

Экзотермический синтез боридсодержащих композитов молибдена

В. В. Гостищев, С. В. Николенко, И. А. Астапов, Н. М. Власова

Рассмотрена возможность получения композитов на основе боридов молибдена при металлотермическом восстановлении оксида молибдена совместно с оксидом или карбидом бора. Полученные материалы идентифицированы как композиты: MoB, Mo; MoB₂, MoB, Mo₂C; Mo₃Al, Mo₂B, MoB; Mo₂B₅. Показано влияние восстановителей (магния, алюминия) на состав и некоторые свойства целевых продуктов.

Ключевые слова: металлотермический синтез, бориды молибдена, гранулометрические характеристики, рентгенофазовый анализ.

Введение

Современный уровень развития техники выдвигает новые требования к материалам, работающим в сложных условиях эксплуатации. Особое значение приобретают композиционные материалы, содержащие тугоплавкие соединения переходных металлов, в том числе бориды, к которым проявляется значительный теоретический и практический интерес, обусловленный их специфическими физическими и химическими свойствами. Их объясняют, исходя из особенностей кристаллического строения боридов, наличия в структуре жестких ковалентных образований из атомов бора. При этом структура соединений в определенной мере зависит от их состава. Так, при увеличении содержания бора в соединениях наблюдается переход от одномерных структур (Me₂B, MeB) к двух- (MeB₂) и трехмерным образованиям (MeB₄) из атомов бора. В указанных структурах наряду со связями В – В, Ме – В сохраняются связи Ме – Ме. Все это обуславливает особенности свойств боридов — высокую температуру плавления, необычную твердость, металлический характер проводимости [1]. Методы получения боридов металлов, в том числе молибдена, весьма разнообразны: прямой синтез из элементов, карботермическое восстановление оксидов металла и бора, боротермическое восстановление оксида металла. Процессы синтеза могут протекать в

твердой, жидкой (включая расплавленные среды) и газообразной фазах [2 – 4]. Развитие исследований в области тугоплавких соединений идет главным образом в направлении изыскания новых способов синтеза и расширения областей применения. Термические методы синтеза имеют определенные преимущества — они способны обеспечить синтез боридов с высокой скоростью и полнотой формирования целевого продукта [5 – 7].

Цель работы — получения композитов на основе боридов молибдена металлотермическим восстановлением оксида металла и соединений бора, оценка влияния восстановителя (магния и алюминия) на состав целевых продуктов.

Материалы и методика исследования

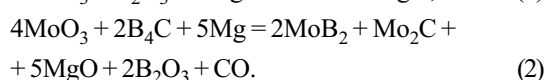
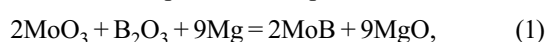
Исходными веществами в реакциях синтеза боридов служили оксид молибдена MoO₃ (чистотой 99,0%), оксид бора B₂O₃ (99,0%), карбид бора B₄C (98,5%), в качестве восстановителя использовали порошкообразный магний марки МПФ-3 (99,0%, средний размер частиц — 100 мкм) и алюминий марки А7 (99,5, средний размер частиц — 50 мкм).

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза проводили на дифрактометре “ДРОН-7”, элементный анализ — на спектрометре “Spectroscan МАКС-GV”, а распределение частиц порошков по размерам — на лазерном дифракционном микроанализаторе

частиц “Analysette – 22”. Микротвердость определяли по стандартной методике с использованием прибора ПМТ-3.

Результаты и обсуждение

Важный этап исследования получения боридов металлов — термодинамический анализ реакций синтеза и установление исходных соотношений компонентов в реакционных системах. Синтез боридов молибдена протекает через стадию восстановления исходных компонентов и суммарно, с определенной долей приближения, может быть описан металлотермическими реакциями:



Принципиальную возможность получения боридов молибдена определяют на основании термодинамической оценки восстановительных реакций. Результаты термодинамического анализа показывают, что вероятность прохождения реакций достаточно высока — изменение величины энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) имеет большие отрицательные числовые значения (табл. 1). Реакция протекает с высокой скоростью при больших значениях константы равновесия K_p (табл. 1)

Таблица 1

Температурные зависимости термодинамических параметров реакций (1) и (2)

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	$\lg K_p$
$2\text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_3 + 9\text{Mg} = 2\text{MoV} + 9\text{MgO}$		
600	-2686	235
800	-2640	173
1000	-2581	135
1200	-2566	112
$4\text{MoO}_3 + 2\text{V}_4\text{C} + 5\text{Mg} = 2\text{MoV}_2 + \text{Mo}_2\text{C} + 5\text{MgO} + 2\text{V}_2\text{O}_3 + \text{CO}$		
600	-2884	252
800	-2979	195
1000	-3072	161
1200	-3163	138

Синтез материалов выполняли выпечным способом, на воздухе. Шихту готовили смешиванием

исходных компонентов в установленных массовых соотношениях, которые определяли с учетом стехиометрии реакций (1) и (2). Для синтеза MoV выбран следующий состав шихты, масс. %: MoO_3 — 60–69, V_2O_3 — 10–15, Mg — 20–24. Реакции, инициируемые электрозапалом, далее проходят без внешнего подогрева. При горении температура смеси составляет 1400–1800 °С, однако точка плавления тугоплавкого продукта, например MoV — 2550 °С, не достигается. В результате образуется рыхлый, пористый, за счет газовой выделенной материал, для получения порошка которого требуется измельчение и отмыв растворами кислот (HCl , H_2SO_4) от MgO и других примесей. Вышеуказанный состав шихты при содержании магния ниже стехиометрического, обеспечивает получение материала Mo – MoV, в котором на долю боридов приходится ~20 масс. %. С изменением состава шихты до стехиометрического $\text{MoO}_3:\text{V}_2\text{O}_3:\text{Mg} = 1:0,24:0,76$ концентрация боридов в продуктах синтеза повышается до ~60 масс. %, однако при этом реакция протекает очень бурно и потери вещества с выносом из тигля составляют значительные величины (20–25 масс. %). Для устранения этого явления исходную шихту прессуют.

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза показал, что в зависимости от состава исходного борсодержащего соединения, используемого при синтезе, формируется материал разного состава. Так при синтезе с V_2O_3 согласно реакции (1) образуется продукт, содержащий MoV, Mo. В то время как с использованием бескислородного соединения V_4C формируется материал, состоящий из MoV_2 , MoV, Mo_2C . Такой состав материала обусловлен, вероятно, реакционной способностью V_2O_3 возгораться при прохождении реакции (1), а также повышенной реакционной способностью V_4C в реакции (2). По данным рентгенофазового анализа на долю боридов MoV_2 , MoV приходится 40–60 масс. % материала. Это согласуется с результатами элементного анализа полученных материалов. Например, для MoV, Mo результаты представлены следующим образом, в масс. %: Mo — 94,16; V — 3,2; примеси Mg, Fe, Si (в сумме) — 2,5, наличие которых вероятно обусловлено остаточным содержанием окисленного восстановителя и материала футеровки реактора.

Таблица 2

Гранулометрические характеристики боридосодержащих порошковых материалов

Фазовый состав	Диаметр, мкм			Удельная поверхность, $S_{уд}, 10^5 \text{ м}^{-1}$
	Средний	Модальный	Максимальный	
Mo, MoV	17,40	23,89	68,20	6,50
MoV_2 , MoV, Mo_2C	45,64	29,69	154,10	3,21

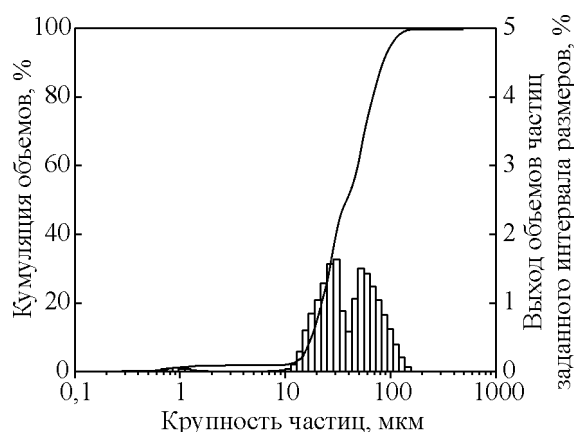


Рис. 1. Гистограмма распределения по размерам частиц порошка MoB_2 , MoB , Mo_2C .

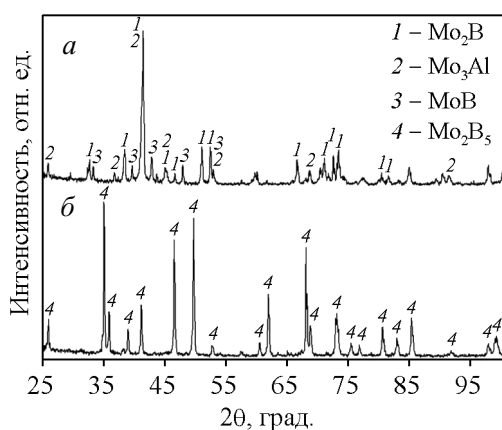


Рис. 2. Дифрактограммы литых боридсодержащих композитов молибдена, полученных по реакциям: *a* – (3), *б* – (4). 1 – Mo_2B ; 2 – Mo_3Al ; 3 – MoB ; 4 – Mo_2B_5 .

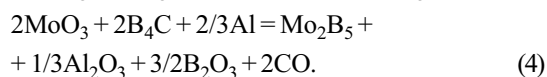
Экспериментально получено распределение частиц порошковых материалов по размеру с использованием дифракционного анализатора. На рис. 1 приведена гистограмма распределения частиц по размерам порошка MoB_2 , MoB , Mo_2C . При обработке данных дифракционного анализа определена удельная поверхность порошков. Результаты гранулометрического анализа боридсодержащих порошковых материалов приведены в табл. 2.

Опыт синтеза тугоплавких соединений показывает, что направленное изменение условий синтеза создает предпосылки для получения продуктов определенного состава и свойств.

Так, замена магния на алюминий в металлотермическом совместном восстановлении оксида молибдена и соединений бора (B_2O_3 или B_4C) приводит к образованию литых материалов иного

состава за счет высокой температуры горения алюминотермических систем (~ 2500 – 2700 °C).

Реакции алюминотермического синтеза боридов представлены уравнениями



Термодинамическая вероятность их протекания достаточно высока:

$$\Delta G \text{ реакции (3)}_{1200^\circ\text{C}} = -2200 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G \text{ реакции (4)}_{1200^\circ\text{C}} = -882 \text{ кДж/моль}.$$

Однако эксперименты показали, что продукт синтеза при участии B_2O_3 имеет более сложный состав — по результатам рентгенофазового анализа он содержит фазы Mo_3Al , Mo_2B и MoB . Элементный состав материала представлен следующим образом, в масс. %: Mo — 89,2; Al — 8,1; B — 2,4. Алюминотермическое совместное восстановление оксида молибдена и карбида бора (MoO_3 и B_4C) приводит к образованию высшего борид молибдена Mo_2B_5 . Дифрактограммы литых композиционных материалов приведены на рис. 2.

Определена микротвердость основных фаз полученных материалов: Mo_3Al — 16 ГПа, MoB — 21 ГПа; Mo_2B_5 — 36 ГПа.

Заключение

Магнийтермическое восстановление оксида молибдена MoO_3 совместно с соединениями бора B_2O_3 или B_4C приводит к формированию композиционных боридсодержащих материалов различного состава: при использовании B_2O_3 получен материал состава MoB , Mo , а в случае B_4C синтезирован композит MoB_2 , MoB , Mo_2C . Диспергированием спёков получены порошки с удельной поверхностью $6,5 \cdot 10^5$ и $3,2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$.

Переход к алюминотермическому восстановлению смесей аналогичного состава сопровождается формированием литых материалов Mo_3Al , Mo_2B , MoB и Mo_2B_5 , микротвердость которых составляет 21 и 36 ГПа, соответственно.

Литература

1. Тугоплавкие бориды и силициды. Под ред. Г.В. Самсонова. Киев: Наукова думка, 1977, 164 с.
2. Гурин В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений и перспективы их применения для создания новых материалов. Журнал всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, № 3, с. 17 – 21.

3. Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.J., Lee J.H. Refractory metal nanopowders :synthesis and characterization. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2010, v. 14, p. 53 – 68.
4. Malyshev Y.V., Hab A.J. Galvanic powders of borides, carbides and silicides of metals of the IV – VI groups. *Materials science*, 2003, v. 39, no. 4, p. 87 – 100.
5. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: БИНОМ, 1999, 176 с.
6. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Издательский Дом МИСИС, 2011, 378 с.
7. Николенко С.В., Гостищев В.В., Лебухова Н.В. Синтез материалов на основе боридов вольфрама и циркония в режиме горения. *Вопросы материаловедения*, 2011, № 4, с. 89 – 94.

References

1. Samsonov G.V. *Tugoplavkiye boridy i silitsidy* [Refractory borides and silicides]. Kiev, Ukraine, Naukova dumka Publ., 1977, 164 p.
2. Gurin V.N. *Metody sinteza tugoplavkikh soedineniy i perspektivy ikh primeneniya dlya sozdaniya novykh materialov* [Methods of refractory compounds synthesis and prospects of their use for new materials creating]. *Zhurnal vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva — D.I. Mendeleev All-Union journal of chemical society*, 1979, vol. 24, no. 3, pp. 17 – 21.
3. Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.J., Lee J.H. Refractory metal nanopowders: synthesis and characterization. *Current opinion in solid state and materials science*, 2010, vol. 14, pp. 53 – 68.
4. Malyshev Y.V., Hab A.J. Galvanic powders of borides, carbides and silicides of metals of the IV – VI groups. *Materials science*, 2003, vol. 39, no. 4, pp. 87 – 100.
5. Levashov Ye.A., Rogachev A.S., Yukhvid V.I., Borovinskaya I.P. *Fiziko-khimicheskiye i tekhnologicheskiye osnovy samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza* [Physico-chemical and technological basics of self-propagating high-temperature synthesis]. Moscow, BINOM Publ., 1999, 176 p.
6. Levashov Ye.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. *Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza* [Advanced materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis]. Moscow, Izdatelsky Dom MISIS Publ., 2011, 378 p.
7. Nikolenko S.V., Gostishchev V.V., Lebukhova N.V. *Sintez materialov na osnove boridov volframa i tsirkoniya v rezhime goreniya* [Synthesis of materials on base of tungsten and zirconium borides under combustion mode]. *Voprosy materialovedeniya — Questions of material science*, 2011, no. 4, pp. 89 – 94.

Статья поступила в редакцию 15.11.2013 г.

Гостищев Виктор Владимирович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук (г. Хабаровск), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области синтеза неорганических материалов. E-mail: v-gostishev@mail.ru.

Николенко Сергей Викторович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук (г. Хабаровск), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области порошковой металлургии и защитных покрытий. E-mail: nikola1960@mail.ru.

Астапов Иван Александрович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук (г. Хабаровск), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области получения функциональных покрытий. E-mail: immaterial_khv@mail.ru.

Власова Нурия Мунавировна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук (г. Хабаровск), кандидат технических наук, научный сотрудник, специалист в области порошковой металлургии. E-mail: vlasova64@yandex.ru.

Exothermic synthesis of boride-content molybdenum composites

V. V. Gostishchev, S. V. Nikolenko, I. A. Astapov, N. M. Vlasova

The possibility of obtaining composites based on molybdenum borides under metal thermal recovery from molybdenum oxide with boron oxide or carbide is considered. Obtained materials are identified as composites: MoB, Mo; MoB₂, MoB, Mo₂C; Mo₃Al, Mo₂B, MoB; Mo₂B₅. Synthesis conditions and effect of reducing agents on composition and properties of main products are shown.

Keywords: metallothermic synthesis, molybdenum boride, granulometric characteristics, X-ray analysis.

Gostishchev Viktor — Institute of Materials of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (Khabarovsk), PhD, senior staff scientist. E-mail: v-gostishev@mail.ru.

Nikolenko Sergej — Institute of Materials of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (Khabarovsk), Doctor of Technical Sciences, senior staff scientist. E-mail: nikolal960@mail.ru.

Astapov Ivan — Institute of Materials of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (Khabarovsk), PhD, senior staff scientist. E-mail: immaterial_khv@mail.ru.

Vlasova Nuriya — Institute of Materials of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (Khabarovsk), PhD, staff scientist. E-mail: vlasova64@yandex.ru.