ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 893–903

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 621.762+54.03+54.057

СИНТЕЗ В СМЕСЯХ Nb + 2Si, ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ДИСКРЕТНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

© 2023 г. О. В. Лапшин[a],*, О. А. Шкода[a], К. А. Болгару[a], А. А. Регер[a]

[a] *Томский научный центр СО РАН, 634055, Томск, Россия*

**e-mail: ovlap@mail.ru*

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.
После доработки 19.12.2022 г.
Принята к публикации 20.12.2022 г.

Проведены экспериментальные исследования и на основе разработанной макрокинетической модели осуществлены теоретические оценки двухстадийного механохимического синтеза силицида ниобия. На первой стадии осуществляется механическая активация исходной смеси Nb + 2Si, а на второй синтезируется продукт $NbSi_2$. Изучено влияние времени механической обработки на морфологию, температуру и скорость горения активированной смеси, а также на фазовый состав конечного продукта реакции. Вычислены кинетические константы, описывающие динамику двухстадийного механохимического синтеза силицида ниобия.

Ключевые слова: порошковая смесь, механическая активация, механохимический синтез, силициды, волна горения

DOI: 10.31857/S0044453723060146, **EDN:** KCOMRK

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в предварительно механически активированных (МА) смесях в настоящее время получил широкое распространение [1–4]. Особый интерес представляет реализация двухстадийного механохимического синтеза. В этом случае на первой стадии происходит механическая обработка реагентов в энергонапряженной мельнице, а на второй осуществляется собственно синтез продукта из предварительно активированной смеси вне мельницы.

Предварительная МА позволяет расширить концентрационные пределы горения, смягчить требования к дисперсности реагентов, использовать менее калорийные составы, включать в них дополнительные компоненты, что позволяет синтезировать методом СВС более широкий спектр веществ. В частности, замечательным результатом исследования волнового распространения химического превращения в предварительно механоактивированной смеси является “истинно твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза”, обнаруженный авторами [5, 6].

Считается, что в ходе нагрева и химического превращения реагирующего вещества проходит релаксация избыточной энергии по двум каналам [4]: путем нормализации структуры (возврата) и в результате химической реакции. В последнем случае образующийся продукт может наследовать структурные дефекты (а вместе с ними избыточную энергию) от реагентов. Кроме указанных путей релаксации избыточной энергии в процессах неизотермического синтеза возможен еще один, связанный с фазовыми превращениями в реагентах.

Применительно к системе Nb–Si известно, что синтез в ней затруднен, так как ниобий и кремний имеют низкую диффузионную активность и относительно небольшой тепловой эффект от химической реакции. В этой связи дополнительные возможности для активирования компонентов смеси предоставляет ее предварительная механическая обработка в энергонапряженной мельнице [7–26].

В процессе МА ниобия с кремнием, как указывается практически во всех исследованиях, наряду с измельчением компонентов наблюдается образование твердых растворов, химических соединений и аморфных фаз. При этом механизм получения механосинтезированного сплава в высокоэнергетической мельнице является преимущественно диффузионным [22], а большую деформацию в результате механообработки претерпевает кристаллическая структура ниобия [23]. В [7] отмечается важная роль повышения температуры в инициировании реакции синтеза силицидов при механоактивации. В [11] на основании проведенных экспериментов делается вывод, что механическая активация не изменяет механизм

реакции воспламенения в системе Nb–Si, но влияет на его характеристики.

Экспериментальное исследование влияния предварительной механоактивации на последующий синтез силицидов ниобия проведено в [8–10, 18, 26]. В частности, предварительная механоактивация позволила расширить пределы последующего горения в системе Nb–Si [8, 9], а также привела к смягчению условий для образования силицида ниобия в режиме теплового взрыва [18].

В [26] делается вывод, что получение силицида ниобия в послойном режиме СВС с использованием раздельного предварительного МА возможно независимо от способа смешения. Однако при этом раздельное МА ниобия и кремния заметно изменяет характер и параметры синтеза. Если при раздельном МА устойчивый СВС был реализован в интервале 0.25–2 мин МА с ростом скорости горения до 2.7 мм/с, то в случае совместного МА данный интервал суживался до 0.5–2 мин МА, но при этом наблюдалось заметное увеличение скорости горения до 9 мм/с [17].

В [12, 14] была достигнута высокая прочность вместе с повышенной пластичностью в нанокомпозитном соединении из механоактивированной смеси ниобия с кремнием.

В данной работе для теоретического анализа полученных результатов был использован макроскопический подход, позволяющий одновременно учесть основные параметры, меняющиеся в процессе механической активации и механохимического синтеза [2, 4, 27–31]: степень активации и измельчения исходных реагентов, а также температуру и глубину механохимического превращения. Ранее макроскопический подход применялся для описания механохимического синтеза в актуальных для практики системах: ниобий–алюминий [32], титан–азот [33, 34], ферросиликоалюминий–азот [35], никель–алюминий [36, 37].

Цель данной работы – экспериментальными методами и с помощью макрокинетической модели исследование процесса двухстадийного механохимического синтеза силицида ниобия $NbSi_2$ в режиме послойного горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента

Механическую активацию порошковой смеси массой 10 г и состава 62.3 мас. % Nb + 37.7 мас. % Si (стехиометрия $NbSi_2$) проводили в высоконапряженной мельнице АГО-3 мощностью 60 g с водяным охлаждением барабанов. Среда механоактивации – газ (аргон) чистотой 99.99%. Объем стального барабана мельницы 2000 см^3. Соотношение массы измельчителей (шаров) к массе порошка 10 : 1. Стенки стальных барабанов и шары диаметром 5 мм предварительно, для уменьшения натирания железа на частицы порошковой смеси, футеровали солью (100 г). Механообработку порошковой смеси осуществляли в двух режимах: 1 + 1 – 1 мин работы (собственно МА) и 1 мин остановки мельницы; 5 + 5 – 5 мин работы и 5 мин остановки мельницы. Суммарное время МА варьировали от 5 до 20 мин.

Морфологию, дисперсность и локальный микроанализ порошков изучали на системе с электронным и сфокусированным ионным пучком Quanta 200 3D. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометрах XRD-6000, ДРОН-2. Анализ фазового состава осуществлен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

После механической активации порошковую смесь прессовали в образец диаметром 30 мм. Далее образец помещали в установку постоянного давления объемом 3 л, на верхнем торце образца устанавливали вольфрамовую спираль (100–200 мкм) с небольшим количеством поджигающей смеси. Установку несколько раз продували, а затем заполняли аргоном при давлении 1 МПа. На спираль подавали ток 20 мА. Сигнал с термопары записывался в память компьютера. С помощью прикладных программ (Mathcad) сигнал переводился в графический вид, где по оси X откладывали время, а по оси Y – температуру. Далее сгоревший образец выдерживали до полного остывания и после сброса аргона извлекали.

Механическая активация порошковой смеси Nb + 2Si

После 5 мин МА в режиме 1 + 1 некоторые частицы приобретают остроугольную форму, но в основной массе еще сохраняют исходный внешний вид (рис. 1а). Рентгенофазовый анализ показывает наличие линий исходных кремния и ниобия (рис. 2а).

При 20 мин МА наблюдается заметное измельчение частиц, они агломерируются, становясь округлыми и подобными друг другу (рис. 1б). На дифрактограмме фиксируется уширение пиков РФА (рис. 2б). При этом кроме линий, принадлежавших исходным компонентам, появляются линии механохимически синтезированного силицида ниобия $NbSi_2$.

Порошковая смесь после 10 мин МА в режиме 5 + 5 показана на рис. 3а. Видно, что частицы утеряли свой исходный вид и представлены агломератами различных размеров и форм. Здесь наблюдается достаточно большое количество мелких частиц, которые налипают друг на друга, формируя более крупные агломераты. Рентгенофазовый анализ фиксирует некоторое уширение линий, принадлежащих исходным компонентам Si и Nb,

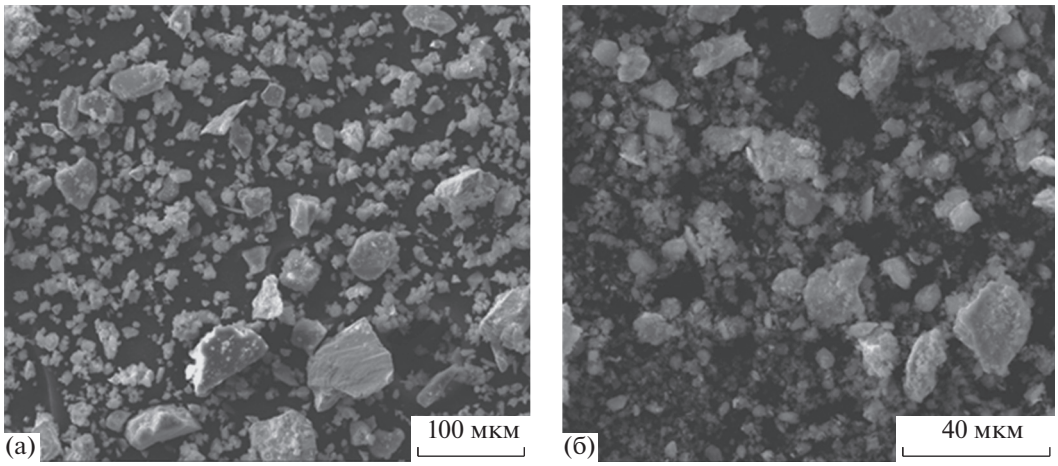


Рис. 1. Внешний вид порошковой смеси состава 62.3 мас. % Nb + 37.7 мас. % Si (стехиометрия NbSi2) после 5 (а, ×600) 20 (б, ×2500) мин МА (режим 1 + 1).

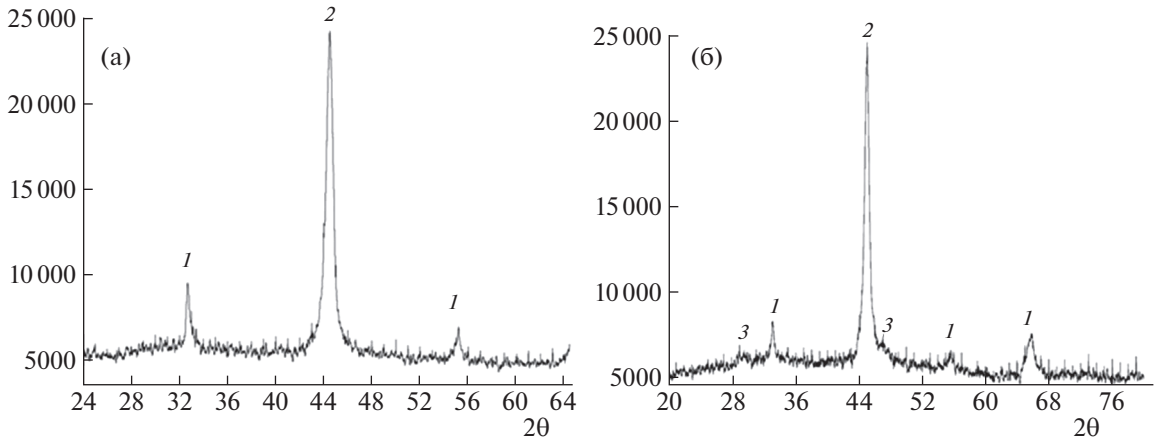


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм порошковой смеси состава 62.3 мас. % Nb + 37.7 мас. % Si (стехиометрия NbSi2) после 5 (а) и 20 (б) мин МА (режим 1 + 1). Линии принадлежат исходным компонентам Si (*1*), Nb (*2*), NbSi2 (*3*).

силициду ниобия $NbSi_2$, намолотому Fe, а также NaCl, который использовали при футеровке (рис. 4а). Наличие соли и железа в механоактивированной смеси свидетельствует о том, что режим 5 + 5 является более интенсивным, так как при режиме 1 + 1 намолотые соль и железо не фиксировались.

Ранее в [21] также было обнаружено значительное загрязнение порошковых смесей Nb–25Si, Nb–37.5Si и Nb–66Si железом в результате их механообработки в мельнице. При этом методом механического сплавления были получены соединения Nb_3Si, Nb_5Si_3 и $NbSi_2$.

Порошковая смесь после 20 мин МА для режима 5 + 5 выглядит иначе, чем для режима 1 + 1 (рис. 3б). Из-за более интенсивного процесса механоактивации в режиме 5 + 5 очертания частиц становятся рваными и рыхлыми. Рентгенофазовый анализ фиксирует линии, принадлежащие исходным компонентам Si и Nb, силициду ниобия $NbSi_2$, также имеются небольшие линии намолотых NaCl и Fe (рис. 4б). Практически все линии выглядят уширенными. Данная картина незначительно отличается от РФА после 10 мин МА этого режима.

Зависимости среднего размера агломератов, образовавшихся в ходе механообработки порошковой смеси ниобия с кремнием, приведены в таблице 1 ниже. Видно, что основное измельчение компонентов осуществляется в первые 5 мин МА. Причем, измельчение в режиме 5 + 5 осуществляется намного быстрее, чем в режиме 1 + 1.

Запишем формулу, отражающую изменение удельной поверхности при измельчении порошковой смеси [38]

$$\ln\left(\frac{S_m}{S_m - S}\right) = k_m t_A, \qquad (1)$$

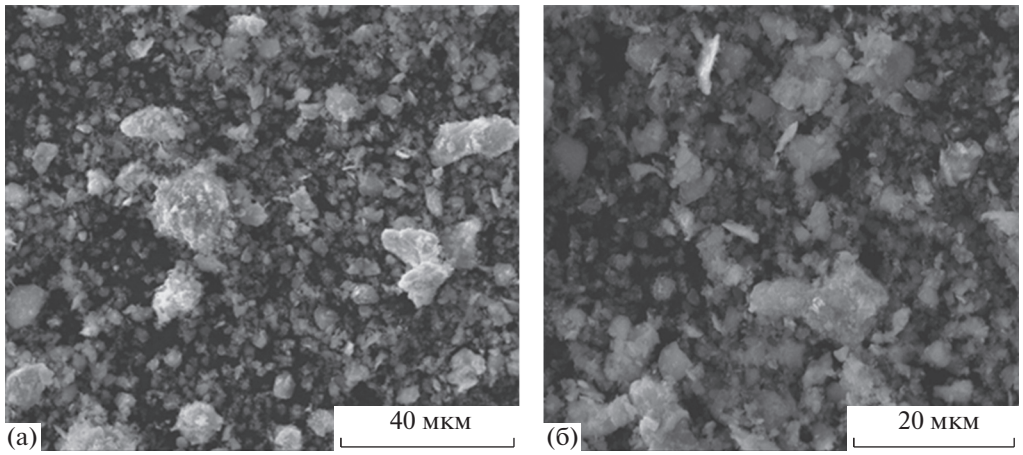


Рис. 3. Внешний вид порошковой смеси состава 62.3 мас. % Nb + 37.7 мас. % Si (стехиометрия NbSi2) после 10 (а, ×2500), 20 (б, ×5000) мин МА (режим 5 + 5).

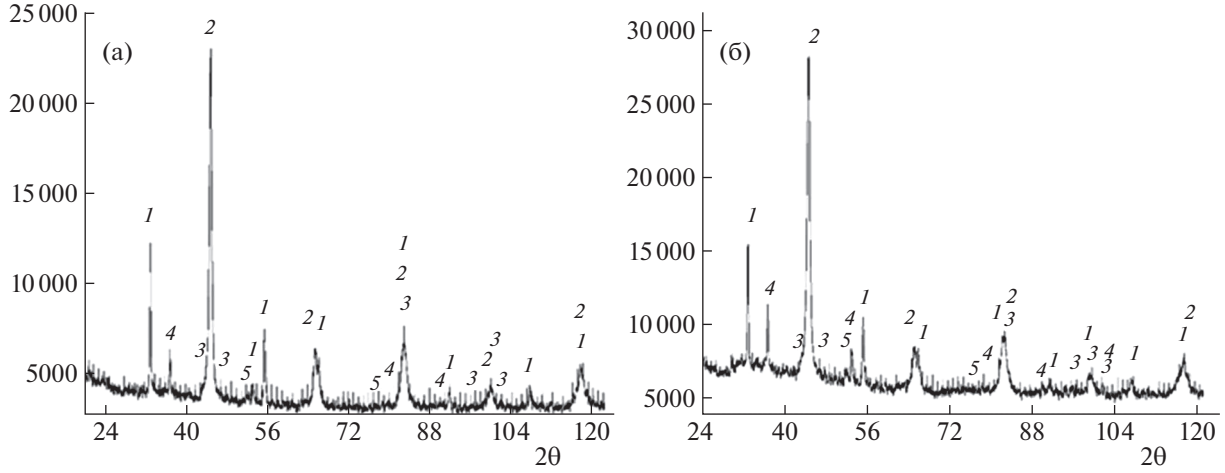


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм порошковой смеси состава 62.3 мас. % Nb + 37.7 мас. % Si (стехиометрия NbSi2) после 10 (а) и 20 (б) мин МА (режим 5 + 5). Линии принадлежат исходным компонентам Si (*1*), Nb (*2*), NbSi2 (*3*), NaCl (*4*), Fe (*5*).

$S = 3/r$ – величина удельной поверхности порошковой смеси, $S_m = 3/r_m$, r_m – предельно достижимые в результате измельчения удельная поверхность смеси и размер частиц; k_m – константа, определяющая скорость роста удельной поверхности при измельчении смеси.

Таблица 1. Зависимость среднего размера частиц смеси Nb + 2Si от времени МА

t_A, мин	r, мкм	
	режим 1 + 1	режим 5 + 5
5	13.3 ± 1.1	2.23 ± 0.21
10	8.21 ± 0.44	1.77 ± 0.09
15	7.14 ± 0.44	1.9 ± 0.11
20	5.5 ± 0.3	2.04 ± 0.11

Обозначения: t_A – время механоактивации, r – размер частиц.

Так как в режиме 5 + 5 быстро достигается предел измельчения, и размер частиц в данном режиме практически не зависит от времени МА, то в этом случае можно положить: $r_m = 2 \pm 0.23$ мкм или $S_m = 1.5$ мкм$^{-1}$. С использованием представленных в таблице 1 экспериментальных данных методом наименьших квадратов была определена входящая в (1) константа измельчения $k_m = 0.018 \pm \pm 0.0019$ мин$^{-1}$ (режим 1 + 1) и $k_m = 0.27$ мин$^{-1}$ (режим 5 + 5).

На рис. 5 приведена зависимость удельной поверхности S в смеси Nb + 2Si от времени механической активации. Видно, что в процессе измельчения величина S увеличивается. Причем, в менее интенсивном режиме 1 + 1 МА (кривая *1*) наблюдается монотонный рост удельной поверх-

ности. В более интенсивном режиме МА (кривая *2*) уже через 5 мин механоактивации достигается предел измельчения порошковой смеси, после которого величина S практически не меняется. Теоретические расчеты хорошо соответствуют данным экспериментов (квадраты для режима 1 + + 1 и окружности для режима 5 + 5).

Синтез силицида ниобия из предварительно механоактивированной смеси Nb + 2Si

Инициирование СВС-процесса в режиме фронтального горения осуществлялось путем подведения теплового импульса к одному из торцов образца, сформованного из предварительно механоактивированной смеси Nb + 2Si. Выделенное в результате синтеза тепло прогревает соседние холодные слои, инспирируя в них химическую реакцию, которая в самоподдерживающемся режиме продвигается вдоль образца.

На рис. 6 представлены типичные экспериментальные термограммы синтеза силицида ниобия в волне горения (а), зависимости температуры горения T_m (б) и скорости горения V (в) от времени предварительной МА порошковой смеси. Видно, что сравнительно непродолжительное время образец ведет себя как химически инертное тело. По мере прогрева начинают проявляться эффекты тепловыделения, сопровождающиеся резким подъемом температуры.

Отметим, что характерной особенностью суммарного действия различных факторов механообработки является наличие точки максимума на зависимостях $T_m(t_A)$ и $V(t_A)$ для режимов 5 + 5 (кривая *1*) и 1 + 1 (кривая *2*). Таким образом, вначале предварительная механообработка смеси способствует интенсификации синтеза силицида ниобия за счет факторов, активирующих исходные компоненты (измельчение, дефекты), в конечном итоге увеличивающих температуру и скорость горения.

Причем дополнительное увеличение температуры горения происходит за счет выделения тепла как из-за отжига дефектов, так и вследствие их релаксации в ходе химического превращения, нормализирующего нарушенную структуру вещества. В свою очередь, увеличение скорости горения будет осуществляться как за счет повышающих температуру синтеза релаксации запасенных дефектов, так и в силу создания через измельчение более развитой межфазной поверхности в механоактивированной смеси.

Затем, с продлением механообработки, начинают превалировать факторы механической пассивации (начальное механохимическое превращение и намолот), которые дезактивируют смесь и снижают температурные и кинетические параметры синтеза.

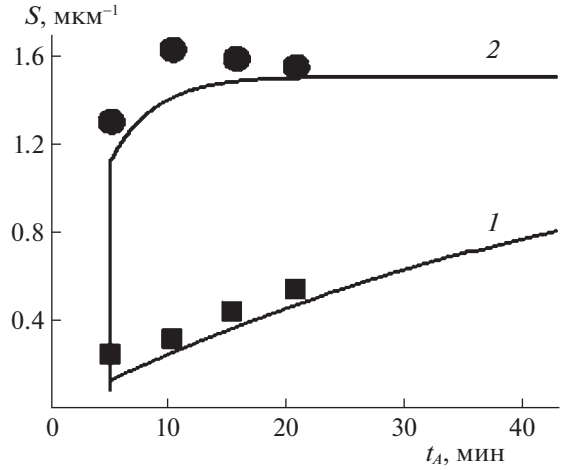


Рис. 5. Зависимости величины удельной поверхности порошковой смеси 62.3 мас. % Nb + 37.7 мас. % Si от времени МА: для режима 1 + 1 теоретический расчет (*1*) и эксперимент (квадраты), для режима 5 + 5 теоретический расчет (*2*) и эксперимент (окружности).

Можно также констатировать, что синтез для режима механоактивации 5 + 5 протекает быстрее, имеет более высокие скорости горения, чем для режима 1 + 1. По-видимому, последнее связано с тем, что в режиме 5 + 5 смесь измельчалась эффективнее по сравнению с режимом 1 + 1. Вследствие этого на стадии механообработки формируется более развитая межфазная поверхность, которая в последующем увеличивает скорость химического взаимодействия.

Следует обратить внимание, что представленные в данной статье экспериментальные величины температуры и скорости горения сравнимы с их аналогами для смесей с раздельной МА [26], но они гораздо ниже, чем для смесей ниобия с кремнием, полученных при совместной МА без добавления соли [17].

Проведем теоретическую оценку полученных результатов с использованием приведенных в [35, 39, 40] соотношений, связывающих температуру и скорость горения от параметров механоактивации. Здесь будем полагать, что формирующаяся в процессе МА площадь реакционной поверхности между компонентами Nb и Si зависит от структуры измельченной смеси. Тогда для температуры и скорости горения механоактивированной смеси можно записать следующие зависимости

$$T_m(t_A) = T_0 + (1 - \alpha_0 - v_{\mathrm{HCl}} - v_{\mathrm{Fe}})\left[\frac{Q}{c} + \frac{\varphi_0}{c}\right], \quad (2)$$

$$V(t_A) = [T_m + 273]\sqrt{\lambda R F^2 \frac{k_0}{2} \frac{\exp\left[-\dfrac{E}{R(T_m + 273)}\right]}{[T_m - T_0]Ec\rho}}. \quad (3)$$

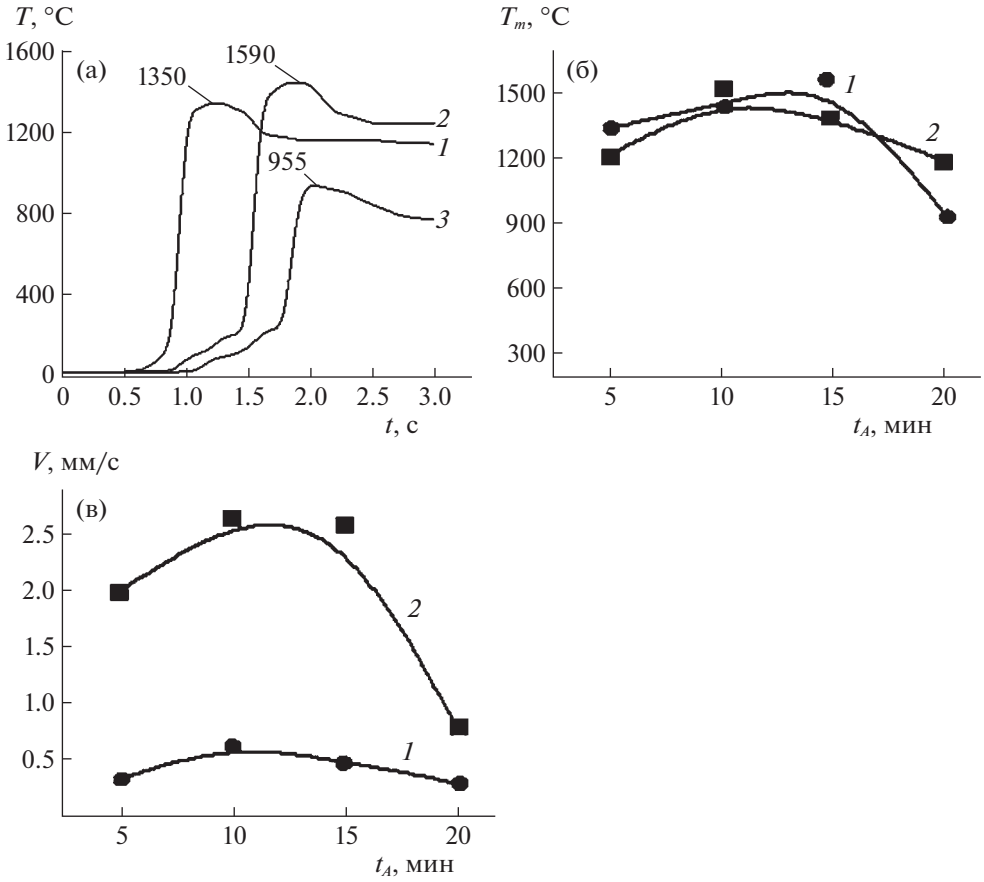


Рис. 6. Фрагменты профилей термограмм механически активированной порошковой смеси Nb + Si в режиме 1 + 1 в зависимости от времени МА(а): *1* – 5, *2* – 10, *3* – 15 мин; зависимость максимальной температуры горения механически активированной порошковой смеси Nb + Si от времени механической активации (б): *1* – режим 5 + 5, *2* – режим 1 + 1; зависимость средней скорости распространения фронта волны горения от времени механической активации (в): *1* – режим 5 + 5, *2* – режим 1 + 1.

В (2) и (3) введены обозначения: T_0 – начальная температура; Q – тепловой эффект реакции от образования силицида ниобия из неактивированной смеси; $c = c_{Nb}\mu + c_{Si}(1-\mu)$, $\lambda = \lambda_{Nb}\mu + \lambda_{Si}(1-\mu)$, $\rho = \rho_{Nb}\rho_{Si}/[\rho_{Si}\mu + \rho_{Nb}(1-\mu)]$ – теплоемкость, теплопроводность и плотность смеси; c_i, λ_i, ρ_i – теплоемкость, теплопроводность и плотность i-го компонента (I = Nb, Si); $\mu = a_{Nb}/(2a_{Si} + a_{Nb})$ – массовая доля ниобия в смеси Nb + 2Si и продукте реакции $NbSi_2$; a_{Nb}, a_{Si} – атомные массы ниобия и кремния; E – энергия активации химической реакции в неактивированной смеси; R – универсальная газовая постоянная; k_0 – предэкспонент; α_0 – глубина механохимического превращения в смеси на стадии МА; v_{HCl}, v_{Fe} – относительное количество соли и железа, попавших при МА в реакционную смесь вследствие намолота; φ_0 – суммарная (осредненная) избыточная энергия в реагентах. Используемый в (3) параметр F^2 характеризует величину относительной реакционной поверхности в механоактивированной смеси. При этом $F = r_0/r = S/S_0$ (r_0, r – масштаб гетерогенности (или диффузионный масштаб) в реакционной смеси начальный период и после механоактивации соответственно). Здесь параметры r_0 и S_0 соответствуют размеру частиц и величине удельной поверхности смеси в момент времени 5 мин МА. Формула (3) записана для дифузионного приближения, учитывающего торможение скорости реакции образующимся слоем продукта, величины S и S_0 находятся из уравнения (1).

Необходимо отметить, зависимости (2) и (3) записаны в предположении, что на этапе синтеза релаксация избыточной энергии происходит только путем химического превращения. Данное допущение основано на более медленной, по сравнению со скоростью химической реакции при СВС, скорости отжига дефектов, сопряженной с темпом нормализации активированных реагентов вследствие физической релаксации нарушенной структуры вещества. Экспериментально это допущение подтверждено для системы “титан – азот” [31].

Согласно [4, 32], для запасенной при МА суммарной избыточной энергии имеем

$$\varphi_0(t_A) = I_\Sigma t_A, \quad (4)$$

где I_Σ – константа скорости накопления избыточной энергии при механоактивации порошковой смеси ниобия с кремнием. Соотношение (4) в линейном приближении связывает величину запасенной избыточной энергии и время механической активации.

О содержащейся в активированной смеси суммарной избыточной энергии φ_0 можно судить по степени дефектности компонентов δ_{0i}, возникшей в ходе механообработки (i – номер компонента). В этом случае можно положить, что величина φ_0 пропорциональна δ_{0i} с коэффициентом пропорциональности $K_{\delta i}$ [4, 31]

$$\varphi_0 = \sum_i v_i K_{\delta i} \delta_{0i}, \quad (5)$$

где v_i – объемная доля i-го компонента в смеси.

В свою очередь, природа возникающих при МА структурных дефектов чрезвычайно разнообразна. В практическом эксперименте выбор параметра, по которому можно отслеживать степень дефектности активированного вещества, будет зависеть от множества причин, в том числе от возможностей задействованного в исследовании аналитического оборудования. Например, степень дефектности можно отождествлять с относительным уширением рентгеновских пиков [4, 31]

$$\delta_{0i} = \frac{H_i - H_{i0}}{H_{i0}},$$

где H_i, H_{i0} – выраженные в градусах уширения рентгеновских пиков для активированного и неактивированного компонентов одинакового химического состава.

Отметим, что в формализованной макрокинетической модели от природы дефектов должны зависеть входящие в (5) величины δ_{0i} и $K_{\delta i}$, но не макроскопический параметр φ_0 и константа I_Σ.

Оценим входящие в (2) величины α_0, v_{HCl} и v_{Fe}. Согласно [41–44], глубина механохимического превращения α_0 в реакционной смеси будет пропорциональна дозе механической энергии D, затраченной на механообработку. Поэтому можно записать

$$\alpha_0 = k_D D,$$

где k_D – коэффициент пропорциональности.

Так как дозу механической энергии можно представить в виде $D = Wt_A$ (W – мощность мельницы), то (4) перепишем следующим образом

$$\alpha_0 = \Omega_\alpha t_A, \quad (6)$$

где $\Omega_\alpha = k_D W$ – константа скорости механохимического превращения.

Для вычисления степени намолота можно использовать соотношение, полученное в [45], которое связывает в линейном приближении количество намолотого вещества с длительностью МА

$$v_{\mathrm{HCl}} = \Omega_{\mathrm{HCl}} t_A, \quad v_{\mathrm{Fe}} = \Omega_{\mathrm{Fe}} t_A, \quad (7)$$

$\Omega_{\mathrm{HCl}} = k_{\mathrm{HCl}} W$, $\Omega_{\mathrm{Fe}} = k_{\mathrm{Fe}} W$ – константы скорости намолота веществ HCl и Fe; k_{HCl}, k_{Fe} – коэффициенты.

Далее, с учетом (4), (6) и (7) в конечном итоге соотношение (2) можно переписать в виде

$$T_m(t_A) = T_0 + \frac{Q}{c} + \left(\frac{I_\Sigma}{c} - \frac{Q\Omega}{c}\right) t_A - \frac{\Omega I_\Sigma}{c} t_A^2, \quad (8)$$
$$\Omega = \Omega_\alpha + \Omega_{\mathrm{HCl}} + \Omega_{\mathrm{Fe}}.$$

Математическая обработка представленных на рис. 6 экспериментальных кривых с применением формулы (8), которая представляет собой квадратное уравнение относительно параметра t_A, установила следующий результат: $Q = (1.9 \pm 0.5) \times 10^5$ Дж/кг, $I_\Sigma = (77.6 \pm 3.3) \times 10^3$ Дж/(кг мин), $\Omega = 0.037$ мин$^{-1}$.

Отметим, что в математической модели для упрощения записей (2), (4), (6) и (7) не учитывалась разница в плотностях исходной смеси и образующегося продукта реакции, а также пренебрегалось возможным увеличением объема порошковой смеси вследствие попадания в нее веществ HCl и Fe. Значение входящей в (2) энергии активации образования продукта $NbSi_2$ было взято из работы [46] ($E = 132214.3$ Дж/моль), а величина предэкспонента k_0 дополнительно оценивалась путем сравнения теоретических расчетов для скорости горения с данными экспериментов. Выявлено, что k_0 имеет порядок 10^{10} с$^{-1}$. Для аналитических расчетов величины теплофизических параметров были взяты из работ [47, 48]: $c_{\mathrm{Nb}} = 263$ Дж/(кг K), $c_{\mathrm{Si}} = 717.9$ Дж/(кг K), $\lambda_{\mathrm{Nb}} = 53.7$ Вт/(м K), $\lambda_{\mathrm{Si}} = 149$ Вт/(м K), $\rho_{\mathrm{Nb}} = 8570$ кг/м^3, $\rho_{\mathrm{Si}} = 2330$ кг/м^3, $a_{\mathrm{Nb}} = 92.9$, $a_{\mathrm{Si}} = 28.06$.

Теоретические зависимости температуры и скорости горения от времени МА для режимов 1 + 1 и 5 + 5, полученные с использованием соотношений (3) и (8), отражены на рис. 7. Видно, что теоретические кривые подобны их экспериментальным аналогам, представленным на рис. 6 (б, в). Анализируя рисунок можно отметить, что температура горения, являясь термодинамическим параметром, не зависит от режима механоактивации. В то же время режим механоактивации оказывает существенное влияние на кинетический параметр, которым является скорость горения механоактивированной смеси.

Вклад факторов механоактивации на интенсивность синтеза демонстрирует рис. 8. Для этого

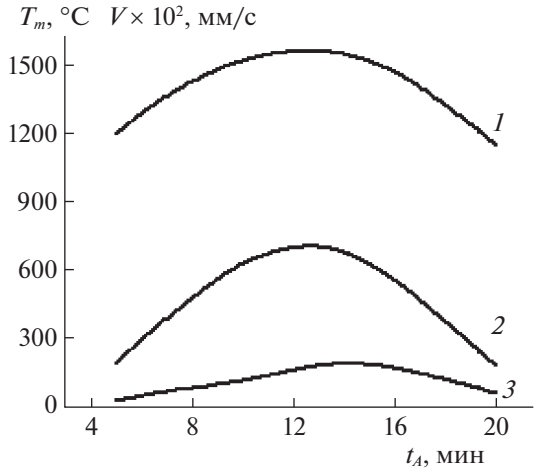


Рис. 7. Теоретические зависимости температуры (*1*) и скорости (*2, 3*) горения предварительно механоактивированной смеси Nb + Si; *2* – режим механоактивации 5 + 5, *3* – режим механоактивации 1 + 1.

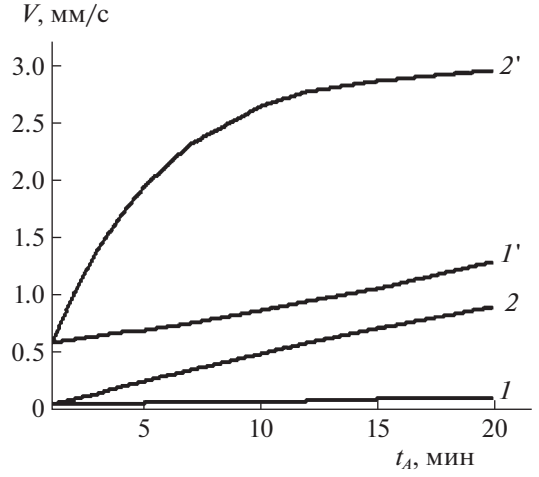


Рис. 8. Теоретические зависимости скорости горения в предварительно механоактивированной смеси Nb + Si без учета измельчения и с учетом дефектообразования (*1*, *1'*), без учета дефектов и с учетом измельчения (*2*, *2'*); *1*, *2* – режим 1 + 1, *1'*, *2'* – режим 5 + 5. В расчете пренебрегалось намолом и образованием механосинтезированных фаз на стадии МА.

были проведены специальные теоретические расчеты, разделяющие влияние дефектообразования и измельчения на скорость горения смеси. Линии *1* и *1'* характеризуют зависимость скорости V от времени МА, способствующей накоплению структурных дефектов без измельчения компонентов смеси. Линиями *2* и *2'* выражена зависимость скорости V от времени МА, определяющей степень измельчения компонентов без учета дефектообразования. На рисунке линии *1* и *2* соответствуют режиму 1 + 1, линии *1'* и *2'* – режиму 5 + + 5. Анализируя рисунок можно констатировать, что диспергирование оказывает более значимый вклад в интенсификацию синтеза, чем накопление дефектов. В частности, если за 15 мин механоактивации в режиме 5 + 5 скорость горения за счет создания дефектов увеличивается примерно в 2 раза, то при учете диспергирования – в 6 раз.

Полученный теоретический результат подтверждает выводы экспериментальной работы [9] о главенствующей роли диспергирования исходных порошков в механохимическом синтезе силицидов ниобия. Во избежание искажающих эффектов в представленных на рис. 8 расчетах не учитывались факторы пассивации реакционной смеси: намол и образование промежуточных механосинтезированных фаз на стадии предварительной МА.

Дифрактограммы синтезированного продукта из предварительно механоактивированной смеси в режиме 5 + 5 приведены на рис. 9. Видно, что после 5 мин МА + СВС (а) основные фазы принадлежат стехиометрическому продукту гексагональному $NbSi_2$ (3). На уровне фона можно заметить незначительное количество исходных компонентов Nb, Si и промежуточной фазы, соответствующей тетрагональному Nb_3Si (6). Также видны линии NaCl, который использовали для футеровки барабанов мельницы. Обнаруживаются слабые линии Fe, свидетельствующие о намоле материала барабанов и мелющих тел на частицы измельчаемой смеси.

Дифрактограмма после 10 мин МА + СВС (б) незначительно отличается от предыдущей. Основная фаза синтезированного продукта – $NbSi_2$, практически отсутствуют линии исходных компонентов, наблюдается небольшое увеличение интенсивности линий Nb_3Si. После 15 мин МА (в) линий исходных ниобия и кремния нет совсем, несколько увеличивается количество фазы Nb_3Si. После 20 мин МА картина рентгенофазового анализа относительно 15 мин МА изменяется незначительно.

Дифрактограммы после 5, 10, 15, 20 мин МА в режиме 1 + 1 и последующего СВС схожи между собой. Поэтому в качестве примера на рис. 10 приведена дифрактограмма, соответствующая 20 мин МА + СВС. Видно, что синтезированный продукт, в основном, состоит из фазы $NbSi_2$, также присутствуют небольшие количества фазы Nb_3Si.

ВЫВОДЫ

1. В режиме 5 + 5 осуществляется более быстрая агломерация и измельчение частиц по сравнению с режимом 1 + 1. Также в режиме 5 + 5 происходит образование механохимически синтезированных силицидов ниобия, намола железа и соли, которые в режиме 1 + 1 практически не

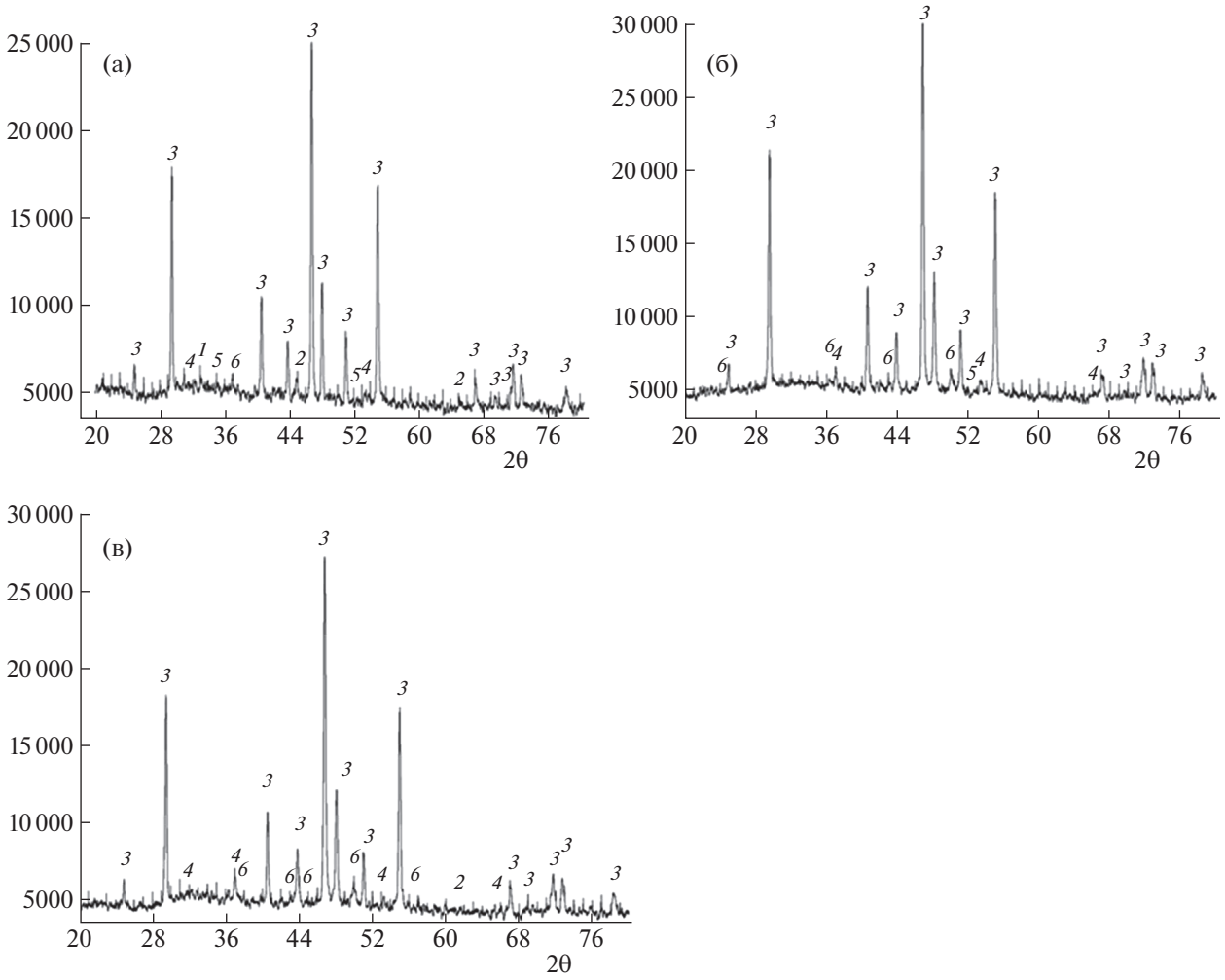


Рис. 9. Дифрактограммы синтезированного в волновом режиме СВС продукта после 5 (а), 10 (б) и 15 мин (в). МА (режим 5 + 5).

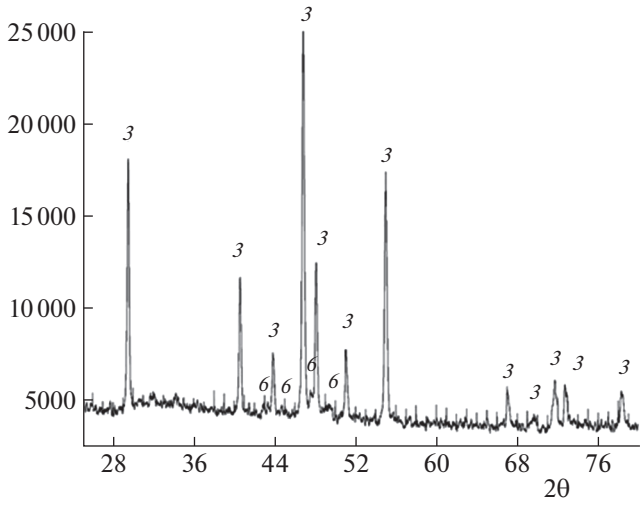


Рис. 10. Дифрактограмма порошковой смеси после 20 мин. МА (режим механоактивации 1 + 1).

фиксируются (силицид ниобия начинает появляться только после 20 мин МА).

2. Выявлено, что вначале предварительная механообработка смеси способствует интенсификации последующего синтеза силицида ниобия за счет факторов, активирующих исходные компоненты (измельчение, дефекты), увеличивающих температуру и скорость горения. С продлением времени механообработки начинают превалировать факторы механической пассивации (механохимическое превращение и намолот), которые дезактивируют смесь и снижают температурные и кинетические параметры синтеза. Синтез для режима механоактивации 5 + 5 протекает с более высокой скоростью горения, чем для режима 1 + 1. На дифрактограмме синтезированного образца основные фазы принадлежат стехиометрическому продукту гексагональному $NbSi_2$, видны линии тетрагонального Nb_3Si, NaCl и слабые линии Fe.

3. Теоретические расчеты показали, что основной вклад в ускорение химического превращения на стадии синтеза силицида ниобия вносит предварительное измельчение компонентов ниобия и кремния, способствующее созданию развитой межфазной поверхности на стадии механической активации исходной смеси. Дефектообразование оказывает менее значимое по сравнению с измельчением влияние на синтез силицида ниобия.

4. Определены кинетические параметры, характеризующие изменение удельной поверхности смеси на стадии механической активации, а также синтез силицида ниобия из предварительно активированной смеси.

Работа проведена с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования (Work was conducted with the application of equipment of the Tomsk Regional Core Shared Research Facilities Centre of National Research Tomsk State University).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 22-23-00106).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reddy B.S.B., Das K., Das S.* // J. Mater Sci. 2007. V. 42. № 22. P. 9366. https://doi.org/10.1007/ s10853-007-1827-z
2. *Takacs L.* // Prog. Mater. Sci. 2002. V. 47. № 4. P. 355. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00002-0
3. *Рогачев А.С.* // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 875.
4. *Лапшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 13. С. 402.
5. *Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др.* // ФГВ. 2003. Т. 39. № 1. С. 51.
6. *Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др.* // ФГВ. 2003. Т. 39. № 1. С. 60.
7. *Lou T., Fan G., Ding B., Hu Z.* // J. Mater. Res. 1997. V. 12. № 5. P. 1172. https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0162
8. *Shkoda O.A., Terekhova O.G.* // Int. J. SHS. 2016. V. 25. № 1. P. 14. https://doi.org/10.3103/S106138621601012X
9. *Maglia F., Milanese C., Anselmi-Tanburini U.* // J. Mater. Res. 2002. V. 17. № 8. P. 1992. https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0295
10. *Trevino R., Maguregui E., Perez F., Shafirovich E.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 826. 154228 https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154228
11. *Anselmi-Tamburini U., Maglia F., Doppiu S., Monagheddu M.* // J. Mater. Res. 2004. V. 5. № 8. P. 1558. https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0209
12. *Yazdani Z., Karimzadeh F., Abbasi M.H.* // Adv. Powder Technol. 2014. V. 25. № 4. P. 1357. https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.03.019
13. *Wang X.L., Wang G.F., Zhang K.F.* // Mater. Sci. Eng., A. 2010. V. 527. № 14. P. 3253. https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.02.031
14. *Ma C.L., Kasama A., Tanaka H., Tan Y. et al.* // Mater. Trans. JIM. 2000. V. 41. № 3. P. 444. https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.444
15. *Svetlov I.L., Abuzin Yu.A., Babich B.N. et al.*// J.Functional.Mater. 2007. V. 1. № 2. P. 48.
16. *Abuzin Yu.A., Kulikova M.N., Levchenko V.S. et al.* // Int. J. Nanomechanics Sci. Technol. 2014. V. 5. № 3. P. 213. https://doi.org/10.1615/NanomechaicsSciTecnlIntJ.v5.i3.50
17. *Shkoda O.A., Terekhova O.G.* // Int. J. SHS. 2017. V. 26. № 1. P. 83. https://doi.org/10.3103/S1061386216040099
18. *Shkoda O.A.* // Int. J. SHS. 2018. V. 27. № 1. P. 60. https://doi.org/10.3103/S1061386218010089
19. *Fernandes B.B., Rodrigues G., Silva G., Ramos E.C.T., Nunes C.A., Sandim H.R.Z., Ramos A.S.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 434. P. 530. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.159
20. *Perdigão M.N.R., Jordão J.R., Kiminami C.S., Botta W.J.* // J. Non-Cryst. Solids. 1997. V. 219. P. 170. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00325-6
21. *Fernandes B.B., Ramos E.C.T., Silva G., Ramos A.S.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 434. P. 509. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.135
22. *Li B., Liu L., Ma X.M., Dong Y.D.* // J. Alloys Compd. (Switzerland). 1993. V. 202. https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90535-U
23. *Goncharov I.S., Razumov N., Shamshurin A.I., Wang Q.S.* // Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland. 2019. V. 822. P. 617. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.822.617
24. *Bing L., Xueming M., Lin L. et al.* // Chin. Phys. Lett. 1994. V. 11. № 11. P. 681. https://doi.org/10.1088/0256-307X/11/11/007
25. *Shkoda O.A.* // In Journal of Physics: Conference Series. 2020. V. 1709. № 1. P. 012005. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1709/1/012005
26. *Shkoda O.A., Salamatov V.G.*// Materials Today: Proceedings. 2019. V. 12. P. 111. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.076
27. *Лапшин О.В., Смоляков В.К., Болдырева Е.В., Болдырев В.В.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 76. https://doi.org/0.1134/S0036024417120159
28. *Смоляков В.К., Лапшин О.В., Болдырев В.В., Болдырева Е.В.* // Там же. 2018. Т. 92. № 12. С. 1963. https://doi.org/10.1134/S0036024418120373
29. *Лапшин О.В., Болдырев В.В., Болдырева Е.В.* // Там же. 2019. Т. 93. № 8. С. 1.
30. *Лапшин О.В., Болдырев В.В., Болдырева Е.В.* // Там же. 2021. Т. 95. № 11. С. 1746.
31. *Смоляков В.К., Лапшин О.В.* Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Том. науч. центр, Отд. структур. макрокинетики. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы, 2011. 191 с.
32. *Lapshin O., Ivanova O.* // Mater. Today Commun. 2021. V. 28. 102671. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102671

33. *Lapshin O., Shkoda O., Ivanova O., Zelepugin S.* // Metals. 2021. V. 11: 1743. https://doi.org/10.3390/met11111743
34. *Lapshin O., Ivanova O.* // Adv. Powder Technol. 2022. V. 33. 103852. https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103852
35. *Bolgaru K., Lapshin O., Reger A., Akulinkin A.* // Mater Today Commun. 2022. V. 30: 103080. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.103080
36. *Лапшин О.В., Смоляков В.К.* // ФГВ. 2017. Т. 53. № 5. С. 64.
37. *Лапшин О.В., Смоляков В.К.* // ФГВ. 2019. Т. 55. № 1. С. 120.
38. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
39. *Lapshin O., Ivanova O.* // Powder Technol. 2022. V. 404. 117419. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117419
40. *Lapshin O.V.* // Int. J. SHS. 2021. V. 30. № 2. P. 61. https://doi.org/10.3103/S1061386221020084
41. *Бутягин П.Ю., Ющенко В.С.* // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 5. С. 1035.
42. *Butyagin P.Yu., Pavlichev I.K.* // Reactivity of solids. 1986. V. 1. № 4. P. 361–372. https://doi.org/10.1016/0168-7336(86)80027-4
43. *Delogu F., Monagheddu M., Mulas G., Schiffini L., Cocco G.* // J. Non-cryst. Solids. 1998. V. 232–234. P. 383. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00550-X
44. *Лапшин О.В.* // ТОХТ. 2020. Т. 54. № 1. С. 236.
45. *Lapshin O.V., Ivanova O.V.* // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2020. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1459/1/012013.
46. *Лапшин О.В., Шкода О.А.* // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 12. С. 57.
47. *Смитлз К.Дж.* Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 446 с.
48. *Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.* Физические величины. Справочник / Под редакцией И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.