механическими свойствами соединения Nb-Si. Обнаружено, что фаза  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  более стабильна, чем другие соединения ниобия и кремния и при увеличении доли фазы  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  в составе твердость увеличивается, а вязкость разрушения снижается [14, 15].

В данной работе изучено влияние механической активации на возможность осуществления самораспространяющийся высокотемпературного синтеза в низкоэнергетической системе ниобий – кремний для исходной смеси, приготовленной на стехиометрический состав  $Nb_5Si_2$ . И найдены условия, необходимые для получения продукта, содержащего фазу  $Nb_5Si_3$  в режиме теплового взрыва.

## 2. Условия эксперимента

Порошки ниобия кремния, взятые в стехиометрическом составе  $Nb_5Si_3$  (Si – 15.36, Nb – 84.64 масс.%), были обработаны в высокоэнергетической планетарной мельнице (60 г, соотношение порошок/шар 1:20) с водяным охлаждением. Исходную смесь подвергали МА от 0.30 до 10 мин в атмосфере аргона. После механической активации проводил самораспространяющийся высокотемпературный синтез в режиме теплового взрыва в закрытом реакторе объемом 5 л в среде аргона. Скорость нагрева составляла  $145 \pm 25$  град/мин. Показания термопар использовали для определения значений характеристических температур: критической и максимальной. Активированные исходные смеси и продукты сгорания были изучены методами оптической металлографии (Axiovert 200M) и рентгенографии (DRON-UM).

## 3. Результаты

Установлено, что СВС в режиме теплового взрыва порошковой смеси Si–15.36 + Nb–84.64 мас. % можно проводить только после предварительной МА от 0.5 до 5 мин. Данный состав содержит большое количество ниобия, который является пластичным материалом, и при времени МА более 5–6 минут происходит его сильное намазывание и налипание на мелющие тела и стенки барабанов.

Зависимости критических и максимальных температур от времени предварительной МА представлены на Рис. 1.

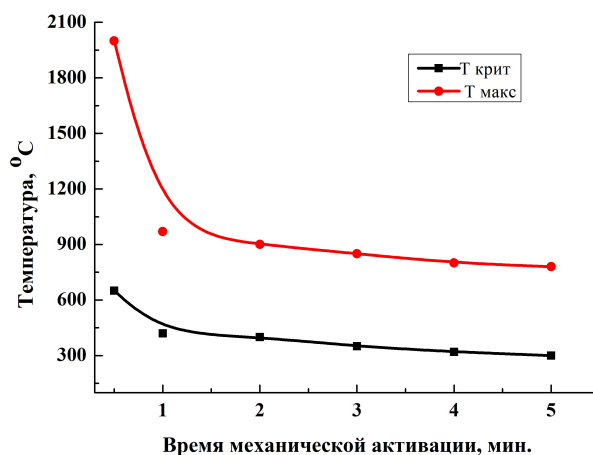


Рис. 1. Зависимости максимальной и критической температур теплового взрыва от времени предварительной механоактивации порошковой смеси ниобия и кремния.

Как критическая, так и максимальная температуры имеют общую тенденцию к снижению своих значений при увеличении времени предварительной МА. Как следует из представленного рисунка, изменения критической температуры происходят в интервале от 300 до 700 °C. При увеличении времени МА происходит снижение значений критической температуры. Максимальная температура, возникающая при тепловом взрыве, варьируется

от 920 до 1200 °С. Максимальная температура реакции так же снижается при увеличении времени МА.

Согласно диаграмме состояния системы ниобий – кремний легкоплавкая эвтектика соответствует 1290 °С. Температура критическая при тепловом взрыве всегда значительно ниже этой величины. Максимальная температура близка к значению легкоплавкой эвтектики только после 0.5 мин. МА. И это значит, что реакция всегда начинается в твердой фазе.

Рентгенофазовый анализ показал, что после 2 минут механической активации в порошковой смеси уже присутствуют механосинтезированные силициды ниобия, и при дальнейшем увеличении времени активации их количество возрастает. Синтезированный материал в режиме теплового взрыва является однофазным, содержит только фазу Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

#### 4. Заключение

В работе проведено изучение влияния совместной механической активации кремния и ниобия на возможность осуществления синтеза силицидов ниобия самораспространяющимся высокотемпературным синтезом в режиме теплового взрыва для исходного состава, приготовленного на стехиометрический состав Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

Найдены временные пределы от 0.5 до 5 минут МА, после которых возможно проведение теплового взрыва. Установлено, что реакция синтеза всегда начинается и протекает по твердофазному механизму за исключением времени 0.5 минут МА, после которого наблюдается плавление. Синтезированный материал является однофазный и состоит из фазы Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

#### 5. Список литературы

- [1] F. Maglia, C. Milanese, U. Anselmi-Tamburini, Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Nb–Si system, *Journal of Materials Research*, vol. **17**, 1992, 2002; doi: 10.1557/JMR.2002.
- [2] Sivade, D. Bourret, Z. Bouaziz, R. Sempere, Aerogel in the system Nb-Si, *J. Phys. Colloques*, vol. **50**, 4, 1989; doi: 10.1051/jphyscol:1989413
- [3] Е.П. Нечипоренко, А.П. Петриченко, Ю.Б. Павленко, *Защита металлов от коррозии*, Харьков: Вища школа, 1985.
- [4] А. Бялобжеский, Б. Красилов, М. Цирлин, *Высокотемпературная коррозия и защита сверх-тугоплавких металлов*, Москва: Атомиздат, 1977.
- [5] A.S. Mukasyan, Combustion Synthesis of Silicon Carbide, *Properties and Applications of Silicon Carbide*, 389, 2011; doi: 10.5772/15620
- [6] Popovich, A. Semencha, Y. Klochkov, *Key Engineering Materials*, vol. **822**, 311, 2019; doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.822.311
- [7] О.А. Shkoda, Thermal Explosion in Nb–Si Mixtures: Influence of Mechanical Activation, *J Self-Propag. High-Temp. Synths*, vol. **27**, 60, 2018; doi: 10.3103/S1061386218010089
- [8] Г.В. Самсонов, *Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами*. Москва: Металлургия, 1964.
- [9] О.А. Shkoda, O.G. Tereckova, V.I. Itin, L.D. Chalyck, Y.M. Maksimov, Effect of MA on phase and structural formation in SHS of niobium silicides, *J Self-Propag. High-Temp. Synth*, vol. **11**(2), 201, 2002.
- [10] О.А. Shkoda, O.G. Tereckova, SHS in the Nb–Si System: Influence of Mechanical Alloying, *J Self-Propag. High-Temp. Synth.*, vol. **25**, 14, 2016, doi: 10.3103/S106138621601012X
- [11] О.А. Shkoda, O.G. Tereckova, Single-Phase NbSi<sub>2</sub> by Mechanoactivated, *J Self-Propag. High-Temp. Synth.*, vol. **26**(1), 83, 2017, doi: 10.3103/S1061386216040099

- [12] В.Г. Саламатов, О.К. Лепаква, О. А.Шкода, А.С. Шукин, И.Д. Ковалев, Синтез однофазных силицидов ниобия NbSi<sub>2</sub> и Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, *Proceedings of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2022)*, Tomsk, Russia, 1412, 2020 doi: 10.56761/EFRE2022.N1-P-910903, <https://elibrary.ru/item.asp?edn=yuvcbp>
- [13] Y. Pan, Y. Lin, Q. Xue, C. Ren, H.Wang, Relationship between Si concentration and mechanical properties of Nb–Si compounds: A first-principles study, *Materials and Design*, vol.**89**, 676, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.028>
- [14] Y. Fu, W. Liu, W. Zong, J. Sha, Microstructure and room-temperature mechanical properties of Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> alloys fabricated by spark plasma sintering, *Procedia Engineering*, vol. **27**, 1156, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.566>
- [15] J. Kajuch, J. Rigney, J.J. Lewandowski, Processing and Properties of Tough Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Nb Laminates, *MRS Online Proceedings Library*, vol. **350**, 285, 1994, doi: 10.1557/PROC-350-285