

УДК 621.685.621.592

І.В. Кудь, Л.І. Єременко, Л.С. Лиходід, Д.П. Зяткевич, І.В. Уварова

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
м. Київ, вул. Кржижановського, 3, Україна, 03680

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ НА ОСНОВІ ДИСИЛІЦИДУ ХРОМУ В СИСТЕМІ Cr-Ta-Si У ПРОЦЕСІ ТВЕРДОФАЗНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

Ключові слова: тверді розчини, силіциди, твердофазний синтез, механоактивація, механосинтез, нанорозмірні порошки

Досліджено закономірності формування твердого розчину танталу в дисиліциді хрому ($Cr_{0,9}Ta_{0,1}Si_2$) при твердофазному синтезі. Встановлено, що його утворення під впливом температурного фактора відбувається за рахунок реакційної дифузії через проміжні стадії утворення індивідуальних силіцидних фаз від нижчих до вищих із наступною взаємодією їх. Попередня механоактивація реакційних сумішей впливає на кінетику проходження взаємодії, знижуючи температуру початку й завершення синтезу на 200–300 °С. При механосинтезі одержати твердий розчин танталу в дисиліциді хрому неможливо, оскільки гомогенізація, яка обов'язково пов'язана з дифузійними процесами, потребує збільшення часу та підвищення температури процесу.

Вступ

Технічний прогрес значною мірою визначається наявністю матеріалів, здатних надійно працювати в екстремальних умовах. Важко знайти галузі науки й техніки, де не використовувались би безкисневі тугоплавкі сполуки – карбіди, бориди, силіциди, яким притаманні високі температури плавлення, жаро-, термо-, зносо- та корозійна стійкість.

Наш багаторічний досвід у напрямі дослідження твердофазної взаємодії у складних силіцидних системах (Cr–Me–Si, де Me – Ti, Ta, Mo, Re, Mn) [1–5], а також структури й фізико-хімічних властивостей утворених сполук дають підстави стверджувати, що тверді розчини на основі силіцидів мають вищий рівень фізико-хімічних властивостей порівняно з індивідуальними силіцидами. Використання їх гарантує високу відтворюваність робочих параметрів за рахунок широкої області існування цих розчинів, де зберігається стала кристалічна й електронна структура. Найстабільніші властивості мають тверді розчини на основі вищих силіцидних фаз. Використання таких матеріалів у наноструктурному стані дає змогу значно поліпшити їхні фізико-механічні властивості.

Тугоплавкі сполуки традиційно синтезують шляхом проходження твердофазних реакцій між елементами за підвищених температур. Але реалізувати в такий спосіб нанодисперсний стан практич-

© І.В. КУДЬ, Л.І. ЄРЕМЕНКО,
Л.С. ЛИХОДИД, Д.П. ЗЯТКЕВИЧ,
І.В. УВАРОВА, 2010

но неможливо через достатньо високі температури твердофазної взаємодії між вихідними компонентами, що неминує призводить до коалесценції й агрегації дрібних тугоплавких частинок.

Згідно з літературними даними [6, 7], а також беручи до уваги результати наших досліджень щодо одержання нанорозмірних порошків дисиліцидів перехідних металів [8–11], твердофазний синтез нанорозмірних тугоплавких сполук і твердих розчинів на основі їх при інтенсивному механічному подрібненні може здійснюватися в двох напрямках – механосинтезу, коли набута в процесі механообробки енергія витрачається безпосередньо на забезпечення хімічної взаємодії з утворенням тугоплавких сполук (їхніх твердих розчинів), та механоактивації, коли зазначена вище енергія сприяє зниженню температури подальшого термічного синтезу. Хімічна активність у таких системах суттєво відрізняється від хімічної активності аналогічних систем із мікронних порошків.

У цій роботі досліджено особливості та кінетичні закономірності утворення твердого розчину заміщення танталу в дисиліциді хрому залежно від умов проходження твердофазного синтезу.

Матеріали та методи дослідження

При дослідженні технологічних процесів одержання порошків твердого розчину на основі дисиліциду хрому $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ у нанорозмірному стані при твердофазному синтезі залежно від умов його проведення, а саме при механосинтезі, який здійснюється за рахунок високоенергетичного подрібнення та низькотемпературного синтезу попередньо активованих сумішей, як вихідні компоненти використано порошки кремнію марки KEP 1A1 із розміром частинок 1–2 мкм, хрому марки EPX із розміром частинок 1–5 мкм і танталу з частинками тієї ж самої величини.

Для рівномірного розподілу компоненти шихти перемішували в планетарному млині типу «Pulverizette-6» зі швидкістю обертання барабана 200 об^{-1} протягом 2 год.

Процеси механоактивації порошкових сумішей та механосинтезу проведено у високоенер-

гетичному планетарному млині типу «ЛАИР» у середовищі аргону за швидкості обертання барабанів 1750 об^{-1} з прискоренням 25 g. Сталеві барабани та розмелювальні тіла діаметром 10 мм попередньо піддано шаржуванню кремнієм для запобігання забрудненню одержаних продуктів матеріалом реактора.

Твердофазний синтез попередньо збрикетованих механоактивованих порошкових сумішей здійснено в електровакуумній печі «СНВ-1·3,1/20-И1» у вакуумі $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ Па в інтервалі температур 400–1000 °С.

Продукти твердофазного синтезу, механоактивації та механосинтезу досліджено методом рентгенівського аналізу. Зйомку здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням відфільтрованого мідного випромінювання. Точність вимірювання кутів становила $\pm 0,05$ град. Фази ідентифікували за картотекою ASTM. Точність розрахунку періодів решіток $\pm 0,001$ нм.

Методом хімічного аналізу визначено намел заліза, а також елементний склад кінцевих продуктів синтезу.

Розмір частинок продуктів взаємодії вимірювали лазерним лічильником частинок на приладі «Zetasizer» методом PCS (фотонно-кореляційної спектроскопії) у водному розчині гексаметафосфату натрію. Середнє значення розміру частинок визначали за 6 вимірюваннями через 15 хв, похибка не перевищувала 8–10%.

Морфологію одержаних порошків визначено за допомогою сканувальної електронної мікроскопії на приладі «Superprobe-733».

Експериментальна частина

I. Дослідження процесу механосинтезу твердого розчину $(\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})\text{Si}_2$

Згідно з установленими нами раніше закономірностями утворення твердого розчину $(\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1})\text{Si}_2$ при твердофазній взаємодії мікронних порошків вихідних компонентів його формування відбувається шляхом послідовного утворення індивідуальних силіцидних фаз від ниж-

чих до вищих із подальшим розчиненням дисиліциду танталу в дисиліциді хрому в інтервалі температур 1200–1300 °C [3].

Відповідно до літературних даних [12, 13], складні тугоплавкі сполуки (тверді розчини) в процесі механосинтезу можна одержати кількома способами – синтезом із порошків простих елементів, синтезом зі сполук, які містять необхідні елементи, синтезом із простих елементів і сполук.

Автори дослідили можливість одержання твердого розчину на основі дисиліциду хрому ($\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$) в таких напрямках:

- механосинтез із порошків вихідних елементів;
- механосинтез реакційної суміші попередньо одержаного нанорозмірного CrSi_2 з порошками танталу та кремнію;
- механосинтез реакційної суміші, яка складається з попередньо синтезованих нанорозмірних порошків дисиліцидів танталу й хрому.

Дані рентгенівського аналізу продуктів механосинтезу наведено в табл. 1.

Аналіз рентгенівських даних свідчить про те, що в жодному випадку однофазний продукт шляхом механосинтезу одержати не вдалося. Характер дифракційних максимумів продуктів механосинтезу свідчить про нерівноважний стан системи та її високу енергонапруженість за рахунок підвищення дефектності продуктів, щільності дислокацій, утворення нових поверхонь, високої дисперсності. При використанні реакційної суміші, яка складається з порошків хрому, танталу та кремнію, продукти механосинтезу являють собою суміш нижчих і вищих силіцидів танталу та хрому. Застосування приготованого заздалегідь дисиліциду хрому як одного з вихідних компонентів реакційної шихти, до якого додавали порошки танталу та крем-

нію в кількості, розрахованій на одержання твердого розчину на основі дисиліциду хрому ($\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$), також не дало позитивного результату – отримано суміш дисиліцидів хрому й танталу. Аналогічна картина спостерігається й при використанні готових дисиліцидів хрому й танталу в розрахованій пропорції.

Таким чином, проведене дослідження показало, що в процесі механосинтезу одержати нанорозмірні порошки твердого розчину на основі дисиліциду хрому ($\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$) не вдалося.

II. Дослідження впливу попередньої механоактивації вихідних компонентів на закономірності формування твердого розчину ($\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$) в процесі низькотемпературного синтезу у вакуумі

Вивчення кінетичних закономірностей утворення твердого розчину складу ($\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$) при використанні попередньо механоактивованих реакційних сумішей у процесі твердофазного синтезу у вакуумі під дією температурного фактора проведено в двох напрямках: як вихідні компоненти використано прості елементи (реакційна суміш 1) та механосинтезовані дисиліциди хрому й танталу (реакційна суміш 2).

Механоактивацію здійснено за режимом, який дає змогу істотно підвищити енергетичну активність реакційної суміші, але не призводить до утворення дисиліцидів хрому й танталу. Для реакційної суміші 1 дослідження впливу температурного фактора на процес твердофазної взаємодії у вакуумі здійснювали в інтервалі температур 400–1000 °C. У випадку реакційної суміші 2 дослідження здійснювали в температурному інтервалі 600–1000 °C.

Рентгенівські дані свідчать про виразний вплив механоактивації на температурний діапазон формування твердого розчину на основі ди-

Таблиця 1. Фазовий склад продуктів механосинтезу, одержаних при силовому навантаженні 20:1 й тривалості помелу 90 хв

Вихідні компоненти	Фазовий склад продуктів синтезу
Cr, Si, Ta	Cr_3Si , Cr_5Si_3 , CrSi_2 , Ta_5Si_3 , TaSi_2
CrSi_2 , Ta, Si	CrSi_2 , TaSi_2
CrSi_2 , TaSi_2	CrSi_2 , TaSi_2

Таблиця 2. Рентгенофазовий аналіз продуктів твердофазної взаємодії у вакуумі

Температура, °C	Дані рентгенофазового аналізу					
	Фазовий склад	Періоди решіток, нм		Фазовий склад	Періоди решіток, нм	
		<i>a</i>	<i>c</i>		<i>a</i>	<i>c</i>
Реакційна суміш 1			Реакційна суміш 2			
400	Si	0,543	–	–	–	–
	Cr	0,281	–			
	Ta	0,331	–			
	Ta ₅ Si ₃	–	–			
	Cr ₃ Si ₃	–	–			
500	Si	0,544	–	–	–	–
	Cr	0,279	–			
	Ta	0,331	–			
	Ta ₅ Si ₃	–	–			
	TaSi ₂	–	–			
	Cr ₃ Si ₃	–	–			
	CrSi ₂	–	–			
600	Si	0,543	–	CrSi ₂	0,443	0,637
	Cr	0,280	–	TaSi ₂	0,476	0,658
	Ta	0,331	–			
	Ta ₅ Si ₃	–	–			
	TaSi ₂	–	–			
	Cr ₃ Si ₃	–	–			
	CrSi ₂	–	–			
700	Si	0,543	–	CrSi ₂	0,442	0,638
	Cr	0,281	–	TaSi ₂	0,477	0,656
	Ta	–	–			
	TaSi ₂	–	–			
	Cr ₃ Si ₃ (сл.)	–	–			
	CrSi ₂	0,442	0,635			
800	Si(сл.)	–	–			
	TaSi ₂	0,478	0,659	TaSi ₂	0,478	0,655
	CrSi ₂	0,443	0,636	CrSi ₂	0,443	0,637
900	Si(сл.)	–	–			
	TaSi ₂ (сл.)	0,475	0,654	TaSi ₂	0,474	0,652
	(Cr _{1-x} Ta _x)Si ₂	0,444	0,639	(Cr _{1-x} Ta _x)Si ₂	0,444	0,638
1000	(Cr _{0,9} Ta _{0,1})Si ₂	0,446	0,639	(Cr _{0,9} Ta _{0,1})Si ₂	0,447	0,640

Примітка. Табличні значення періодів решіток: Si (*a* = 0,543 нм), Ta (*a* = 0,331 нм), Cr (*a* = 0,288 нм), CrSi₂ (*a* = 0,443, *c* = 0,636 нм) TaSi₂ (*a* = 0,478, *c* = 0,656 нм).

силіциду хрому (табл. 2, рис. 1, 2) порівняно з процесом твердофазної взаємодії мікронних порошків [14].

У випадку реакційної суміші 1 початок твердофазної взаємодії фіксується вже за температури 400 °C (для мікронних порошків 600 °C) та відбувається шляхом формування нижчих силі-

цидних фаз як танталу, так і хрому, а за температури 500 °C у продуктах взаємодії з'являються також вищі силіцидні фази. При твердофазній взаємодії цієї суміші хімічні реакції та дифузійні процеси відбуваються інтенсивніше. Рентгеновський аналіз свідчить, що формування твердого розчину танталу в дисиліциді хрому спостерігається

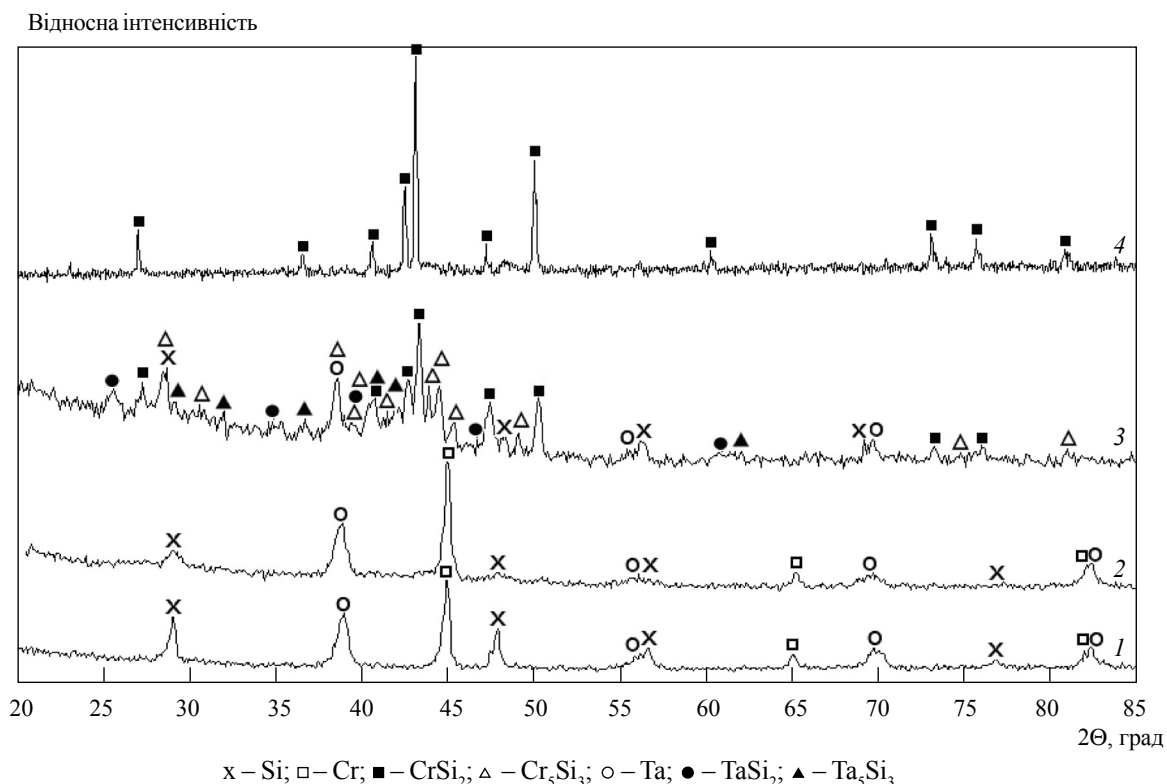


Рис. 1. Динаміка зміни характеру дифракційних максимумів реакційної суміші 1: 1 – вихідна реакційна суміш 1; 2 – ця ж сама суміш після додаткової механоактивації протягом 90 хв; 3 – продукти синтезу (за температури 700 °С) механоактивованої суміші 1; 4 – продукти синтезу (за температури 1000 °С) механоактивованої суміші 1

вже за температури 900 °С (для мікронних порошків 1200 °С), про що свідчить зміна періодів решітки фази на основі CrSi₂ (монотонне збільшення їх порівняно з табличними значеннями). При 1000 °С продукти взаємодії являють собою практично чисту фазу CrSi₂ зі слідами кремнію (один слабкий дифракційний максимум), де періоди решітки цієї фази відповідають періодам решітки твердого розчину (Cr_{0,9}Ti_{0,1})Si₂ ($a = 0,446$ нм, $c = 0,639$ нм), який одержано при взаємодії мікронних порошків. На рис. 1 наведено динаміку зміни характеру дифракційних максимумів.

Порівняння дифрактограм реакційної суміші залежно від умов механічної обробки (криві 1 і 2) свідчить про безперечну зміну інтенсивності та розширення дифракційних максимумів кремнію при збереженні форми максимумів металів хрому й танталу. Це означає, що кремній як більш крихкий порівняно з металами елемент краще

піддається впливу механічної обробки та перебуває в надзвичайно енергетично-напруженому стані за рахунок подрібнення й підвищення дефектності, внаслідок чого зростає його дифузійна рухливість.

Дифракційна картина продуктів синтезу при 700 °С свідчить про багатофазний та нерівноважний стан системи (крива 3). Підвищення температури до 1000 °С супроводжується одержанням гомогенної системи – твердого розчину на основі дисиліциду хрому (крива 4). Зовнішній вигляд продуктів взаємодії (брикети, що легко розсипаються на пухкий порошок) говорить про відсутність реакції в режимі самопоширюваного високотемпературного синтезу.

Проведені дослідження показали, що попередня механоактивація вихідних компонентів (хрому, танталу, кремнію) значно впливає на кінетику проходження твердофазної взаємодії порівняно з мікронними порошками, знижуючи

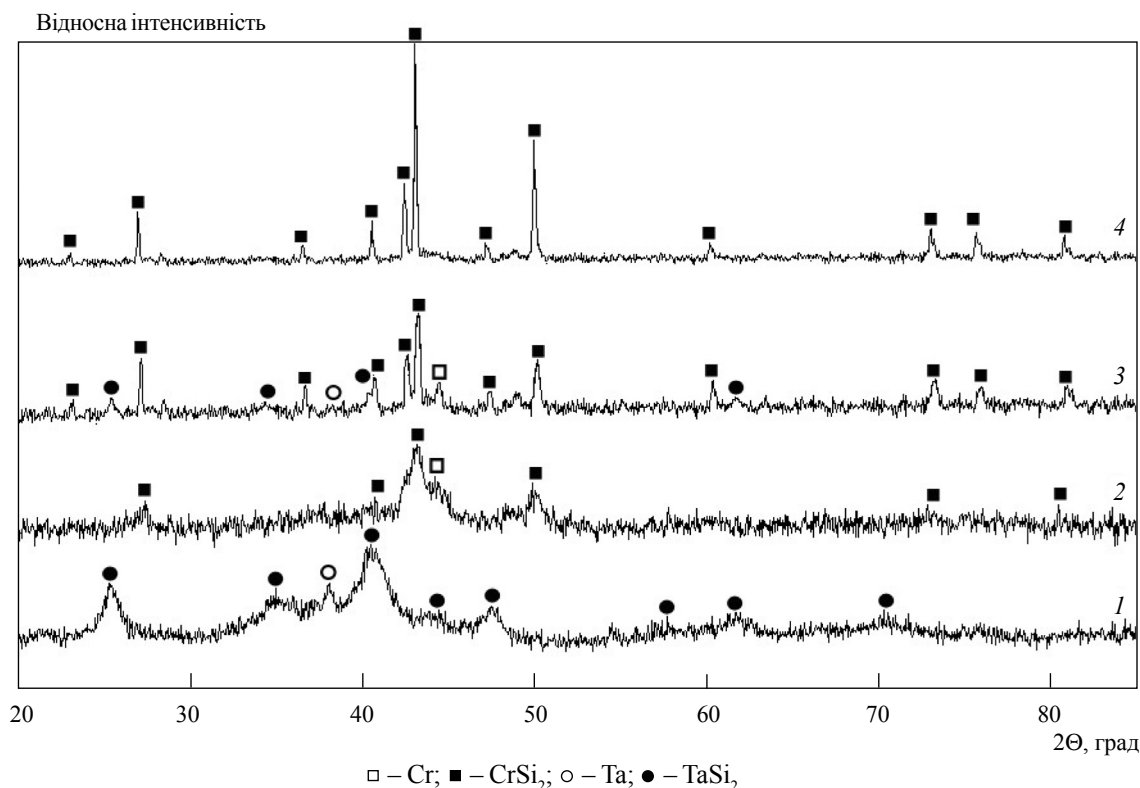


Рис. 2. Дифрактограми вихідних речовин реакційної суміші 2 та продуктів взаємодії після термічної обробки: 1 – порошок TaSi₂, одержаний при механосинтезі; 2 – порошок CrSi₂, одержаний при механосинтезі; 3 – продукти синтезу суміші 2, одержані за температури 700 °С; 4 – продукти синтезу суміші 2, одержані за температури 1000 °С

температуру як початку, так і завершення взаємодії на 200–300 °С. При цьому закономірність формування твердого розчину танталу в дисиліциді хрому залишається такою, як і для мікронних порошоків, – формування індивідуальних силіцидних фаз від нижчих до вищих із подальшим розчиненням танталу в решітці дисиліциду хрому.

Для реакційної суміші 2, яка являє собою суміш двох механосинтезованих нанодисперсних порошоків вищих силіцидів танталу та хрому (рис. 2, криві 1, 2), твердофазна взаємодія починається в діапазоні температур 600–1000 °С за рахунок високоактивних складових, про що свідчить помітна зміна періодів решіток дисиліцидів танталу й хрому за температури 700 °С, котра збільшується з підвищенням температури (крива 3). Можна припустити, що на початковій стадії взаємодія між дисиліцидами відбувається за рахунок розчинення їх одне в одному з утворенням твердих роз-

чинів як (Cr_{1-x}Ta_x)Si₂, так і (Ta_{1-x}Cr_x)Si₂, а далі здійснюється процес гомогенізації за рахунок дифузійних процесів (ефекту Кіркендалла) й за температури 1000 °С утворюється твердий розчин на основі дисиліциду хрому, який відповідає заданій області концентрацій.

Порівняння встановлених кінетичних закономірностей утворення твердого розчину (Cr_{0,9}Ta_{0,1})Si₂ залежно від складу реакційних сумішей показало доцільність використання реакційної суміші 1, оскільки формування твердого розчину в обох випадках відбувається за однакових температурно-часових умов.

Результати та обговорення їх

Проведені дослідження дали змогу виявити особливості формування твердого розчину танталу в дисиліциді хрому (Cr_{0,9}Ta_{0,1})Si₂ залежно

<i>Взаємодія мікронних порошків</i>			
Cr, Ta, Si→	600–1000 °C Cr ₅ Si ₃ , Ta ₅ Si ₃ → <i>Реакційна дифузія</i>	900–1100 °C CrSi ₂ , TaSi ₂ → <i>Реакційна дифузія</i>	1200–1300 °C (Cr _{0,9} Ta _{0,1})Si ₂ <i>Дифузія-гомогенізація</i>
<i>Взаємодія механоактивованих порошків</i>			
Cr, Ta, Si→	400–800 °C Cr ₅ Si ₃ , Ta ₅ Si ₃ → <i>Реакційна дифузія</i>	500–900 °C CrSi ₂ , TaSi ₂ → <i>Реакційна дифузія</i>	1000 °C (Cr _{0,9} Ta _{0,1})Si ₂ <i>Дифузія-гомогенізація</i>

Схема 1. Перебіг твердофазної взаємодії в системі Cr–Ta–Si

від стану вихідних компонентів та умов процесу твердофазного синтезу. Температурні умови твердофазної взаємодії мікронних порошків вихідних компонентів [3, 14] і попередньо механоактивованої реакційної суміші наведено на схемі 1.

Наведені схеми взаємодії свідчать про безумовний вплив стану вихідних компонентів реакційних сумішей (дисперсності й енергетичної напруженості) на кінетику твердофазного синтезу. Так, для механоактивованої суміші швидкість перебігу процесу вища, що супроводжується значним зниженням температури як початку, так і закінчення взаємодії. При цьому утворення твердого розчину в обох варіантах твердофазного синтезу відбувається за реакційно-дифузійним механізмом шляхом послідовного утворення індивідуальних силіцидів від нижчих до вищих із подальшою взаємодією їх, яка відбувається за рахунок дифузійних процесів.

Дослідження твердофазної взаємодії у процесі механосинтезу в цій системі показало, що одержати твердий розчин танталу в дисиліциді хрому

цим методом не вдалося. За результатами рентгенівського аналізу отримані продукти являють собою дисперсні композиційні порошки, що містять суміш як вищих, так і нижчих силіцидних фаз. Реакція формування їх відбувається за кінетичним режимом, де швидкість реагування превалює над дифузійними процесами. Синтезувати твердий розчин танталу в дисиліциді хрому в такий спосіб практично неможливо, оскільки процес його формування потребує тривалої гомогенізації, яка відбувається за рахунок дифузії.

Характеристики одержаних порошків наведено в табл. 3.

Аналіз наведених даних свідчить, що застосування методу низькотемпературного синтезу попередньо активованих вихідних компонентів дає змогу одержати нанорозмірний порошок твердого розчину з достатньо високою відтворюваністю елементного складу, при цьому небажані домішки заліза (забруднення розмелювальними тілами у процесі механічної обробки) не перевищують 1 мас.%. Шляхом механосинтезу не

Таблиця 3. Характеристики порошків, одержаних різними методами синтезу

Методи синтезу	Фазовий склад	Хімічний склад продуктів синтезу, мас.%				Середній розмір частинок порошку
		Cr	Ta	Si	Fe	
Високотемпературний синтез вихідних компонентів [14]	(Cr _{0,9} Ta _{0,1})Si ₂	38,6	14,9	46,4	0,03	40 мкм
Низькотемпературний синтез попередньо активованих вихідних компонентів	(Cr _{0,9} Ta _{0,1})Si ₂	38,9	14,2	46,7	0,6	320 нм
Механосинтез	MeSi ₂ , Me ₅ Si ₃ (Me–Cr, Ta)	38,2	14,5	47,1	4,3	150 нм

вдається одержати твердий розчин $(Cr_{0,9}Ta_{0,1})Si_2$ сталого елементного складу (його продуктом є нанорозмірний композиційний порошок – суміш індивідуальних вищих та нижчих силіцидів). Окрім того, забруднення порошку залізом перевищує 4 мас.%. Високотемпературний синтез гарантує високі відтворюваність елементного складу матеріалу та його чистоту попри потребу додаткового розмелювання.

Оцінка розміру частинок порошоків твердого розчину танталу в дисиліциді хрому $(Cr_{0,9}Ta_{0,1})Si_2$,

одержаних у процесі низькотемпературного синтезу попередньо механоактивованих вихідних шихт, здійснена методом PCS, говорить про нанорозмірність їх. На рис. 3а наведено розподіл частинок за розміром, який свідчить, що основна маса порошку має розміри до 300 нм, однак зустрічаються агломерати, розмір частинок в яких не перевищує 40–50 нм. Для композиційного порошку $CrSi_2-TaSi_2$ (рис. 3б), отриманого у процесі механосинтезу, залежність розподілу частинок за розміром є подібною, однак переважна кількість час-

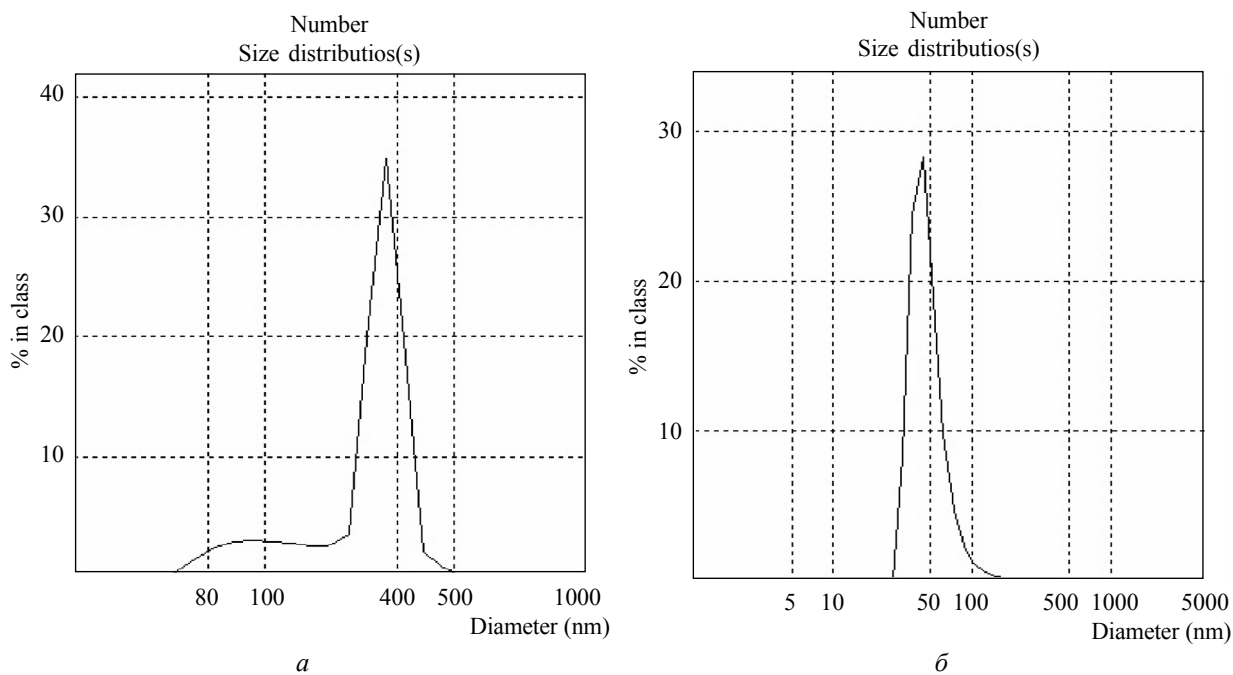


Рис. 3. Розподіл частинок за розмірами в порошку продуктів взаємодії в системі Cr–Ta–Si, одержаних низькотемпературним (а) та механосинтезом (б)

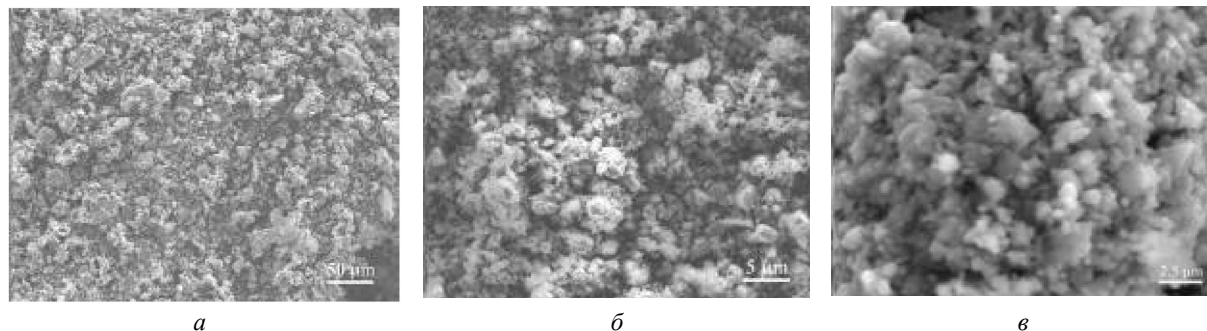


Рис. 4. Морфологія частинок продуктів взаємодії в системі Cr–Ta–Si, одержаних високотемпературним (а), низькотемпературним (б) та механосинтезом (в)

тинок має розмір до 50 нм. Більший розмір частинок порошоків, одержаних низькотемпературним синтезом попередньо активованих реакційних сумішей, обумовлено дією термообробки.

Електронна мікроскопія порошоків підтверджує їхню високу дисперсність (рис. 4).

Порівняння порошоків, одержаних за різних варіантів твердофазного синтезу, дає змогу визначити та рекомендувати галузі використання їх. Так, завдяки високій чистоті й відтворюваності складу, а також комплексу електрофізичних властивостей мікронні порошки твердого розчину дисиліциду хрому з танталом можна успішно застосовувати в електротехнічній та електронній промисловості як резистивні елементи (в об'ємному й у плівковому стані [15, 16]). Нанорозмірний порошок, одержаний низькотемпературним синтезом попередньо активованої суміші вихідних компонентів, можна рекомендувати як матеріал для захисних покриттів різного функціонального призначення (жаро-, корозійно- та термостійких), нанесених методом електролітичного або форетичного осадження, що гарантує збереження наноструктурного стану.

Висновки

Таким чином, проведено дослідження показало:

- формування твердого розчину танталу в дисиліциді хрому в процесі твердофазного синтезу при дії температурного фактора відбувається за рахунок реакційної дифузії через проміжні стадії утворення індивідуальних силіцидних фаз від нижчих до вищих із подальшим розчиненням дисиліциду танталу в решітці дисиліциду хрому;
- попередня механоактивація значно впливає на кінетику проходження твердофазної взаємодії, знижуючи температури як початку, так і завершення взаємодії на 300–400 °С, тим самим забезпечуючи можливість одержання безрозмельних нанорозмірних порошоків;
- при твердофазному синтезі, що відбувається за рахунок високоенергетичного подрібнення (механосинтез) і здійснюється

ся за кінетичним режимом з утворенням дисиліцидів як найбільш термодинамічно вигідних сполук, одержати твердий розчин на основі дисиліциду хрому з танталом неможливо, оскільки гомогенізація, обов'язково пов'язана з дифузійними процесами, потребує збільшення часу або підвищення температури.

Исследованы закономерности образования твердого раствора тантала в дисилициде хрома ($\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$) при твердофазном синтезе. Установлено, что его формирование при воздействии температурного фактора протекает за счет реакционной диффузии через промежуточные стадии образования индивидуальных силицидных фаз от низших к высшим с последующим их взаимодействием. Предварительная механоактивация реакционных смесей влияет на кинетику прохождения взаимодействия, снижая температуру начала и завершения синтеза на 200–300 °С. При механосинтезе получить твердый раствор тантала в дисилициде хрома невозможно, поскольку гомогенизация, определяемая диффузией, требует увеличения времени и температуры процесса.

Ключевые слова: твердые растворы, силициды, твердофазный синтез, механоактивация, механосинтез, наноразмерные порошки

The regularities of the $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ solid solution formation have been investigated. It has been established that the solid solution formation in the course of solid phase high temperature synthesis heating occurs owing to diffusion and proceeds through intermediate stages of formation of individual silicide phases from lower to higher ones with subsequent their interaction. Prior mechanical activation of reaction mixtures markedly affects the kinetics of the interaction: it decreases the temperature of both the start and completeness of the interaction by 200–300 °С. The mechanical synthesis, which also is proceeds via the mechanism of reaction diffusion at contacts between the initial components, a chemical reaction with formation of disilicides dominates. Herein it is impossible to produce a solid solution because homogenization is always provided by diffusion processes and so requires higher temperatures and longer process durations.

Key words: solid solution, silicides, solid solution formation, mechanical activation, mechanical synthesis, nanosized powders

1. Влияние щелочноземельных металлов на свойства твердых растворов $\text{Cr}_{0,94}\text{Ta}_{0,04}\text{Si}_2$ и $\text{Cr}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{Si}_2$ / И.В. Кудь, Л.А. Дворина, Л.С. Лиходед, А.И. Скрипка // Порошковая металлургия. – 1993. – № 7. – С. 15–21.

2. *Электронный механизм электропереносу в твердых розчинах $Ta_{1-x}Cr_xSi_2$* / Аветісян А.О., Дворіна Л.А., Горячев Ю.М. та ін. / Доповіді АН УРСР. – Серія А. – 1985. – № 1. – С. 76–78.
3. Особенности формирования силицидов переходных металлов и материалов на их основе методом порошковой металлургии / Л.А. Дворина, И.В. Кудь, Л.С. Лиходед, Л.И. Еременко // *Материалы и новые технологические процессы в микроэлектронике*. – К., 1989. – С. 14–21.
4. *Кудь И.В., Лиходед Л.С., Еременко Л.И.* Формирование фаз на основе дисилицидов рения и хрома в тройной системе Re–Cr–Si при твердофазном взаимодействии // *Порошковая металлургия*. – 2004. – № 7–8. – С. 92–97.
5. *Особенности образования твердых растворов (Ti, Me)C* / Кудь И.В., Лиходед Л.С., Еременко Л.И. и др. // *Порошковая металлургия*. – 2006. – № 1–2. – С. 19–26.
6. *Mechanosynthesis of Nanophase Materials* / P. Matteazzi, D. Basset, F. Miani, G. Le Caer // *Nanostructured Materials*. – 1993. – 2. – P. 217–229.
7. *Mechanically Driven Syntheses of Carbides and Silicides* / Le Caer G., Bauer-Grosse E., Pianelli A. et al. // *J. Mater. Sci.* – 1990. – 25, N 11. – P. 4726–4731.
8. *Влияние механоактивации на процесс формирования дисилицида молибдена* / Еременко Л.И., Кудь И.В., Лиходед Л.С. и др. // *Наноструктурное материаловедение*. – 2005. – № 2–6. – С. 64–71.
9. *Механосинтез дисилицида молибдена* / Еременко Л.И., Кудь И.В., Лиходед Л.С. и др. // *Наноструктурное материаловедение*. – 2006. – № 1. – С. 105–111.
10. *Получение нанодисперсных порошков силицидов титана* / Еременко Л.И., Кудь И.В., Лиходед Л.С. и др. // *Наноструктурное материаловедение*. – 2008. – № 3–4. – С. 12–20.
11. *Вплив стану вихідних компонентів на кінетичні особливості формування дисилициду хрому в процесі твердофазного синтезу* / І.В. Кудь, Л.І. Єременко, Л.С. Лиходід, Д.П. Зяткевич // *Наноструктурное материаловедение*. – 2009. – № 1. – С. 74–84.
12. *Интенсификация твердофазных взаимодействий с помощью предварительной механической активации* / А.Г. Ермилов, К.Н. Егорычев, Г.А. Либенсон, С.И. Рупасов / *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 1997. – № 1. – С. 53–61.
13. *Grigorieva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z.* Mechano-synthesis of Nanocomposites // *J. of Nanopartical Research*. – 2003. – N 5. – P. 439–453.
14. *Кудь И.В.* Закономерности взаимодействия в сложных системах на основе силицидов / *Силициды (получение, свойства, применение)*. – К., 1986. – С. 39–44.
15. *Пат. № 11392*, Украина. Резистивный материал / Дворина Л.А., Кудь И.В., Лиходед Л.С. и др. – Бюл. № 4, зарегистр. 25.12.1996.
16. *Пат. № 11393*, Украина. Резистивный материал / Дворина Л.А., Кудь И.В., Лиходед Л.С. и др. – Бюл. № 4, зарегистр. 25.12.1996.