

Академик АН УССР В. Н. СВЕЧНИКОВ, Ю. А. КОЧЕРЖИНСКИЙ, Л. М. ЮПКО

ДИАГРАММА ДИСИЛИЦИД МОЛИБДЕНА — ДИСИЛИЦИД ТИТАНА

Дисилицид титана плавится при температуре $1500 \pm 5^\circ \text{C}$ (¹). Дисилицид молибдена плавится при температуре $2020 \pm 20^\circ$ и испытывает полиморфное превращение между 1850 и 1900° (высокотемпературная модификация β с гексагональной решеткой типа $\text{CrSi}_2 \rightarrow$ низкотемпературная модификация α с тетрагональной решеткой типа MoSi_2) (², ³). По данным Г. Новотного (⁴), при 1300 — 1500° дисилицид титана практически не растворяется в дисилициде молибдена, в системе обнаружено интерметаллическое соединение со структурой типа CrSi_2 . Согласно (⁵), область гомогенности $(\text{Mo}_{0,6-0,05} - \text{Ti}_{0,1-0,95})\text{Si}_2$, образование этого соединения Г. Новотный связывает с вынужденным аллотропическим превращением дисилицида вольфрама — в системе $\text{WSi}_2 - \text{TiSi}_2$ образуется тройное соединение со структурой типа CrSi_2 . По данным Г. В. Самсонова (⁶), тройное соединение образуется при 30 мол. % MoSi_2 , причем автор предполагает перитектический характер образования. Согласно (⁷), диаграмма плавкости системы $\text{MoSi}_2 - \text{TiSi}_2$ имеет эвтектику при 5 мол. % MoSi_2 и перитектику около 17 мол. % MoSi_2 .

Материалы и методы исследования. Для приготовления сплавов использовали: 1) молибден электроннолучевого переплава; 2) титан подвидный с содержанием примесей: Mg — 0,01%, Si — 0,01%; Al — 0,015%, Ni — 0,01%, Cr — 0,01%, C — 0,015%, N₂ — 0,02%, O₂ — 0,05%, Ti — 99,86% 3) кремний монокристалльный.

Диаграмма построена на основе анализа 34 сплавов, выплавленных в дуговой печи (⁸) в атмосфере аргона. Режим термической обработки (проводилась в аргоне) следующий: сплавы состава от 65 мол. % MoSi_2 и выше отжигали при 1600° (58 час.), сплавы от 40 мол. % MoSi_2 и выше отжигали при 1500° (140 час.); все сплавы выдерживали при 1425 и 1300° 150 и 250 час. соответственно. Часть сплавов со стороны дисилицида молибдена отжигали по такому режиму: от 74 мол. % MoSi_2 и выше — при 1725° (15 час.); от 82,5 MoSi_2 и выше — при 1810° (10 час.), от 87,5 мол. % MoSi_2 и выше — при 1875° (5 час.) и сплавы с 97,5, 99 и 100 мол. % MoSi_2 — при 1920° (2 часа).

Методы исследования: металлографический, рентгеноструктурный (Дебая — Шерера) на установках УРС-55 и разборной острофокусной (⁹), излучение $V_{\alpha, \beta}$; высокотемпературный дифференциальный термический анализ на аппарате ВДТА (¹⁰) в тиглях из Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO , термопара ВР 0/20.

Исследование системы в твердом состоянии. Дисилицид молибдена практически не растворяется в дисилициде титана, сплав с 0,5 мол. % MoSi_2 по микроструктуре двухфазный. Растворимость дисилицида титана в дисилициде молибдена ($\alpha\text{-MoSi}_2$) меньше 1 мол. % при всех исследованных температурах. Методами металлографического и рентгеноструктурного анализов в системе была обнаружена тройная фаза. Дебаеграмма сплава с 60 мол. % MoSi_2 была проиндцирована, исходя из предположения, что тройная фаза имеет гексагональную структуру типа CrSi_2 (пространственная группа $D_6^4 - P6_22$), и определены параметры решетки для этого сплава: $a = 4,674 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,502 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c/a = 1,391$. Границы области гомогенности этой фазы определены параметрическим

методом (рис. 1): от 26 до 86 мол. % MoSi_2 при температуре 1425° ; со стороны дисилицида молибдена 87,5 и 89 мол. % MoSi_2 при 1500 и 1600° соответственно. При 1300° границы области гомогенности тройной фазы определены металлографически и составляют 35—85 мол. %.

На рис. 2 приведены микрофотографии сплава из двухфазной области тройная фаза + дисилицид молибдена: в литом состоянии (рис. 2а) зерна тройной фазы растравлены, что свидетельствует о значительной дендритной ликвации.

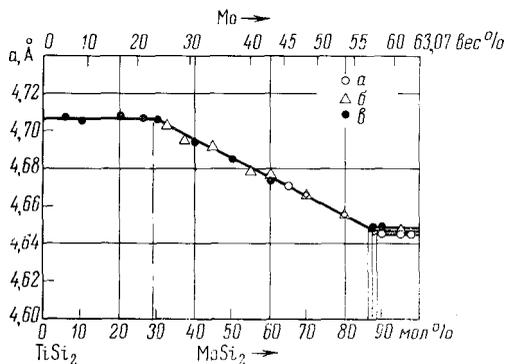


Рис. 1. Изменение параметра a β -фазы сплавов системы MoSi_2 — TiSi_2 . a — 1600° , b — 1500° , c — 1425° C

в интервале температур (рис. 3б), который повышается с увеличением содержания дисилицида молибдена. В сплавах вблизи дисилицида молибдена кроме теплового эффекта плавления обнаружен тепловой эффект $\sim 1850^\circ$ — вблизи температуры аллотропического превращения в дисилициде молибдена. Поскольку кристаллическая структура тройной фазы идентична структуре высокотемпературной модификации дисилицида молибдена (β - MoSi_2 ⁽³⁾), мы считаем эту фазу твердым раствором на основе β - MoSi_2 с замещением атомов молибдена атомами титана; упомянутый

Построение диаграммы плавкости. Методом дифференциального термического анализа при нагревании сплавов с содержанием от 2,5 до 20 мол. % MoSi_2 обнаружен тепловой эффект при температуре $1520 \pm 10^\circ$ C (рис. 3а), который на 20° выше температуры плавления дисилицида титана ($1500 \pm 5^\circ$, ⁽¹⁾). Следовательно, на участке дисилицид титана — тройное соединение в диаграмме существует перитектика ($\beta + \text{ж} \rightleftharpoons \text{TiSi}_2$, около 1 мол. % MoSi_2). Тройная фаза плавится

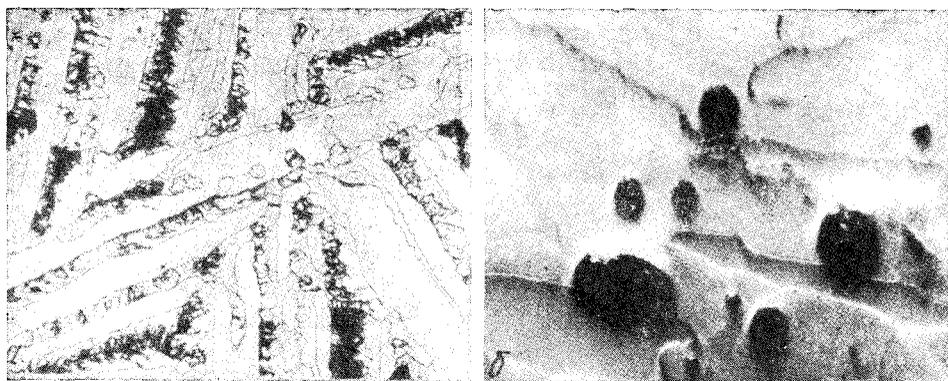


Рис. 2. Микрофотография сплава с 90 мол. % MoSi_2 : a — литой, $500\times$; b — 1600° , 58 час., $500\times$

выше тепловой эффект (1840 и 1855° на рис. 3 в, г) объясняем превращением α - $\text{MoSi}_2 \rightarrow \beta$ - MoSi_2 и предлагаем как наиболее вероятный вариант диаграммы, показанный на рис. 4. Правда, сплавы из двухфазной области $\beta + \alpha$ - MoSi_2 , нагретые в печи ТВВ до 1870 и 1920° (выше теплового эффекта при $\sim 1850^\circ$), не стали однофазными, а наоборот, относительное коли-

чество фазы α - MoSi_2 в них увеличилось по сравнению с таковым в литом состоянии и после отжига при более низких температурах. Это можно объяснить тем, что скорость охлаждения в печи ТВВ недостаточна, чтобы зафиксировать метастабильный твердый β -раствор, но слишком велика для образования стабильной обогащенной титаном β -фазы, поэтому значительная часть объема сплава остается в состоянии пересыщенного α -раствора.

Установлено, что тройная β -фаза со структурой типа CrSi_2 в системе $\text{MoSi}_2 - \text{TiSi}_2$ является высокотемпературной модификацией дисилцида

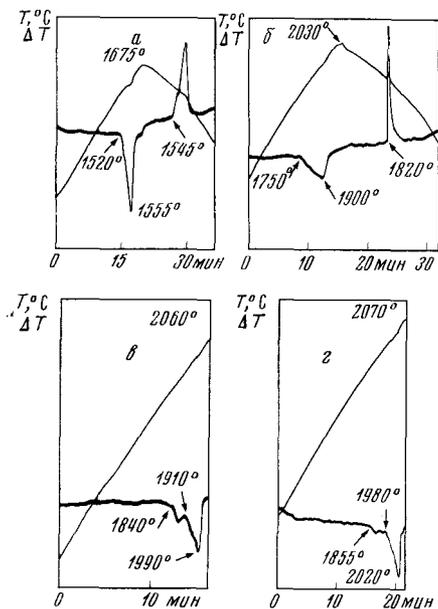


Рис. 3

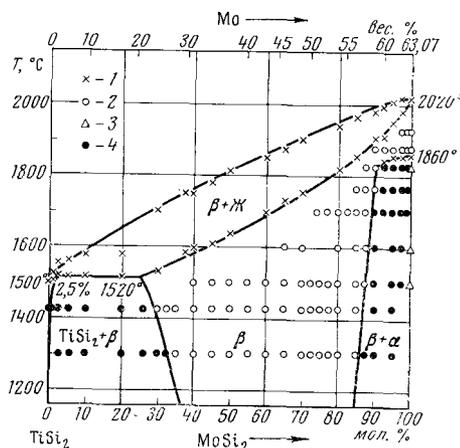


Рис. 4

Рис. 3. Термограммы сплавов системы $\text{MoSi}_2 - \text{TiSi}_2$; а — 2,5 мол. % MoSi_2 , 1425° С, 150 час., тигель Al_2O_3 ; б — 70 мол. % MoSi_2 , 1600° С, 58 час., тигель BeO ; в — 92,5 мол. % MoSi_2 , 1600° С, 58 час., тигель BeO ; г — 95 мол. % MoSi_2 , 1600° С, 58 час., тигель BeO

Рис. 4. Диаграмма состояния системы $\text{MoSi}_2 - \text{TiSi}_2$. 1 — данные д.т.а.; 2 — данные микроструктурного и рентгеноструктурного анализов, 3 — одна фаза, 4 — две фазы

молибдена, стабилизированной титаном. Она образует с дисилцидом титана перитектику при $1520 \pm 10^\circ$, имеет область гомогенности от 35 до 85 мол. % MoSi_2 при 1300° , от 26 до 86 мол. % MoSi_2 при 1425° ; при более высоких температурах граница указанной β -области с $\beta + \alpha$ - MoSi_2 областью проходит через точки с координатами: 87,5 мол. % MoSi_2 и 1500° ; 89 мол. % MoSi_2 и 1600° .

Институт металлофизики
Академии наук УССР
Киев

Поступило
4 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Свечников, Ю. А. Кочержинский и др., ДАН, 193, № 2, 393 (1970).
- ² В. М. Свечников, Ю. О. Кочержинский, Л. М. Юнко, Доп. АН УРСР, сер. А, № 6, 553 (1970).
- ³ В. Н. Свечников, Ю. А. Кочержинский, Л. М. Юнко, ДАН, 182, № 6, 1313 (1968).
- ⁴ H. Nowothy, R. Kieffer, H. Schachner, Monatsch. Chem., 83, 1243 (1952).
- ⁵ H. Nowotny, Pulvermetallurgy, Plansee Seminar, 1. De re metallica, 1953, p. 296.
- ⁶ Г. В. Самсонов, Силциды и их использование в технике, Киев, 1959, стр. 147.
- ⁷ H. Kudielka, H. Nowotny, Monatsch. Chem., 87, 471 (1956).
- ⁸ В. Н. Свечников, Ю. А. Кочержинский и др., Вопр. физ. мет. и металловед., 16, 220 (1962).
- ⁹ Ю. А. Кочержинский, В. Т. Черепин и др., Сборн. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, Л., в. 5, 1969, стр. 88.
- ¹⁰ Ю. А. Кочержинский, Е. А. Шпшкин, Авт. свид. № 231863, Изобретение, пром. образцы, товарные знаки, № 36, 96 (1968).