

УДК 621.685.621.592

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

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

ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОРОШКІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$ У ПРОЦЕСІ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗУ

Частина I. ВПЛИВ МЕХАНОАКТИВАЦІЇ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$

Ключові слова: молібден, кремній, силіциди, твердофазна взаємодія, нанопорошок

Вивчено особливості утворення твердого розчину $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$ у процесі твердофазного синтезу залежно від морфології, дисперсності та дефектності вихідних компонентів. Розглянуто вплив технологічних режимів високоенергетичної механічної обробки на реакційну здатність вихідної суміші. Установлено, що формування твердого розчину відбувається за рахунок реакційної дифузії через проміжні стадії утворення нижчих і вищих силіцидних фаз молібдену з подальшою взаємодією їх. Через високу реакційну активність шихти при термообробці одночасно формуються тверді розчини на основі вищих силіцидних фаз молібдену двох модифікацій із подальшим поліморфним перетворенням високотемпературної нестабільної гексагональної фази $\beta\text{-MoSi}_2$ на низькотемпературну тетрагональну фазу $\alpha\text{-MoSi}_2$.

Вступ

Традиційно силіциди одержують твердофазним синтезом з елементів за високої температури у вакуумі [1, 2]. Таким шляхом можна отримати високочисті матеріали, але реалізувати нанорозмірний стан порошоків неможливо через високу температуру дифузійної взаємодії між вихідними компонентами, що неминуче призводить до коалесценції та агрегації дрібних тугоплавких частинок. Найпродуктивнішим методом синтезу нанорозмірних матеріалів є високоенергетична механічна обробка [3], при цьому в кожному конкретному випадку переважають різні канали релаксації накопиченої енергії. Так, при формуванні нової поверхні енергетичні витрати для перебудови структури мінімальні, а атоми, які містяться у поверхневому шарі, мають великий запас надлишкової енергії, що створює сприятливі умови для дифузійних і хімічних процесів між речовинами, які контактують. При механічній обробці реакційна суміш подрібнюється, збільшується площа поверхні з великою кількістю дефектів. Хімічна активність у таких системах суттєво відрізняється від хімічної активності

© І.В. КУДЬ, Л.С. ЛИХОДІД,
Л.І. ЄРЕМЕНКО, Д.П. ЗЯТКЕВИЧ,
І.В. УВАРОВА, 2011

мікронних порошків. Синтез нанорозмірних порошків тугоплавких сполук при інтенсивному механічному подрібненні може здійснюватися у двох напрямках – механосинтезу, коли набута у процесі механообробки енергія витрачається безпосередньо на забезпечення хімічної взаємодії з утворенням тугоплавких сполук, та механоактивації, коли ця енергія сприяє зниженню температури подальшого термічного синтезу. Механосинтез являє собою високоенергетичну механообробку, під час якої у твердому тілі виникають внутрішні напруги, що спричиняють деформацію між-атомних зв'язків, формування дефектів кристалічної будови, збудження електронної підсистеми кристала. Технологічні параметри високоенергетичної обробки для забезпечення реакції механохімічного синтезу або механічної активації треба встановлювати експериментально [4, 5].

Зниження температури синтезу тугоплавких сполук, з одного боку, пов'язано з активацією процесів утворення зародків в області температур термодинамічної ймовірності проходження очікуваних реакцій, а з іншого боку – із прискоренням дифузійних процесів. У тих випадках, коли швидкість взаємодії визначається дифузією компонентів у твердій фазі чи на межі розподілу фаз, ці процеси можна прискорити шляхом збільшення дефектності структури твердих тіл, які беруть участь у хімічних реакціях.

Серед робіт, присвячених вивченню синтезу силіцидів у нанорозмірному стані, найповніше представлено дослідження закономірностей формування силіцидів молібдену й титану в процесі високоенергетичної механообробки, що пов'язано із практичним використанням їх як жаростійких матеріалів [6–13]. Однак у літературі практично відсутні відомості про одержання твердих розчинів на основі силіцидів тугоплавких металів у нанорозмірному стані попри те, що тверді розчини мають вищий рівень фізико-хімічних властивостей, аніж прості сполуки [14–16].

У цій роботі досліджено кінетичні особливості формування нанорозмірних порошків твердого розчину дисиліциду хрому в дисиліциді молібдену $(\text{Mo,Cr})\text{Si}_2$, який, згідно з літературними даними [16], існує в області до 46 мол.% CrSi_2 , у процесі твердофазного синтезу залежно від умов його проведення. Низькотемпературний синтез попередньо механоактивованих вихідних реакційних сумішей і механосинтез, який здійснюється за рахунок високоенергетичного подрібнення, порівнювали з високотемпературним синтезом неактивованих мікронних порошків.

Експериментальна частина

При вивченні твердофазної взаємодії в системі Mo-Cr-Si як вихідні компоненти використовували порошки кремнію марки КЕР 1А1 (ТУ 48-4295-79), хрому марки ЕРХ (ТУ 48-1022-79) та молібдену ТУ 48-1068-89.

Реакційну шихту складу $\text{Mo} - 58,45$; $\text{Cr} - 3,52$; $\text{Si} - 38,03$ мас.%, розрахованого для одержання твердого розчину $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$, для рівномірного розподілу компонентів змішували у планетарному млині типу «Pulverizette-6» у сталевому барабані зі швидкістю обертання 100 об^{-1} протягом 2 год у реверсному режимі в середовищі етилового спирту. Розмір частинок одержаних порошкових сумішей не перевищував 10 мкм .

Процес механоактивації порошкових сумішей здійснювали в середовищі аргону у високоенергетичному планетарному млині типу АІР за швидкості обертання барабанів 1350 об^{-1} з прискоренням 25 g та в планетарному млині «Pulverizette-6» за швидкості обертання барабану 200 об^{-1} . Сталеві барабани та розмелювальні тіла – кулі діаметром 10 мм – для запобігання забрудненню одержаних продуктів матеріалом реактора попередньо шаржували кремнієм.

Було вивчено вплив тривалості процесу механоактивації на кінетику та механізм формування тугоплавких сполук у процесі вакуумної

термообробки за співвідношення мас розмелювальних тіл і шихти 10:1. Механоактивацію шихти здійснювали у планетарних млинах АІР і «Pulverizette-6» упродовж 30, 60 та 90 хв і 5, 10, 20, 30, 40, 50 год відповідно; при цьому відбувалося подрібнення порошку, накопичення дефектів його структури та збільшення реакційної активності шихти.

Твердофазну взаємодію готових порошкових реакційних сумішей, які попередньо було брикетовано за тиску 0,5 МПа та маси наважки 3 г, здійснювали в електровакуумній печі СНВ-1.3,1/20-И1 при $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ Па в інтервалі температур 400–1200 °С з ізотермічною витримкою протягом 2 год.

Продукти синтезу досліджували методом рентгенівського аналізу на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням фільтрованого мідного випромінювання. Точність вимірювання кутів становила $\pm 0,05$ град. Точність розрахунку періодів решітки $\pm 0,001$ нм. Розмір кристалітів обчислювали за формулою Шеррера.

Морфологію та розміри частинок порошку низькотемпературного синтезу визначали за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа на просвіт. Мікронні порошки, одержані високотемпературним синтезом, після подрібнення відбирали просіюванням крізь сито з розміром комірки 50 мкм.

Хімічним аналізом за стандартними методиками визначали намел заліза, а також елементний склад кінцевого продукту.

Питому поверхню порошків вимірювали методом теплової десорбції азоту.

Високотемпературна твердофазна взаємодія мікронних порошків молібдену, хрому та кремнію у вакуумі

Дослідження закономірностей формування $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$ у процесі твердофазної взаємодії мікронних порошків вихідних компонентів у вакуумі здійснювали в температурному інтервалі 400–1200 °С й за тривалості ізотермічної витримки 2 год.

Дані рентгенівського аналізу наведено в табл. 1 і на рис. 1.

Аналіз одержаних даних свідчить про те, що в інтервалі температур 400–600 °С не відбуваються фазові перетворення, а інтенсивність відбиття дифракційних максимумів вихідних компонентів залишається незмінною. Твердофазна взаємодія починається при 700 °С, коли фіксується поява нижчого силіциду молібдену Mo_3Si , інтенсивність відбиття якого змінюється екстремально з максимумом при 800 °С. Окрім того, взаємодія супроводжується зменшенням періоду решітки молібдену, що пов'язано з розчиненням у ньому хрому, атомний радіус якого

Таблиця 1. Фазовий склад продуктів високотемпературної твердофазної взаємодії молібдену, хрому та кремнію

Температура взаємодії, °С	Дані рентгенівського аналізу					
	Фазовий склад	Параметри решітки, нм				
		Mo	Mo ₃ Si ₃		MoSi ₂	
		a	a	c	a	c
400	Mo, Si, Cr,	0,315	–	–	–	–
500	Mo, Si, Cr,	0,315	–	–	–	–
600	Mo, Si, Cr,	0,315	–	–	–	–
700	Mo, Si, Cr, Mo ₃ Si	0,314	–	–	–	–
800	Mo, Si, Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃	0,314	0,965	0,491	–	–
900	Mo, Si, Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃	0,314	0,964	0,489	–	–
1000	Mo, Si, Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃ , α-MoSi ₂	–	0,963	0,490	0,320	0,786
1100	α-MoSi ₂ , Si, Mo ₅ Si ₃ (сліди)	–	–	–	0,319	0,788
1200	α-MoSi ₂	–	–	–	0,319	0,787

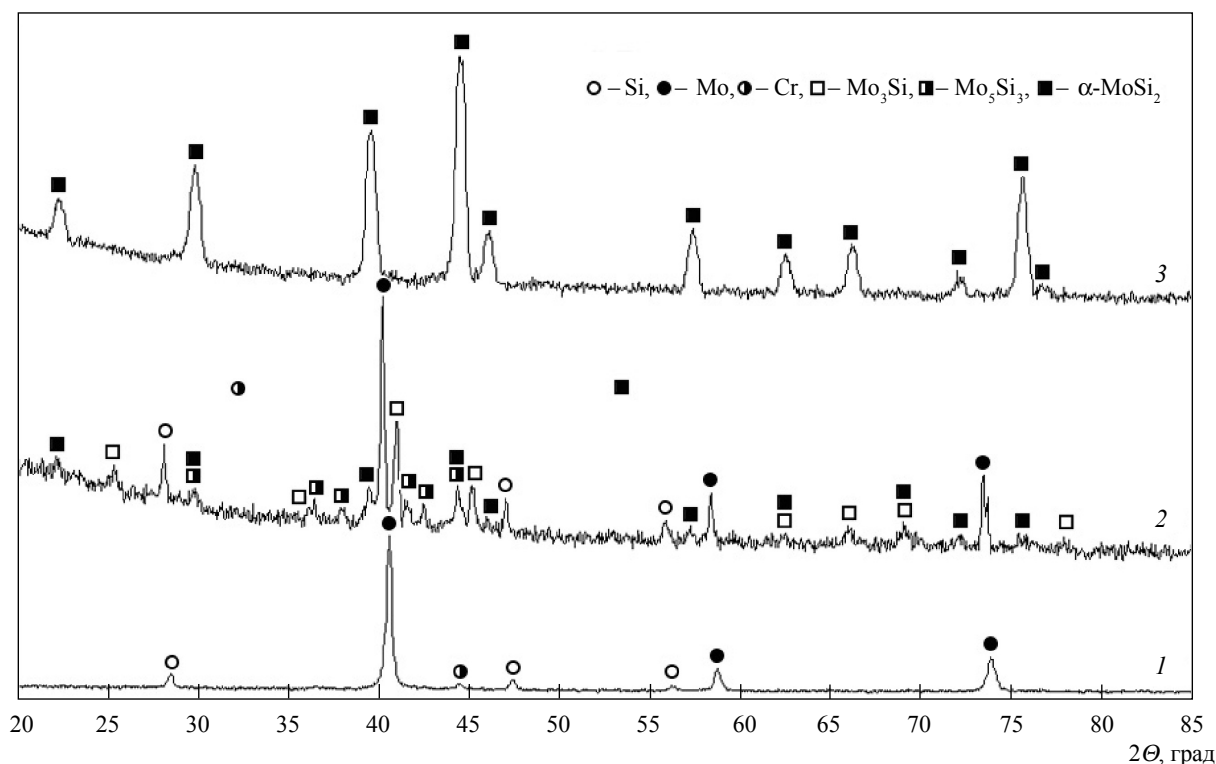


Рис. 1. Дифрактограми продуктів високотемпературного синтезу твердого розчину $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$ з мікронних порошків вихідних компонентів у вакуумі при 600 (1), 900 (2) та 1200 °C (3)

істотно менший (на 10%). За температури 800 °C, окрім вищезгаданих фаз, спостерігається також початок формування тетрагональної фази Mo_5Si_3 , ізоструктурної W_5Si_3 , яка існує у продуктах взаємодії в області до 1100 °C.

Вищий силіцид молібдену тетрагональної модифікації ($\alpha\text{-MoSi}_2$) фіксується вже при 1000 °C, інтенсивність відбиття дифракційних максимумів його монотонно зростає. При цьому спостерігається спотворення кристалічної решітки $\alpha\text{-MoSi}_2$: період a зменшується, а c – значно зростає, що свідчить про формування твердого розчину заміщення $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$. В інтервалі температур 1000–1100 °C основними продуктами твердофазної взаємодії є Mo_5Si_3 , $\alpha\text{-MoSi}_2$ та сліди Si, а при 1200 °C – $\alpha\text{-MoSi}_2$ (рис. 1).

Зміна періодів решітки як Mo_3Si ($a = 0,488$ нм при 800 °C порівняно з табличним значенням 0,489 нм) [2], так і Mo_5Si_3 та $\alpha\text{-MoSi}_2$ (табл. 1), що спостерігається в інтервалі температур 800–

1200 °C, а також відсутність силіцидних фаз хрому дають підставу вважати, що процес твердофазної взаємодії відбувається шляхом послідовного формування твердих розчинів на основі силіцидних фаз молібдену за рахунок розчинення в них хрому. Установлена закономірність добре узгоджується з даними діаграми рівноважного стану системи Mo-Cr-Si [15–16], згідно з якою ізоструктурні силіциди $\text{Cr}_3\text{Si-Mo}_3\text{Si}$, $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ утворюють безперервний ряд твердих розчинів.

Низькотемпературний синтез попередньо механоактивованих порошків вихідних компонентів

Дослідження впливу технологічних режимів високоенергетичної обробки у планетарних млинах різного типу на стан реакційних сумішей вихідних компонентів здійснювали в таких режимах, які, за нашим припущенням,

мали б забезпечити зміни в частинках вихідних компонентів (подрібнення, утворення нових поверхонь, зміна характеру контакту між частинками завдяки високій енергії, набутій порошком при механічній обробці) й створити сприятливі умови для дифузії, збільшивши реакційну активність шихти. Атестацію стану реакційних сумішей провадили методом рентгенівського аналізу та вимірюванням питомої поверхні (рис. 2, 3).

Згідно з даними рентгенівського аналізу характер дифракційних максимумів для сумішей залежно від типу планетарного млина дуже різниться. Для сумішей, які зазнали механічної обробки у млині «Pulverizette-6», характерні різке зменшення інтенсивності та розширення дифракційних максимумів усіх вихідних компонентів (рис. 2) за рахунок подрібнення, про що свідчить монотонне збільшення питомої поверхні від 3,58 (5 год) до 5,35 м²/г (50 год). У сумішах, підданих обробці у млині АІР протягом 30 і 60 хв (рис. 3), рентгенографічно фіксується наявність

усіх вихідних компонентів та спостерігається розширення дифракційних максимумів і зміна інтенсивностей їх. Значення питомої поверхні одержаних сумішей – 3,67 і 4,10 м²/г відповідно. Для реакційної суміші, яку піддавали обробці протягом 90 хв, характер зміни дифракційних максимумів іще виразніший: істотне розширення дифракційних максимумів, а також розрахунок розміру кристалітів за формулою Шеррера (17–30 нм) свідчать про наноструктурний стан шихти. Відсутність кремнію пов'язано з його частковою аморфізацією та розчиненням у молібдені, про що говорить зміщення дифракційних максимумів останнього. Окрім того, ідентифікація досить значної кількості дисиліциду молібдену (β -MoSi₂) свідчить, що у процесі механообробки утворюється твердий розчин заміщення – спотворюються періоди кристалічної решітки ($a = 0,457$, $c = 0,678$ нм) порівняно з табличними значеннями ($a = 0,464$, $c = 0,653$ нм) [2]. Питома поверхня реакційної суміші становить 5,14 м²/г.

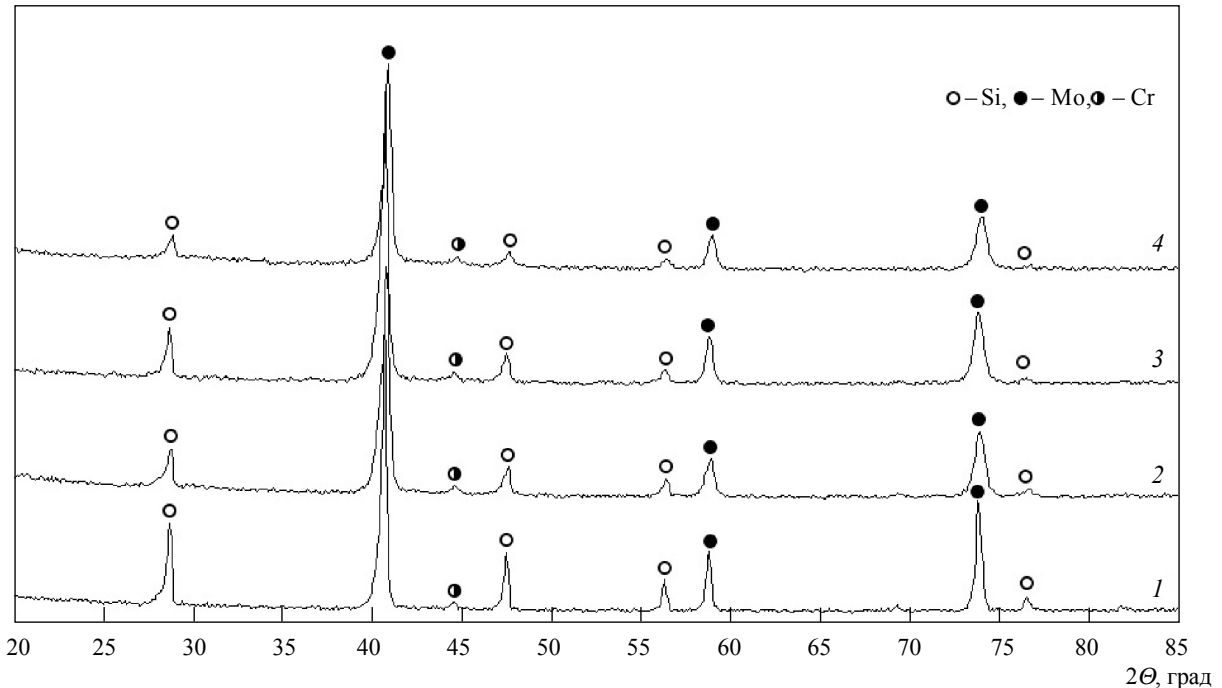


Рис. 2. Дифрактограми реакційної суміші до (1) та після механічної обробки в планетарному млині «Pulverizette-6» протягом 10 (2), 30 (3) і 50 (4) год

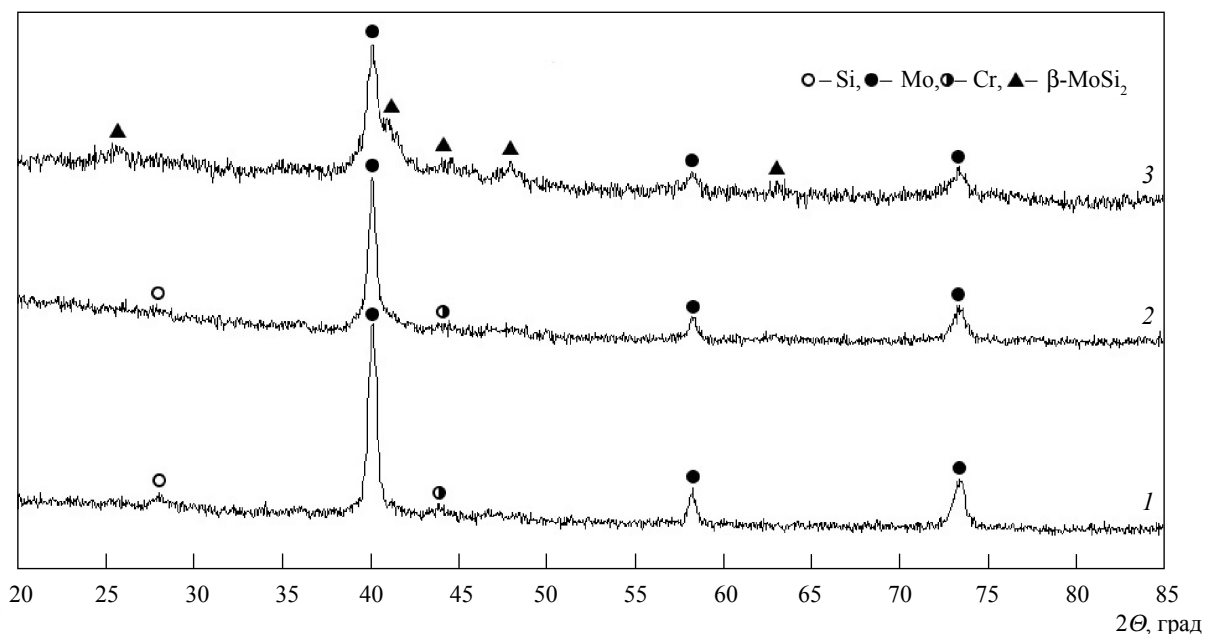


Рис. 3. Дифрактограми реакційної суміші після механічної обробки в планетарному млині АІР протягом 30 (1), 60 (2) та 90 хв (3)

Таблиця 2. Дані рентгенівського аналізу продуктів твердофазної взаємодії у вакуумі (протягом 2 год) механоактивованих реакційних сумішей

Температура взаємодії, °С	Фазовий склад				
	Механоактивація в «Pulverizette-6»		Механоактивація в АІР		
	20 год	50 год	30 хв	60 хв	90 хв
Реакційна шихта	Mo, Si, Cr	Mo, Si, Cr	Mo, Si, Cr	Mo, Si, Cr	Mo, Cr, β-MoSi ₂
400	—	Mo, Si, Cr	Mo, Si, Cr	Mo, Si, Cr, Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃	Mo, Cr, β-MoSi ₂ , α-MoSi ₂
500	Mo, Si, Cr, Mo ₃ Si	Mo, Si, Cr, Mo ₃ Si	Si, Mo, Cr, Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃	Mo, Si, Cr, Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃	Mo, β-MoSi ₂ , α-MoSi ₂
600	—	Mo, Si, Cr, Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃	Si, Mo, Cr, Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃	α-MoSi ₂ (<i>a</i> = 0,319, <i>c</i> = 0,782 нм)	α-MoSi ₂
700	—	Mo, Si, Cr, Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃	α-MoSi ₂ (<i>a</i> = 0,319, <i>c</i> = 0,786 нм)	—	α-MoSi ₂
800	—	Mo, Si, Cr, Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃	—	—	α-MoSi ₂
900	—	Mo, Si, Cr, Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃ , α-MoSi ₂	—	—	α-MoSi ₂
1000	Mo, Si, Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃ , α-MoSi ₂	Mo, Si, Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃ , α-MoSi ₂	—	—	α-MoSi ₂

Закономірності утворення твердого розчину $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$ у процесі твердофазної взаємодії механоактивованих реакційних сумішей досліджували в інтервалі температур 400–1000 °С. Дані рентгенівського аналізу продуктів твердофазної взаємодії у вакуумі механоактивованих реакційних сумішей наведено в табл. 2 та на рис. 4, 5.

Для реакційних сумішей, які піддавали обробці у планетарному млині «Pulverizette-6» протягом 30 та 50 год, початок твердофазної взаємодії фіксується при 500 °С (для мікронних порошоків – при 700 °С), взаємодія відбувається шляхом послідовного формування нижчих силіцидних фаз молібдену – Mo_3Si , Mo_5Si_3 . За температури 900 °С утворюється вищий силіцид молібдену – $\alpha\text{-MoSi}_2$, а при 1000 °С продукти взаємодії являють собою суміш вихідних компонентів та всіх вищезгаданих фаз (рис. 4).

З аналізу одержаних експериментальних даних можна зробити висновок, що активація реакційної суміші у планетарному млині «Pul-

verizette-6» спричинює тільки подрібнення вихідних компонентів, про що говорить збільшення питомої поверхні шихти з 2,3 (вихідна шихта) до 3,7 (30 год) та 5,4 м²/г (50 год), і практично не змінює закономірності синтезу твердого розчину.

Як впливає з даних рентгенівського аналізу продуктів низькотемпературного синтезу твердого розчину (рис. 3), тривалість попередньої механообробки у планетарному млині АІР впливає на реакційну активність шихти, що позначається на температурі початку взаємодії. За тривалості обробки 30 хв твердофазна взаємодія починається при 500 °С, 60 хв – при 400 °С (табл. 2), про що свідчить формування нижчих силіцидів молібдену (Mo_3Si , Mo_5Si_3). Збільшення часу механообробки призводить до підвищення реакційної активності шихти, що добре ілюструється перебігом екзотермічних реакцій формування силіцидних фаз у режимі самопоширюваного високотемпературного синтезу. Для шихти, обробленої впродовж 30 хв, зазначена

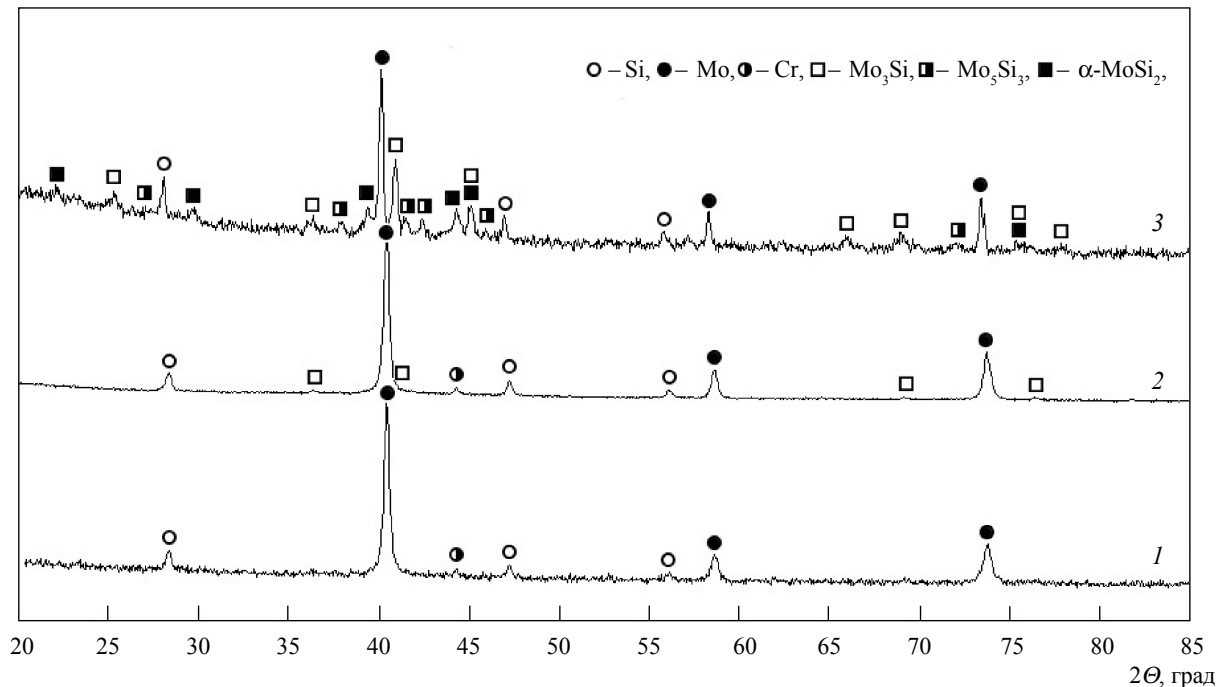


Рис. 4. Дифрактограми попередньо активованої у планетарному млині «Pulverizette-6» протягом 50 год реакційної суміші вихідних компонентів (1) та продуктів низькотемпературного синтезу при 500 (2) та 1000 °С (3)

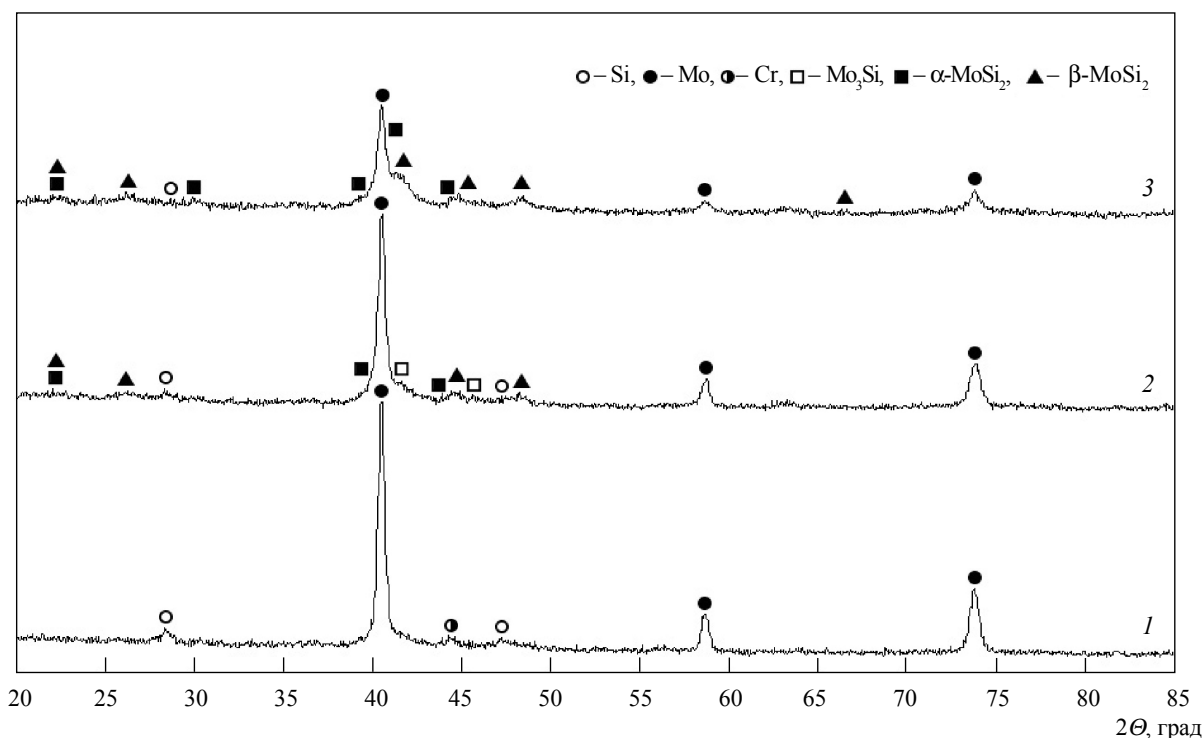


Рис. 5. Дифрактограми продуктів твердофазної взаємодії механоактивованих сумішей у планетарному млині АІР протягом 30 (1), 60 (2) і 90 хв (3) при 400 °С

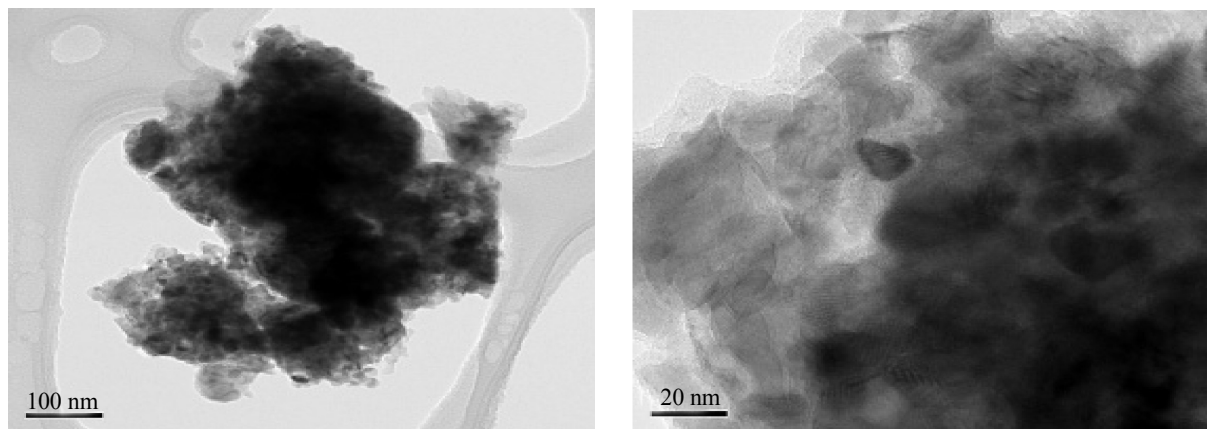


Рис. 6. Електронні мікрофотографії частинок порошку твердого розчину $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$, одержаного при 600 °С

реакція спостерігається при 700 °С, тоді як для шихти, реакційна здатність якої підвищилася завдяки механообробці протягом 60 хв, – при 600 °С. Продуктами такої взаємодії є підпечені

конгломерати, фазовий склад яких відповідає $\alpha\text{-MoSi}_2$, а зміна періодів кристалічної решітки говорить про утворення твердого розчину заміщення $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_2$.

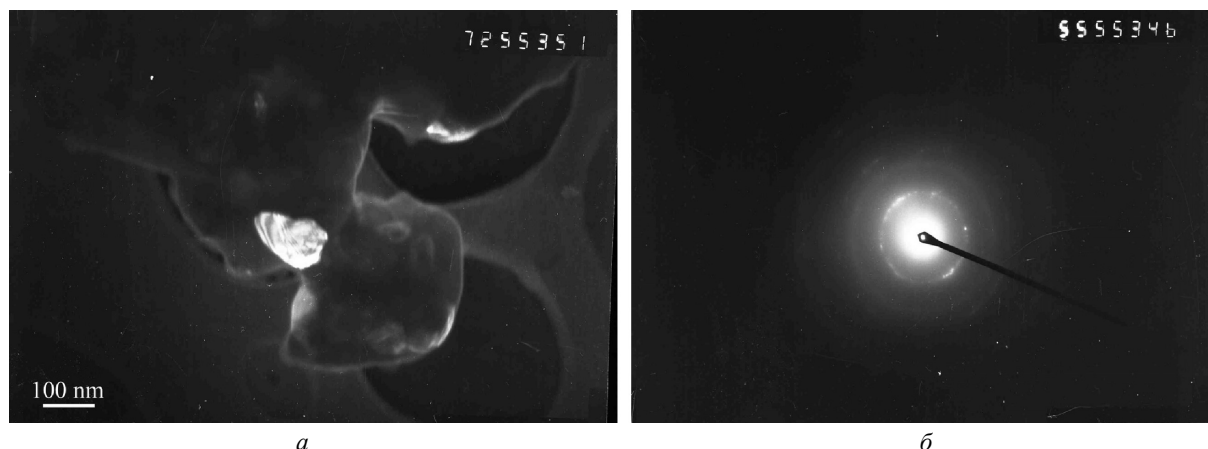


Рис. 7. Електронна мікрофотографія в темному полі порошку твердого розчину $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$, одержаного при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (а), та електроннограма частинки (б)

Із рентгенівських даних для суміші, обробленої протягом 90 хв, видно, що початок твердофазної взаємодії фіксується при $400\text{ }^\circ\text{C}$, про що свідчить поява у продуктах синтезу поряд із вихідними компонентами молібдену та хрому й зародками фази $\beta\text{-MoSi}_2$ фази $\alpha\text{-MoSi}_2$. При $500\text{ }^\circ\text{C}$ у продуктах синтезу відбиття хрому не спостерігається (можливе розчинення його в решітці молібдену або дисиліциду молібдену). В інтервалі температур $600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ продуктом твердофазної взаємодії є твердий розчин на основі $\alpha\text{-MoSi}_2$, що підтверджується зміною періодів його решітки. Це добре узгоджується з даними, одержаними при синтезі твердого розчину з мікронних порошоків. Таким чином, утворення твердого розчину починається за температури $600\text{ }^\circ\text{C}$, при якій величина зерен порошку, розрахована за формулою Шеррера, не перевищує 90 нм . Підвищення температури до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ не призводить до зміни фазового складу продуктів взаємодії й супроводжується тільки збільшенням розміру зерен майже в 5 разів.

Для реакційної суміші, обробленої протягом 90 хв, твердофазна реакція в режимі самопоширюваного високотемпературного синтезу не спостерігається навіть при значному збільшенні маси завантаження (до 50 г), що зазвичай спричинює зростання сумарного теплового ефекту за рахунок екзотермічності

реакції утворення силіцидних фаз. Це пов'язано з явищем «блокування», коли високоактивні частинки вихідних компонентів (Mo, Cr і Si) ізолюються достатньою кількістю вже сформованого $\beta\text{-MoSi}_2$.

Результати дослідження морфології та оцінки розмірів частинок порошку твердого розчину $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$, здійсненого за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа на просвіт, наведено на рис. 6 та 7.

Нанорозмірний порошок твердого розчину $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$, синтезований із вихідних елементів, являє собою агломерати полікристалів розміром до 100 нм , зерна в яких не перевищують 20 нм . Хімічний аналіз одержаного порошку свідчить, що його склад практично відповідає розрахованому (табл. 3).

Обговорення експериментальних результатів дослідження закономірностей утворення нанопорошків твердого розчину $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$

Вивчення високотемпературної твердофазної взаємодії мікронних порошоків вихідних компонентів і попередньо механоактивованої реакційної суміші у вакуумі дало змогу встановити закономірності механізмів формування твердого розчину в зазначеній системі.

<i>Взаємодія реакційної суміші вихідних мікронних порошків</i>			
	700–900 °C	1000–1100 °C	1200 °C
Mo, Cr, Si→	(Mo,Cr) ₃ Si, (Mo,Cr) ₅ Si ₃ , Si, Mo→	(Mo,Cr) ₅ Si ₃ , α-(Mo,Cr)Si ₂ , Si, Mo→	α-(Mo _{0,9} Cr _{0,1})Si ₂
<i>Взаємодія механоактивованої реакційної суміші вихідних компонентів</i>			
	400 °C	500 °C	600 °C
Mo, Cr, β-MoSi ₂ →	β-MoSi ₂ , α-(Mo,Cr)Si ₂ , Cr, Mo→	β-MoSi ₂ , α-(Mo,Cr)Si ₂ , Mo→	α-(Mo _{0,9} Cr _{0,1})Si ₂

Таблиця 3. Характеристики одержаних порошків

Методи синтезу	Фазовий склад	Елементний хімічний аналіз продуктів синтезу, мас.%				Середній розмір частинок порошку
		Mo	Cr	Si	Fe	
Високотемпературний синтез вихідних компонентів	α-(Mo,Cr)Si ₂	58,5	3,7	37,6	0,1	≤ 40 мкм
Низькотемпературний синтез попередньо активованої суміші вихідних компонентів	α-(Mo,Cr)Si ₂	58,1	3,3	36,7	1,6	≥ 100 нм

Наведені вище схеми взаємодії свідчать про безумовний вплив стану реакційних сумішей вихідних компонентів на характер твердофазного процесу. Формування твердого розчину з мікронних порошків відбувається за реакційно-дифузійним механізмом через послідовне утворення твердих розчинів на основі як нижчих, так і вищих силіцидних фаз молібдену з подальшою взаємодією їх (гомогенізацією).

Твердофазна взаємодія попередньо механоактивованої протягом 50 год у планетарному млині «Pulverizette-6» реакційної суміші відбувається за тими ж самими закономірностями, що й для мікронних порошків. Для механоактивованої у планетарному млині АІР протягом 90 хв суміші вихідних компонентів зафіксовано вищу швидкість перебігу процесу порівняно з мікронними порошками, що супроводжується суттєвим зниженням температури як початку (на 300 °C), так і закінчення (на 600 °C) синтезу. У такому разі закономірність утворення твердого розчину (Mo_{0,9}Cr_{0,1})Si₂ характеризується відсутністю проміжних нижчих силіцидних фаз молібдену.

Таким чином, проведене дослідження показало, що основним фактором, який впливає на характер утворення твердого розчину, є реакційна активність вихідних сумішей – енергія, акумульована порошком у процесі механічної обробки, що, згідно з розрахунками, наведеними в роботі [13], прямо пропорційна швидкості обертання барабанів млина. У нашому експерименті швидкість обертання барабанів планетарного млина АІР у 4 рази більша, ніж у «Pulverizette-6». Ступінь подрібнення реакційної суміші має другорядне значення. За практично однакової величини питомої поверхні реакційної шихти – 5,35 м²/г для «Pulverizette-6» (50 год) і 5,14 м²/г для АІР (90 хв) – закономірності формування твердого розчину різні.

Характеристики одержаних порошків наведено в табл. 3.

Аналіз наведених даних свідчить, що використання методу низькотемпературного синтезу попередньо активованих вихідних компонентів дає змогу одержати нанорозмірний порошок твердого розчину з високою відтворюваністю елементного складу, при цьому небажана домішка заліза (забруднення розмелювальними тіла-

ми в процесі механічної обробки) не перевищує 1,6 мас. %.

Порівняння порошків, одержаних у різних варіантах твердофазного синтезу, допомагає визначити та рекомендувати галузі використання їх. Так, завдяки комплексу їхніх електрофізичних властивостей, а також чистоті й відтворюваності складу порошки твердого розчину $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$ можуть успішно використовуватися в електротехнічній та електронній промисловості як нагрівачі (в об'ємному й у плівковому стані). Нанорозмірний порошок твердого розчину, одержаний шляхом низькотемпературного синтезу попередньо активованої суміші вихідних компонентів, можна рекомендувати як матеріал для захисних покриттів різного функціонального призначення (жаро-, корозійно- та термостійких). Їх можна наносити методами електrolітичного або форетичного осадження, що гарантує збереження наноструктурного стану.

Висновки

1. Дослідження твердофазної взаємодії в системі Mo-Cr-Si свідчить, що попередня механоактивація реакційних сумішей і технологічні умови її проведення впливають на закономірності формування твердого розчину $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$.

2. Встановлено, що утворення твердого розчину з реакційної суміші мікронних вихідних порошків відбувається за рахунок реакційної дифузії через проміжні стадії формування твердих розчинів на основі нижчих і вищих силіцидних фаз молибдену з подальшою взаємодією їх.

3. Попередня механоактивація в умовах планетарного млина «Pulverizette-6» спричинює зниження температури початку твердофазної взаємодії на 200 °C, проте закономірності й температура утворення твердого розчину (1200 °C) залишаються такими ж самими, як і для мікронних порошків.

4. Попередня механоактивація у більш швидкісному планетарному млині АІР (це зумовлює його високе силове навантаження 25 г) значно впливає на характер твердофазної взаємодії, знижуючи температуру її початку та завершення на 300 й 600 °C відповідно, тим самим забезпечуючи одержання безрозмельних наноструктур-

них порошків твердих розчинів (оптимальний режим: співвідношення мас розмелювальних тіл шихти 10:1, тривалість обробки 90 хв). При цьому механізм змінюється – утворення твердого розчину за рахунок високої реакційної активності шихти та присутності зародків фази $\beta\text{-MoSi}_2$ відбувається з одночасним формуванням твердих розчинів на основі вищих силіцидних фаз молибдену двох модифікацій (тетра- та гексагональної) з подальшим поліморфним перетворенням високотемпературної нестабільної гексагональної фази $\beta\text{-MoSi}_2$ на низькотемпературну тетрагональну фазу $\alpha\text{-MoSi}_2$.

Роботу виконано за фінансової підтримки УНТЦ в рамках проекту № 4182.

Изучены особенности образования твердого раствора $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$ в процессе твердофазного синтеза в зависимости от морфологии, дисперсности и дефектности исходных компонентов. Рассмотрено влияние технологических режимов высокоэнергетической механической обработки на реакционную способность исходной смеси. Установлено, что формирование твердого раствора происходит за счет реакционной диффузии через промежуточные стадии образования низших и высших силіцидных фаз молибдена с дальнейшим их взаимодействием. За счет высокой реакционной активности шихты при термообработке одновременно формируются твердые растворы на основе высших силіцидных фаз молибдена двух модификаций с последующим полиморфным превращением высокотемпературной нестабильной гексагональной фазы $\beta\text{-MoSi}_2$ в низкотемпературную тетрагональную фазу $\alpha\text{-MoSi}_2$.

Ключевые слова: молибден, кремний, силіциды, твердофазное взаимодействие, нанопорошок

The features of the solid solution $(\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_2$ formation through solid-phase synthesis have been investigated depending on the morphology, dispersity and defectiveness of initial components. It was considered the influence of high energy technological regimes at the reaction ability of the initial mixture. It was established that a solid solution is formed due to reaction diffusion through intermediate stages of formation of solid solutions on the basis of lower and higher phases of molybdenum silicide followed by their interaction. Formation of a solid solution under heat treatment due to the high reactivity of the initial mixture is accompanied with simultaneous formation of solid solutions based on two modifications (tetra- and hexagonal) of the higher molybdenum silicide with subsequent polymorph transformation of the high-temperature unstable hexagonal $\beta\text{-MoSi}_2$ phase into the low-temperature tetragonal phase, $\alpha\text{-MoSi}_2$.

Key words: molybdenum, silicide, solid-phase interaction, nanopowder

1. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. – М.: Металлургия, 1979. – 271 с.
2. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник / Под ред. Косолаповой Т.Я. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
3. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – 75, № 3. – С. 203–216.
4. Grigorieva T.F., Varinova A.V., Lyakhov N.Z. Mechano-synthesis of Nanocomposites // J. of Nanoparticle Research. – 2003. – 5. – P. 439–453.
5. Скороход В.В., Уварова И.В., Рагуля А.В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. – К.: Академперіодика, 2001. – 179 с.
6. Mechanically driven synthesis of carbides and silicides / Le Caer G., Bauer-Grosse E., Pianelli A. et al. // J. Mater. Sci. – 1990. – 25. – P. 4726–4731.
7. Mechano-synthesis of nanophase materials / P. Matteazzi, D. Basset, F. Miani, G. Le Caer // Nanostructured materials. – 1993. – 2. – P. 217–229.
8. Mechanical Activation Effect on the Self-sustaining Combustion Reaction in the Mo-Si System / Ch. Gras, D. Vrel, E. Gaffet, F. Bernard // J. of Alloys and Compounds. – 2001. – 314, N 1–2. – P. 240–250.
9. Feng P., Qu X., Akhtar F. Effect of the composition of starting materials of Mo-Si on the mechanically induced self-propagating reaction // J. of Alloys and Compounds. – 2008. – 466, N 1. – P. 304–307.
10. Feng P., Akhtar F., Wang X. Mechanically activated reactive synthesis of refractory molybdenum and tungsten silicides // Refract. Metals & Hard Mater. – 2008. – 26. – P. 173–178.
11. Synthesis of nanocrystalline MoSi₂ by mechanical alloying / M. Zakeri, R. Yazdani-Rad, M.H. Enayati, M.R. Rahimpour // J. of Alloys and Compounds. – 2005. – 403. – P. 258–261.
12. Ma Q., Wang C., Xue Q. Structure development during mechanical alloying of Mo and WSi powders // Rare Metal Mater Eng. – 2003. – 32, N 3. – P. 170–172.
13. Zhang H., Liu X. Analysis of milling energy in synthesis and formation mechanisms of molybdenum disilicide by mechanical alloying // Refract. Metals & Hard Mater. – 2001. – 19. – P. 203–208.
14. 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.
15. Свечников В.Н., Кочержинский Ю.А., Юрко Л.М. Структура и свойства сплавов системы молибден-хром-кремний // Вопросы физики металлов и металловедения. – К.: Наукова думка, 1964. – С. 94–107.
16. Свечников В.Н., Кочержинский Ю.А., Юрко Л.М. Диаграмма CrSi₂-MoSi₂ // Структура металлических сплавов. – К.: Наукова думка, 1966. – С. 53–55.