



Получено: 12.11.2021 г. | Принято: 24.11.2021 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.1.34.37>

Научная статья

КЕРАМИКА ИЗ НАНОПОРОШКА ОКСИДА МОЛИБДЕНА: СВОЙСТВА И СОЗДАНИЕ SPS-МЕТОДОМ

В.И.Лысенко¹, д.ф.-м.н., вед. науч. сотр., ORCID: 0000-0003-0209-6299 / vl@itam.nsc.ru

Аннотация: С помощью метода электроискрового спекания (ЭИС) на основе наноразмерного порошка оксида молибдена создана мелкозернистая (порядка 0,5–1 мкм), плотная (4,57 г/см³), прочная (предел прочности на сжатие 0,1 ГПа, модуль упругости Юнга 60 ГПа) керамика с микротвердостью 2,1 ГПа.

Ключевые слова: электроискровое спекание, нанопорошок, керамика, оксид молибдена

Для цитирования: Лысенко В.И. Керамика из нанопорошка оксида молибдена: свойства и создание SPS-методом. НАНОИНДУСТРИЯ. 2022. Т. 15. № 1. С. 34–37. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.1.34.37>

Received: 12.11.2021 | Accepted: 24.11.2021 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.1.34.37>

Original paper

CERAMICS PREPARED FROM MOLYBDENUM OXIDE POWDER: PROPERTIES AND PRODUCTION BY SPS METHOD

V.I.Lysenko¹, Doct. of Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, ORCID: 0000-0003-0209-6299 / vl@itam.nsc.ru

Abstract: Strong fine-grained ceramics (0.5–1 μm) based on molybdenum oxide nanopowder was prepared using spark plasma sintering (SPS) method. It has density of 4.57 g/cm³, compressive strength of 0.1 GPa, and Young modulus 60 GPa with microhardness of 2.1 GPa.

Keywords: spark plasma sintering, nanopowder, ceramics, molybdenum oxide

For citation: Lysenko V.I. Ceramics prepared from molybdenum oxide powder: properties and production by SPS method. NANOINDUSTRY. 2022. V. 15, no. 1. PP. 34–37. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2022.15.1.34.37>

ВВЕДЕНИЕ

Отличия между нанокристаллическими и крупнозернистыми материалами в упругих, демпфирующих, прочностных, тепловых, электрических, магнитных и диффузионных свойствах обусловлены не только малым размером зерен в нанокристаллических материалах, но и особым состоянием поверхности или границ зерен в них [1].

Одним из направлений нанотехнологий является создание керамики, получаемой из наноразмерных

INTRODUCTION

The differences between nanocrystalline and coarse grained materials as regards elastic, damping, strength, thermal, electrical, magnetic and diffusion properties depend not only on the small grain size in nanocrystalline materials, but also on a special surface state or grain boundaries in it [1].

One of the nanotechnology trends is production of ceramics from nanoscale powders in which very small grain sizes can be retained. It is expected

¹ Институт теоретической и прикладной механики, г. Новосибирск, Россия / Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Novosibirsk, Russia



порошков, в которой удастся сохранить очень малые размеры зерна. Предполагается, что нанокерамика будет обладать не только свойствами керамики, полученной из крупнозернистых материалов, но и некоторыми уникальными (например, сверхпластичностью [2]).

Известно, что чем меньше размер зерен керамики и чем больше развита зернистая структура, тем прочнее и тверже керамика. Вместе с тем в нанопорошках, используемых для получения керамики, существуют устойчивые трудноразрушаемые агломераты наночастиц [3], что требует применения нестандартных методов компактирования (например, метода горячего прессования).

Современное состояние исследований по нанокерамике, созданной из различных нанопорошков, достаточно хорошо отражено в работе [4] и других, в том числе автора [5–11].

На этот раз исследуется керамика, созданная из нанопорошка оксида молибдена.

Оксид молибдена (VI) MoO_3 используется в производстве металлического молибдена (который служит как добавка в сталь и коррозионно-стойкие сплавы), является со-катализатором для использования в промышленном производстве акрилонитрила, применяется в электрохимических устройствах и дисплеях, используется для компонентов глазурей и пигментации красителей.

Целью настоящей работы было создание с помощью метода ЭИС из нанодисперсного порошка оксида молибдена плотной и твердой керамики с мелкозернистой (менее микрометра) структурой.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В данных исследованиях использовался нанопорошок оксида молибдена MoO_3 , созданный российской фирмой "Новосибирские наноматериалы" (NskNano) (здесь порошки синтезируются с помощью электрического взрыва проводника (ЭВП)).

Средний размер частиц исходного порошка составлял $d=90\text{--}110$ нм.

Порошок обладал следующими свойствами: чистота 98%, цвет – желтый, форма частиц сферическая, кристаллическая структура – орторомбическая.

Для этого порошка спекание проводилось на установке Labox "Sinter Land" ИГиЛ СО РАН методом электроискрового спекания (горячего прессования с использованием спекающей искровой плазмы) (Spark Plasma Sintering – SPS), когда импульсы электрического тока проходят через заранее спрессованный порошок (в данных экспериментах сила тока достигала 2 кА при поданном напряжении 3–4 В). Основным отличием ЭИС от традиционного прессования (при последовательных прессованиях и спеканиях) является подведение импульсного электрического

that nanoceramics will not only have the properties of ceramics obtained from coarse-grained materials, but also some unique ones (such as superplasticity [2]).

It is known that the smaller the ceramics grain size and the more developed the grain structure, the stronger and harder the ceramics are. At the same time, in the nanopowders used for production of ceramics, there are stable hard-to-break agglomerates of nanoparticles [3], which requires the use of non-standard methods of compaction (for example, hot pressing method).

The state of the art on nanoceramics prepared from various nanopowders is fairly well documented in papers [4–6] and others, including the author [7–13].

In this paper a ceramic produced from molybdenum oxide nanopowder has been studied.

Molybdenum oxide (VI) MoO_3 is used in production of metallic molybdenum (which serves as an additive to in steel and corrosion resistant alloys). It is a co-catalyst for use in the industrial production of acrylonitrile, applied in electrochemical devices and displays, and used in glaze components and pigmentation dyes.

The aim of this work was to create dense and hard ceramics with a fine-grained (less than micron) structure from molybdenum oxide nanodisperse powder using the SPS method.

DESCRIPTION OF THE EXPERIMENT

In these studies, molybdenum oxide MoO_3 nanopowder created by the Russian company Novosibirsk Nanomaterials (NskNano) was used (here powders are synthesized using an electrical conductor explosion (EVP)).

The average particle size of the initial powder was $d=90\text{--}110$ nm.

The powder had the following properties: purity 98%, colour yellow, spherical particle shape, orthorhombic crystal structure.

For this powder sintering was carried out on Labox "Sinter Land" unit of IGI L SB RAS by the method of spark plasma sintering (hot pressing with the use of sintering spark plasma, SPS), when pulses of electric current pass through the pre-compressed powder (in these experiments the current strength reached 2 kA at a voltage of 3–4 V). The main difference of SPS from conventional pressing (successive pressing and sintering) is the pulse electric current directly applied to the sample, which results in rapid heating of the powder and largely preservation of its microstructural parameters in the consolidated material. The pressing was carried out at different maximum temperatures (670 and 750 °C)



тока непосредственно к образцу, что способствует быстрому нагреву порошка и сохранению в значительной степени его микроструктурных параметров в консолидированном материале. Прессование проводилось при разных максимальных температурах (670 и 750 °С) и давлении 40 МПа. Скорость нагрева обычно была 100°/мин, выдержка при максимальной температуре – 3 мин.

Микротвердость всех образцов керамики исследовалась с помощью микротвердомера ПМТ-3.

Предел прочности на сжатие и модуль упругости Юнга определялись с помощью машины для прочностных испытаний материалов Zwick/Roell Z005 (Германия).

На электронном сканирующем микроскопе ZEISS EVO-50WDS-XVP-BU ИТПМ СО РАН исследовались сколы керамики после напыления на них слоя золота.

Рентгенографическое исследование полученной керамики проведено с помощью дифрактометра HZG-4 с монохроматическим Cu-K α -излучением, при скорости записи 2 град/мин, напряжении 35 кВ и токе 35 мА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Диаметр и толщина полученных образцов керамики составляли 10,4–10,5 мм и 1,8–1,9 мм, а плотность керамики – 4,57 г/см³ (относительная плотность – относительно табличной плотности – была 0,974).

Рентгенографическое исследование полученной керамики показало, что образец представляет собой оксид молибдена MoO₃ (35–609) с орторомбической структурой, пространственной группой Pbnm (No. 62) и размерами решетки $a=3,963 \text{ \AA}$, $b=13,856 \text{ \AA}$ и $c=3,6966 \text{ \AA}$.

На рис.1 приведена электронная сканирующая микроскопия скола керамики при $T_{\max}=670^\circ\text{C}$. Видно, что размер зерен полученной керамики порядка 0,5–1 мкм, то есть с помощью метода ЭИС создана мелкозернистая плотная керамика.

Микротвердость полученной керамики при $T_{\max}=750^\circ\text{C}$ оказалась сравнительно высокой – $Hv=2,1 \text{ ГПа}$.

Предел прочности на сжатие полученной керамики был $\sigma_B=0,1 \text{ ГПа}$, а модуль упругости Юнга – $E=60 \text{ ГПа}$.

Таким образом, с помощью метода электроискрового спекания на основе наноразмерного порошка оксида молибдена создана мелкозернистая (порядка 0,5–1 мкм), плотная, прочная керамика с микротвердостью 2,1 ГПа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность А.Г.Анисимову, В.И.Мали, В.А.Емелькину, Г.В.Трубачеву, Г.А.Позднякову и А.А.Гусеву за помощь в работе.

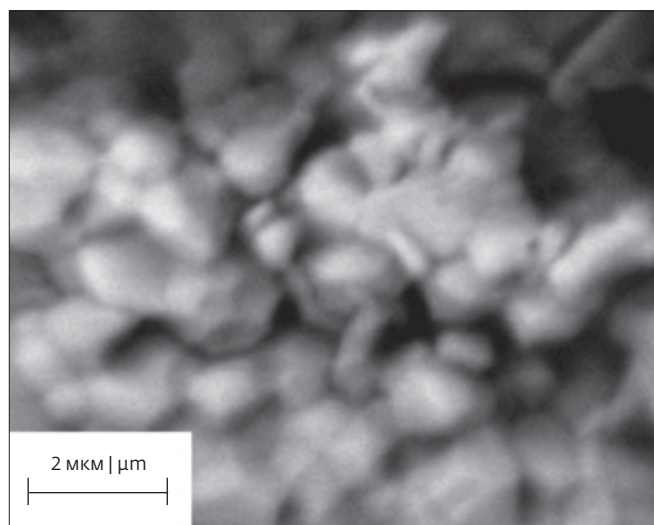


Рис.1. Электронная сканирующая микроскопия скола керамики, спеченной при $T_{\max}=670^\circ\text{C}$

Fig.1. Electron scanning microscopy of ceramic chippings at $T_{\max}=670^\circ\text{C}$

and pressures of 40 MPa. The heating rate was, typically, 100°/min and the holding time at the maximum temperature was 3 min.

The micro-hardness of all ceramic samples was studied using a PMT-3 micro-hardness tester.

The compressive strength and Young's modulus were determined using a Zwick/Roell Z005 strength testing machine (Germany).

Chippings of ceramics were sputtered with gold and, afterwards, studied with the aid of a ZEISS EVO-50WDS-XVP-BU electron scanning microscope.

X-ray examination of the obtained ceramics was carried out using a HZG-4 diffractometer with monochromatic Cu-K α radiation, a recording rate of 2 deg/min, a voltage of 35 kV and a current of 35 mA.

RESULTS AND DISCUSSION

The diameter and thickness of the obtained ceramic specimens were 10.4–10.5 mm and 1.8–1.9 mm, and the ceramic density was 4.57 g/cm³ (relative density (relative to the table density) was 0.974).

X-ray diffraction study of the ceramics showed that the sample is MoO₃ (35–609) with an orthorhombic structure, space group Pbnm (No. 62) and lattice dimensions $a=3.963 \text{ \AA}$, $b=13.856 \text{ \AA}$ and $c=3.6966 \text{ \AA}$.

Fig.1 shows electron scanning microscopy of ceramic chippings at $T_{\max}=670^\circ\text{C}$. It can be seen that the grain size of obtained ceramics is about 0.5–1 μm , i.e. using SPS method a fine-grained dense ceramic was created.



ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Моисеев И.И., Климов Д.М., Спицын Б.В., Котов Ю.А., Русанов А.И., Микаэлян А.Л., Алфимов М.В., Раховский В.И. Обсуждение проблем нанотехнологии. Вестник Российской академии наук. 2003. Т. 73. № 7. С. 429–449.
2. Zhou X., Hulbert Dustin M., Kuntz Joshua D., Sadangi Rajendra K., Shukla Vijay, Kear Bernard H., Mukherjee Amiya K. Superplasticity of zirconia-alumina-spinel nanoceramic composite by spark plasma sintering of plasma sprayed powders. Materials Science and Engineering A. 2005. V. 39. PP. 353–359.
3. Анциферов В.Н., Перельман В.Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. М., 2001. С. 175–202.
4. Nanostructures: Physics and Technology. Proceedings of 16th International Symposium, June 25–29, 2007, Novosibirsk Ioffe Institute. St.Peterburg, 2007. 370 p.
5. Лысенко В.И., Анисимов А.Г., Мали В.И., Емелькин В.А. Микротвердость керамики на основе различных нанопорошков оксида алюминия, полученной разными методами. Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 5. С. 577–580.
6. Лысенко В.И. Создание и свойства керамики из нанопорошка оксида ниобия. Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 5. С. 109–112.
7. Лысенко В.И. Создание и свойства керамики из нанопорошка оксида вольфрама. НАНОИНДУСТРИЯ. 2017. № 3. С. 68–71.
8. Лысенко В.И. Создание и свойства керамики из нанопорошка оксида кобальта. Стекло и керамика. 2017. № 4. С. 15–16.
9. Лысенко В.И. Керамика из нанопорошка диоксида титана: создание методом SPS и свойства. НАНОИНДУСТРИЯ. 2019. Т. 12. № 5(91). С. 246–249.
10. Лысенко В.И. Создание керамики из нанопорошка диоксида циркония методом SPS и ее свойства. НАНОИНДУСТРИЯ. 2020. Т. 13. № 1(94). С. 40–43.
11. Лысенко В.И. Керамика из нанопорошка оксида меди, созданная SPS-методом. НАНОИНДУСТРИЯ. 2021. Т. 14. № 2. С. 132–134.

Декларация о конфликте интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

The micro-hardness of the ceramics obtained at $T_{\max} = 750$ °C turned out to be relatively high ($H_v = 2.1$ GPa).

The compressive strength of the ceramics obtained is $\sigma_B = 0.1$ GPa and the Young's modulus is $E = 60$ GPa.

Thus, using the SPS method on the basis of nano-sized molybdenum oxide powder, a fine-grained (about 0.5–1 μm), dense and strong ceramic with micro-hardness of 2.1 GPa was obtained.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author thanks to A.G.Anisimov, V.I.Mali, V.A.Emelkin, G.V.Trubacheev, G.A.Pozdnyakov and A.A. Gusev for their help in this work.

PEER REVIEW INFO

Editorial board thanks the anonymous reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. It is also grateful for their consent to publish papers on the journal's website and SELibrary eLIBRARY.RU.

Declaration of Competing Interest. The author declares that he has no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

ВАЛИДАЦИОННАЯ ЛАБОРАТОРИЯ АСЕПТИКА

**Всё для аттестации сжатого воздуха и газов
KIT ASEPTICA ISO 8573 PRO**
www.aseptica.biz
 Тел.: (495) 585-88-15, (495) 274-01-02 E-mail: aseptic5858815@gmail.com