

## Кинетика окисления и поверхностно-ионизационные свойства микролегированных сплавов молибдена

К. О. Нагорнов, К. Е. Каменцев, А. А. Буш, В. И. Капустин

С использованием методов термогравиметрии, масс-спектрметрии, ИК-спектроскопии проведены комплексные исследования кинетики окисления и поверхностно-ионизационных свойств сплавов на основе молибдена, микролегированного элементами IV, VII и VIII групп Периодической системы. Установлено, что на основе указанных систем могут быть созданы две группы сплавов. Первая группа — характеризуется высокой эффективностью поверхностной ионизации органических соединений и существенно меньшей скоростью окисления по сравнению с чистым молибденом. Данные сплавы могут применяться в качестве эффективного материала термоэмиттеров ионов органических соединений. Во второй группе сплавы имеют несколько меньшую эффективность поверхностной ионизации по сравнению с первой группой сплавов, однако характеризуются очень низкой окислительной способностью в атмосфере воздуха. Данные сплавы могут применяться в качестве конструкционных материалов электронных приборов, в частности, приборов СВЧ диапазона.

**Ключевые слова:** сплавы молибдена, микролегированные сплавы, кинетика окисления, термогравиметрия, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, поверхностная ионизация, материалы электронной техники.

Complex investigations of the kinetic of oxidation and surface ionization properties of micro doped molybdenum alloys were made by using of the thermo-gravimeters, mass-spectrometry, infrared-spectrometry. Molybdenum in investigated alloys was doped by elements of IV, VII and VIII groups of Periodic system. It was established that two types of materials based on these alloys can be created. The alloys of the first group possess high efficiency of the surface ionization and its speed of oxidation less then for molybdenum. These alloys can be used as materials for thermo emitters of ions of the organic molecules. The surface ionization efficiency of the second group of alloys less then the surface ionization efficiency of the first group of alloys. But these alloys possesses very low speed of oxidation on air and can be used as design materials of electron devices, for example microwave devices.

**Keywords:** molybdenum alloys, micro doped alloys, kinetic of oxidation, thermogravimetry, mass spectrometry, IR-spectrometry, surface ionization, materials for electronic.

### Введение

Молибден и ряд сплавов на его основе нашли широкое применение в электронике, в частности, в мощной СВЧ-технике [1], благодаря высокой температуре плавления, высокой теплопроводности и достаточной технологичности при механической обработке. Эти материалы хорошо соединяются с другими элементами конструкций приборов методами высокотемпературной пайки и хорошо согласованы по коэффициенту термического расширения с основными типами конструкционной керамики. Кроме того, на основе сплавов молибдена разра-

ботаны новые типы эмиссионных материалов для термоэмиттеров ионов, обеспечивающие селективную поверхностную ионизацию некоторых типов органических соединений [2, 3].

Основной недостаток конструкционных материалов из молибдена и его известных сплавов — их низкая устойчивость в окислительной среде. При использовании молибдена и его сплавов в качестве селективных термоэмиттеров ионов органических соединений в условиях воздуха атмосферного давления при рабочей температуре термоэмиттера, равной 350–450 °С, на его поверхности образуется рыхлый слой оксидов молибдена, в котором прорастают

“усы” из кристаллитов триоксида молибдена. И хотя свойства материала как термоэммиттера ионов определяются именно слоем оксида молибдена, образующийся рыхлый слой не обеспечивает требуемой долговечности термоэммиттера и высокой эффективности поверхностной ионизации органических соединений.

Имеющиеся литературные данные [4] и проведенные нами предварительные исследования [5] показали, что микролегированием молибдена элементами IV и VIII групп Периодической системы можно управлять скоростью окисления молибдена и скоростью испарения образующегося оксида молибдена. Кроме того, легирование молибдена указанными химическими элементами существенно влияет и на его поверхностно-эмиссионные свойства.

Цель работы — исследование влияния микродобавок в молибден элементов IV, VII и VIII групп Периодической системы на кинетику окисления таких сплавов, выяснению физико-химического механизма влияния указанных микродобавок в молибден на формирование оксидного слоя на поверхности молибдена, исследованию влияния микродобавок на поверхностно-эмиссионные свойства таких сплавов.

#### Методика и результаты экспериментальных исследований

Образцы сплавов молибдена, легированного элементами IV группы (цирконий, гафний), а также VII и VIII групп (рений, рутений, родий, иридий) Периодической системы выплавляли в электродуговой печи с нерасходуемым электродом в среде очищенного аргона. Содержание в сплавах элементов IV группы составляло 0 или 0,5%, содержание элемента VII группы — 0 или 0,05%, содержание элементов VIII группы — 0 или 0,1%. После выплавки сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме при температуре 1200°C в течение 10 часов. По данным микроструктурного анализа сплавы были однофазными со средним размером зерна 10–20 мкм. Образцы материалов для исследования кинетики окисления (размерами  $1 \times 1,5 \times 10$  мм<sup>3</sup>) и поверхностно-ионизационных свойств (диаметром 7 мм, толщиной 1,5 мм) вырезали электроэрозией, шлифовали и полировали механически и электрохимически.

Кинетику окисления микролегированных сплавов молибдена в условиях воздуха атмосферного давления исследовали с использованием термогравиметрической установки DERIVATOGRAPH-1500, в которой управление режимом нагрева образцов и сбор данных по изменению массы образцов при

окислении осуществлялся с помощью персонального компьютера.

Известны несколько подходов к обработке результатов экспериментальных исследований кинетики фазовых превращений, в частности, кинетики окисления материала. Наиболее универсальными является модель и вытекающие из нее уравнения Аврамы, которые позволяют учесть не только термодинамические характеристики процесса фазового превращения, но и особенности морфологии границ образующихся фаз [6]:

$$\xi = 1 - \exp(-At^n),$$

$$A = \beta \frac{\Delta G}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{акт}}}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $\xi$  — относительное количество образовавшейся новой фазы,  $\Delta G$  и  $\Delta E_{\text{акт}}$  — энергия Гиббса и энергия активации реакции,  $\beta$  — константа,  $n$  — параметр, отражающий морфологические особенности роста новых фаз. Отметим, что параметры  $\Delta E_{\text{акт}}$  и  $n$  — основные кинетические характеристики фазовых превращений.

Для определения кинетических параметров  $\Delta E_{\text{акт}}$  и  $n$  микролегированных сплавов молибдена окисление образцов осуществляли по следующему режиму: нагрев с постоянной скоростью 7°C/мин до некоторой фиксированной температуры  $T_{\text{макс}}$  и последующий изотермический отжиг при данной температуре в течение 3 часов. Обработка результатов термогравиметрических исследований на изотермическом участке нагрева в соответствии с уравнениями (1) позволяла определить порядок реакции окисления  $n$ , а на участке с “линейным” нагревом образцов с учетом найденного значения параметра  $n$  — энергию активации окисления  $\Delta E_{\text{акт}}$ .

Предварительные исследования показали, что при температуре 520–530 °C характер окисления и чистого молибдена, и его микролегированных сплавов изменяются, так что можно говорить о двух стадиях окисления — низкотемпературной и высокотемпературной. Поэтому при изучении кинетики окисления образцов были проведены две серии экспериментов: в первой — нагрев осуществляли до температуры  $T_{\text{макс}} = 500^\circ\text{C}$  и обработку результатов проводили в интервале температур 20–500°C, а во второй — нагрев осуществляли до температуры  $T_{\text{макс}} = 650^\circ\text{C}$  и обработку результатов проводили в интервале температур 530–650°C.

На рис. 1 в качестве примера экспериментальных результатов приведены кривые относительного

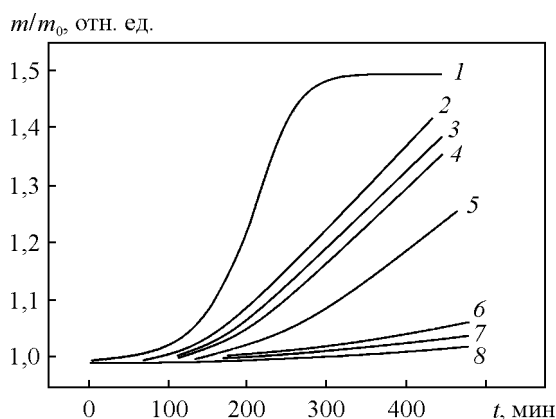


Рис. 1. Изменение веса образцов молибдена и некоторых его микролегированных сплавов при нагреве на воздухе: 1 — чистый молибден; 2 — Mo + 0,5% Hf + 0,1% Ru; 3 — Mo + 0,5% Zr + 0,1% Ru; 4 — Mo + 0,1% Ru; 5 — Mo + 0,5% Zr + 0,1% Ru + 0,05% Re; 6 — Mo + 0,5% Zr + 0,1% Rh; 7 — Mo + 0,5% Zr + 0,1% Ir; 8 — Mo + 0,5% Hf + 0,1% Ir.

изменения веса  $m/m_0$  от времени нагрева  $t$  для образцов чистого молибдена и некоторых его микролегированных сплавов при нагреве на воздухе атмосферного давления до температуры 650°C и последующей изотермической выдержке.

В табл. 1 — 3 приведены значения кинетических констант фазовых превращений молибдена и неко-

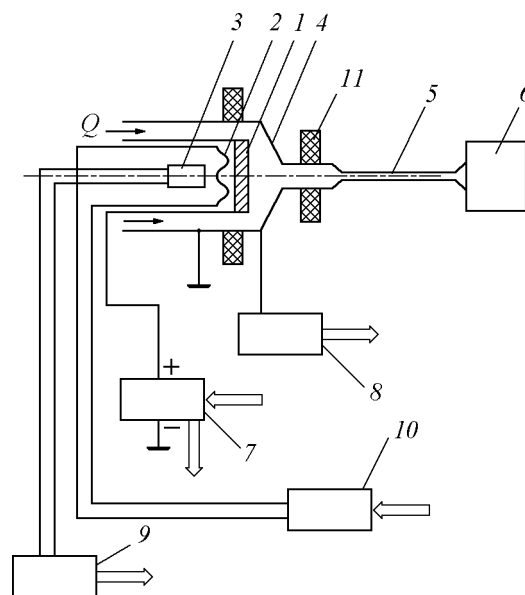


Рис. 2. Блок-схема установки для исследования поверхностно-ионизационных свойств материалов. 1 — термоэмиттер ионов; 2 — нагреватель; 3 — датчик температуры; 4 — коллектор ионов; 5 — капиллярная трубка; 6 — насос или масс-спектрометр типа Thermo Finnigan LCQ Deca XP; 7 — источник питания; 8 — усилитель тока ионов; 9 — контроллер температуры; 10 — блок нагрева термоэмиттера; 11 — изоляторы.

торых составов двойных и тройных сплавов для двух стадий окисления — низкотемпературной и высокотемпературной.

Исследование поверхностно-ионизационных свойств микролегированных сплавов молибдена были проведены на установке, схема которой приведена на рис. 2. Для некоторых составов сплавов были проведены исследования спектра масс фонового тока с поверхности термоэмиттеров ионов.

Таблица 2

Кинетические параметры окисления двойных сплавов Mo на воздухе

Состав	Порядок реакции окисления $n$ , отн. ед.		Энергия активации реакции окисления $E_{акт}$ , эВ	
	Первая стадия	Вторая стадия	Первая стадия	Вторая стадия
Mo + 0,5%Zr	1,06 ± 0,08	1,45 ± 0,06	0,71 ± 0,03	1,06 ± 0,06
Mo + 0,5%Hf	1,11 ± 0,09	1,24 ± 0,08	0,98 ± 0,08	0,55 ± 0,04
Mo + 0,1%Rh	0,97 ± 0,08	1,41 ± 0,09	2,20 ± 0,05	0,91 ± 0,09
Mo + 0,1%Ru	1,04 ± 0,09	2,00 ± 0,09	0,81 ± 0,06	0,47 ± 0,07

Таблица 3

Кинетические параметры окисления тройных сплавов Mo на воздухе

Состав	Порядок реакции окисления $n$ , отн. ед.		Энергия активации реакции окисления $E_{акт}$ , эВ	
	Первая стадия	Вторая стадия	Первая стадия	Вторая стадия
Mo + 0,5% Zr + 0,1% Rh	0,99 ± 0,08	0,93 ± 0,09	6,20 ± 0,03	2,50 ± 0,06
Mo + 0,5% Zr + 0,1% Ir	0,90 ± 0,09	0,81 ± 0,08	1,27 ± 0,08	0,54 ± 0,04
Mo + 0,5%Hf + 0,1% Ir	0,79 ± 0,04	1,56 ± 0,08	1,67 ± 0,07	0,85 ± 0,02
Mo + 0,5%Zr + 0,1% Ru	0,59 ± 0,02	2,30 ± 0,01	1,08 ± 0,04	0,49 ± 0,02

Для этого капиллярная трубка 5 вместо насоса 6 была соединена с масс-спектрометром высокого разрешения типа Thermo Finnigan LCQ Deca XP. Результаты измерений эффективности ионизации тестового амина (новокаина) на поверхности наиболее интересных с точки зрения поверхностно-ионизационных свойств сплавов молибдена приведены в табл. 4.

Таблица 4

Эффективность ионизации тестового амина на поверхности микролегированных сплавов молибдена

Состав	Эффективность ионизации, Кл/моль	
	при 350°C	при 400°C
Mo + 0,5%Zr + 0,1% Ru	45	150
Mo + 0,5% Zr + 0,1% Rh	23	100
Mo + 0,5% Hf + 0,1% Ru	36	110
Mo + 0,5% Hf + 0,1% Rh	63	95
Mo + 0,5% Re + 0,1% Ru	59	90
Mo + 0,1% Ir (монокристалл)	49	110
Mo + 0,1% Ir (поликристалл)	33	45

Исследование масс-спектров ионов фонового тока с поверхности термоэммиттеров проводили при нагреве термоэммиттеров со скоростью 4°C/с от комнатной температуры до температуры 500°C. На рис. 3 приведена типичная температурная зависимость интегрального ионного тока с поверхности термоэммиттера, а на рис. 4 и 5 — примеры масс-спектров ионного тока при температуре 450°C для двух составов сплавов.

В табл. 5 приведены основные типы ионных кластеров фонового тока термоэммиттера ионов для образца сплава Mo – Zr – Ru – Re. Для образцов

Таблица 5

Основные типы ионов фонового тока термоэммиттера при температуре 450°C для образца Mo – Zr – Ru – Re

№ п/п	Тип иона	Масса иона, а.е.м.	Относительная интенсивность, %
1	K <sup>+</sup>	39,22	10
2	H <sub>2</sub> O·K <sup>+</sup>	57,05	20
3	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·K <sup>+</sup>	74,74	40
4	ReO <sub>4</sub> ·H <sup>+</sup>	252,07	100
5	(MoO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O·K <sup>+</sup>	317,17	58
6	(MoO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	409,30	34
7	(MoO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ·K <sup>+</sup>	429,23	44
8	RuO <sub>4</sub> ·(MoO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·K <sup>+</sup>	464,83	47
9	(MoO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·ReO <sub>4</sub> ·H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	529,80	30
10	(MoO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·K <sup>+</sup>	594,77	15
11	(MoO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O·H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	621,83	15
12	(MoO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O·K <sup>+</sup>	641,77	24
13	(MoO <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O·H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	686,90	14
14	(MoO <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O·K <sup>+</sup>	706,90	18
15	(MoO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ·H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	798,99	15
16	(MoO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ·K <sup>+</sup>	818,97	10
17	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·(MoO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sup>+</sup>	779,00	7

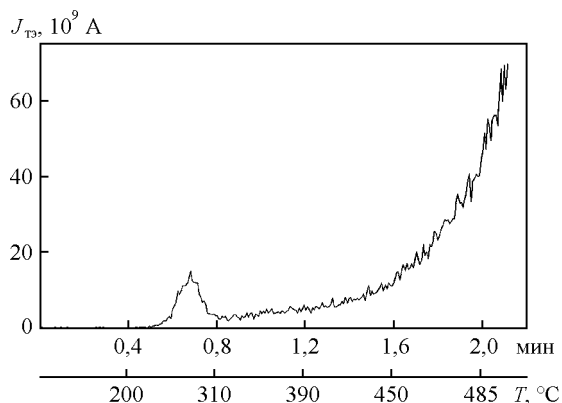


Рис. 3. Типичная температурная зависимость фонового ионного тока с поверхности термоэммиттеров.

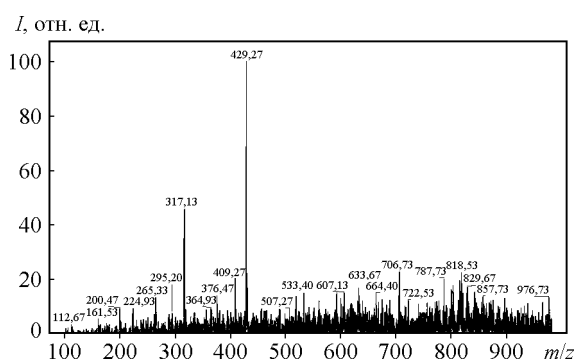


Рис. 4. Масс-спектры ионного тока для образца сплава Mo – Zr – Ru.

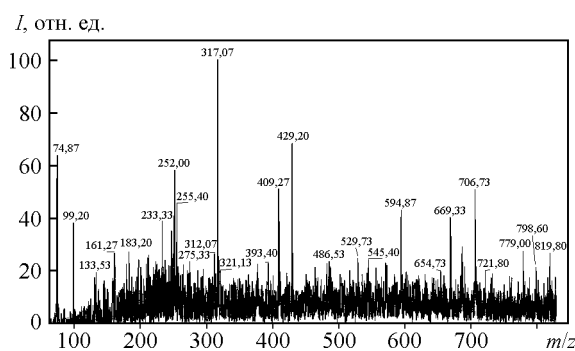


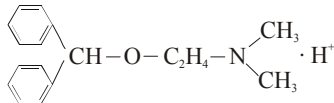
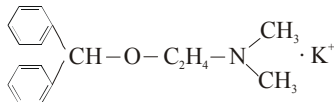
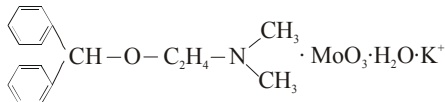
Рис. 5. Масс-спектры ионного тока для образца сплава Mo – Zr – Ru – Re.

сплавов других составов набор ионных кластеров, образующих фоновый ионный ток, качественно аналогичен и различается лишь соотношениями интенсивностей ионных токов кластеров.

В области малых масс ионов (до 200 а.е.м.) в масс-спектрах преобладают ионы K<sup>+</sup> и n(H<sub>2</sub>O)K<sup>+</sup>, а в области больших масс — кластеры оксидов, “захватившие” на поверхности термоэммиттера ионы H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>. В общем виде ионы, выходящие с поверхности термоэммиттера ионов в составе фонового тока, можно представить следующим образом:

Таблица 6

Основные типы ионов, образовавшихся при поверхностной ионизации димедрола

№ п/п	Тип иона	Масса иона, а.е.м.	Относительная интенсивность
1	 $\cdot \text{H}^+$	256,20	100
2	 $\cdot \text{K}^+$	294,04	30
3	 $\cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}^+$	457,80	20

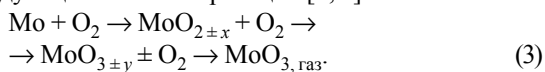
$$i = (\text{MoO}_2)_n \cdot (\text{MoO}_3)_m \cdot (\text{ZO})_k \cdot \text{S}^+, \quad (2)$$

где  $\text{ZO}$  —  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ReO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$ ;  $\text{S}^+$  — ионы  $\text{H}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{H}_3\text{O}$ ;  $n, m, k = 0, 1, 2 \dots$

При ионизации органических соединений на поверхности микролегированного сплава молибдена в масс-спектре наблюдается несколько типов вторичных ионных кластеров. В табл. 6 в качестве примера приведены основные типы ионов, образовавшихся на поверхности термоэмиттера при подаче в прибор паров димедрола [7]. Кроме указанных в табл. 6 ионов, масс-спектр содержит также некоторые типы ионов, входящие в состав фонового ионного тока термоэмиттера.

### Обсуждение результатов

На поверхности молибдена и его микролегированных сплавов в интервале температур 200–600°C в условиях воздуха атмосферного давления протекают следующие основные реакции [8, 9]:



Первая и вторая стадии реакции (1) отражают последовательное окисление молибдена, при этом можно ожидать, что степени отклонения  $x$  и  $y$  от стехиометрии образующихся оксидов будут зависеть от характера микролегирования основного компонента сплава — молибдена. В частности, если концентрация легирующего компонента  $\text{C}_4$  с валентностью +4 (цирконий, гафний) будет больше концентрации компонента  $\text{C}_{7,8}$  с валентностью +7 или +8 (рений, иридий, рутений, родий), то в индексах уравнений (3) будут знаки “минус”. Кроме того, эти же степени отклонения будут определять тип и

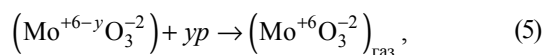
концентрацию на поверхности оксидного слоя активных центров, ответственных за поверхностную ионизацию органических соединений. Третья стадия реакции (3) отражает процесс испарения оксида с поверхности термоэмиттера.

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций [10] скорость первой и второй стадий реакции (3) в первом приближении можно представить в виде:

$$\begin{aligned} V_\Phi &= \frac{kT}{h} N_{\text{SO}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_V + \Delta S'}{k}\right) \times \\ &\times \exp\left(-\frac{\Delta H_V + \Delta H'}{kT}\right), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\Delta S_V$  и  $\Delta H_V$  — энтропия и энтальпия образования дефектов (отклонения от стехиометрии  $x$  и  $y$ ) в оксидах  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ ,  $\Delta S'$  и  $\Delta H'$  — энтропия и энтальпия образования собственно оксидов,  $N_{\text{SO}}$  — поверхностная концентрация центров протекания реакций окисления. При этом величины  $\Delta S_V$  и  $\Delta H_V$  для микролегированных сплавов молибдена будут зависеть также от типа и концентрации легирующих компонентов.

Так как атомы кислорода и молибдена в оксиде находятся в виде ионов, а испаряющийся триоксид молибдена — электрически нейтрален, то третью стадию реакции (3) при  $\text{C}_4 > \text{C}_{7,8}$  более детально можно представить в виде квазихимической реакции:



где  $p$  — концентрация дырок в валентной зоне оксида молибдена, равная [11]:

$$p = \frac{\alpha(1 + \beta N_V)^2}{N_V}, \quad (6)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — константы, зависящие от температуры. Тогда скорость испарения триоксида молибдена  $Q$  можно представить в виде

$$Q = \frac{\delta p^y}{1 + \beta N_v}, \quad (7)$$

где  $\delta$  — константа, зависящая от температуры,  $N_v$  — концентрация кислородных вакансий в оксиде. Из соотношений (6) и (7) видно, что скорость испарения триоксида молибдена сложным образом зависит от степени отклонения триоксида молибдена от стехиометрии, в частности, от типа и концентрации микролегирующих компонентов в молибдене.

Согласно предложенной ранее модели ионизации органических соединений на поверхности окисленного молибдена [12], данный процесс идет с участием протонов и гидроксил-ионов, образующихся на поверхности оксида при диссоциативной адсорбции на ней молекул воды. Поэтому и энергия связи протонов и гидроксил-ионов, и их предельная концентрация будут зависеть от типа и концентрации микролегирующих компонентов в молибдене.

Таким образом, можно выделить две основные задачи, которые могут быть решены путем микролегирования молибдена элементами с валентностью +4, а также +7 и +8:

1. Снижение испарения  $\text{MoO}_3$  с окисленного сплава молибдена, что позволит создать материалы, устойчивые в окислительной среде.

2. Формирование свободных связей для адсорбции на них протонов и гидроксил-ионов, что позволит создать высокоэффективные поверхностно-ионизационные источники ионов.

Первую задачу можно решить путем микролегирования молибдена атомами металлов из седьмой или восьмой групп Периодической системы — иридием, родием, рутением, которые “забирают” на себя кислородные связи молибдена.

Решение второй задачи обеспечивается, во-первых, микролегированием молибдена элементами четвертой группы Периодической системы — цирконием, титаном, гафнием, которые освобождают  $\text{O}^{2-}$  для адсорбции  $\text{H}^+$ , а также элементами восьмой и седьмой групп, которые “освобождают” соответственно два или один центр  $\text{Mo}^{+6}$  для адсорбции  $\text{OH}^-$ . При этом, естественно, должно выполняться соотношение  $C_4 > C_{7,8}$ . Отметим, что такое комплексное микролегирование в принципе позволяет решить одновременно обе отмеченные выше задачи.

Ниже приведена функциональная схема влияния таких микролегирующих компонентов на поверхностно-ионизационные свойства материала:

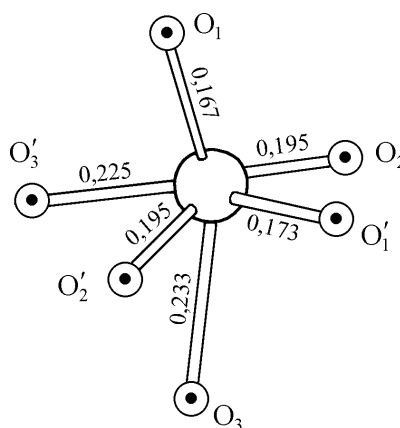
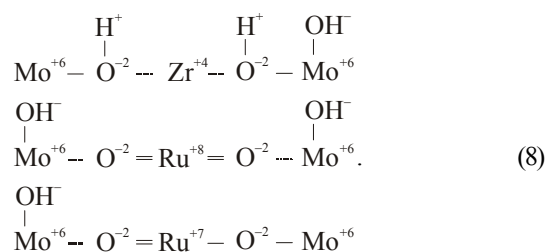


Рис. 6. Длины связей (в нм) в октаэдре  $[\text{MoO}_6]$  решетки оксида  $\text{MoO}_3$ .



Приведенная выше схема — упрощенная, так как не учитывает неэквивалентность связей “молибден — кислород” в триоксиде молибдена и, соответственно, неэквивалентность связей “легирующий компонент — кислород — молибден” в слое оксида на поверхности окисленного микролегированного сплава молибдена.

Атом молибдена в структуре  $\text{MoO}_3$ , как показано на рис. 6 [13], окружен шестью атомами кислорода в сильно нарушенном октаэдре. Расстояния  $\text{Mo} - \text{O}$  в октаэдре резко различны — от коротких связей  $\text{Mo} - \text{O}_1$  и  $\text{Mo} - \text{O}_1'$  длиной 0,167 и 0,173 нм, до длинных связей  $\text{Mo} - \text{O}_3$  и  $\text{Mo} - \text{O}_3'$  — 0,233 и 0,225 нм. В оксиде молибдена два атома кислорода соединены связью, близкой к двойной, два атома — связью, близкой к одинарной, два же атома связаны слабо.

В инфракрасных спектрах поглощения  $\text{MoO}_3$  наиболее короткие связи ( $\text{Mo} = \text{O}$ ) проявляются в виде дублета при 998 и 994  $\text{cm}^{-1}$ , что объясняется небольшим различием в длине этих связей. Связи  $\text{Mo} - \text{O}_2$  и  $\text{Mo} - \text{O}_2'$  имеют одинаковые длины 0,195 нм и в ИК-спектрах проявляются в виде колебаний при 815 и 870  $\text{cm}^{-1}$ , что обусловлено наличием двух мод колебаний. Наиболее длинные связи ( $\text{Mo} - \text{O}$ ) проявляются в виде широкой полосы, состоящей из двух пиков при 560 и 585  $\text{cm}^{-1}$ , что объясняется различием в длине связей. Наблюдаются также дополнительные моды колебаний при 512 и 490  $\text{cm}^{-1}$ .

Таблица 7

Линии поглощения в ИК-спектрах оксидов

Тип связи/оксид	Длина волны, см <sup>-1</sup>												
	998	994	975	945	870	815	798	585	560	540	512	490	440
	Mo = O <sub>1</sub>				Mo – O <sub>2</sub>			Mo---O <sub>3</sub>					
MoO <sub>3</sub>	++	++	–	–	++	++	–	++	++	–	++	++	+
MoO <sub>3</sub> + 5%ZrO <sub>2</sub>	++	++	+	+	++	++	+	++	++	–	++	++	+
MoO <sub>3</sub> + 5% RuO <sub>4</sub>	++	++	–	–	++	++	–	++	++	+	++	++	–

Обозначения: ++ — сильная линия, + — слабая линия, – — линия отсутствует.

Для уточнения характера оксидной структуры, образующейся на поверхности микролегированных сплавов молибдена, нами были исследованы ИК-спектры чистого оксида молибдена, оксида молибдена, содержащего 5% оксида циркония, и оксида молибдена, содержащего 5% оксида рутения. Указанные оксидные системы были получены соответственно: окислением чистого молибдена, высокотемпературным отжигом на воздухе смеси оксидов молибдена и циркония, высокотемпературным отжигом на воздухе смеси оксида молибдена и рутения. Образцы для исследований были приготовлены прессованием таблеток диаметром 11 мм и толщиной 2 мм из KBr, в которые добавляли по 5% соот-

ветствующих оксидных систем. ИК-спектры поглощения были получены на спектрометре фирмы BRUKER и приведены на рис. 7. Так как концентрация легирующих компонентов в оксиде молибдена мала, для выявления слабых пиков в структуре ИК-спектров сложных оксидов применяли дифференцирование спектров, как показано на рис. 8 для одного из участков спектра (дополнительные пики I и II). В табл. 7 приведены сводные данные о положении пиков в ИК-спектрах поглощения исследованных оксидных систем.

В ИК-спектрах MoO<sub>3</sub> + 5% ZrO<sub>2</sub> в области “коротких” связей (Mo = O) наблюдаются дополнительные моды колебаний при 975 см<sup>-1</sup> и 945 см<sup>-1</sup>, то есть цирконий, внедряясь в решетку MoO<sub>3</sub>, взаимодействует с кислородом, связанным с Mo наиболее сильными связями. Появляется также дополнительная мода колебаний при 798 см<sup>-1</sup> в области “средних” связей (Mo – O), то есть цирконий частично связывается с Mo и через данные связи.

В ИК-спектрах системы MoO<sub>3</sub> + 5% RuO<sub>4</sub> наблюдаются изменения в области колебаний слабых связей (Mo — O). Во-первых, появляется новая мода колебаний при 540 см<sup>-1</sup>, во-вторых, пропадает слабая линия вблизи 440 см<sup>-1</sup>, которая наблюдается в ИК-спектрах систем MoO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub>. В структуре MoO<sub>3</sub> + RuO<sub>4</sub>, видимо, Ru полностью берет на себя такой слабо связанный атом кислорода.

## Заключение

1. Совместный анализ полученных результатов по термогравиметрии окисления микролегированных сплавов молибдена и по их поверхностно-ионизационным свойствам показал, что можно выделить две группы сплавов, оптимальных для различных областей их применения:

— Первая группа сплавов (чистый молибден, Mo + 0,5% Hf + 0,1% Ru, Mo + 0,5% Zr + 0,1% Ru, Mo + 0,1% Ru) характеризуется высокой эффективностью поверхностной ионизации органических соединений и существенно меньшей скоростью окисления по сравнению с чистым молибденом. Данные сплавы могут применяться в качестве

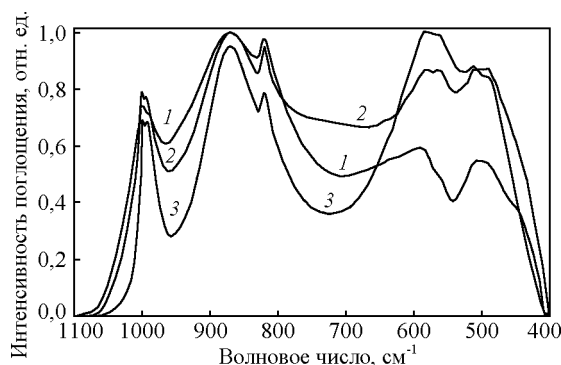


Рис. 7. ИК-спектры оксидных систем: 1 — оксид Mo + 5% оксида Zr; 2 — оксид Mo; 3 — оксид Mo + 5% оксида Ru.

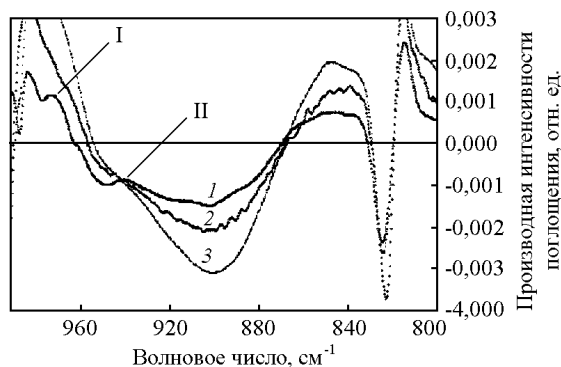


Рис. 8. Первая производная участка ИК-спектров: 1 — оксид Mo + 5% оксида Zr; 2 — оксид Mo; 3 — оксид Mo + 5% оксида Ru.

эффективного материала термоэммиттеров ионов органических соединений.

— Вторая группа сплавов (Mo + 0,5% Zr + 0,1% Rh, Mo + 0,5% Zr + 0,1% Ir, Mo + 0,5% Hf + 0,1% Ir) имеют несколько меньшую эффективность поверхностной ионизации по сравнению с первой группой сплавов, однако характеризуются очень низкой окислительной способностью в атмосфере воздуха. Данные сплавы могут применяться в качестве конструкционных материалов электронных приборов, в частности приборов СВЧ диапазона.

2. Полученные результаты показывают возможность управления свойствами Mo, в частности его окислительной способностью и поверхностно-ионизационными свойствами, путем микролегирования элементами IV, VII и VIII групп Периодической системы.

3. Вследствие избирательности образования связей “легирующий элемент – кислород – молибден” в структуре сложного оксида, образующегося на поверхности микролегированных сплавов молибдена, можно ожидать резкого различия и в каталитических свойствах окисленных сплавов молибдена, микролегированных элементами IV, VII и VIII групп Периодической системы.

## Литература

1. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С., Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. М.: Наука, 1971, 356 с.
2. Патент РФ № 2138877, приоритет от 12.08.97 г.
3. Патент РФ № 2260869, приоритет от 12.04. 2004 г.
4. Петушков Е.Е., Назаров Э.Г., Русалев У.Х., Стамов А.А., Козлов Ю.П. Влияние легирования термоэммиттеров из монокристаллов молибдена на эффективность поверхностной ионизации органических соединений. Высокочистые вещества, 1993, № 2, с. 127 – 130.
5. Капустин В.И., Богданов А.С., Нагорнов К.О. Окисление микролегированных сплавов молибдена в условиях атмосферы воздуха. Участие молодых ученых, инженеров и педагогов в разработке и реализации инновационных проектов: Сборник научных докладов VI Международной научно-практической конференции. Часть II. М.: МГИУ, 2006, с. 37 – 41.
6. Физическое металловедение. Под ред. Р. Канна. М.: Мир, 1968, вып. 2, 490 с.
7. Нагорнов К.О., Харыбин О.Н., Николаев Е.Н., Капустин В.И. Масс-спектрометрические исследования механизма поверхностной ионизации аминов на сплавах молибдена. Материалы 15-ой научно-технической конференции “Вакуумная наука и техника”, Сочи, 2008, с. 196 – 201.
8. Фром Е., Гебхардт Е., Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980, 712 с.
9. Капустин В.И., Богданов А.С., Нагорнов К.О. Окисление микролегированных сплавов молибдена в условиях атмосферы воздуха. Сборник научных докладов VI Международной научно-практической конференции “Участие молодых ученых и педагогов в разработке и реализации инновационных технологий”, Часть II, М.: Из-во МГИУ, 2006 г., с. 37 – 40.
10. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Иностранной литературы, 1948, 583 с.
11. Капустин В.И., Емельянов В.В., Скачков А.В., Фарафонов Е.Г. Модель окисления микролегированного молибдена. Участие молодых ученых, инженеров и педагогов в разработке и реализации инновационных технологий. Сборник научных докладов IV Международной научно-практической конференции. М.: МГИУ, 2003, с. 213 – 215.
12. Банных О.А., Поварова К.Б., Капустин В.И. и др., Физикохимия поверхностной ионизации некоторых типов органических молекул. ДАН, 2002, т. 385, № 2, с. 200 – 204.
13. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981, 288 с.

**Нагорнов Константин Олегович** — Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет), ассистент, аспирант. Специалист в области материаловедения, сплавов молибдена, оксидных систем. E-mail: regular@list.ru.

**Капустин Владимир Иванович** — Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет), доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области материаловедения, сплавов молибдена, оксидных систем. E-mail: Kapustin@mirea.ru.

**Буш Александр Андреевич** — Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет), доктор технических наук, директор. Специалист в области исследования материалов.

**Каменцев Константин Евгеньевич** — Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет), младший научный сотрудник. Специалист в области исследования материалов