

УДК 669.28:621.762.242

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ
МОЛИБДЕНА С ВОЛЬФРАМОМ МАГНИТЕРМИЧЕСКИМ
ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ДВОЙНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

В.Н. Колосов*, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова

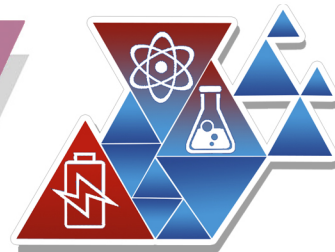
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Апатиты, Мурманская обл., Россия

*e-mail: v.kolosov@ksc.ru

Сплавы тугоплавких металлов подгруппы хрома обеспечивают комплекс уникальных физических свойств готовых изделий: жаропрочность, тугоплавкость, химическую и коррозионную стойкость в агрессивных средах. Сплавы молибдена с вольфрамом [1] и бинарные карбиды на их основе [2, 3], кроме того, в виде наночастиц имеют большое значение для катализа. Вследствие высокой температуры плавления сплавы и изделия из них обычно производят методами порошковой металлургии. В качестве способа получения наноразмерных порошков сплавов наиболее часто используют высокоэнергетический механический размол компонентов в шаровых мельницах [4, 5]. Его недостатком является длительное потребление энергии и риск загрязнения материалами измельчающей среды. Ранее была показана возможность получения наноразмерных порошков сплавов молибдена с хромом восстановлением молибдата хрома $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ парами магния [6]. Были получены порошки сплавов $\text{Mo}_{0.3}\text{Cr}_{0.7}$, $\text{Mo}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$ и непрерывного ряда твердых растворов $\text{Mo}_x\text{Cr}_{1-x}$ ($0 < x < 1$), с удельной поверхностью порошков на уровне 33–48 м²/г.

Цель настоящей работы – получение наноразмерных порошков сплавов молибдена с вольфрамом восстановлением их двойных оксидных соединений парами магния.

В качестве прекурсоров использовали порошки соединений $\text{Mo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_3$, $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$, $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$, синтезированных по методике [7]. Аппаратура, методика получения и исследования порошков аналогичны использованным ранее [8]. Процесс вели в атмосфере паров магния («МГ95») и аргона («ВЧ»). Навески прекурсоров загружали в металлические тигли, которые устанавливали над емкостью с Mg. Над тиглями помещали экран, расстояние от которого до поверхности прекурсора составляло 27–30 мм. Реакционный стакан закрывали крышкой. Сборку помещали в реторту из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, заполняли аргоном и нагревали до требуемой температуры. Процесс восстановления вели в интервале 700–800 °С при остаточном



давлении аргона в реакторе 5–15 кПа в течение 3–5 ч. Продукты реакции обрабатывали раствором соляной кислоты («х.ч.»), а затем отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Средний размер кристаллитов оценивали рентгеновским методом по формуле Шерера. На приборе Micromeritics TriStar II 3020 (США) измеряли удельную поверхность адсорбционным статическим методом БЭТ и параметры пористости – методом ВЖН. Морфологическую картину поверхности отмывых порошков проводили после напыления золотом с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

Вид тиглей и соответствующих им экранов после восстановления двойных оксидных соединений W и Mo приведен на рис. 1. Видно, что после восстановления всех прекурсоров при давлении 15 кПа, на внутренней боковой поверхности тиглей выше уровня их загрузки, на поверхности реакционной массы и на экранах наблюдаются отложения в виде корки из вещества белого цвета. В то же время, после восстановления $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$ при остаточном давлении 5 кПа реакционная масса представляет собой однородный порошок черного цвета (рис. 1, левый тигель 2а). Согласно данным РФА, выделения белого вещества на поверхностях реакционных масс и экранах представляют собой оксид металла-восстановителя. Ранее было установлено, что разделение продуктов реакции при восстановлении оксидных соединений парами магния обусловлено протеканием электронно-опосредованных реакций (ЭОР) [9]. При повышении остаточного давления в реакторе доля соединения, восстанавливаемого в режиме ЭОР, увеличивается и, тем самым, растет масса выделений MgO на поверхностях реакционных масс и экранов (рис. 1).

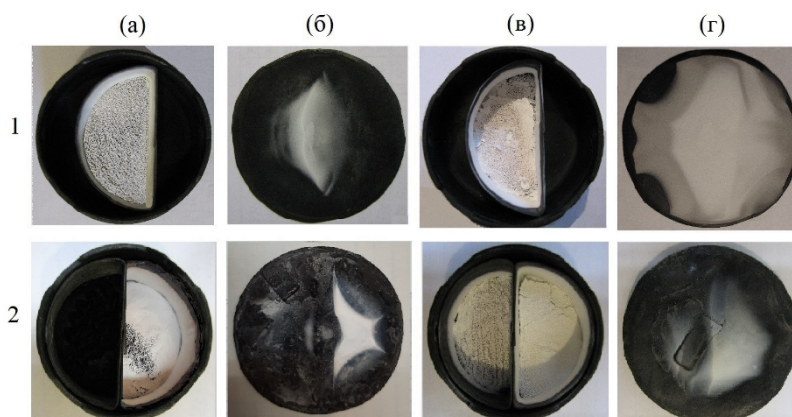
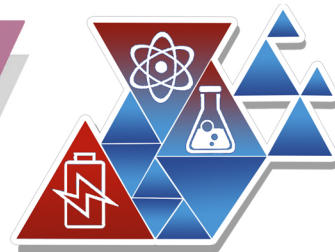


Рисунок 1. Тигли с реакционной массой (а, в) и соответствующие им экраны (б, г) после восстановления. Прекурсоры: $\text{Mo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_3$ (тигли 1а и 1в), $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$ (левые тигли 2а и 2в), $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$ (правые тигли 2а и 2в); $T=750^\circ\text{C}$, остаточное давление в реакторе: а, б – 5 кПа, в, г – 15 кПа.



Формирование твердого раствора Mo-W в результате восстановления двойных соединений подтверждается данными РФА. Удельная поверхность порошков сплавов, полученных при восстановлении $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$ и $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$, находится на уровне 20–22 м²/г, в то время как при восстановлении $\text{Mo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_3$ не превышает 9 м²/г. Это обусловлено тем, что после выщелачивания оксида металла-восстановителя после восстановления $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$ и $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$ остается большое количество нанопор, которые вносят значительный вклад в удельную поверхность порошка (рис. 2).

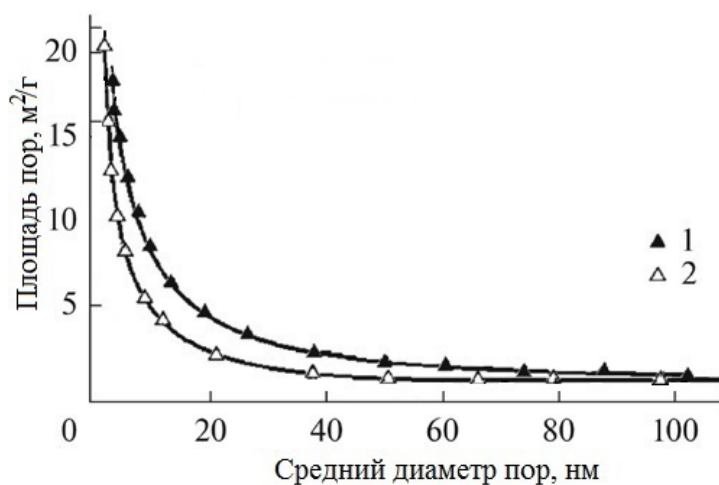


Рисунок 2. Суммарные кривые распределения пор для порошков сплава, полученных восстановлением парами магния соединений $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$ (1) $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$ (2).

Средний размер кристаллитов сплава, рассчитанный по формуле Шерера, находится в интервале 12–35 нм. Как видно из СЭМ-изображений, порошки сплава Mo-W представляют собой агрегированные конгломераты, в которых первичные частицы сплава имеют схожий внешний облик и близкие размеры (рис. 3). Параметры решетки сплавов, полученных восстановлением простого оксидного соединения $\text{Mo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_3$ и сложных соединений $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$ и $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$ составляют, соответственно, $0,3160 \pm 0,0001$ нм и $0,3153 \pm 0,0003$ нм, что близко к составам сплавов Mo-30 ат. %W и Mo-70 ат. %W.

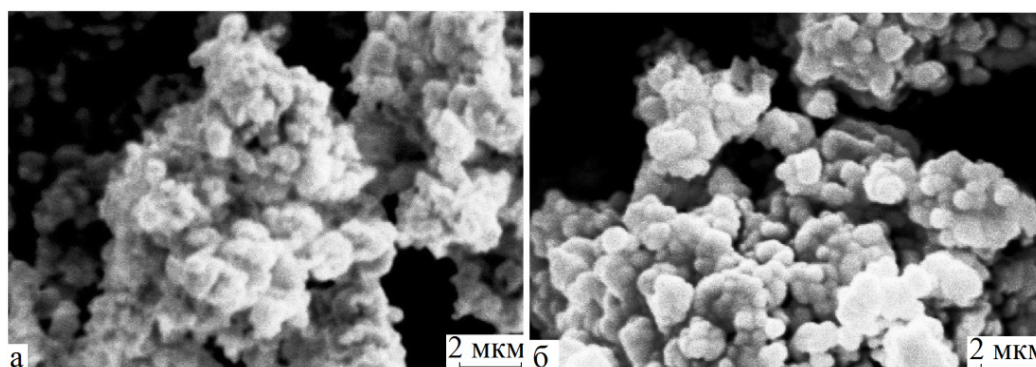


Рисунок 3. СЭМ-изображения высокодисперсных порошков сплава Mo-Wc удельной поверхностью 21 м²/г (а), 15 м²/г (б): прекурсоры: а – MgMo_{0.7}W_{0.3}O₄, б – CaMo_{0.7}W_{0.3}O₄.

Кривые адсорбции порошков сплавов, полученных при всех режимах восстановления Mo_{0.3}W_{0.7}O₃, CaMo_{0.7}W_{0.3}O₄ и MgMo_{0.7}W_{0.3}O₄, соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой. Количество вещества, адсорбируемого порошками сплавов, полученных при одинаковых остаточных давлениях, больше для порошков, полученных при более низких температурах (рис. 4). Это обусловлено большей коагуляцией частиц порошка сплава при более высоких температурах.

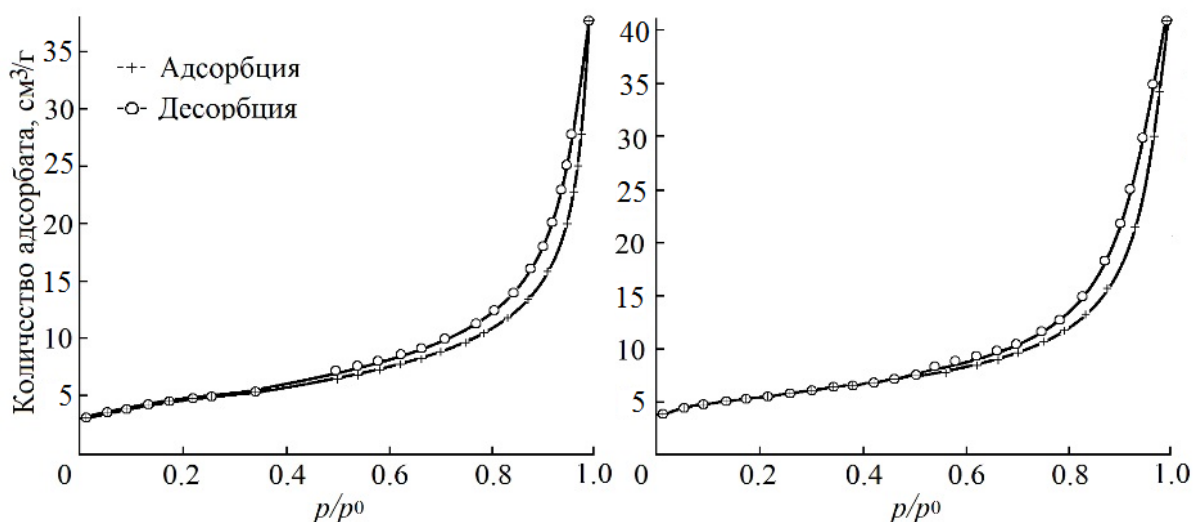
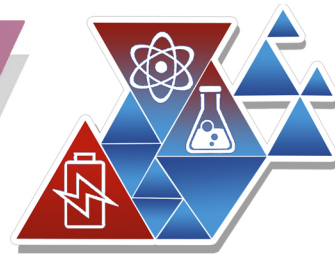


Рисунок 4. Кривые адсорбции-десорбции азота порошков сплавов Mo-W. Удельная поверхность порошков: а – 17 м²/г, б – 21 м²/г.

Таким образом, результаты исследований показали возможность получения порошков сплавов Mo-Wc развитой поверхностью магнетермическим вос-



становлением двойных оксидных соединений соответствующих металлов. В отличие от получения порошков сплавов Mo-Cr восстановлением молибдата хрома $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ парами магния [6], при близких условиях восстановления удельная поверхность порошков сплавов Mo-W в 2-3 раза ниже. Кроме того, состав получаемого сплава Mo-W не зависит от условий восстановления и близок к соотношению восстанавливаемых металлов в исходном двойном оксидном соединении.

Список литературы

1. Gonzalez G., Sagarzazu A., Villalba R., Ochoa J. // J. Alloys Compd. 2007. V. 434–435. P. 525–529.
2. Tran C.C., Mohan O., Banerjee A. et al. // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 16265.
3. Li S., Zhang Y., Han F. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 600. P. 154134.
4. Портной В.К., Леонов А.В., Филиппова С.Е. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. С. 961–967.
5. Sun C., Hai X., Xi S. et al // J. Alloys Compd. 2018. V. 731. P. 667–677.
6. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. С. 37–43.
7. Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н., Макарова Т.И., Орлов В.М. // Известия СПбГТИ (ТУ). 2017. № 38 (64). С. 44–47.
8. Орлов В.М., Колосов В.Н. // Доклады Академии наук. 2016. Т. 468. С. 288–292.
9. Колосов В.Н., Орлов В.М. // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484. С. 447–450.