

# ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИСИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕХАНИЗМА ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ

**Кудь И. В., Еременко Л. И., Лиходед Л. С., Зяткевич Д. П., Уварова И. В.**

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины  
3, ул. Кржижановского, Киев-142, 03680, Украина, e-mail: nano@ipms.kiev.ua

Многочисленные результаты исследований процессов механосинтеза дисилицидов переходных металлов IV-VI групп периодической системы, проведенные нами и рядом зарубежных исследователей, показали, что в зависимости от величины экзотермического эффекта реакции, взаимодействие протекает по двум механизмам: твердофазной диффузии (ТД) или механически стимулированным реакциям (МСР), что определяет подход к синтезу нанопорошков: механосинтез или низкотемпературный синтез предварительно механоактивированных реакционных смесей.

Наши предыдущие исследования показали, что образование  $\text{MoSi}_2$  при высокоэнергетической механообработке протекает по механизму МСР, а  $\text{CrSi}_2$  – по ТД и получение гомогенного продукта требует длительной обработки (более 200 ч). Целью настоящей работы является исследование возможностей получения наноразмерных порошков твердых растворов на основе дисилицидов хрома или молибдена в процессе низкотемпературного синтеза механоактивированных реакционных смесей. Высокоэнергетическая механообработка реакционных смесей осуществлялась в планетарной мельнице АИР-0,015 при одинаковых условиях: соотношение массы порошка к массе шаров 1:10, продолжительность 90 мин, частота вращения 1370 об/мин, в среде аргона. Закономерности формирования твердых растворов в процессе твердофазного взаимодействия активированных смесей изучали в интервале температур 300-1000 °С в вакууме. Контроль продуктов реакций на всех стадиях проводили с помощью рентгеновского анализа и электронной микроскопии.

Установлено, что активированные реакционные шихты твердых растворов на основе дисилицида хрома  $(\text{Cr}, \text{Me})\text{Si}_2$ , где Me – Ti, Ta, представляли собой смесь Si, исходных металлов, а также зародышей индивидуальных дисилицидов. Формирование твердых растворов

$(\text{Cr}, \text{Ti})\text{Si}_2$ ,  $(\text{Cr}, \text{Ta})\text{Si}_2$  при термообработке протекает через промежуточные стадии образования индивидуальных силицидных фаз от низших к высшим с последующей их гомогенизацией, что требует длительной изотермической выдержки. Показано, что предварительная механоактивация в условиях эксперимента не влияет на закономерности твердофазного синтеза, однако приводит к снижению начала и завершения взаимодействия на 200-300 °С по сравнению с микронными порошками. В результате низкотемпературного синтеза получены наноструктурные порошки твердых растворов с областью когерентного рассеивания (ОКР) ~ 200 нм.

В случае твердых растворов на основе дисилицида молибдена  $(\text{Mo}, \text{Me})\text{Si}_2$  где Me – Cr, Nb, по данным рентгеновского анализа, уже в процессе механоактивации формируются твердые растворы на основе тетрагональной модификации  $\alpha\text{-MoSi}_2$  содержанием 50-60 %. Помимо этого активированные смеси содержат также Mo и Si в рентгеноаморфном состоянии.

Согласно данным рентгеновского анализа продуктов твердофазного взаимодействия, в процессе термообработки образование твердых растворов наблюдается в области температур 700-800 °С. ОКР полученных порошков 40-70 нм. Отсутствие низших силицидных фаз в области температур 400-600 °С, а также высокая скорость образования гомогенных твердых растворов (30 мин) свидетельствует о протекании реакции в режиме псевдо-СВС.

По данным электронной микроскопии, синтезированный порошок твердого раствора представляет собой агломераты поликристаллических частиц с размером до 100 нм.

Проведенное исследование показало разницу в механизмах образования твердых растворов, что связано с химической природой соединений и величиной экзотермического эффекта реакций.