

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ультрадисперсных и наноразмерных порошков дисилицида молибдена

И. П. Боровинская, Т. И. Игнатьева, В. Н. Семенова, И. Д. Ковалев

Разработаны условия получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из элементов с последующим химическим диспергированием порошка дисилицида молибдена ультрадисперсной и наноразмерной структуры. Рентгенофазовый анализ спека MoSi_2 показал, что в результате реакции получается продукт, состоящий в основном из дисилицида молибдена тетрагональной модификации и содержащий некоторые количества $\text{Mo}_{4,8}\text{Si}_3\text{C}_{0,6}$. В результате химического диспергирования измельченного продукта синтеза получают порошки MoSi_2 в виде мезопористых агломератов, составленных из частиц осколочного типа, которые различают по дисперсности в зависимости от времени измельчения. Установлено, что в слабо щелочном растворе в результате гидролиза поверхности частиц MoSi_2 с образованием K_2MoO_4 и растворения дефектных слоев происходит разрушение агломератов. Были выделены порошки, содержащие MoSi_2 , SiO_2 и K_2MoO_4 . Размер сферических частиц элементного дисилицида молибдена не превышал 80 нм. Изменение структуры и дисперсности порошков MoSi_2 изучено рентгенофазовым, микроструктурным и химическим анализом.

Ключевые слова: СВС, дисилицид молибдена, ультрадисперсные и наноразмерные порошки, химическое диспергирование.

Ultrafine and nanosized MoSi_2 powders were prepared by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) from the elements followed by optimized diminution process and chemical dispersion (hot alkali etching). The XRD data suggest that the resultant powders of tetragonal MoSi_2 contain some admixture of molybdenum carbosilicide $\text{Mo}_{4,8}\text{Si}_3\text{C}_{0,6}$. Chemically dispersed powders contain mesoporous agglomerates formed by ultrafine and nanosized fragments. The amount of pores (several nm in size) was found to increase with increasing processing time in the planetary mill and duration of alkali etching. The precipitates containing MoSi_2 , K_2MoO_4 and SiO_2 were separated from etching solutions. The size of MoSi_2 particles was below 80 nm.

Keywords: SHS, molybdenum disilicide, nanosized powders, chemical dispersion

Введение

Дисилицид молибдена давно известен, как материал с низкой плотностью ($6,3 \text{ г/см}^3$), высокой температурой плавления (2020°C) и хорошей устойчивостью к окислению при температурах до 1900°C [1, 2]. Устойчивость MoSi_2 к окислению при высоких температурах ($600 - 1800^\circ\text{C}$) объясняется образованием стойкой защитной пленки SiO_2 на поверхности частиц [3].

Сочетание этих свойств делает MoSi_2 привлекательным материалом для высокотемпературного

применения. Из спеченного MoSi_2 изготавливают лопатки газовых турбин, сопловые вкладыши двигателей, его используют как твердый смазочный материал.

В отличие от многих высокотемпературных структурных керамик дисилицид молибдена может образовывать термодинамически устойчивые сплавы и композиты с другими керамиками и металлами [4]. Композиты на основе MoSi_2 используют как нагревательные элементы в промышленных печах, которые работают при температурах до 1800°C .

Согласно фазовой диаграмме, MoSi_2 стехиометричен, но композит способен также содержать не-

большие количества Mo_5Si_3 или кремний. Дисилицид молибдена, который получают в присутствии небольшого избытка молибдена, содержит фазу Mo_5Si_3 , что исключает наличие свободного кремния, который ухудшал бы механические свойства материала. С другой стороны, предполагается, что существование фазы Mo_5Si_3 способствует ускоренному окислению дисилицида молибдена [5, 6].

Агломерация порошков MoSi_2 и их композитов также ухудшает механические свойства материалов на их основе. При испытаниях происходит растрескивание агломератов по границам раздела крупных частиц. Этот дефект может быть подавлен, если использовать наиболее тонкие по размеру порошки. Поэтому получение ультрадисперсных и наноразмерных порошков MoSi_2 представляет собой многообещающее решение проблемы их применения.

В настоящее время для получения керамических материалов высокого качества широко используется перспективный, экологически чистый метод — самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Этот метод сочетает сравнительно простую технологию с малыми энергозатратами и позволяет получать продукты с регулируемым химическим и фазовым составом различной дисперсности [7, 8]. Высокое отрицательное значение энтальпии образования MoSi_2 ($\Delta H_f^\circ = -131,8$ кДж/моль [9]) позволяет получать дисилицид молибдена из смеси порошков молибдена и кремния по технологии СВС. Компактный исходный образец, полученный холодным прессованием смеси порошков Mo и Si стехиометрического состава, локально поджигают с одного конца. В результате реакции получается пористый продукт, легко измельчаемый в порошок. Время синтеза этим методом заметно меньше, чем синтез в случае порошковой металлургии. Однако приходится учитывать влияние плотности компакта, диаметра образца на распространение волны горения и, соответственно, на состав и морфологию конечного продукта [10–13].

Обычно СВС-продукты представляют собой спеки и для получения порошков требуется их дальнейшая переработка. Это можно осуществить либо механическим измельчением, либо химической обработкой.

Механическое измельчение (традиционное измельчение шарами, измельчение трением, планетарное измельчение) является простым методом получения наноразмерного порошка (до 10–20 нм), но большая продолжительность процесса, загрязнение порошка материалом шаров и стенок сосуда, большие энергетические затраты являются проблемой, требующей решения.

Ранее нами было показано [14–16], что тщательно контролируемое измельчение и последующая химико-термическая обработка (химическое диспергирование в различных средах) продуктов СВС, синтезируемых в оптимальных условиях, позволяют получить однородное распределение ультрадисперсных и наноразмерных частиц.

Цель работы — определение условий СВС дисилицида молибдена из элементов, в том числе в промышленных масштабах; разработка приемов регулирования размеров кристаллитов MoSi_2 с целью получения ультрадисперсных и наноразмерных частиц; изучение изменения химического состава и дисперсности порошков MoSi_2 в результате их химического диспергирования в различных средах с применением химического, рентгенофазового, микроструктурного анализа начальных, промежуточных и конечных продуктов исследования.

Экспериментальная часть

Синтез дисилицида молибдена из порошков молибдена и кремния проводили по схеме, показанной на рис. 1.

В качестве исходного сырья для получения MoSi_2 использовали молибден марки МПФ-3 с размером частиц ~ 5 мкм и кремний марки КРО с размером частиц ~ 5 мкм. Соотношение компонентов шихты при дозировании соответствовало стехиометрическому: 63 масс. % Mo и 37 масс. % Si. Смешивание компонентов исходной шихты проводили в мельницах барабанного типа емкостью 1 л с использованием стальных шаров. Соотношение веса шихты и шаров 1: 1, время смешивания составляло ~ 1,5 ч. Синтез проводили на установке СВС постоянного давления

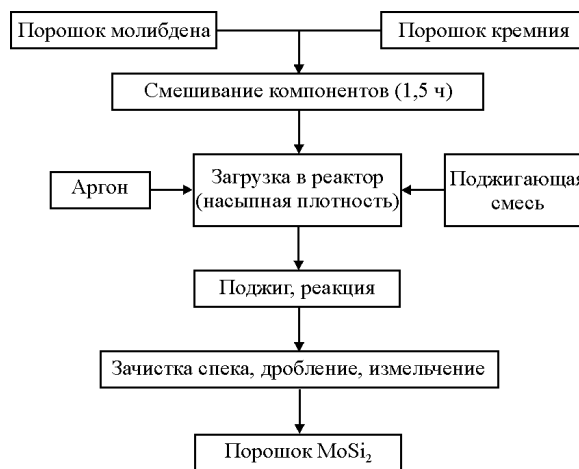


Рис. 1. Схема получения порошка MoSi_2 .

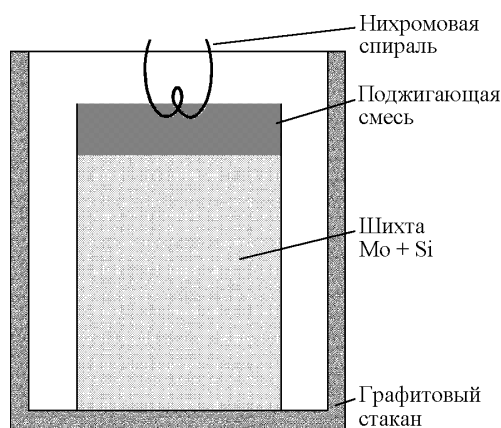


Рис. 2. Схема загрузки шихты.

в реакторе объемом 1 л в среде инертного газа аргона (рис. 2).

Навеску шихты порциями загружали в графитовый стакан. Плотность засыпки соответствовала насыпной. Реактор заполняли аргоном до достижения давления 1,5 атм. Для инициирования поджигающей смеси, насыпанной сверху и состоящей из порошков титана и углерода (сажи), использовали нихромовую спираль.

В процессе синтеза давление повышалось примерно на 6–7 атм. Конечный продукт синтеза получали в виде рыхлого слоистого спека цилиндрической формы темно-серого цвета, покрытого слоем несгоревших компонентов. Недогорание можно объяснить теплопотерями вблизи стенок графитового стакана. Спек подвергали зачистке (удалению слоя несгоревших компонентов), дроблению в металлической ступке, измельчению в планетарной мельнице до порошка требуемой дисперсности.

Морфологию и размер частиц изучали на растровом электронном микроскопе LEO 1450. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2 с использованием CuK_α -излучения. При расшифровке рентгенограмм использовали банк данных Pover Diffraction File (PDF-2). Удельную поверхность измеряли по методике низкотемпературной адсорбции азота на приборе для определения удельной поверхности пористых материалов Sorbi-M.

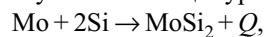
Содержания основных и примесных элементов определяли методом химического анализа, молибдена

и кремния — спектрофотометрическим методом на спектрофотометре КФК-3, примесей металлов — атомно-абсорбционным методом на спектрометре ААС-3, кислорода — на экспресс-анализаторе кислорода АК-7716П, углерода — на анализаторе IR-112 “LECO” методом индукционного нагрева образца.

Результаты и их обсуждение

Сущность получения дисилицида молибдена по технологии СВС из элементов заключается в том, что в результате локального термического воздействия инициируется экзотермическая реакция между исходными компонентами шихты — молибденом и кремнием.

Процесс горения осуществляется в тонком слое вещества и распространяется послойно по всему объему шихты. Общее уравнение реакции:



где Q — тепловой эффект реакции, равный 206 кал/г.

Скорость распространения волны горения $\sim 1,0$ – $1,6$ мм/с. Получающийся в результате реакции продукт обычно высокопористый и легко растягивается в порошок MoSi_2 . Химический анализ показал (табл. 1), что основные примеси — $\sim 2\%$ кислорода, $0,2\%$ углерода и $0,1\%$ железа. Высокий уровень кислорода, который соответствует ~ 3 – 4% SiO_2 в синтезированном спеке, возможен из-за высокой дисперсности исходных порошков. Даже если элементные молибден и кремний были смешаны в требуемой пропорции, взятые для анализа промышленные порошки элементов были покрыты тонким слоем их оксидов (найденно содержание кислорода в исходных порошках $0,2$ масс. % для кремния и $1,3$ масс. % для молибдена). В процессе синтеза MoO_3 улетучивается, в то время как SiO_2 остается в продукте. По данным химического анализа содержание свободного кремния в синтезированном продукте не превышало 1 масс. %.

РФА измельченных спеков образцов установлено, что в результате реакции получается продукт, состоящий в основном из дисилицида молибдена тетрагональной модификации и содержащий некоторые количества $\text{Mo}_{4,8}\text{Si}_3\text{C}_{0,6}$ (рис. 3а).

Наличие карбосилицида молибдена можно объяснить возможным участием в реакции углерода графитового стакана, используемого при синтезе.

Таблица 1

Химический анализ синтезированного MoSi_2						
Элемент	Mo (общ.)	Si (общ.)	$\text{Si}_{\text{свободн}}$	Кислород (SiO_2)	Углерод	Железо
Содержание, % масс.	61,7	35,1	$\sim 1,0$	$\sim 2,0$ ($\sim 4,0$)	0,2	0,1

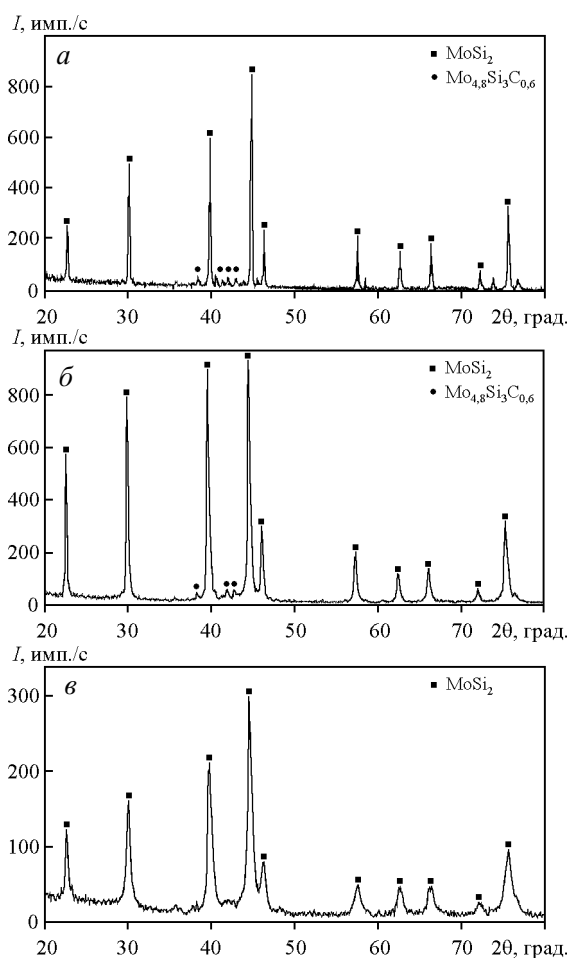


Рис. 3. Дифрактограмма элементного MoSi_2 : *a* – измельчение в металлической ступке; *б* – измельчение в планетарной мельнице 5 мин; *в* – измельчение в планетарной мельнице 10 мин.

На рис. 4*a, б* представлена структура порошка MoSi_2 после измельчения спека в металлической ступке. Как видно из рисунка, структура порошка негомогенная и частично спеченная с очевидными границами между частицами. Следует отметить наличие двух типов частиц: агломерированные тонкие частицы (*a*) и связанные крупные частицы, покрытые пленкой (*б*). Чтобы получить более дисперсный продукт, полученный порошок MoSi_2

Таблица 2

Изменение содержания примесных элементов в зависимости от времени измельчения спека MoSi_2 в планетарной мельнице

Время измельчения, мин	Содержание элемента, масс. %				$S_{удел}$, м ² /г
	Fe	Ni	Co	Cr	
1 мин	0,11	<0,01	0,05	0,02	0,64
5 мин	0,17	0,015	0,06	0,04	1,73
10 мин	0,21	0,02	0,06	0,05	3,39

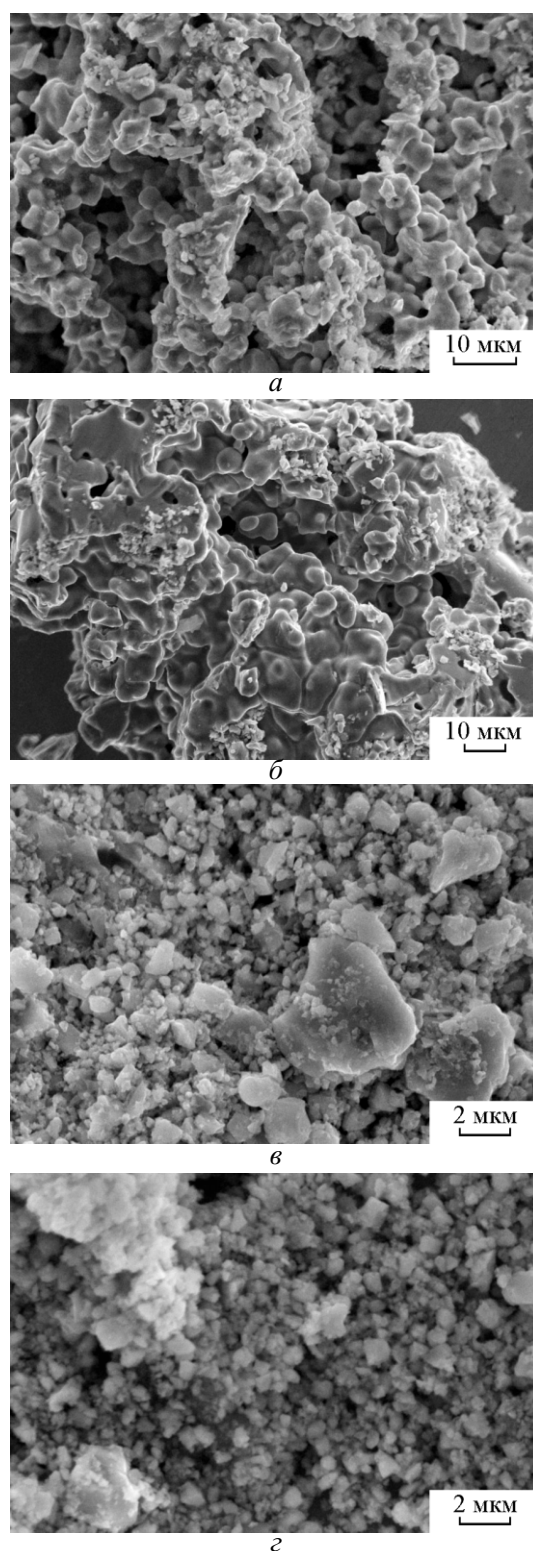
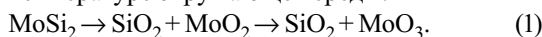


Рис. 4. Изменение микроструктуры порошков MoSi_2 в зависимости от времени измельчения и условий обработки: *a, б* – измельчение спека в металлической ступке; *в, г* – дополнительное измельчение порошка в планетарной мельнице (*в* – 5 мин, *г* – 10 мин) с последующим химическим диспергированием.

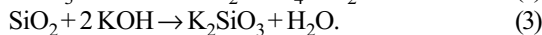
дополнительно измельчали в планетарной мельнице в течение 1, 5 и 10 мин. Химическим анализом выделенных порошков установлено, что покрытия барабана практически не загрязняют дисилицид молибдена (табл. 2).

В результате дополнительного измельчения порошка MoSi_2 в планетарной мельнице исходные агломераты разрушались по границам раздела частиц (рис. 4*в, з*). РФА порошков показывает значительное увеличение полуширины пиков (примерно вдвое) в зависимости от времени измельчения (рис. 3*а – в*), что указывает на увеличение дисперсности порошка. Удельная поверхность порошков также увеличилась в ~ 5 раз (табл. 2).

Из литературных данных известно [17], что даже 5-ти минутное пребывание чистой поверхности MoSi_2 на воздухе приводит к образованию SiO_2 и некоторого количества MoO_3 , а после 24 ч выдержки количество SiO_2 возрастает, в то время как MoO_3 превращается в MoO_3 , приводя к двойному оксиду $\text{SiO}_2 + \text{MoO}_3$, который покрывает поверхность порошка MoSi_2 . Наиболее вероятная схема реакции окисления MoSi_2 при температуре окружающей среды:



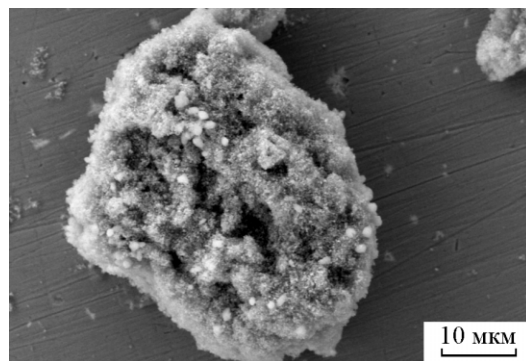
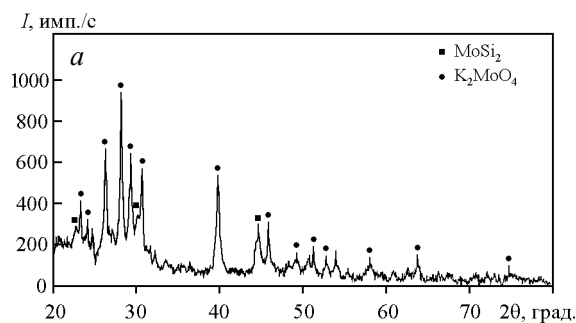
Аморфный SiO_2 , образующийся на поверхности частиц MoSi_2 , а также оксид молибдена легко переводятся в раствор нагреванием в растворах щелочей. Поэтому при химическом диспергировании порошка дисилицида молибдена в растворе щелочи происходит растворение оксидных пленок по реакции:



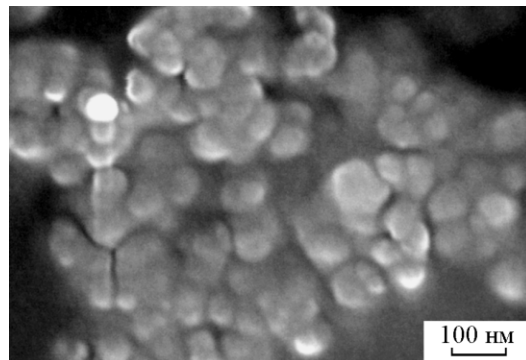
Щелочной раствор проникает внутрь агломератов, происходит частичное растворение дефектных слоев на границе кристаллитов, растворение примесей, их удаление и, как следствие, уменьшение размера частиц MoSi_2 . Пленка SiO_2 , остающаяся на поверхности частиц дисилицида молибдена, эффективно препятствует диффузии кислорода внутрь частиц MoSi_2 и предохраняет их от дальнейшего разрушения и полного растворения.

Как следует из результатов микроструктурного анализа (рис. 4*в, з*), получают порошки в виде пористых агломератов, составленных из частиц осколочного типа, различающихся по дисперсности в зависимости от времени измельчения и состоящих из ультрадисперсных и наноразмерных частиц несовершенной формы. Поры имеют размер в несколько нанометров, что позволяет говорить о мезопористости получаемых порошков.

В результате диспергирования измельченного порошка MoSi_2 в разбавленном растворе KOH значительная часть осадка остается в растворе во взве-



б



в

Рис. 5. Дифрактограмма (*а*) и микроструктура (*б, в*) наноразмерного порошка MoSi_2 , выделяемого из взвеси в результате химического диспергирования: *б* – агломерат, состоящий из частиц MoSi_2 , K_2MoO_4 , SiO_2 ; *в* – наночастицы MoSi_2 .

шенном состоянии. Выделенные из взвеси осадки представляют собой мягкие агломераты, составленные из сферических наноразмерных частиц (< 80 нм) дисилицида молибдена, а также продуктов его гидролиза: K_2MoO_4 и SiO_2 , что было подтверждено РФА и микроструктурным анализом (рис. 5).

Изменение структуры элементного порошка дисилицида молибдена при более длительном измельчении в планетарной мельнице и последующем химическом диспергировании в растворах различного состава, определение состава, морфологии, структуры выделяемых продуктов является предметом

дальнейшего исследования. В результате должны быть выбраны условия получения ультрадисперсных и наноразмерных порошков MoSi_2 .

Выводы

Разработаны технологические принципы получения из элементов методом СВС порошков дисилицида молибдена MoSi_2 ультрадисперсной и наноразмерной структуры. Установлено, что в результате реакции получается продукт, состоящий в основном из дисилицида молибдена тетрагональной модификации и содержащий некоторые количества $\text{Mo}_{4,8}\text{Si}_3\text{C}_{0,6}$.

РФА и микроструктурным анализом изучено изменение структуры и дисперсности порошков MoSi_2 в результате кратковременного измельчения в планетарной мельнице и последующего химического диспергирования в растворах щелочи.

Химическим диспергированием измельченного продукта синтеза выделяют мезопористые агломераты MoSi_2 , составленные из частиц осколочного типа, которые различают по дисперсности в зависимости от времени измельчения и условий диспергирования.

Установлено, что при длительном стоянии в слабо щелочном растворе происходит разрушение агломератов вследствие гидролиза поверхности частиц MoSi_2 и растворения дефектных слоев и продуктов гидролиза. Были выделены порошки, содержащие MoSi_2 , K_2MoO_4 и SiO_2 . Размер частиц элементного дисилицида молибдена не превышал 80 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-7 "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов".

Литература

1. Stoloff N.S., Liu C.T., Deevi S.C. Emerging applications of intermetallics. *Intermetallics*, 2000, v. 8, p. 1313–1320.
2. Waghmare U.V., Kaxiras F., Duesbery M.S. Modeling brittle and ductile behavior of solids from first-principles calculations. *Phys. Stat. Sol.*, 2000, v. 217, no. 1, p. 545–564.
3. Wirkus C.D., Wilder D.R. High temperature oxidation of molybdenum disilicide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1966, v. 49, no. 4, p. 173–177.
4. Vasudevan A.K., Petrovic J.J. A comparative overview of molybdenum disilicide composites. *Mater. Sci. Eng. A*, 1992, v. 155, p. 1–17.
5. Meschter P.J. Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide. *Metall. Trans. A*, 1992, v. 23, p. 1763–1772.
6. Bertiss D.A., Cerchiara R.R., Gulbransen E.A., Pettit F.S., Meier P. Oxidation of MoSi_2 and comparison with other silicide materials. *Mater. Sci. Eng. A*, 1992, v. 155, p. 165–181.
7. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высоко-температурный синтез. В кн. *Физическая химия: современные проблемы*. (Под ред. Колотыркина Я.М.). М.: Химия, 1983, 224 с.
8. Merzhanov A.G. Combustion: New manifestation of an ancient process. *Chemistry of advanced materials*. Ed. Rao C.N.R., Blackwell Sci. Publ., 1992, p. 19–39.
9. Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P.J. *Materials thermochemistry*, Oxford: Pergamon Press, 1993, 363 с.
10. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. СВС тугоплавких неорганических соединений, Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 2, с. 366–369.
11. Munir Z.A. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods. *American Ceramic Society Bulletin*, 1988, v. 2, p. 342–348.
12. Deevi S.C. Diffusional reactions between Mo and Si in the synthesis and densification of MoSi_2 . *Int. J. Refr. Met. and Hard Mater.*, 1995, v. 13, no. 6, p. 337–342.
13. Lihman J.M., Cherman J.L. In situ synchrotron investigation of MoSi_2 formation mechanisms. *Ann. Chim. Fr.*, 1995, v. 20, p. 93–98.
14. Боровинская И.П., Игнатъева Т.И., Вершинников В.И., Милосердова О.М., Семенова В.Н. СВС ультрадисперсных и наноразмерных порошков WC и TiC. *Порошковая металлургия*, 2008, № 9–10, с. 3–12.
15. Игнатъева Т.И., Милосердова О.М., Семенова В.Н., Боровинская И.П. Химическое диспергирование, как метод выделения ультрадисперсных и наноразмерных порошков TiC. *Перспективные материалы*, 2009, № 3, с. 82–87.
16. Borovinskaya I.P., Barinova T.V., Vershinnikov V.I., Ignat'eva T.I. SHS of ultrafine and nanosized refractory powders: An Autoreview. *Int. J. SHS*, 2010, v. 19, no. 2, p. 116–121.
17. Shaw L., Abbaschian R. Chemical states of the MoSi_2 surface. *J. Mater. Sci.*, 1995, v. 30, p. 5272–5280.

Боровинская Инна Петровна — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН) (г. Черноголовка Московской обл.), доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией. Специалист в области неорганической химии, физической химии, химической физики, химической технологии. E-mail: inna@ism.ac.ru.

Игнатьева Татьяна Ивановна — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН) (г. Черноголовка Московской обл.), кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии, аналитической химии. (г. Черноголовка Московской обл.), E-mail: itian@ism.ac.ru.

Семенова Викторина Николаевна — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН) (г. Черноголовка Московской обл.), научный сотрудник. Специалист в области аналитической химии. E-mail: itian@ism.ac.ru.

Ковалев Иван Дмитриевич — Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН) (г. Черноголовка Московской обл.), аспирант. Специализируется в области рентгеноструктурного анализа, материаловедения. E-mail: i2212@yandex.ru.