

УДК 621.685.621.592

І.В. Кудь, Л.І. Єременко, Л.С. Лиходід, Д.П. ЗяткевичІнститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
вул. Кржижанівського, 3, м. Київ, 03680, Україна

ВПЛИВ СТАНУ ВИХІДНИХ КОМПОНЕНТІВ НА КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ДИСИЛІЦИДУ ХРОМУ В ПРОЦЕСІ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗУ

Ключові слова: кремній, хром, силіциди, твердофазна взаємодія, механоактивація, дифракційні максимуми

Досліджено вплив енергетичного стану та розмірного фактора вихідних компонентів на кінетику формування дисиліциду хрому в процесі твердофазного синтезу. Установлено, що закономірності утворення вищого силіциду хрому не залежать від попередньої механообробки реакційної суміші — формування вищого силіциду проходить через стадії утворення нижчих силіцидів. Однак спостерігається виразний вплив попередньої механоактивації на реакційну здатність вихідних компонентів: температура початку та завершення взаємодії знижується на 300 °С, в результаті твердофазного синтезу одержано порошок дисиліциду хрому із середнім розміром частинок 70–100 нм.

Вступ

У традиційних технологіях синтез — взаємодія між тугоплавкими металами та неметалами (В, С, Si) — можливий тільки за високих температур і багатогодинної витримки [1–3], але й за таких умов важко одержати продукти у вигляді порошків із заданими властивостями. Сучасна наука докладає чималих зусиль до створення технологій, які давали б змогу синтезувати сполуки, в тому числі бориди, карбіди, силіциди, з регульованими дисперсністю, складом та морфологією частинок [4–8]. Одним зі способів упливати на стан вихідних та проміжних компонентів і тим самим на стан кінцевого продукту є метод, заснований на високоенергетичній механічній дії.

Механохімічний підхід до синтезу порошків тугоплавких сполук може бути здійснено у двох напрямках: механосинтез — набута в процесі високоенергетичної механообробки енергія витрачається безпосередньо на забезпечення хімічної взаємодії та утворення тугоплавких сполук; механоактивація — набута в процесі механообробки енергія сприяє зниженню температури подальшого термічного синтезу [9–11]. Однак, незважаючи на різні варіанти механохімічного синтезу, цей процес завжди передбачає подрібнення. Вихідні компоненти стають нанорозмірними, саме на цій стадії формується висока концентрація міжфазних меж. З іншого боку, поблизу такої межі накопичується велика кількість дефектів. При-

родно очікувати, що хімічна активність у цих системах буде суттєво відрізнятися від хімічної активності мікронних порошоків.

У роботі оцінено вплив енергетичного стану та розмірного фактора порошоків вихідних компонентів, що зазнавали механоактивації, на їхню реакційну здатність у процесі твердофазної взаємодії при утворенні дисиліциду хрому.

Матеріали та методи досліджень

При вивченні твердофазної взаємодії в системі “хром–кремній” як вихідні компоненти використовували порошки кремнію з розміром частинок 1–2 та хрому — 1–5 мкм.

Шихти для дослідження високотемпературної твердофазної взаємодії вихідних компонентів у вакуумі, розраховані на одержання вищої за вмістом неметалу фази — CrSi_2 , для рівномірного розподілу компонентів піддавали змішуванню в планетарному млині типу “Pulverizette-6” у сталевому барабані в середовищі етилового

спирту зі швидкістю обертання барабану 100 об./хв упродовж 2 год у реверсному режимі. Розмір частинок одержаних порошкових сумішей не перевищував 5 мкм.

Процес механоактивації порошоків сумішей здійснювали у високоенергетичному планетарному млині типу ЛАИР у середовищі аргону за швидкості обертання барабанів 2115 об./хв із прискоренням розмелювальних тіл 25 g. Сталеві барабани та розмелювальні тіла діаметром 10 мм із неіржавіючої сталі для запобігання забрудненню одержаних продуктів залізом попередньо піддавали шаржуванню кремнієм.

Було вивчено вплив тривалості процесу механоактивації на кінетику та механізм формування силіцидів хрому в процесі термообробки у вакуумі за однакової силової напруженості (співвідношення маси завантаженої шихти до маси розмелювальних тіл). Механоактивацію шихти здійснювали у “м’якому” за енергонапруженістю режимі: силове навантаження — 1:10, тривалість процесу 30, 60 і 90 хв, що при-

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

Режим взаємодії		Дані рентгенівського аналізу		
Температура, °C	Час витримки, год	Фазовий склад	Параметри ґрат, нм	
			a	c
400	2	Si	0,542	–
		Cr	0,288	–
500	2	Si	0,543	–
		Cr	0,288	–
600	2	Si	0,543	–
		Cr	0,288	–
700	2	Si	0,542	–
		Cr	0,289	–
800	3	Si	0,543	–
		Cr	0,289	–
		Cr_3Si	0,457	–
		Cr_5Si_3	0,913	0,455
900	2	Si	0,542	–
		Cr_5Si_3	0,914	0,475
		CrSi_2	0,443	0,638
1000	2	Si <small>сідли</small>	–	–
		CrSi_2	0,443	0,638
1100	2	CrSi_2	0,443	0,637
1200	2	CrSi_2	0,443	0,637

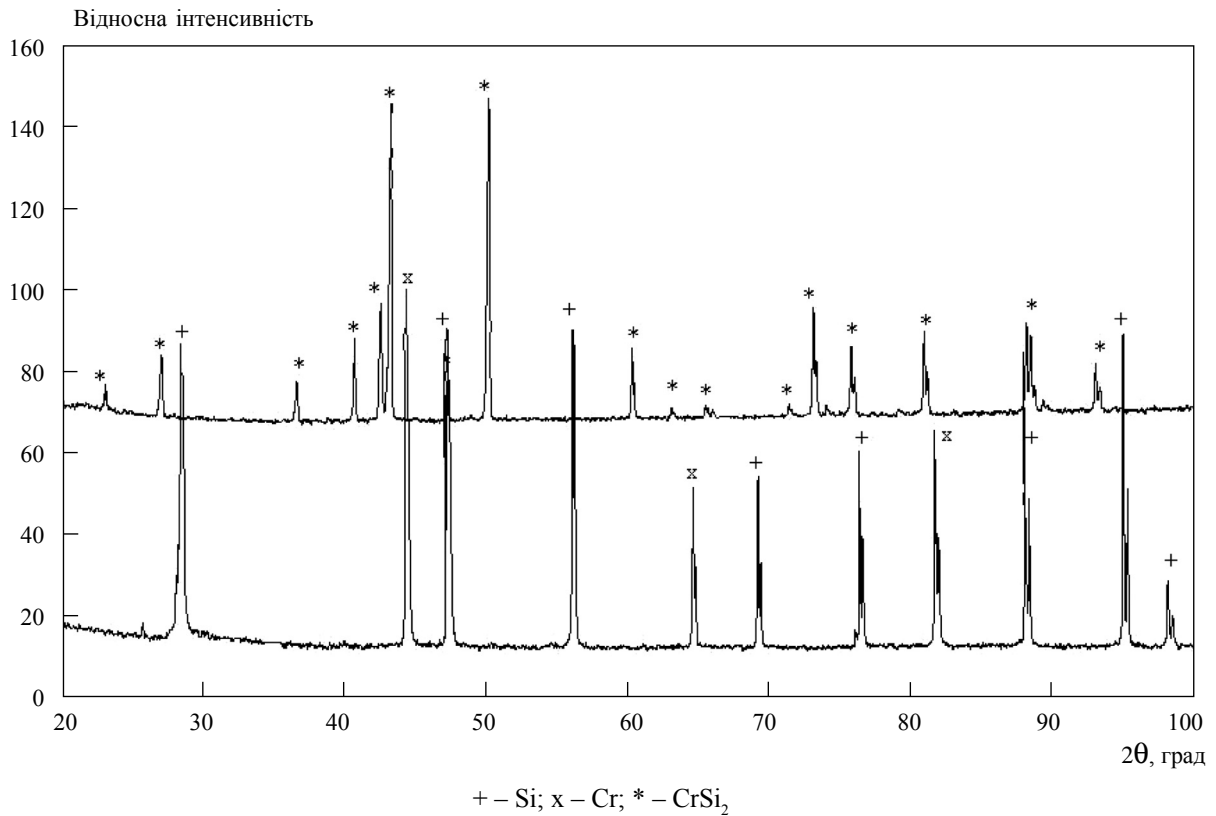


Рис. 1. Рентгенограми продуктів твердофазної взаємодії хрому та кремнію за температури 600 °С (1) і 1100 °С (2), час витримки 2 год

зводить до подрібнення порошку та накопичення дефектів його структури, але ступінь активації ще недостатній для перебігу хімічної реакції з утворенням силіцидних фаз.

Твердофазну взаємодію попередньо збрикетованих порошкових сумішей здійснювали в електровакуумній печі *СНВ-1.3,1/20-III* у вакуумі 1×10^{-3} Па в інтервалі температур 300–1200 °С за ізотермічної витримки протягом 2 год.

Продукти твердофазної взаємодії та механоактивації досліджували методом рентгенівського аналізу на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням відфільтрованого мідного випромінювання. Точність вимірювання кутів становила $\pm 0,05^\circ$. Фази ідентифікували за картотекою ASTM. Точність розрахунку періодів ґрат $\pm 0,001$ нм.

Методом хімічного аналізу визначали намел заліза, а також елементний склад кінцевого продукту за стандартними методиками.

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

Питому поверхню порошків визначали методом теплової десорбції азоту на установці ВЕТ.

Морфологічні особливості одержаних порошків визначали за допомогою сканувальної електронної мікроскопії на приладі “Superprobe-733”.

Результати та обговорення їх

І. Високотемпературна твердофазна взаємодія мікронних порошків хрому та кремнію у вакуумі

Із метою виявлення закономірностей утворення дисиліциду хрому з вихідних мікронних

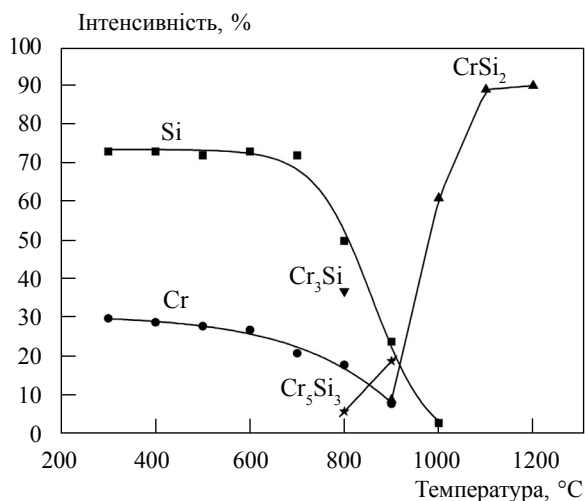


Рис. 2. Інтенсивності фаз у продуктах при твердофазній взаємодії у системі Cr-Si

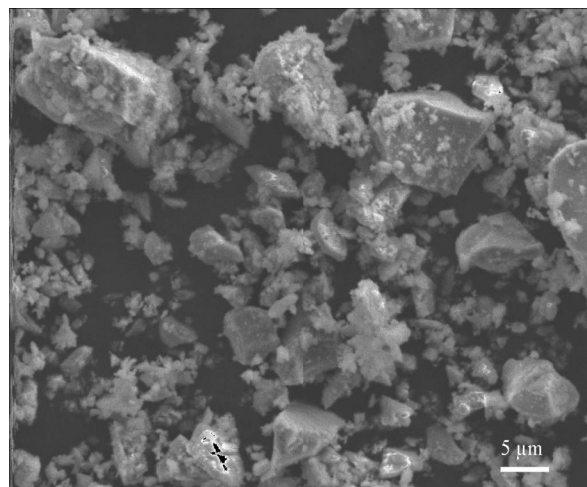


Рис. 3. Морфологія частинок продукту твердофазної взаємодії неактивованих вихідних речовин

порошків хрому та кремнію, не підданих попередній механообробці, досліджено механізм та особливості його формування в інтервалі температур 400–1200 °C у вакуумі за тривалості ізотермічної витримки 2 год.

Питома поверхня вихідної суміші після волього змішування в спирті та сушіння становила 2,1 м²/г. Дані рентгенівського аналізу наведено в табл. 1 і на рис. 1.

Аналіз одержаних даних свідчить, що за температур 400–600 °C не спостерігаються жодні фазові перетворення, а також зміна інтенсивностей відбиття дифракційних максимумів і періодів ґрат кремнію та хрому.

За температури 700 °C фіксують зміну періоду ґрат хрому, а також помітну зміну інтенсивностей дифракційних максимумів як хрому, так і кремнію, які монотонно зменшуються (рис. 2). Цей ефект свідчить про початок процесу твердофазної взаємодії, який пов'язано насамперед із дифузєю кремнію в хром, що й зумовлює збільшення періоду його ґрат (межа розчинності кремнію в хромі менша за 2 мас.%).

Подальше підвищення температури до 800 °C призводить до появи у продуктах взаємодії нижчих силіцидних фаз Cr₃Si та Cr₅Si₃, що свідчить про перебіг хімічної реакції по межах частинок.

У продуктах взаємодії за 900 °C фіксують появу достатньої кількості вищого силіциду хрому, при цьому повністю зникають фази Cr₃Si та Cr. Підвищення температури до 1000 °C спричиняє утворення однофазного дисиліциду хрому зі слідами кремнію. При подальшому зростанні температури кремній повністю зникає (рис. 2).

Таким чином, спостережувана тенденція зміни як складу продуктів взаємодії, так і кількісного перерозподілу їх (про що свідчить зміна інтенсивностей фаз) говорить про те, що утворення дисиліциду хрому в процесі високотемпературної твердофазної взаємодії вихідних компонентів лімітується дифузійними процесами та проходить через стадії послідовного формування проміжних силіцидів від нижчих до вищих. Той факт, що період ґрат кремнію в дослідженому температурному інтервалі залишається сталим, а період ґрат хрому змінюється, дає підстави вважати, що кремній у цій системі є домінуючим дифузантом. Це добре узгоджується з даними роботи [12], в якій показано, що в системі Me-Si, де метал має температуру плавлення до 2000 °C, при дифузійних процесах рухливість кремнію в кілька разів перевищує рухливість металу.

Таблиця 2. Рентгенофазовий аналіз продуктів твердофазної взаємодії у вакуумі механоактивованих вихідних компонентів

Температура взаємодії, °C	Фазовий аналіз		
	Механоактивація суміші 30 хв	Механоактивація суміші 60 хв	Механоактивація суміші 90 хв
*	Si, Cr, CrSi ₂	Si, Cr, CrSi ₂	Si, Cr, CrSi ₂
300	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi ₂	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi ₂	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi ₂
400	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi ₂	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi ₂	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi ₂
500	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi ₂	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi, CrSi ₂	Si, Cr, CrSi, CrSi ₂
600	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi, CrSi ₂	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi, CrSi ₂	Si, Cr, CrSi ₂
700	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi, CrSi ₂	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi, CrSi ₂	Si, Cr, CrSi ₂
800	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi, CrSi ₂	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi, CrSi ₂	Si, Cr, CrSi ₂
900	Si, Cr, Cr ₅ Si ₃ , CrSi, CrSi ₂	Si, Cr, CrSi, CrSi ₂	CrSi ₂
1000	Si, CrSi, CrSi ₂	Si, CrSi ₂	CrSi ₂

*механоактивована вихідна суміш

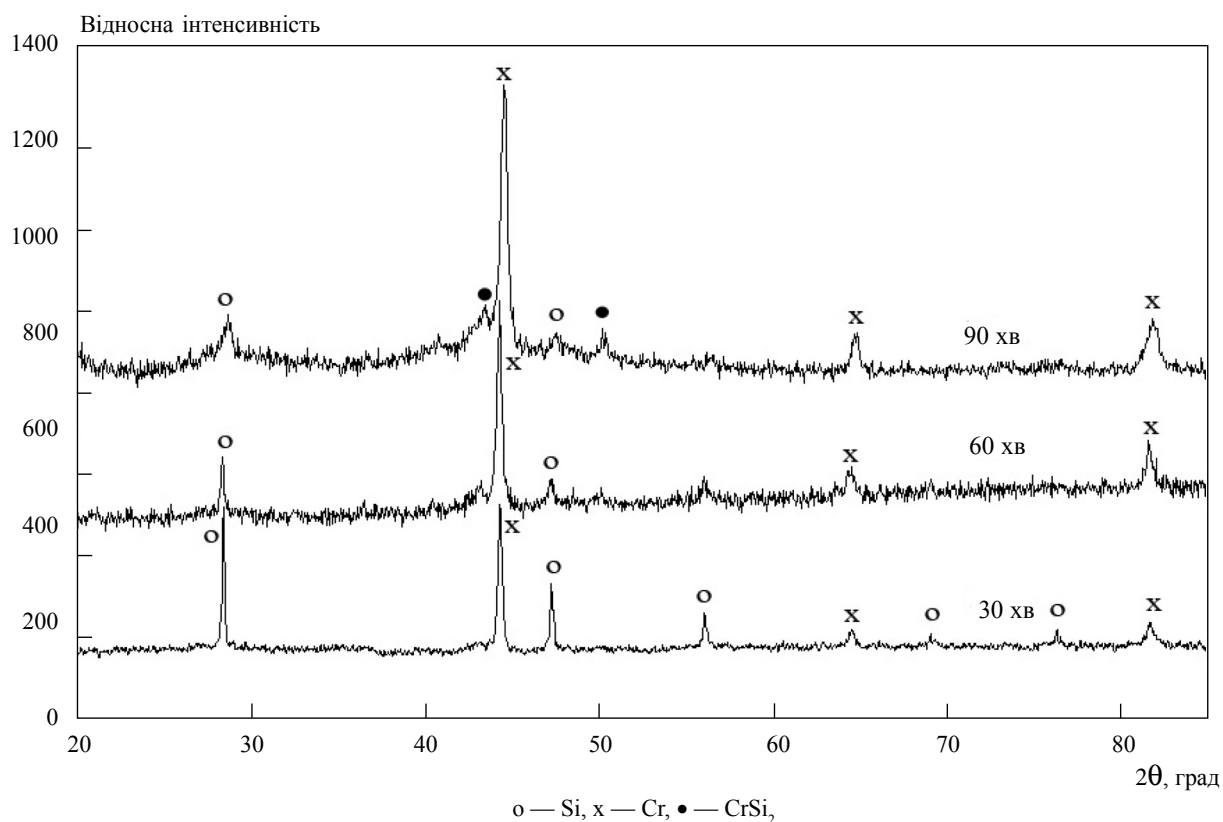


Рис. 4. Дифрактограми вихідних реакційних сумішей після механоактивації за тривалості 30, 60 та 90 хв

Проведене дослідження дало змогу встановити оптимальний режим твердофазного синтезу дисиліциду хрому (1100 °C, 2 год). Хімічний аналіз одержаного порошку відповідав складові дисиліциду хрому (Cr — 48,1; Si — 51,7; Fe — 0,1 мас.%), за даними рентге-

нівських досліджень продукт однофазний — CrSi₂. Морфологію частинок порошку наведено на рис. 3. Порошок має широкий гранулометричний склад, основну масу становлять частинки осколкового типу розміром до 10 мкм.

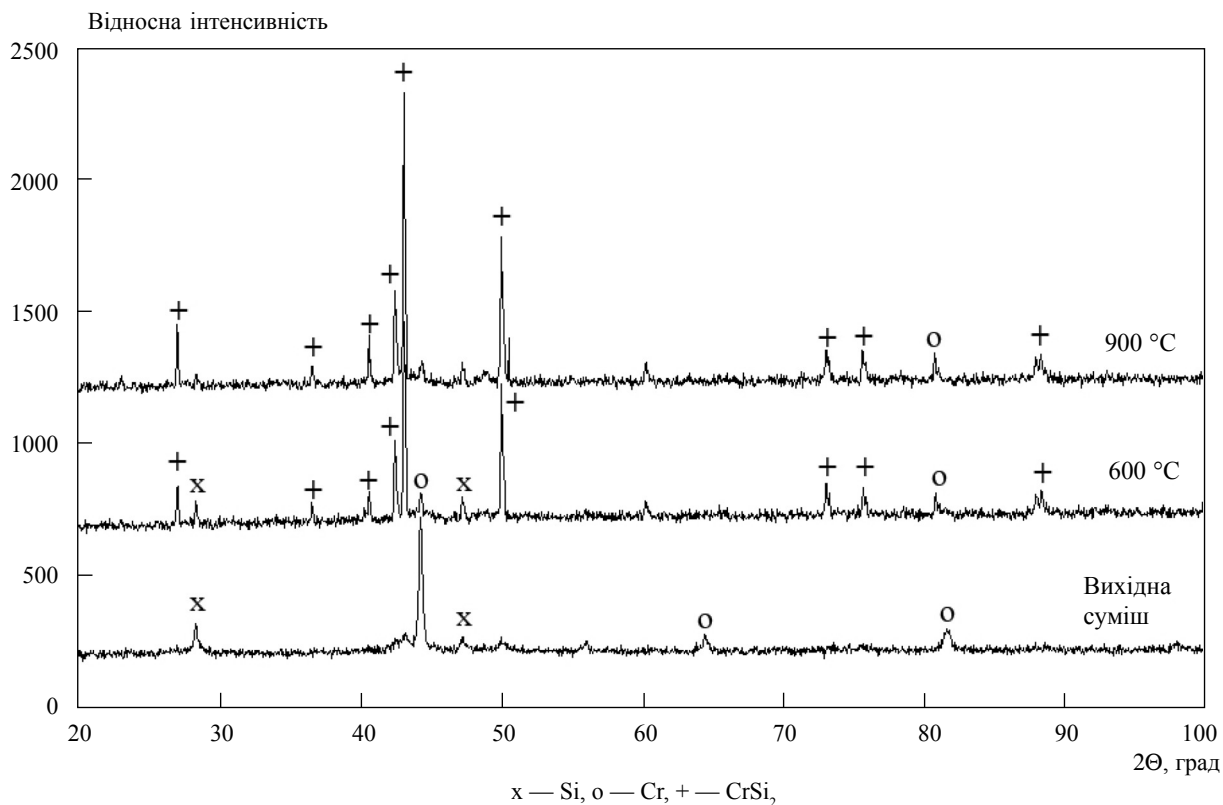


Рис. 5. Дифрактограми продуктів низькотемпературного синтезу механоактивованої суміші Cr та Si впродовж 90 хв за температур 600 і 900 °С

II. Вплив механоактивації вихідних компонентів на процес формування дисиліциду хрому

Беручи до уваги встановлений нами раніше факт впливу часу високоенергетичної механічної обробки на перебіг твердофазної взаємодії при вакуумній термообробці [13], в цій роботі насамперед було визначено різну тривалість подрібнення, що, за нашими припущеннями, мало б забезпечувати структурні зміни в частинках вихідних компонентів (активацію дефектів) і створювало б сприятливі умови для дифузії кремнію всередину активованих частинок хрому, призводячи до збільшення енергетичної активності реакційної шихти. На рис. 4 наведено дифрактограми вихідних реакційних сумішей після механоактивації за різної тривалості процесу подрібнення, а саме 30, 60 та 90 хв.

Для сумішей, які зазнали механічної обробки, характерним є різке зменшення інтенсивнос-

тей та розширення дифракційних максимумів кремнію при збереженні тієї ж самої форми та інтенсивності рефлексів хрому, а також зазначено утворення зародків фази дисиліциду хрому. Це свідчить про те, що кремній як крихкіший порівняно з хромом елемент більше піддається дії механообробки й перебуває в енергетично напруженішому стані за рахунок підвищення дефектності, щільності дислокацій та утворення нових поверхонь. Набута системою енергетична активність дає змогу забезпечити інтенсивнішу хімічну взаємодію з утворенням зародків CrSi_2 . Зі збільшенням тривалості процесу механоактивації зазначений ефект посилюється.

Твердофазний синтез дисиліциду хрому з активованих сумішей вихідних компонентів досліджено в широкому інтервалі температур від 300 до 1000 °С з ізотермічною витримкою впродовж 2 год у вакуумі. Дані рентгенівського аналізу продуктів твердофазної взаємодії меха-

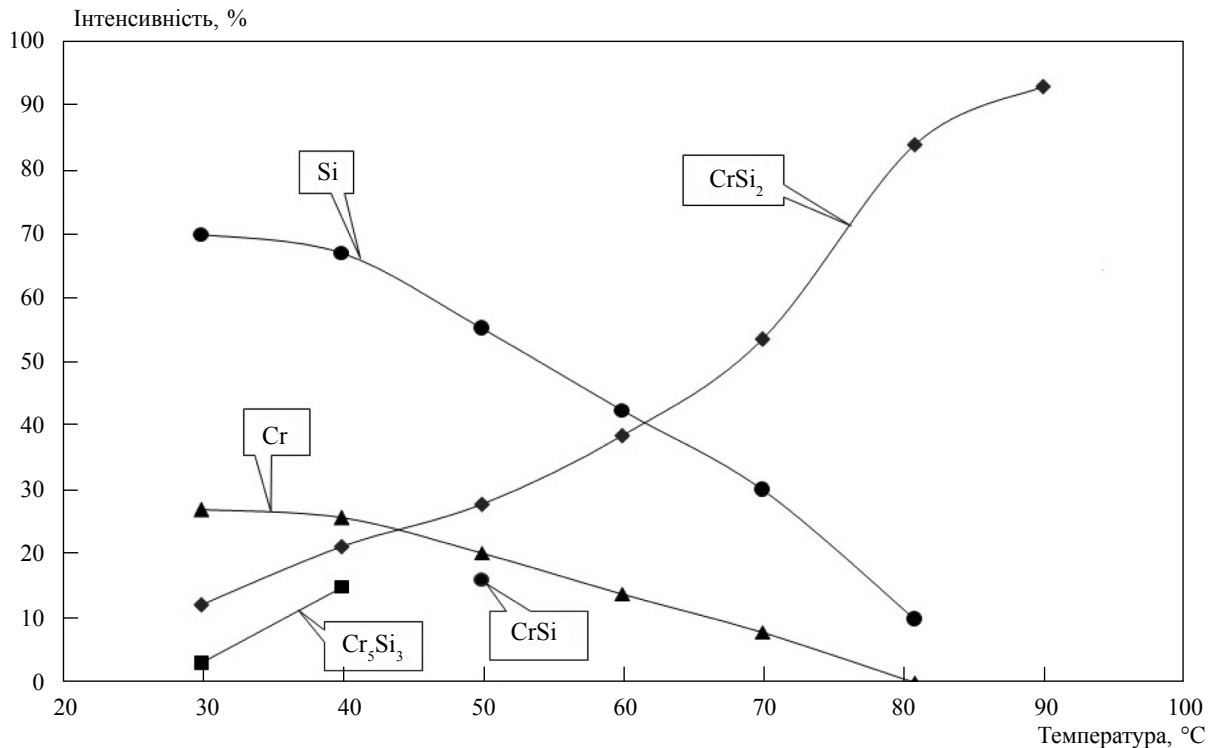


Рис. 6. Інтенсивності фаз у продуктах твердофазної взаємодії попередньо механоактивованої впродовж 90 хв реакційної суміші Cr-Si

ноактивованих вихідних компонентів наведено в табл. 2 та на рис. 5.

Одержані дані свідчать про виражений вплив енергетичного стану вихідної реакційної шихти на кінетику формування дисиліциду хрому.

Попри те що початок взаємодії за всіх варіантів механообробки фіксується вже за температури 300 °C, швидкість її перебігу різна. Так, для реакційних шихт, оброблених упродовж 30 та 60 хв, продукти взаємодії в інтервалі температур 300–900 °C є сумішшю вихідних компонентів і силіцидних фаз, кількість яких перерозподіляється з підвищенням температури. Для тривалості механоактивації 60 хв наявність тільки однієї фази силіцидів — дисиліциду хрому в продуктах взаємодії зазначено за температури 1000 °C, але при цьому залишаються ще домішки кремнію.

При твердофазній взаємодії реакційної суміші, одержаної в процесі механообробки

впродовж 90 хв, дифузійні процеси та хімічні реакції відбуваються ще інтенсивніше, й рентгенофазовий аналіз показує наявність достатньої кількості вищого силіциду хрому (CrSi₂) вже при 600 °C. Підвищення температури до 900 °C призводить до утворення однофазного дисиліциду хрому.

На рис. 6 наведено якісну оцінку закономірностей формування дисиліциду хрому в цій реакційній системі, яку проведено за відносною інтегральною інтенсивністю дифракційних максимумів фаз продуктів взаємодії. За наведеними даними, швидкість формування дисиліциду хрому в температурному інтервалі 500–900 °C дуже висока й практично досягає свого максимуму вже при 800 °C. Порівняння картини зміни інтенсивності дифракційних максимумів фаз у продуктах твердофазної взаємодії мікронних порошоків на рис. 2 з наведеною на рис. 6 свідчить, що попередня механоактивація дала змо-

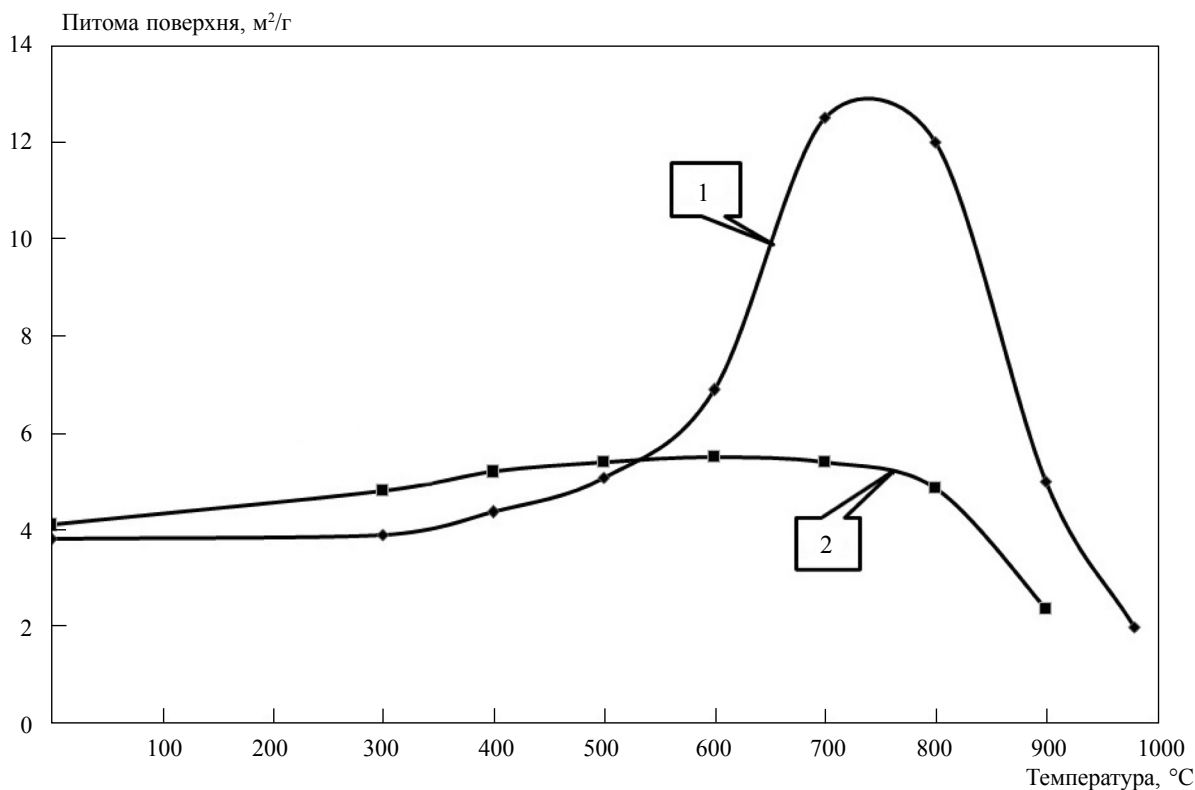


Рис. 7. Залежність питомої поверхні продуктів твердофазної взаємодії попередньо механоактивованої впродовж 60 хв (1) і 90 хв (2) реакційної суміші Cr–Si від температури

гу суттєво збільшити швидкість перебігу реакції формування CrSi_2 та знизити температури як початку, так і завершення процесу.

Аналізуючи склад продуктів твердофазної взаємодії реакційних сумішей, одержаних за різної тривалості механоактивації, можна зазначити, що при 90-хвилинній механообробці реакційна суміш енергетично активніша. На наш погляд, така тривалість механообробки дає змогу досягти певного порога енергетичної активності в системі Cr–Si, що за рахунок виділення у процесі реакції енергії, набутої при активації, сприяє збільшенню швидкості хімічних реакцій та зниженню температури формування силіцидних фаз.

Незважаючи на високу швидкість перебігу процесу формування CrSi_2 , зовнішній вигляд продуктів взаємодії (брикети, які легко розсіпаються) свідчить про відсутність небажаної

реакції самопоширюваного високотемпературного синтезу. Взаємодія відбувається за механізмом реакційної дифузії з послідовним утворенням силіцидів від нижчих до вищих.

На рис. 7 наведено дані щодо зміни питомої поверхні продуктів твердофазної взаємодії залежно від тривалості процесу механоактивації й температури подальшої термообробки. Для реакційної шихти, обробленої впродовж 60 хв, зміна значень питомої поверхні має екстремальний характер. До температури 600 °C дещо збільшується величина питомої поверхні, що, на наш погляд, пояснюється початком взаємодії вихідних компонентів (збільшується кількість зародків нових фаз). Підвищення температури до 700 °C призводить до значного розвитку питомої поверхні, і значення її сягає максимуму в цьому інтервалі за рахунок збільшення кількості всіх силіцидних фаз. За температур, вищих від

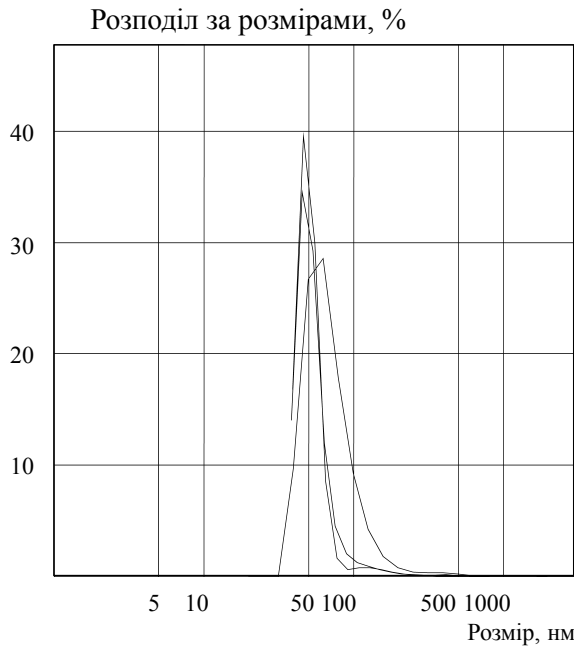


Рис. 8. Розподіл частинок за розмірами у продукті твердофазного синтезу попередньо механоактивованої реакційної суміші Cr–Si

800 °С, у міру збільшення у продуктах взаємодії основної фази CrSi₂ величина питомої поверхні різко зменшується, і при формуванні однофазного дисиліциду хрому (1000 °С) дорівнює 2,3 м²/г. Для реакційної шихти, обробленої впродовж 90 хв, зазначено менш помітну зміну величини питомої поверхні. До температури 500 °С вона трохи підвищується й потім, оскільки основною фазою стає вищий силіцид хрому, знижується та досягає того ж самого значення, що й у попередньому випадку, а саме 2,1 м²/г при 900 °С.

Оцінка розміру частинок порошку, одержаного твердофазною взаємодією попередньо механоактивованої впродовж 90 хв шихти за температури 900 °С у вакуумі, здійснена методом PCS, свідчить про одержання нанорозмірного порошку дисиліциду хрому із середнім розміром частинок 270 нм (рис. 8). Електронна мікроскопія порошку підтвердила його високу дисперсність (рис. 9). Основна маса порошку має розміри до 100 нм, однак зустрічаються та-

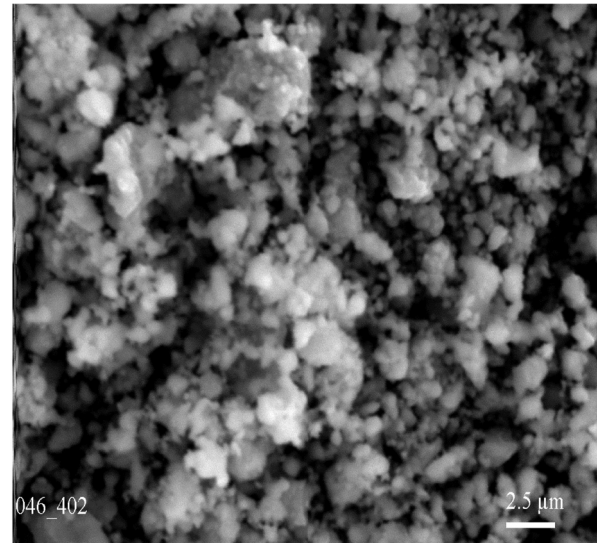
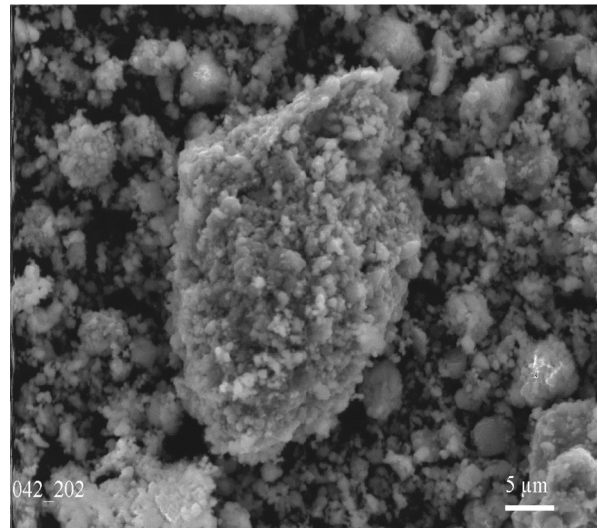


Рис. 9. Морфологія частинок порошку дисиліциду хрому, який одержано твердофазним синтезом попередньо механоактивованої реакційної суміші Cr–Si

кож і конгломерати, розмір частинок у яких не перевищує 40–50 нм.

Хімічний аналіз одержаного порошку відповідає хімічному складові дисиліциду хрому й свідчить про наявність 0,9 мас.% заліза та 2,3 мас.% кисню. Такий високий вміст кисню в нанорозмірному порошок дисиліциду хрому (після термообробки у вакуумі 3×10^{-3} Па за

температури 900 °С), мабуть, пов'язано з високою адсорбційною активністю порошку та захопленням кисню повітря при вивантажуванні з реактора.

Висновки

Таким чином, проведені дослідження показали, що попередня високоенергетична механічна обробка суміші вихідних речовин істотно впливає на твердофазний синтез дисиліциду хрому, знижуючи температуру його одержання та змінюючи характеристики кінцевого продукту. Завдяки зазначеному режиму можна уникнути перебігу самопоширюваного високотемпературного синтезу та одержати продукт у вигляді нанопорошку.

Установлено оптимальні технологічні параметри процесу: тривалість (90 хв); силове навантаження при механоактивації реакційної шихти (співвідношення маси розмелювальних тіл до маси порошку 10:1); температура термообробки (900 °С) за тривалості ізотермічної витримки 2 год.

Исследовано влияние энергетического состояния и размерного фактора исходных компонентов на кинетику формирования дисилицида хрома в процессе твердофазного синтеза. Установлено, что закономерности образования высшего силицида хрома не зависят от предшествующей механообработки реакционной смеси — формирование высшего силицида проходит через стадии образования низших силицидов. Однако наблюдается выраженное влияние предшествующей механоактивации на реакционную способность исходных компонентов: температура начала и завершения взаимодействия снижается на 300 °С, в результате твердофазного синтеза получен порошок дисилицида хрома со средним размером частиц 70–100 нм.

Ключевые слова: кремний, хром, силициды, твердофазное взаимодействие, механоактивация, дифракционные максимумы

The effect of the initial components energetic state and dimensional factor upon the forming kinetics of chromium disilicide in the process of solid phase synthesis has been investigated. It has been established that the mechanism of

chromium disilicide forming does not depend upon preliminary machining of reaction mixture — being the forming of higher silicide through the stages of lower silicides forming. But it is observed the clear effect of preliminary mechanical activation upon reactionary ability of initial components: the temperature of interaction beginning and completion decreases by 300 °С, by solid phase synthesis chromium disilicide powder with particle average size of 70–100 nm has been obtained.

Key words: silicon, chromium, silicides, solid phase interaction, mechanical activation, diffraction maximums

1. *Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д.* Высокотемпературные бориды. — М.: Металлургия, 1991. — 365 с.
2. *Косолапова Т.Я.* Карбиды. — М.: Металлургия, 1968. — 300 с.
3. *Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М.* Силициды. — М.: Металлургия, 1979. — 271 с.
4. *Бучаченко А.Л.* Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века // *Успехи химии.* — 2003. — 72, № 5. — С. 419–437.
5. *Андреевский Р.А.* Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // *Успехи химии.* — 2005. — 74, № 12. — С. 1163–1175.
6. *Попович А.А., Рева В.П., Василенко В.Н.* Кинетика механохимического синтеза и структурообразования тугоплавких соединений // *Неорганические материалы.* — 1992. — 28, № 9. — С. 1871–1876.
7. *Орлов А.П., Грабис Я.П., Расмане Д.М.* Образование высокодисперсного дисилицида молибдена в азотной плазме высокочастотного разряда // *Неорганические материалы.* — 1999. — 35, № 12. — С. 1466–1477.
8. *Сычев А.Е., Мержанов А.Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // *Успехи химии.* — 2004. — 73, № 2. — С. 157–170.
9. *Grigorieva T.F., Barinova A.V., Lyakhov N.Z.* Mechano-synthesis of Nanocomposites // *J. of Nanoparticle Research.* — 2003. — № 5. — P. 439–453.
10. *Болдырев В.В.* Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии.* — 2006. — 75, № 3. — С. 203–216.
11. *Mechanosynthesis of Nanophase materials / Matteazzi P., Basset D., Miani F., Le Caer G.* // *Nanostructured Materials.* — 1993. — 2, № 3. — P. 217–229.
12. *D'Heurle F.M.* Diffusion in silicides // *Le vide, les couches minces.* — 1987. — 42, № 236. — P. 79–81.
13. *Механосинтез дисилицида молибдена / Еременко Л.И., Кудь И.В., Лиходед Л.И. и др.* // *Наноструктурное материаловедение.* — 2006. — № 1. — С. 105–111.