

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БОРИДОВ МОЛИБДЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ БЕЗВАКУУМНЫМ МЕТОДОМ

Ю.З. ВАСИЛЬЕВА, Ю.А. НЕКЛЯ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [yan26@tpu.ru](mailto:yan26@tpu.ru)

Физические свойства боридов молибдена имеют потенциал применения в различных отраслях промышленности. В частности, перспективными областями использования данных соединений являются изготовление режущих инструментов, конструкционных деталей и теплозащитных покрытий. Кроме этого, соединения системы «бор-молибден» востребованы в качестве носителя катализатора в реакции получения водорода [1]. Для боридов молибдена характерны следующие характеристики: высокая температура плавления, твердость, коррозионная стойкость, высокая теплопроводность и химическая стабильность [2].

На данный момент известно множество способов получения боридов молибдена: самораспространяющийся высокотемпературный синтез – СВС [3], гидротермальный синтез [4], механохимический метод [5], метод дуговой плавки [6]. Слабой стороной данных методов является необходимость создания инертной среды или вакуума. Это ведет к финансовым затратам, а также увеличению времени синтеза продукта. Одним из актуальных направлений развития в области получения сверхтвердых материалов является синтез в атмосферной плазме дугового разряда [7]. Основным преимуществом такого способа является реализация процесса синтеза в условиях атмосферного воздуха, а также сравнительно небольшое время синтеза. Ранее авторами были проведены исследования по получению борида молибдена в атмосферной плазме дугового разряда переменного тока [8]. Целью настоящей работы является исследование структуры боридов молибдена, полученных электродуговым безвакуумным методом с использованием источника постоянного тока, методом просвечивающей электронной микроскопии

В качестве исходного материала использовали порошки наноразмерного молибдена и рентгеноаморфного бора в атомном соотношении  $\text{Mo/B}=1/15$ , которые смешивались в шаровой вибрационной мельнице РМ100 в течение 15 мин при частоте 400 об/мин в форме из карбида вольфрама.

Исследования проводились на оригинальном электродуговом реакторе. К источнику постоянного тока подключались электроды: анод – графитовый стержень цилиндрической формы диаметром 8 мм и длиной 100 мм, катод – малый графитовый тигель внешним диаметром 20 мм и высотой 20 мм. Исходное сырье в количестве 0,5 г помещали в малый графитовый тигель и накрывали графитовой крышкой. С целью улучшения теплоизоляционных характеристик полученную конструкцию помещали в тигель большего размера (внешний диаметр 40 мм, высота 40 мм). Инициация дугового разряда происходила между графитовым стержнем и поверхностью крышки. В данной системе возможна реализация электродугового синтеза за счет интенсивного образования газов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , которые экранируют реакционный объем от кислорода воздуха. Режим синтеза, при котором поддержание дугового разряда составляло 40 с при силе тока разрядного контура порядка 200 А, обеспечивал необходимое количество энергии в системе.

Для исследования фазового состава образца проводили рентгеновскую дифрактометрию на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000s. По полученным данным отмечается наличие следующих фаз:  $\text{MoB}_2$  (№ 01-073-0704, PDF4+),  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  (№ 00-038-1460, PDF4+) и  $\text{Mo}_4\text{B}_{15}$  (№ 00-039-0441, PDF4+). Стоит отметить, что в ранних исследованиях по получению борида молибдена в электродуговой плазме переменного тока не удалось получить фазу  $\text{Mo}_4\text{B}_{15}$ . По данным рентгеновской дифрактометрии данная фаза схожа с фазой высшего борид молибдена  $\text{MoB}_{5-x}$ . Высшая фаза борид молибдена является малоизученной, однако по данной тематике в последние годы ведутся теоретические и экспериментальные исследования.

Отмечается, что фаза  $\text{MoV}_{5-x}$  обладает превосходными механическими свойствами, благодаря чему этот материал может быть использован в различных отраслях промышленности [9].

Исследование наноразмерной фракции синтезированного образца было выполнено методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе марки JEOL JEM 2100 F. На рисунке 1 представлены результаты ПЭМ.

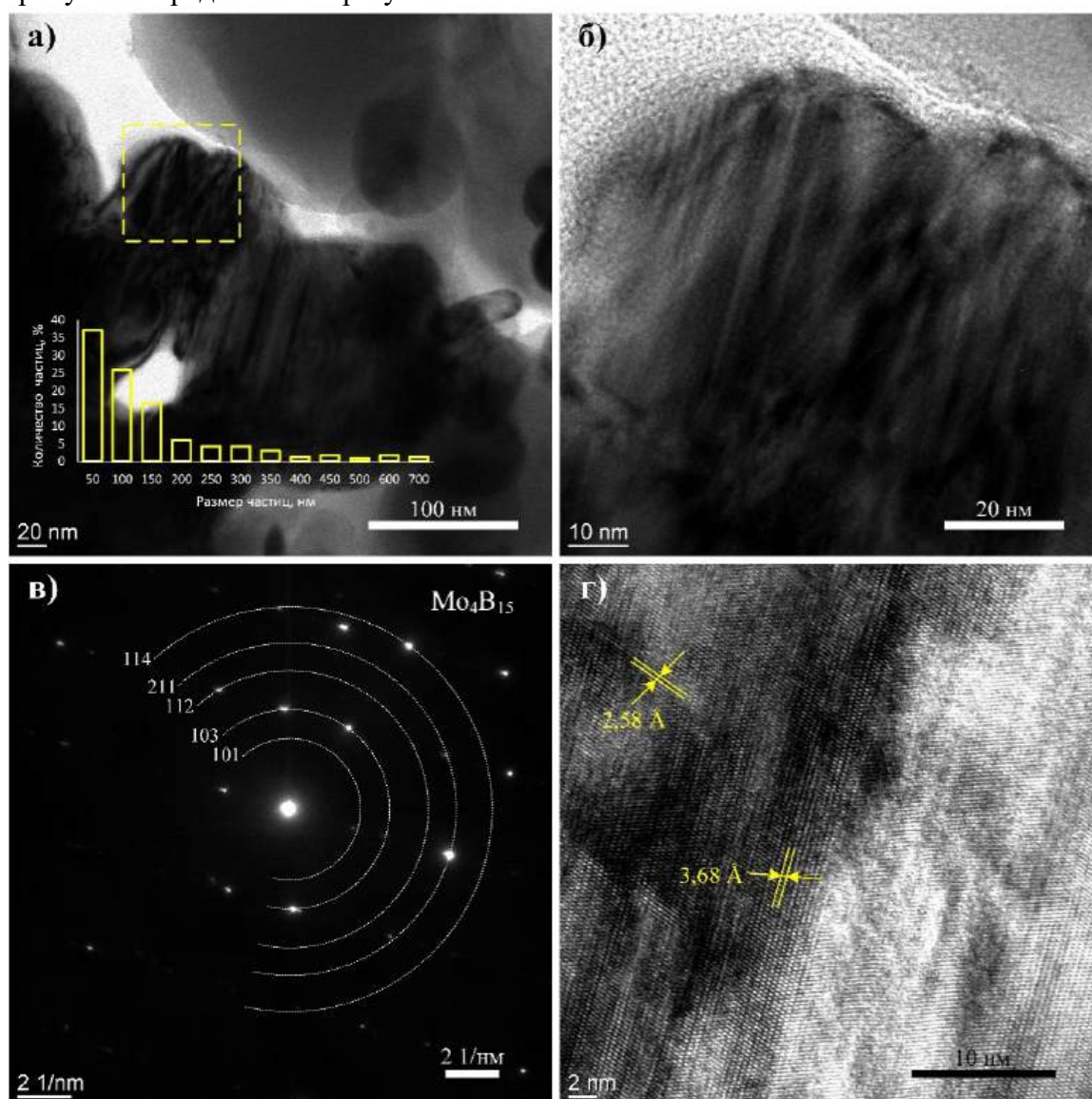


Рисунок 1. Результаты просвечивающей электронной микроскопии образца, синтезированного при атомном соотношении  $\text{Mo/B}=1/15$ , силе тока 200 А и длительности поддержания дугового разряда 40 с; а) светлопольное ПЭМ-изображение; б) снимок выделенной области; в) картина электронной дифракции; г) снимок в режиме высокого разрешения

Согласно светлопольному снимку, в образце идентифицируются округлые частицы. Распределение частиц по размерам варьируется от 50 до 700 нм с максимумом распределения 50 нм. Картина электронной дифракции с выделенной области на рисунке 1в, содержит набор точечных рефлексов, сравнение межплоскостных расстояний которых производилось с эталонными значениями. В таблице 1 представлено сравнение экспериментальных межплоскостных расстояний с эталонными. Межплоскостное расстояние, определенное по ПЭМ снимку в режиме прямого разрешения на рисунке 1 г, составляет  $d \sim 3.68 \text{ \AA}$ ,  $d \sim 2.58 \text{ \AA}$  и соотносится с эталонными  $d_{101} \sim 3.67 \text{ \AA}$ ,  $d_{110} \sim 2.60 \text{ \AA}$  для фазы  $\text{Mo}_4\text{B}_{15}$  (ICDD № 00-039-0441, PDF4+).

Таблица 1 – Сравнение экспериментальных межплоскостных расстояний с эталонными

| d, Å | $d_{hkl}$ , Å    | Кристаллическая фаза (PDF карточка)           |
|------|------------------|-----------------------------------------------|
| 3,76 | $d_{101} = 3,67$ | Mo <sub>4</sub> B <sub>15</sub> (00-039-0441) |
| 2,64 | $d_{110} = 2,60$ | Mo <sub>4</sub> B <sub>15</sub> (00-039-0441) |
| 1,97 | $d_{112} = 2,01$ | Mo <sub>4</sub> B <sub>15</sub> (00-039-0441) |
| 1,64 | $d_{211} = 1,64$ | Mo <sub>4</sub> B <sub>15</sub> (00-039-0441) |
| 1,38 | $d_{114} = 1,35$ | Mo <sub>4</sub> B <sub>15</sub> (00-039-0441) |

Таким образом, в работе представлены экспериментальные исследования наноразмерной фракции борида молибдена, полученного безвакуумным электродуговым методом с использованием дугового разряда постоянного тока.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01145, <https://rscf.ru/project/23-79-01145/>.

### Список литературы

1. Wang Y., Zhang H., Jiao S., Chou K. C., Zhang G. H. A facile pathway to prepare molybdenum boride powder from molybdenum and boron carbide // Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – Vol. 103. – № 4. – P. 2399–2406.
2. Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing. Weimer A. W. (ed.). – Springer Science & Business Media, 2012.
3. Yeh C. L., Hsu W. S. Preparation of MoB and MoB–MoSi<sub>2</sub> composites by combustion synthesis in SHS mode // Journal of alloys and compounds. – 2007. – Vol. 440. – № 12. – P. 193–198.
4. Li Y., Fan Y., Chen Y. A novel route to nanosized molybdenum boride and carbide and/or metallic molybdenum by thermo-synthesis method from MoO<sub>3</sub>, KBH<sub>4</sub>, and CCl<sub>4</sub> // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – Vol. 170. – № 1. – P. 135–141.
5. Camurlu H. E. Preparation of single phase molybdenum boride // Journal of alloys and compounds. – 2011. – Vol. 509. – № 17. – P. 5431–5436.
6. Park H., Encinas A., Scheifers J. P., Zhang Y., Fokwa B. P. Boron-dependency of molybdenum boride electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction // Angewandte Chemie International Edition. – 2017. – Vol. 56. – № 20. – P. 5575–5578.
7. Vassilyeva Yu.Z., Pak A.Ya., Kononenko P.N., Yakich T.Yu., Mostovshchikov A.V., Shanenkov I.I. Vacuumless Arc Discharge Synthesis of Molybdenum Carbide-Based Powders at Various Discharge Currents // Inorganic Materials. Springer. – 2022. – Vol. 58. – P. 265–270.
8. Васильева Ю. З., Пак А. Я., Сперанский М. Ю., Лавренчук А. А., Некля Ю. А. Синтез микроразмерных порошков боридов молибдена под действием атмосферного дугового разряда переменного тока // Письма в журнал технической физики. – 2024. – Т. 50. – № 12. – С. 16–19.
9. Rybkovskiy D. V., Kvashnin A. G., Kvashnina Y. A., Oganov A. R. Structure, stability, and mechanical properties of boron-rich Mo–B phases: A computational study // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Vol. 11. – № 7. – P. 2393–2401.