

На правах рукописи

**Шкода Ольга Александровна**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИЦИДОВ НИОБИЯ  
МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА С  
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ  
КОМПОНЕНТОВ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск - 2004 г.

Работа выполнена в отделе структурной макрокинетики Томского  
научного центра СО РАН

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Максимов Ю.М.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
профессор  
Слосман Аркадий Иосифович  
доктор химических наук,  
профессор  
Аввакумов Евгений Григорьевич

Ведущая организация: Институт структурной макрокинетики и  
проблем материаловедения РАН,  
Черноголовка, Московская область.

Защита состоится “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2004 года в \_\_\_ час. \_\_\_ мин. на  
заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском  
политехническом университете, 634034, Томск, пр. Ленина, 30, в  
117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научно – технической  
библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан “\_\_” \_\_\_\_\_ 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук

Петровская Т.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Ускорение научно-технического прогресса требует создания новых материалов, способных работать в условиях высоких температур, скоростей, нагрузок и агрессивных сред, и обладающих высокими физико-химическими и механическими свойствами, благодаря которым такие материалы способны к эксплуатации в экстремальных условиях. Особую роль в решении этих задач приобретают неорганические материалы различных классов, в том числе силициды переходных металлов. Известно применение таких силицидов в авиационной, ракетной, ядерной промышленности.

В настоящее время существуют способы получения силицидов, но они отличаются значительными энергетическими затратами, многостадийностью технологического процесса. Синтез силицидов затруднен, т.к. кремний характеризуется низкой диффузионной активностью, а тепловой эффект химических реакций относительно мал (для  $\text{NbSi}_2$  – 163 кДж/моль). Поэтому разработка новых методов получения таких соединений и исследование полученных продуктов является весьма актуальной и представляет научный и практический интерес.

Одним из перспективных методов получения этих соединений является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Метод СВС основан на использовании внутренней энергии исходных компонентов. Для некоторых веществ, в том числе силицидов ниобия, собственной внутренней энергии недостаточно, и в таком случае провести СВС невозможно без какой-либо предварительной обработки или подогрева. Механическая активация (МА) компонентов низкоэнергетических систем, к которым относится и система ниобий - кремний, необходима для создания запаса энергии, снижения кинетического барьера на перенос массы. Во время механоактивации происходят структурные изменения в порошковой смеси, изменение масштаба гетерогенности, очищение поверхностей от оксидов и адсорбированных пленок, образование высокодефектной структуры. Благодаря приобретенной при МА энергии становится возможным осуществление СВС при комнатной температуре без предварительного подогрева.

Работа посвящена изучению воздействия предварительной МА порошков кремния и ниобия на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Система ниобий – кремний является

низкоэнергетической ( $\Delta H$  для  $\text{NbSi}_2$  - 126 кДж/моль), и провести СВС в обычных условиях затруднительно. Синтез силицидов ниобия имеет практическое значение, они могут использоваться в атомной, полупроводниковой технике, для изготовления различных покрытий и пленок т.к. обладают электрофизическими, огнеупорными, антикоррозионными, жаропрочными свойствами.

**Цель работы** – Разработка технологии получения силицидов ниобия путем механической активации смеси порошков кремния и ниобия и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Для достижения этой цели были поставлены **задачи**: 1.Изучение процессов, происходящих при механоактивации порошков Nb и Si. 2.Исследование влияния возникающих в процессе механоактивации изменений в структуре и составе порошковой смеси на последующие процессы прессования и СВС в режимах послойного горения и теплового взрыва. 3.Определение условий протекания реакции СВС. 4.Исследование синтезированных продуктов.

#### **Новизна полученных результатов**

1. Протекание самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в слабоэкзотермической системе ниобий – кремний возможно только после предварительной механоактивации. Послойный режим горения возможен после механоактивации кремния и ниобия от 30 секунд до 2 минут, режим теплового взрыва возможен после механоактивации от 2 минут до 28 минут за счет структурных изменений компонентов порошковой смеси и их химического взаимодействия с образованием силицидов ниобия.

2. Установлено, что при механической активации происходят изменения морфологии компонентов смеси и изменение фазового состава дисперсной системы за счет протекания механохимического синтеза, который приводит к полному или частичному взаимодействию компонентов с образованием силицидов ( $\text{NbSi}_2$ ,  $\text{Nb}_5\text{Si}_2$ ,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ), что зависит от времени механической активации. За время от 30 секунд до 2 минут механоактивации формируется максимально благоприятная для послойного горения структура, состоящая из диспергированных частиц, агломератов, слоистых композитов и необходимого количества механосинтезированных силицидов ниобия (до 35 %).

3. При самораспространяющемся высокотемпературном синтезе в режиме теплового взрыва после 4 минут предварительной

механической активации наблюдаются процессы твердопламенного горения.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Возможность осуществления самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в слабозкотермической системе ниобий – кремний за счет повышения внутренней энергии порошковой системы после предварительной механической активации.

2. Особенности механохимического синтеза силицидов ниобия при совместной и отдельной механической активации ниобия и кремния и их влияние на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режимах послыного горения и теплового взрыва.

3. Условия образования слоистых агломератов в процессе механической активации, которые способствуют осуществлению самораспространяющегося высокотемпературного синтеза за счет образования лучшего контакта между частицами и формирования центров последующей кристаллизации.

4. Закономерности прессования механоактивированной порошковой смеси ниобия и кремния, заключающиеся в том, что с повышением давления прессования пористость прессовок возрастает, достигая максимума при 11 МПа, а затем снижается. Эта особенность объясняется строением и составом агломератов, содержащих механосинтезированные силициды ниобия. Для порошковой смеси не подвергнутых механоактивации такой особенности не наблюдается.

#### **Практическая ценность работы**

Впервые реализован самораспространяющийся высокотемпературный синтез в слабозкотермической системе ниобий – кремний в режимах послыного горения и теплового взрыва для получения силицидов ниобия.

Разработана технология получения однофазного ( $\text{NbSi}_2$ ) и многофазного синтезированного продукта путем механической активации исходных компонентов и последующего самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Синтезированные силициды ниобия испытаны в качестве катода для ионно-лучевого упрочнения изделий.

Найдены пределы концентраций исходных компонентов (от Nb – 57 масс.%, Si – 43 масс.% до Nb – 90 масс.%, Si – 10 масс.%) и время механической активации (от 30 до 120 с), при которых возможно

протекание послыйного режима самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе ниобий – кремний. Определены оптимальные условия для получения однофазного продукта NbSi<sub>2</sub>.

Определены особенности прессования механически активированной порошковой смеси, заключающиеся в скачкообразном увеличении пористости при увеличении давления прессования. Исходная пористость прессованных образцов зависит от времени механической активации.

**Достоверность** научных результатов и выводов подтверждается многочисленными экспериментальными результатами, применением современных приборов и методик, сопоставлением полученных данных с опытными результатами научных исследований других ученых в области механоактивации и СВС.

#### **Публикации**

Результаты диссертации представлены в 17 работах, опубликованных в российских и зарубежных научных журналах, сборниках, трудах и материалах Всероссийских и Международных конференций.

#### **Апробация работы**

Результаты докладывались на III Межвузовской конференции «Молодежь, наука и образование: проблемы и перспективы» (Томск 1999 г.), V Международном симпозиуме по СВС (Москва 1999 г.), VI и VII Всероссийской научно – технической конференции «Механика летательных аппаратов и современные материалы» (Томск 1999 г., 2000 г.), III Международной научно – технической конференции «Проблемы промышленных СВС – технологий» (Барнаул, 2000 г.), III Всероссийской конференции молодых ученых «Физическая мезомеханика материалов» (Томск, 2000 г.), Международной конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий» (Новосибирск 2001 г.), IV Всероссийской конференции молодых ученых «Физическая мезомеханика материалов» (Томск, 2001 г.), VI Международном симпозиуме по СВС (Хайфа, 2002 г.), Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов» (Москва, 2002 г.), Международной конференции «Сопряженные задачи механика, информатики и экологии» (Томск, 2002 г.), VI Всероссийской (Международной) конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано) систем» (Томск, 2002 г.), VII Международном симпозиуме по СВС (Краков,

2003 г.), а также на научных семинарах отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

#### **Структура работы**

Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения, в котором приведены основные результаты и выводы. Общий объем диссертации 164 страницы (включая 75 рисунков, 2 таблиц, 140 библиографических ссылок и одно приложение).

#### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность исследований, определены цели работы и ее тематика, сформулированы положения выносимые на защиту, и научная новизна результатов исследований, отражена их практическая значимость.

**Первая глава** диссертации посвящена литературному обзору и содержит 4 раздела, в которых рассмотрены метод СВС в режимах послейного горения и теплового взрыва, метод механической активации и его применение для СВС – процесса.

**Вторая глава** является методической. В ней рассмотрены исследуемая система ниобий – кремний, технологические особенности проведения механической активации и СВ – синтеза, инструментальные методы исследований механоактивированных и синтезированных материалов. Механоактивацию проводили в высоконапряженной планетарной мельнице в среде аргона. Соотношение массы порошка к массе шаров составляло 1:20, время МА изменяли от 15 секунд до 120 минут.

В **третьей главе** представлены результаты экспериментального изучения МА порошка кремния и исследование процесса фазоструктурообразования продуктов при совместной МА порошковой смеси кремния и ниобия, приготовленной на состав Nb – 62,3 масс.%, Si – 37,7 масс.% (стехиометрия NbSi<sub>2</sub>). Результаты РФА активированного кремния показали, что с увеличением времени МА размеры кристаллитов уменьшаются, одновременно увеличивается величина микроискажений.

Исследования морфологических особенностей порошковых частиц до и после МА показали, что структура порошковой смеси претерпевает значительные изменения в процессе механоактивации. На рис. 1 показаны частицы кремния и ниобия до активации. Крупные частицы осколочной формы с размерами 140 - 700 мкм являются частицами порошка кремния. Частицы ниобия имеют размеры 5 - 80 мкм. Исследование порошковой смеси на просвечивающем электронном микроскопе показало, что после 30

секунд МА в смеси уже присутствуют фазы  $Nb_5Si_3$ ,  $Nb_3Si$  и остаются исходные частицы кремния и ниобия. Далее в смеси фиксируются фазы  $NbSi_2$ ,  $Nb_5Si_2$ ,  $Nb_5Si_3$  (двух модификаций). Микрофотография смеси после 2 мин. МА представлена на рис. 2. Здесь практически невозможно различить частицы ниобия и кремния. Наблюдаются агломераты, состоящие из мелких деформированных частиц ниобия, соединенных с кремнием. Ниобий, как более пластичный материал, обволакивает частицу кремния, налипая к ней со всех сторон. РФА показывает (рис.3), что за это время в смеси образуются фазы  $NbSi_2$ ,  $Nb_5Si_2$ ,  $Nb_5Si_3$ . Общее количество механосинтезированных фаз составило 25 – 35 % после 2 минут МА.

Изображение сечения образующихся слоистых агломератов видно на рис. 4. Слои кремния (светлого цвета) перемешаны со слоями ниобия (серого цвета). При дальнейшем увеличении времени МА продолжают процессы агломерации и роста количества механосинтезированных силицидов ниобия. На рис. 5 показана порошковая смесь после 5 мин МА. Видно, что агломераты состоят не только из отдельных частиц, но и из слоев. После 15 мин МА (рис. 6) большинство частиц представляют собой агломераты округлой формы. Слои в агломератах становятся больше, и агломерат плотнее. Содержание силицидов в смеси непрерывно растет, а содержание исходных компонентов уменьшается. При дальнейшем увеличении времени МА происходит разламывание уже образованных слоистых агломератов и одновременное формирование новых, при этом слои становятся тоньше и прилипшие частицы порошковой смеси меньше. Микрофотография смеси порошков после МА в течение 60 мин представлена на рис. 7. Видны слоистые агломераты, составленные из частиц различного размера и вида.

Таким образом, в смеси, начиная с 30 с обработки в планетарной мельнице, протекает механохимический синтез, который при временах более 15 мин МА приводит к полному превращению смеси исходных компонентов в набор силицидов или к такому состоянию порошковой смеси, при котором с помощью РФА невозможно зафиксировать исходные компоненты. Действительно, после термического отжига, исходные компоненты были обнаружены. После механоактивации в интервале от 30 с до 2 мин преодолеваются диффузионные затруднения, задерживающие массоперенос. Затруднения, как правило, вызваны оксидами и

различными адсорбированными пленками на поверхности частиц. МА убирает такие затруднения, очищая поверхности частиц, что способствует возникновению и протеканию процесса СВС. Механоактивированная порошковая смесь имеет сложное строение, которое непрерывно меняется во время МА. При увеличении времени меняется масштаб гетерогенности не только отдельных частиц, но и частиц - агломератов. После 3 – 5 мин МА агломераты становятся плотнее и состоят из частиц пластинчатой формы, скрепленными фазами механосинтезированных силицидов ниобия. До 2 мин МА и формируется необходимая измельченная высокодефектная структура, с определенным количеством механосинтезированных силицидов ниобия, необходимая для послонного режима протекания СВС. Установлено, что для исходного состава Nb - 62,3 масс.%, Si - 37,7 масс.% (стехиометрия NbSi<sub>2</sub>) СВС можно осуществить только после предварительной МА в течение от 30 секунд до 2 минут.

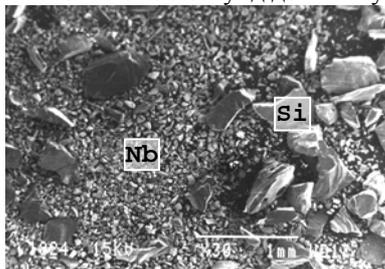


Рис. 1. - Микрофотография исходной порошковой смеси состава Nb – 62,3 масс.%, Si – 37,7 масс.%, x 30

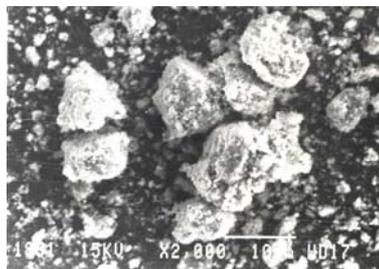


Рис. 2. – Микрофотография порошковой смеси состава Nb – 62,3 масс.%, Si – 37,7 масс.% после 2 мин МА в аргоне,  $M_{\text{порошка}} : M_{\text{шаров}} = 1:20$ , x 2000

Последний параграф третьей главы посвящен исследованию особенностей прессования активированной порошковой смеси состава Nb – 62,3 масс.%, Si – 37,7 масс.% (стехиометрия NbSi<sub>2</sub>). Механоактивированные порошки ведут себя при прессовании иначе, чем обычные порошки. На рис. 8 представлены зависимости исходной пористости от давления прессования для образцов после 2 мин МА. Для всех исследуемых интервалов времени выдержки под прессом при давлении в 11 МПа происходит увеличение пористости. Это объясняется морфологией смеси в течение этого

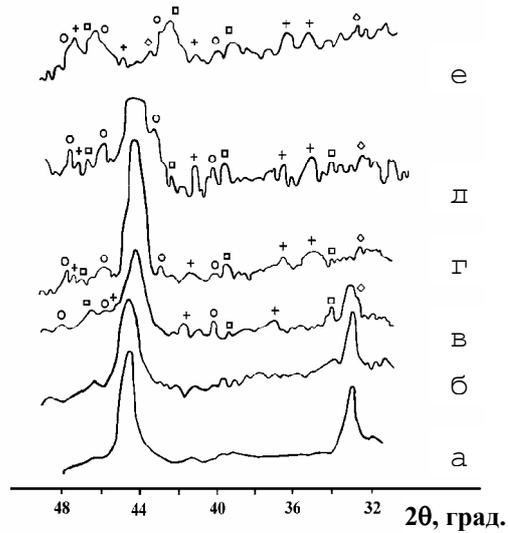


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм порошковой смеси состава Nb – 62,3 масс.%, Si – 37,7 масс.%; а – исходная смесь, б – после 1 мин МА, в – после 2 мин МА, г – после 3 мин МА, д – после 5 мин МА, е – после 15 мин МА. Атмосфера МА – аргон,  $M_{\text{порошка}}:M_{\text{шаров}} = 1:20$ ,  
 ○ - NbSi<sub>2</sub>, + - Nb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, □ - Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> –гекс., ◇ - тетра. 2 9: Si (111) – 33,2 Nb (110) – 45,17

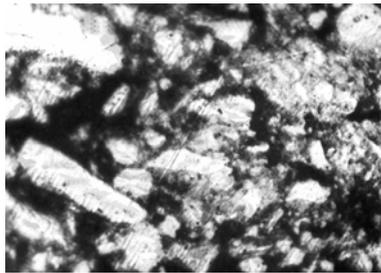


Рис. 4. Изображение порошковой смеси состава Nb – 62,3 масс.%, Si – 37,7 масс.% после 2 мин МА в аргоне,  $M_{\text{порошка}}:M_{\text{шаров}} = 1:20$ , x 400

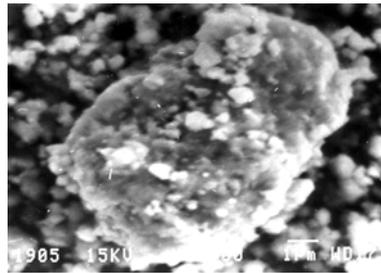


Рис. 5. Микрофотография порошковой смеси состава Nb – 62,3 масс.%, Si – 37,7 масс.% после 5 мин. МА в аргоне,  $M_{\text{порошка}}:M_{\text{шаров}} = 1:20$ , x 8000

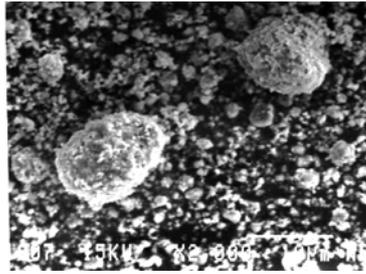


Рис. 6. Микрофотография порошковой смеси состава Nb – 62,3 масс.%, Si – 37,7 масс.% после 15 мин МА в аргоне  $M_{\text{порошка}}:M_{\text{шаров}} = 1:20$ ,  $\times 2000$

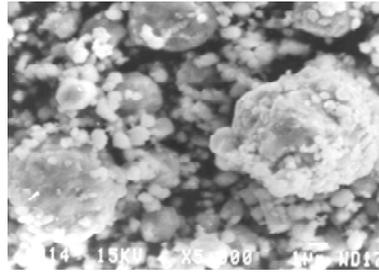


Рис. 7. Микрофотография порошковой смеси состава Nb – 62,3 масс.%, Si – 37,7 масс.% после 60 мин МА в аргоне,  $M_{\text{порошка}}:M_{\text{шаров}} = 1:20$ ,  $\times 5000$

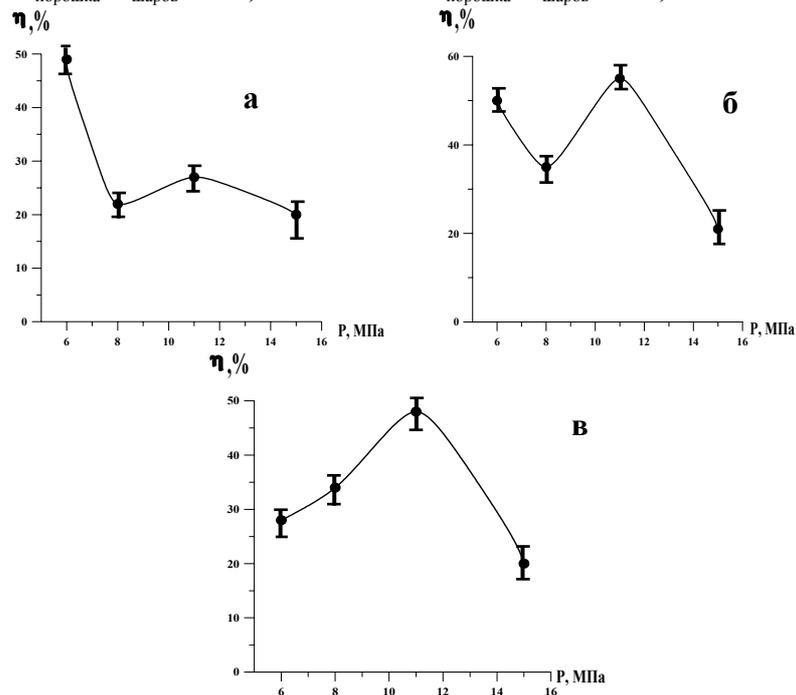


Рис. 8. Зависимость пористости ( $\eta$ ) отпрессованных образцов от давления прессования ( $P$ ) для состава Nb – 62,3 масс.%, Si – 37,7 масс.% после 2 мин МА: время выдержки под давлением: а -15 с, б – 60 с, в- 120 с.

времени МА. При давлении до 11 МПа уменьшение пористости происходит за счет перемещения частиц и агломератов друг относительно друга. При достижении давления 11 МПа агломераты начинают раскалываться, и увеличение объема происходит за счет образующихся дефектов, трещин и отрывания фрагментов агломератов. После 2 мин МА агломераты являются рыхлыми и разрушаются при прессовании. При больших временах МА они становятся плотнее и не могут разрушаться так легко.

**В четвертой главе** исследован процесс послойного горения механоактивированных порошков кремния и ниобия. Определены их концентрационные пределы для послойного режима протекания СВС. Устойчивый послойный режим наблюдается при исходном соотношении компонентов: от Nb – 57 масс. %, Si – 43 масс. % до содержания Nb – 90 масс. %, Si – 10 масс.%. Полученные данные представлены на рис.9, 10

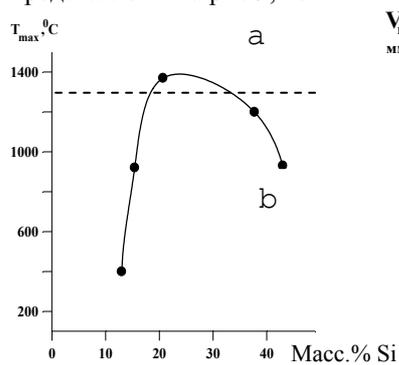


Рис. 9. Зависимость максимальной температуры горения от содержания кремния в порошковой смеси: а – реакция протекает в присутствии жидкой фазы, в – реакция - в твердой фазе; (2 мин МА в аргоне,  $M_{\text{порошка}}:M_{\text{шаров}}=1:20$ )

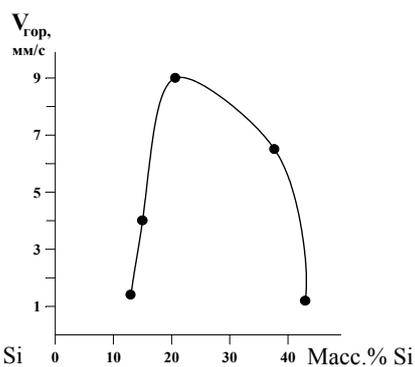


Рис. 10. Зависимость скорости горения от содержания кремния в исходной порошковой смеси; (2 мин МА в аргоне,  $M_{\text{порошка}}:M_{\text{шаров}}=1:20$ )

Показано получение однофазного ( $\text{NbSi}_2$ ) продукта. Его синтез возможен при увеличении исходного кремния на 5 - 6 масс.% относительно стехиометрии состава  $\text{NbSi}_2$ . Результаты РФА смеси до и после СВС представлены на рис.11, 12.

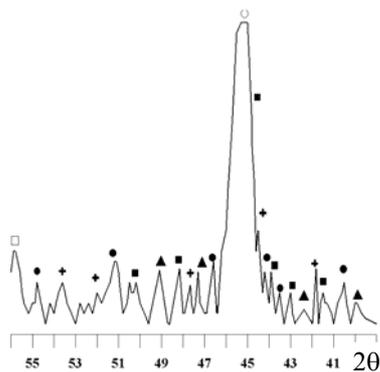


Рис. 11. Фрагмент рентгенограммы порошковой смеси состава Nb - 58% масс.% + Si - 42 масс. % после МА в течение 2 минут в аргоне,  $M_{\text{порошка}}:M_{\text{шаров}}=1:20$ ,  $\circ$  - Nb,  $\square$  - Si,  $\blacksquare$  -  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  (тетр),  $\blacktriangle$  -  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  (гекс.),  $+$  -  $\text{Nb}_5\text{Si}_2$   $\bullet$  -  $\text{NbSi}_2$

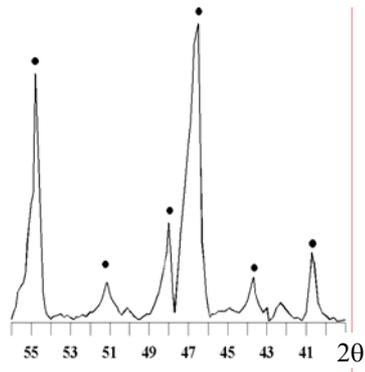


Рис. 12. Фрагмент рентгенограммы образца, синтезированного в режиме послойного горения из порошковой смеси состава Nb - 58 масс.%, Si - 42 масс.%, активированной в течение 2 мин в аргоне,  $M_{\text{порошка}}:M_{\text{шаров}}=1:20$   
 $\bullet$  -  $\text{NbSi}_2$ .

Проведены исследования микроструктур синтезированных в режиме послойного горения активированных смесей состава Nb – 63,3 масс.%, Si – 37,7 масс.% при различных диаметрах образцов и после разной длительности МА. В микроструктуре присутствуют равноосные зерна  $\text{NbSi}_2$  и зерна вытянутой формы (рис. 13, 14). Во всех образцах диаметром 10 мм, после 1 мин МА такие зерна присутствуют. Они остаются и при увеличении диаметра образца до 30 мм, но в меньшем количестве. Такие зерна в основном состоят из фазы  $\text{Nb}_5\text{Si}_2$ , содержащей больше ниобия, чем остальные обнаруженные фазы ( $\text{NbSi}_2$ ,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ). В процессе МА происходит синтез силицидов ниобия и уменьшение содержания исходных компонентов. После 1 мин МА остается больше исходного кремния и ниобия, чем после 2 мин МА. На основе остающегося ниобия формируется фаза богатая ниобием  $\text{Nb}_5\text{Si}_2$ . Теплоотвод в образцах малого диаметра больше, температура в нем ниже и остывают они быстрее. При увеличении диаметра образца температура повышается, происходит более интенсивное взаимодействие между

частицами, и фаза  $Nb_5Si_2$  успевает трансформироваться в фазу с большим содержанием кремния.

Для определения факторов, влияющих на осуществление СВС после МА, были проведены эксперименты по исследованию отдельной активации кремния и ниобия. Установлено, что послойный режим горения СВС реализуется после отдельной МА кремния и ниобия уже в течение 15 с. Характер горения для отдельно активированных отличается от горения совместно активированных порошков.

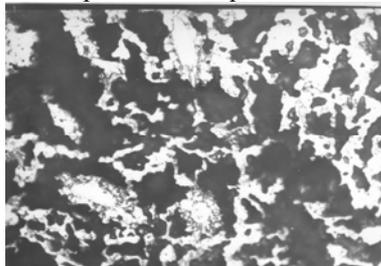


Рис. 13. Микрофотография образца, синтезированного из совместно активированной в течение 1 мин в аргоне при соотношении  $M_{\text{порошка}}:M_{\text{шаров}}=1:20$  порошковой смеси состава: Nb – 62,3 масс.%, Si – 37,7 масс.%,  $\times 600$ , диаметр - 10 мм

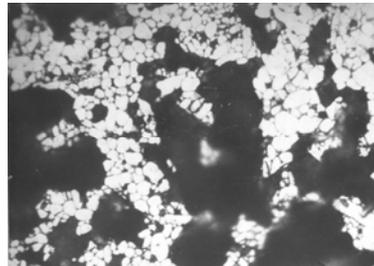


Рис. 14. Микрофотография образца, синтезированного из совместно активированной в течение 2 мин в аргоне при соотношении  $M_{\text{порошка}}:M_{\text{шаров}}=1:20$  порошковой смеси состава: Nb – 62,3 масс.%, Si – 37,7 масс.% образца,  $\times 700$ , диаметр - 10мм.

При температуре горения ниже температуры легкоплавкой эвтектики реакция происходит в твердой фазе. Исследования по влиянию отдельной МА ниобия и кремния показали, что наличие в смеси механосинтезированных силицидов ниобия не является единственным фактором, влияющим на осуществления СВС: наличие механосинтезированных силицидов ниобия оказывает влияние на характер и параметры горения.

**В пятой главе** рассматривается влияние МА на закономерности протекания СВС в режиме теплового взрыва при нагреве реакционного объема с постоянной скоростью  $145 \pm 25$  °C в мин. Эксперименты проводили на смеси порошков ниобия и кремния, приготовленной для стехиометрического состава  $NbSi_2$ . Определены временные пределы МА, после которых возможно осуществление

теплового взрыва, а также начальные и максимальные температуры теплового взрыва. Установлено, что тепловой взрыв осуществляется только после МА от 2 до 28 мин. На рис. 15 представлены зависимости максимальной температуры и температуры начала реакции от времени МА. На рис. 16 представлена зависимость теплового эффекта реакции от времени предварительной МА.

После проведения теплового взрыва наблюдается образование как многофазного, так и однофазного ( $\text{NbSi}_2$ ) продуктов. При синтезе многофазного продукта фаза  $\text{NbSi}_2$  является преобладающей, кроме неё присутствуют  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  (двух модификаций) и  $\text{Nb}_5\text{Si}_2$ .

Максимальная температура при горении превышает значение легкоплавкой эвтектики только после 2 и 4 мин МА. Расчетная адиабатическая температура для фазы  $\text{NbSi}_2$  составляет  $1900\text{ }^\circ\text{C}$ . Недостижимость адиабатической температуры объясняется тем, что после 2 мин МА в смеси уже присутствуют механосинтезированные силициды ниобия, и при увеличении времени МА их количество возрастает.

При длительности МА более 4 мин реакция при тепловом взрыве происходит в твердой фазе. Тенденция к повышению температуры начала реакции при увеличении времени МА объясняется увеличением содержания механосинтезированных силицидов и уменьшением количества исходных компонентов в смеси. Снижение максимальной температуры при тепловом взрыве объясняется тем, что при горении меньшего количества реагентов система не успевает разогреться до высоких температур и растет степень превращения за счет механосинтеза.

Во время МА происходит множество разнообразных и одновременно протекающих процессов. Уменьшение размеров частиц порошка и образование агломератов, уменьшение содержания исходных компонентов и образование силицидов ниобия, исчезновение кристаллической структуры и образование аморфизированной. Несмотря на то, что эти процессы происходят одновременно, их скорости отличаются друг от друга. При определенном времени МА преобладают те или иные процессы, влияющие на температурные характеристики теплового взрыва. Вся совокупность факторов и придает зависимостям волнообразный характер.

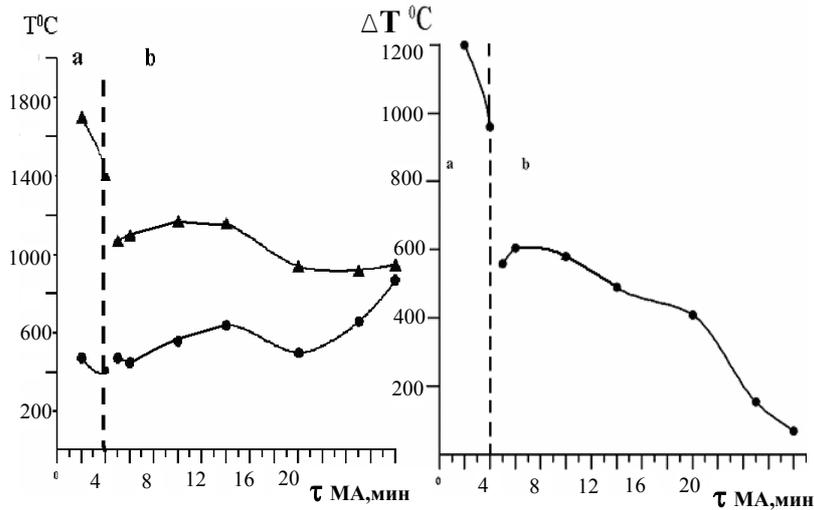


Рис. 15. Зависимости максимальной температуры (▲) и температуры начала реакции (●) от времени предварительной МА в аргоне при отношении  $M_{\text{порошка}}:M_{\text{шаров}}=1:20$  при тепловом взрыве образцов состава: Nb – 62,3 масс.%, Si – 37,7 масс.%. а – область реакции теплового взрыва, происходящего в присутствии жидкой фазы, в – область реакции теплового взрыва, происходящего в твердой фазе.

Рис. 16. Зависимость теплового эффекта реакции от времени предварительной МА в аргоне при отношении  $M_{\text{порошка}}:M_{\text{шаров}}=1:20$  образцов состава: Nb – 62,3 масс.%, Si – 37,7 масс.%. а – область реакции теплового взрыва, происходящего в присутствии жидкой фазы, в – область реакции теплового взрыва, происходящего в твердой фазе.

**В шестой главе** представлена технологическая схема получения силицидов ниобия методом СВС с предварительной механической активацией компонентов (рис.17).

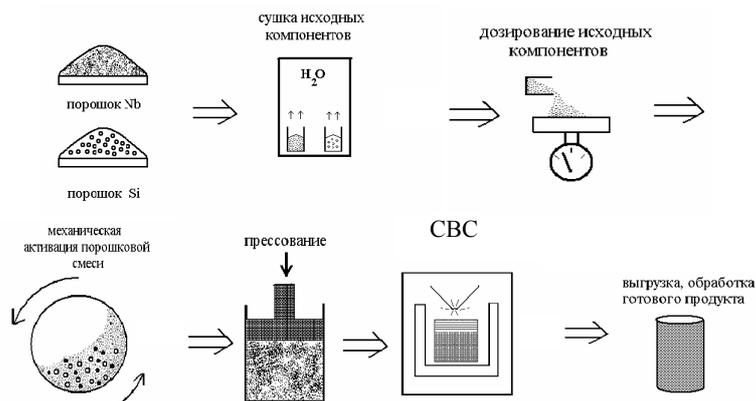


Рис. 17. Технологическая схема получения силицидов ниобия методом СВС с использованием предварительной механоактивации компонентов

### **Основные выводы**

1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в слабозкотермической системе ниобий – кремний можно осуществить только после предварительной механической активации. Происходящие при механической активации структурные и химические изменения порошковой смеси являются необходимыми для возникновения и протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

2. При совместной механической активации смеси происходят изменения морфологии, фазового состава порошков и развивается механохимический синтез, который может привести к полному или частичному превращению смеси исходных компонентов в набор силицидов, что зависит от времени механической активации, и за время от 30 до 120 секунд формируется максимально благоприятная для послыонного горения структура, состоящая из диспергированных частиц, агломератов, слоистых композитов и необходимого количества механосинтезированных силицидов ниобия.

3. Прессование механоактивированной порошковой смеси отличается от прессования исходных порошков, причиной возникающих особенностей являются изменения, происходящие во время механической активации. Исходная пористость прессованных образцов зависит от времени механической активации.

4. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в послойном режиме горения в дисперсной системе ниобий – кремний протекает в концентрационных пределах Nb – 57 масс.%, Si – 43 масс.% до Nb – 90 масс.%, Si – 10 масс.% и после механической активации от 30 до 120 секунд.

5. Для получения однофазного ( $\text{NbSi}_2$ ) продукта необходимо увеличение количества исходного кремния на 5 - 6 масс.% относительно стехиометрического состава, 120 секунд механоактивации перед проведением послойного режима самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

6. Меняя время предварительной механической активации можно осуществить жидкофазную или твердофазную реакцию при тепловом взрыве. При времени механоактивации от 2 до 4 минуты реакция происходит в жидкофазном режиме, при времени – от 4 до 28 минут - в твердой фазе.

7. Синтезированные силициды ниобия определенного состава можно получить путем механической активации смеси порошков кремния и ниобия, прессования механоактивированной смеси и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

#### **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Effect of mechanical activation of silicon and niobium on SHS of silicides niobium / Shkoda O.A., Tereckova O.G., Maksimov Yu.M. et al. // Int. J. SHS, № 3, v.8, 1999, p.299 – 306.

Влияние механической активации кремния и ниобия на СВС силицидов ниобия/Шкода О.А., Терехова О.Г., Максимов Ю.М. и др. // Межд. журнал СВС, №3, в.8, 1999, с.299 – 306.

2. Effect of mechanical activation of silicon and niobium on SHS synthesis of silicide niobium/Tereckova O.G., Shkoda O.A., Maksimov Yu.M. et.al// Abstracts V Int. Symposium on SHS, Moscow, Russia, 1999, p.115.

Влияние механической активации кремния и ниобия на синтез силицидов ниобия/Терехова О.Г., Шкода О.А., Максимов Ю.М. и др. // Тезисы V Межд. Симпозиума по СВС, Москва, Россия, 1999, с.115.

3. Шкода О.А., Терехова О.Г., Чалых Л.Д. Влияние механической активации исходной шихты на процесс получения силицидов ниобия // Сб. избр. докладов VI Всер. конф. Механика летательных аппаратов и современные материалы. Изд. ТГУ, 1999, с. 66 – 67.

4.Шкода О.А., Терехова О.Г., Чалых Л.Д. Влияние механической активации исходных компонентов на получение силицидов ниобия СВ синтезом/Тезисы III Межд. Научно-техн.конференции «Проблемы промышленных СВС-технологий-2000», Барнаул, Россия, 2000, с.24.

5.Шкода О.А., Терехова О.Г. Возможность получения наноструктуры СВС – материалов с использованием механической активации/Тезисы III Всероссийской конференции молодых ученых» Физическая мезомеханика материалов», Томск, 2000, с.141.

6.Особенности прессования механоактивированной шихты ниобия и кремния/ Гамолко М.В., Шкода О.А., Терехова О.Г. и др.// Материалы Всерос. научно - технической конф. Механика летательных аппаратов и современные материалы. - Томск: ТГУ.2000 - С .69 – 71.

7.Influence of mechanical activation on the generation of the nanostructure of niobium silicides produced by SHS/Shkoda O.A., Terekhova O.G., Itin V.I. et.al.//Abst. of Int. conf. “Fundamental bases of mechanochemical technologies”, Novosibirsk, Russia, 2001, p. 106.

Влияние механической активации на формирование наноструктуры силицидов ниобия, синтезированных методом СВС/Шкода О.А., Терехова О.Г., Итин В.И. и др.// Тезисы межд. конф. «Фундаментальные основы механохимических технологий», Новосибирск, Россия, 2001, с.106.

8. Шкода О.А., Терехова О.Г., Чалых Л.Д. Влияние механической активации исходных компонентов на СВС силицидов ниобия//Сб. науч. трудов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Материалы и технологии. - Новосибирск: 2001.- С. 216 – 221.

9.Шкода О.А., Терехова О.Г., Чалых Л.Д. Микроструктурные исследования синтезированного силицида ниобия с использованием механической активации// Труды Всерос. конф. Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов. Москва, 24 – 27.06.2002.- С. 518 – 522.

10.Effect of mechanical activation on phase and structural formation on SHS of niobium silicides./Shkoda O.A., Terekhova O.G., Itin V.I. et.al.//Abstracts VI Int. symp.on SHS,Haifa, Israel,2002, p.59.

Влияние механической активации на фазоструктурообразование СВ-синтезированных силицидов ниобия./Шкода О.А., Терехова О.Г., Итин В.И. и др.// Тезисы VI Межд. симп. по СВС, Хайфа, Израиль, 2002, с. 59.

11. Определение пределов горения механически активированной смеси ниобия и кремния / О.А Шкода, О.Г. Терехова, Л.Д. Чалых, М.В. Гамолко // Труды Всерос. конф. Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов. - Москва, 24 – 27.06.2002.- с. 428 – 432.

12. Шкода О.А., Терехова О.Г. Воздействие механической активацией на порошковую смесь ниобия и кремния для осуществления самораспространяющегося высокотемпературного синтеза// Материалы Межд. конф. Сопряженные задачи механики, информатики и экологии. - Томск: ТГУ, 2002.- С. 154 – 155.

13. Effect of mechanical activation on formation silicides niobium/Shkoda O.A., Terekhova O.G., Itin V.I at.el// Materials of VI all-russian (International) conference Physics and chemistry of ultra dispersed (nano) systems. – Tomsk. Moscow, 2002, p.259 – 260.

Влияние механической активации на формирование силицидов ниобия/Шкода О.А., Терехова О.Г., Итин В.И. и др.//Материалы VI Всерос. (Международной) конф.»Физикохимия ультрадисперсных систем» - Томск, Москва, 2002, с. 259 – 260.

14. Влияние механической активации на формирование силицидов ниобия/Шкода О.А., Терехова О.Г., Итин В.И. и др.//Сб. науч. Трудов Физикохимия ультрадисперсных nano - систем. Москва, 2003, МИФИ, с. 476 – 479.

15. Effect of mechanical activation on phase and structural formation in SHS of niobium silicides/Shkoda O.A., Tereckova O.G., Itin V.I. at el// Int. Jour. Of SHS, New-York, 2002, № 2.

Влияние механической активации на фазоструктуроформирование силицидов ниобия методом СВС/Шкода О.А., Терехова О.Г., Итин В.И. и др.//Межд. Журнал СВС, 2002, №2.

16. Особенности прессования механически активированной смеси порошков ниобия и кремния/ Шкода О.А., Терехова О.Г., Гамолко М.В. и др.// Цвет. Металлургия, 2003, №2, С.69 – 73.

17. Влияние механической активации на формирование силицидов ниобия/Шкода О.А., Терехова О.Г., Итин В.И. и др.//Сб. науч. Трудов Физикохимия ультрадисперсных nano - систем. Москва, 2003, МИФИ, с. 476 – 479.