

УДК 661.225.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ШИХТЫ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОСЛОИСТОГО ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС

Иртегов Ю.А., Ан В.В., Коробочкин В.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск,  
e-mail: irtegovu@gmail.com

Исследован фазовый состав продуктов и параметры взаимодействия нанодисперсного порошка молибдена, полученного электрическим взрывом проводника, и элементарной серы в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Представлены температурная зависимость и фотографии процесса горения стехиометрической смеси металла с серой, исследовано влияние избытка серы в шихте (от 0 до 20% мас.) на скорость и максимальную температуру горения образцов при постоянном давлении. Установлено, что увеличение избытка серы снижает скорость горения с 0,8 до 0,41 см/с и максимальную температуру горения. Показано, что при горении стехиометрической смеси продукт представляет собой смесь сульфидов молибдена:  $2\text{H-MoS}_2$ ,  $3\text{R-MoS}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . Согласно результатам рентгенофазового анализа, при увеличении содержания серы в шихте рефлексы фазы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  исчезают и при избытке серы более 15% мас. основной фазой в продукте является гексагональный дисульфид молибдена.

**Ключевые слова:** дисульфид молибдена, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, фазовый состав

## STUDY OF MIXTURE COMPOUND EFFECT ON PHASE COMPOSITION OF NANOLAMELLAR MOLYBDENUM DISULFIDE PRODUCED BY SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS

Irtegov Y.A., An V.V., Korobochkin V.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: irtegovu@gmail.com

Product phase composition and molybdenum nanopowder obtained by electrical explosion of wire and elementary sulphur interaction parameters were studied. Synthesis was self-propagating high temperature synthesis (SHS). Temperature curves and stoichiometric mixture combustion process photographs were represented. Effect of sulphur excess in reaction mixture (from 0 to 20 wt%) on combustion rate and temperature was studied under constant pressure. It was found that sulphur excess increasing decreased combustion rate from 0,8 to 0,41 sm/s and also maximum combustion temperature. It was shown, that product of stoichiometric mixture combustion was the mixture of molybdenum sulfides:  $2\text{H-MoS}_2$ ,  $3\text{R-MoS}_2$  and  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . According to XRD peaks of  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  phase disappeared with sulphur content increasing and under sulphur excess 15 wt% product had hexagonal molybdenum disulfide as the main phase.

**Keywords:** molybdenum disulfide, self-propagating high temperature synthesis, phase composition

Среди дихалькогенидов переходных металлов VI группы дисульфид молибдена является наиболее изученным и, благодаря своим уникальным свойствам, широко применяемым в различных областях. Кроме традиционного использования крупнодисперсного порошка в качестве твердого смазочного материала и катализатора сероочистки нефти в современных работах исследуется возможность применения наноразмерных частиц дисульфида молибдена в качестве электрода литий-ионных батарей [6] и в смазочных композиционных материалах [7, 8]. Также изучаются антифрикционные покрытия на основе  $\text{MoS}_2$  с новыми трибологическими свойствами [10]. Большинство из известных методов получения наноразмерных и наноструктурных частиц дихалькогенидов переходных металлов, такие как гидротермальный [12], сульфидирование исходных наночастиц металла или оксида металла [11], золь-гель [9] и другие, обладают низкой производительностью и выходом продукта, зачастую тре-

буют термической обработки для полной кристаллизации дихалькогенида. Не столь распространенный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) также может быть применен для получения наноструктурных частиц дисульфида вольфрама и молибдена [1] и обладает рядом преимуществ. В ранних работах [2, 5], посвященных СВ-синтезу наноразмерного дисульфида молибдена, было исследовано влияние параметров синтеза и состава шихты на характеристики горения и содержание свободной серы в продукте. Вместе с тем влияние на фазовые свойства материала было изучено недостаточно.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование влияния содержания серы в шихте на фазовый состав нанослоистых частиц дисульфида молибдена, полученного методом СВС.

### Материалы и методы исследования

Нанослоистые частицы дисульфида молибдена были синтезированы по следующей методике. Полу-

ченный электрическим взрывом проводника и затем пассивированный в течение 24 часов на воздухе нанопорошок молибдена смешивался с элементарной серой марки «осч», предварительно просеянной через сито с размером ячеек в 45 мкм. Средний размер частиц молибдена составлял 110 нм. Затем шихту прессовали в цилиндрические образцы диаметром 30 мм и массой 50 г. СВЧ дисульфида проводили на установке, схема которой подробно описана в [1]. Синтез проходил в реакторе, представляющем собой герметичную камеру объемом 10 дм<sup>3</sup>, в которой можно создавать давление рабочего газа до 5 МПа. Прессованные цилиндрические образцы помещались в реактор на специальный держатель, сверху устанавливалась нихромовая спираль, соединенная с источником постоянного тока и обеспечивающая инициирование реакции. Для регистрации температуры в нижней части таблетки помещалась термопара, изготовленная из

проводников вольфрам-рениевых сплавов ВР-5 и ВР-20. В реакторе также имелось смотровое окно, через которое осуществлялась фоторегистрация процесса горения. Изменяя соотношение компонентов Mo:S, исследовались скорость и максимальная температура горения. Фазовый состав для полученных продуктов определялся помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000S, скорость сканирования 1 град./мин с шагом 0,02°. Расшифровку данных проводили с помощью базы данных рентгеновской дифракции JCPDS.

### Результаты исследования и их обсуждение

Характерная термограмма процесса взаимодействия стехиометрической смеси нанодисперсного молибдена с серой представлены на рис. 1.

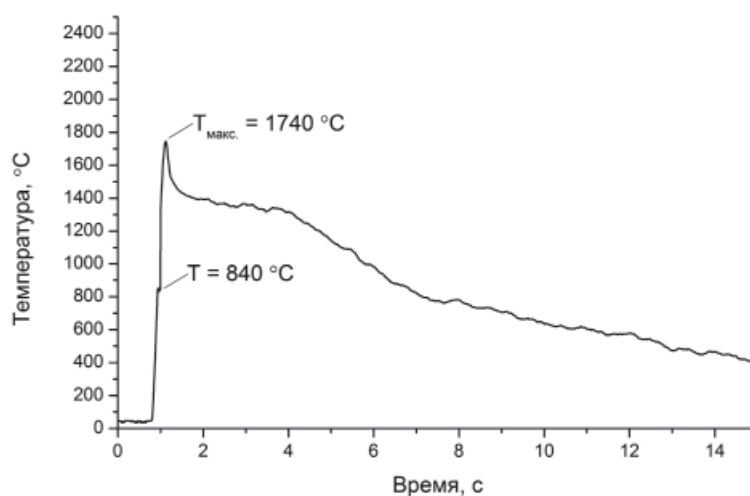


Рис. 1. Термограмма горения стехиометрической смеси Mo + S ( $P = 3$  МПа)

Как видно из термограммы, процесс горения нанопорошка молибдена с серой сопровождается стремительным ростом температуры, при этом в районе 840–860 °C на кривой наблюдается «ступенька» с постоянной температурой, которую можно отнести к фазовому переходу  $S_{ж} \rightarrow S_{г}$  в волне горения. Данное значение интерполируется со значения температуры кипения серы при различном давлении [4, 5]. Максимальная температура взаимодействия нанопорошка молибдена с элементарной серой составляет 1740 °C, что коррелирует с результатами работы [2]. Горение в конденсированных системах с легкоплавким реагентом было описано в [3] и может быть выражено элементарной моделью горения второго рода. В таких системах в волне горения легкоплавкий реагент плавится, и образуется поверхность, разделяющая области с кипящим и расплавленным реагентом. Данная поверхность характеризуется неполнотой превращения исходных веществ и температурой, равной температуре кипения легко-

плавкого реагента. Дореагирование веществ идет за фронтом горения в зоне, которая соответствует «плато» на термограмме Mo + S в интервале времени горения 2–4 с на рис. 1.

Фотографии процесса горения прессованного цилиндрического образца из стехиометрической смеси электровзрывного нанопорошка молибдена с элементарной серой при давлении аргона 3 МПа представлены на рис. 2. За начальную стадию ( $t = 0$  с) была принята стадия нагрева образца с помощью нихромовой спирали, на которую подавали напряжение, при этом на фотоснимках виден ее светящийся контур. На следующем снимке (№ 2) запечатлены моменты зажигания верхних слоев цилиндрических образцов, сопровождающихся яркой вспышкой, расплавлением элементарной серы в поверхностном слое и ее испарением. После стадии инициирования следует стадия протекания высокоэнтальпийной реакции (кадры № 3–8) нанопорошка с серой. После поджигания системы Mo + S фронт горения рас-

пространяется в осевом направлении вниз, а продукты горения практически не расши-

ряются, т.к. уровень верхнего слоя образца остается постоянным.

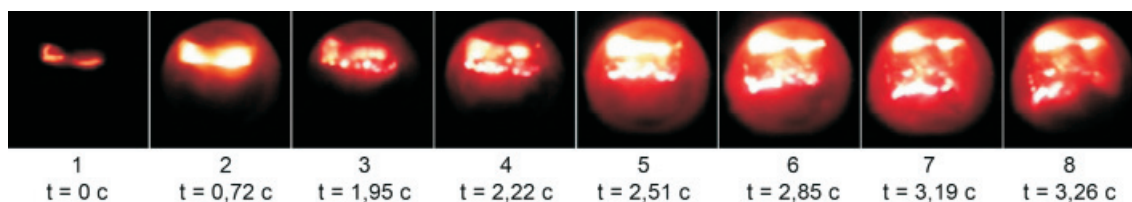


Рис. 2. Фотографии процесса горения стехиометрической смеси нанодисперсного порошка молибдена с серой ( $P = 3$  МПа)

На основе полученных фотографий и известного диаметра смотрового окна была рассчитана скорость горения нанопорошка молибдена. Влияние избытка серы на максимальную температуру горения и скорость горения изучалось на образцах с избытком реагента от 0 до 20% мас. с шагом 5%.

Увеличение избытка серы в реакционной смеси более 20% ведет к значительному увеличению содержания свободной серы в продукте, интенсивному ее испарению и осаждению на холодных стенках реактора. Результаты исследования представлены на рис. 3.

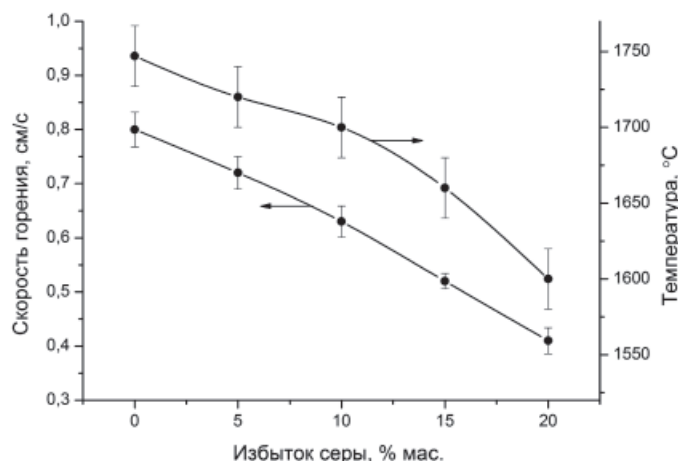


Рис. 3. Зависимость скорости и максимальной температуры горения от избытка серы в смеси с нанопорошком молибдена ( $P = 3$  МПа)

Согласно рис. 3, при увеличении избытка серы в смеси с нанодисперсным порошком молибдена наблюдается снижение скорости горения образца с 0,8 до 0,41 см/с и максимальной температуры горения до 1600°C при избытке 20% мас. Наблюдаемые зависимости обусловлены расходом теплоты основной реакции образования дисульфида молибдена на нагрев, плавление и кипение избыточной серы в шихте и общим торможением скорости распространения фронта.

Данные РФА продуктов системы Mo + S показали, что в результате взаимодействия нанопорошка молибдена с серой образуется смесь сульфидов (рис. 4), основной фазой в которой является  $\text{MoS}_2$  с гексагональной кристаллической решеткой, кроме того, присутствуют фаза ромбоэдрического  $\text{MoS}_2$  и фаза  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . Наличие фазы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  в продукте может быть связано с повышенным

уносом газообразной серы из зоны реакции. Из рентгенограмм видно, что с увеличением избытка серы в шихте интенсивность и количество рефлексов фазы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  снижается и в образце с 15% избытком серы ее не наблюдается, что говорит о полноте превращения исходной смеси в дисульфид молибдена. Размер ОКР для данного образца составляет 78 нм, что коррелирует с размером частиц исходного порошка молибдена. Увеличение избытка серы в шихте более 15% мас. не изменяет дифракционную картину продукта.

Исследование морфологии частиц полученного дисульфида молибдена, проведенное с помощью сканирующего электронного микроскопа, показало, что они представляют собой агломераты слоистых частиц и имеют полидисперсный состав. На рис. 5 представлена микрофотография

образца, полученного при избытке серы 15% мас. Видно, что они имеют неправильную форму и выраженную многослойную структуру, толщина отдельных частиц до-

стигает нескольких десятков нанометров. Проведенные ранее трибологические исследования показали высокие характеристики исследуемого материала.

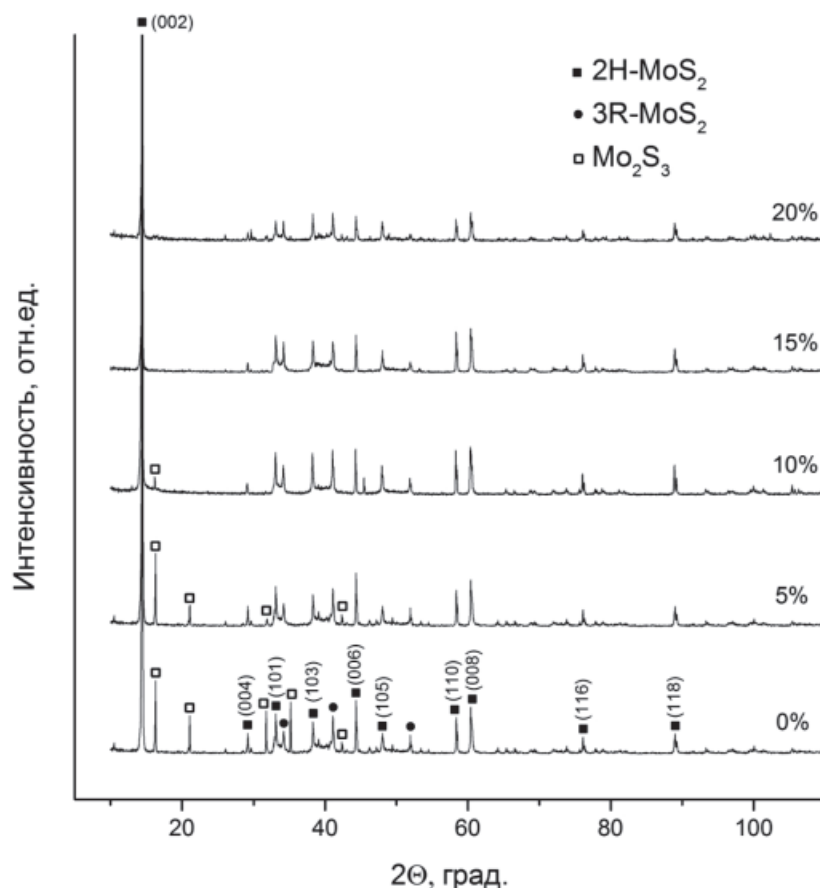


Рис. 4. РФА продуктов синтеза при различном избытке серы в исходной смеси с нанодисперсным порошком молибдена ( $P = 3$  МПа)

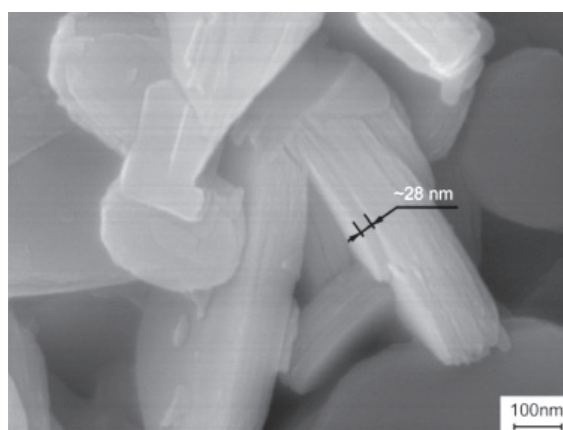


Рис. 5. Микрофотография MoS<sub>2</sub> (избыток серы – 15% мас.)

#### Выводы

Увеличение содержания серы в шихте при синтезе наноструктурного дисульфида молибдена снижает скорость и максималь-

ную температуру горения. При этом при избытке серы более 15% мас. в продукте наблюдается в основном фаза гексагонального дисульфида молибдена, при меньшем

содержании серы образуется многофазный продукт. Таким образом, согласно результатам РФА, оптимальным содержанием элементарной серы в исходной смеси с нанопорошком молибдена является избыток серы 15% мас.

*Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России в 2009–2013 годах» (государственный контракт № П1042 от 31.05.2010 г.). Аналитические исследования были проведены на оборудовании научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ.*

*Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.*

### Список литературы

1. Трибологические свойства нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена / В.В. Ан, Ю.А. Иртегов, Н.А. Яворовский, А.И. Галанов, В.М. Погребенков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 11. – С. 326–331.
2. СВС ультрадисперсного дисульфида молибдена / В.Г. Иванов, С.Н. Леонов, О.В. Гаврилюк, В.Н. Герасимова // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30. – № 5. – С. 54–58.
3. Мержанов А.Г. Новые элементарные модели горения второго рода // Доклады Академии наук СССР. – 1977. – Т. 233. – № 6. – С. 1130–1133.
4. Справочник серноокислотчика. – М.: Изд-во Химия, М. 1971. – 744 с.
5. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Известия вузов. Физика. – 1996. – № 4. – С. 114–136.
6. Chuanqi F., Jun M., Hua L., Rong Z., Zaiping G., Huakun L. // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – № 44. – P. 1811–1815.
7. Hu K., Liu M., Wang Q.J., Xu Y.F., Schraube S., Hu X.G. // *Tribology International*. – 2009. – № 42. – P. 33–39.
8. Imene L., Beatrice V., Jean-Michel M., Fabrice D. // *Wear*. – 2012. – № 296. – P. 558–567.
9. Li N., Chai Y., Dong B., Liu B., Guo H., Liu C. // *Materials Letters*. – 2012. – № 88. – P. 112–115.

10. Skarvelis P., Papadimitriou G.D. // *Tribology International*. – 2009. – № 42. – P. 1765–1770.

11. Sun S., Li Z., Chang X. // *Materials Letters*. – 2011. – № 65. – P. 3164–3166.

12. Wang S., Li G., Du G., Jiang X., Feng C., Guo Z., Kim S.-J. // *Chinese Journal of chemical engineering*. – 2010. – № 18. – P. 910–913.

### References

1. An. V.V., Irtegov Y.A., Yavorovskiy N.A., Galanov A.I., Pogrebenkov V.M. *Izvestiya Vysshykh Uchebnykh Zavedeniy. Fizika*, 2011, T. 54, no. 11, pp. 326–331.
2. Ivanov V.G., Leonov S.N., Gavriluk O.V., Gerasimova V.N. *Fizika gorenija i vzryva*, 1994, T. 30, no. 5, pp. 54–58.
3. Merzhanov A.G. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1977, T. 233, no. 6, pp. 1130–1133.
4. *Spravochnik sernokislotchika* [Handbook of sulfuric acid engineer]. Moscow: Khimiya Publ., 1971. 744 p.
5. Yavorovskiy N.A. *Izvestiya Vysshykh Uchebnykh Zavedeniy. Fizika*, 1996, no. 4, pp. 114–136.
6. Chuanqi F., Jun M., Hua L., Rong Z., Zaiping G., Huakun L. *Materials Research Bulletin*, 2009, no. 44, pp. 1811–1815.
7. Hu K., Liu M., Wang Q.J., Xu Y.F., Schraube S., Hu X.G. *Tribology International*, 2009, no. 42, pp. 33–39.
8. Imene L., Beatrice V., Jean-Michel M., Fabrice D. *Wear*, 2012, no. 296, pp. 558–567.
9. Li N., Chai Y., Dong B., Liu B., Guo H., Liu C. *Materials Letters*, 2012, no. 88, pp. 112–115.
10. Skarvelis P., Papadimitriou G.D. *Tribology International*, 2009, no. 42, pp. 1765–1770.
11. Sun S., Li Z., Chang X. *Materials Letters*, 2011, no. 65, pp. 3164–3166.
12. Wang S., Li G., Du G., Jiang X., Feng C., Guo Z., Kim S.-J. *Chinese Journal of chemical engineering*, 2010, no. 18, pp. 910–913.

### Рецензенты:

Сваровский А.Я., д.т.н., профессор Северского технологического института Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», г. Северск;

Корчевин Н.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой «Химия», ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет путей сообщения», г. Иркутск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.