

04.1;06.4;12.1

Синтез микроразмерных порошков боридов молибдена под действием атмосферного дугового разряда переменного тока

© Ю.З. Васильева, А.Я. Пак, М.Ю. Сперанский, А.А. Лавренчук, Ю.А. Некля

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: yzv1@tpu.ru

Поступило в Редакцию 12 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 9 марта 2024 г.

Принято к публикации 10 марта 2024 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований, доказывающие возможность синтеза кристаллических фаз боридов молибдена под действием атмосферного дугового разряда переменного тока. Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии порошковых продуктов, полученных при различных атомных соотношениях молибдена и бора, в рассматриваемой системе возможен синтез четырех кристаллических фаз: Mo_2B , MoB , MoB_2 и Mo_2B_5 . По данным растровой электронной микроскопии частицы боридов молибдена характеризуются широким распределением по размерам от 10 до 100 μm , формируют агломераты с размерами до $\sim 550 \mu\text{m}$.

Ключевые слова: борид молибдена, дуговой разряд, переменный ток, безвакуумный метод.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.12.58058.19838

Бориды металлов являются, как правило, сверхтвердыми материалами, которые могут применяться в обрабатывающей промышленности. Известен ряд экспериментально полученных и расчетных кристаллических структур боридов молибдена с перспективными физико-механическими свойствами [1]. Кроме того, активно обсуждаются вопросы потенциального применения боридов молибдена в составе различных катализаторов [2,3]. Синтез боридов молибдена возможен с применением ряда известных методов: механосинтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, синтез с объемным сжиганием, термобарический метод и др. [4–9]. В последние десятилетия активно развивается группа электродуговых методов синтеза углеродных наноструктур, известных и новых карбидов [10–13]. Известна методика, основанная на использовании дугового разряда постоянного тока, инициированного в открытой воздушной среде, с достижением так называемого эффекта самоэкранирования реакционного объема [14], в рамках которой был успешно получен ряд кристаллических фаз боридов вольфрама. При этом в литературе отсутствуют сведения о возможности синтеза безвакуумным электродуговым методом кристаллических фаз боридов молибдена, несмотря на тот факт, что бориды вольфрама и молибдена являются структурными аналогами. Кроме того, отсутствуют экспериментальные доказательства возможностей реализации безвакуумного электродугового метода с использованием переменного тока для синтеза определенных карбидов, боридов и т. д.

Серия экспериментов по получению боридов молибдена проводилась на оригинальной лабораторной электродуговой установке переменного тока. Исходная смесь микроразмерного молибдена и рентгеноаморфного бора помещалась в графитовый тигель с крышкой

($1.000 \pm 0.005 \text{ g}$), который размещался в большом графитовом тигеле. Большой тигель подключался к одному полюсу источника питания. Ко второму полюсу источника тока подключался графитовый цилиндрический стержень. Дуговой разряд переменного тока инициировался и поддерживался между крышкой малого графитового тигля и торцом графитового цилиндрического стержня в течение 50 с. Сила тока устанавливалась в диапазоне $300 \pm 5 \text{ A}$. При таких параметрах тигель с шихтой прогревался полностью до температуры в средней части (по высоте) 1517°C (при среднеквадратичном отклонении 57°C). Такой диапазон температур достаточен для синтеза боридов молибдена [15]. При напряжении на дуге 36–37 V количество подведенной энергии составило 537 kJ (при среднеквадратичном отклонении 14 kJ). В сериях экспериментов менялось атомное соотношение Mo и B в диапазоне от 1/1 до 1/15. В процессе каждого эксперимента состав газовой среды в объеме полости большего графитового тигля определялся потоковым газоанализатором (Тест-1, Бонэр, Россия). Извлеченный после каждого эксперимента из графитового тигля порошок анализировался методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD7000s, Япония, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и растровой электронной микроскопии (Tescan Vega 3 SBU с анализатором химического состава, Чехия).

Рис. 1 иллюстрирует изменение концентраций газов в объеме графитового тигля в процессе горения дугового разряда переменного тока. Видно, что концентрация кислорода снижается с нормальной для воздуха до уровня порядка 5–6 vol.% (рис. 1, a). При этом концентрации газов CO и CO₂ возрастают до порядка 14–15 vol.% (рис. 1, b). Эти данные свидетельствуют об окислении углерода в составе электродов с формированием автономной газовой среды. Следует отметить, что в газовом

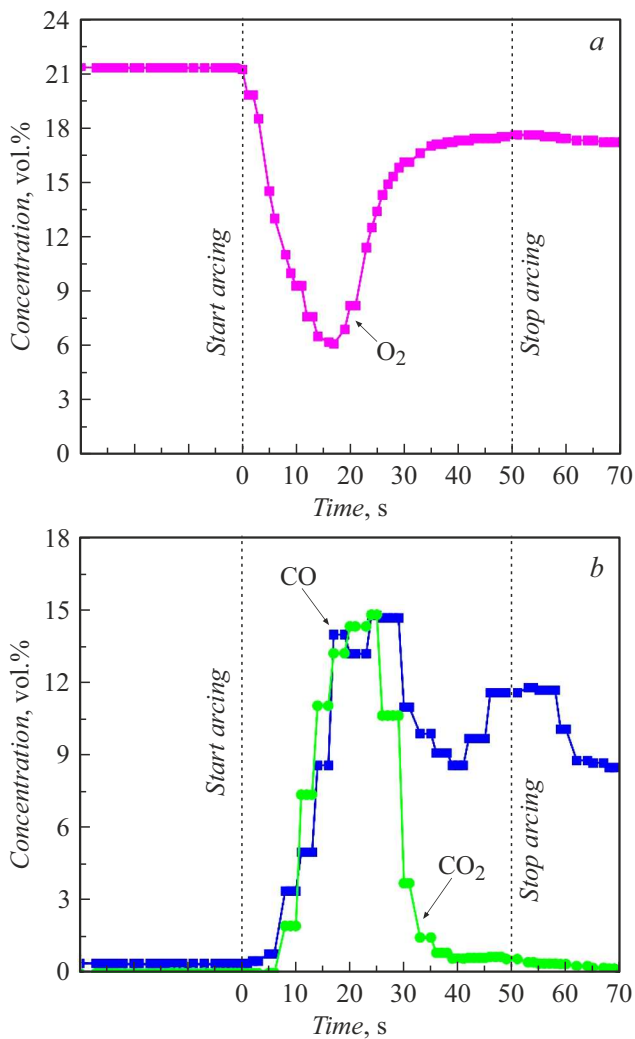


Рис. 1. Данные анализа газовой среды в процессе обработки смеси молибдена и бора атмосферным дуговым разрядом переменного тока.

тракте анализатора присутствует атмосферный воздух, а система не изолирована, поэтому с высокой вероятностью концентрации кислорода завышены, а газов CO и CO₂ занижены. Таким образом, достигается эффект самоэкранирования реакционного объема, применяемый ранее в задачах электродугового синтеза боридов вольфрама [14] под действием дугового разряда постоянного тока. Экспериментально эффект самоэкранирования дугового разряда переменного тока при решении задачи синтеза боридов металлов зарегистрирован впервые.

На рис. 2 представлены картины рентгеновской дифракции порошков, полученных в серии с увеличением атомного соотношения Mo/B: 1/1, 1/5, 1/10 и 1/15. Не идентифицируются максимумы, свидетельствующие о присутствии исходного молибдена, что указывает на его полный расход в процессе дуговой обработки шихты. Не идентифицируются также дифракционные максимумы, соответствующие фазам оксидов бора и оксидов

молибдена, что свидетельствует о достижении эффекта самоэкранирования с подавлением процессов окисления продуктов синтеза. Идентифицируются кристаллические фазы Mo₂B, MoB, MoB₂, Mo₂B₅. Не зафиксировано присутствие фаз высших боридов MoB_{5-x}, формирование которых представлялось вероятным ввиду известных литературных данных [16] при соотношении Mo/B от 1/10 до 1/15. Также следует отметить, что в продуктах синтеза не идентифицируются фазы карбида бора, нитрида углерода, нитрида молибдена (в пределах чувствительности метода рентгеновской дифрактометрии). Однако заметно наличие дифракционных максимумов, которые могут соответствовать фазам нитрида бора (BN) и карбида молибдена (Mo₂C). В рассматриваемой многофазной системе при наличии множества дифракционных максимумов, соответствующих принципам суперпозиции, однозначно доказать присутствие фаз карбидов, боридов и нитридов и определить точный количественный состав не представляется возможным. Таким образом, в рассматриваемой системе, видимо, доминирует реакция образования боридов. В целом результаты оценки фазового состава продуктов синтеза соответствуют представлениям о диаграмме состояний бор–молибден [17].

По результатам растровой электронной микроскопии (рис. 3) установлено, что типичные частицы характеризуются округлой формой, наблюдается наличие как отдельных частиц, так и их агломератов. Для частиц боридов молибдена характерны размеры от 10 до 100 μm и формирование агломератов с размерами до ~ 550 μm. Максимум распределения находится в диапазоне от 20 до 40 μm. Широкое распределение частиц по размерам типично для электродуговых методов синтеза ввиду значительного градиента температур, достигаемых в процессе синтеза. Согласно результатам типичного энергодисперсионного анализа образцов из заявленной серии, во всех образцах очевидно идентифицируется присутствие бора (53.55 at.% при среднеквадратичном отклонении 12.34 at.%) и молибдена (13.31 at.% при среднеквадратичном отклонении 7.18 at.%). При этом локально присутствуют частицы, имеющие в составе наибольшее содержание бора (85.93 at.% при среднеквадратичном отклонении 0.52 at.%), отличающиеся более темным контрастом на снимках, сделанных в режиме обратнорассеянных электронов (рис. 3, a). Кроме того, в образцах с наибольшей долей бора (Mo/B = 1/10–1/15) идентифицируется локальное наличие азота (от 7.89 до 26.60 at.%) и углерода (от 15.92 до 30.37 at.%). Эти результаты могут косвенно подтверждать наличие отдельных частиц карбидов и нитридов в продуктах синтеза. Также присутствуют некоторые примесные химические элементы, а именно кислород, железо, сера и кремний с суммарным содержанием не более 2 at.%, которые могли быть компонентами исходного сырья, тиглей, могли попасть в продукт в процессе синтеза, сбора, транспортировки образцов.

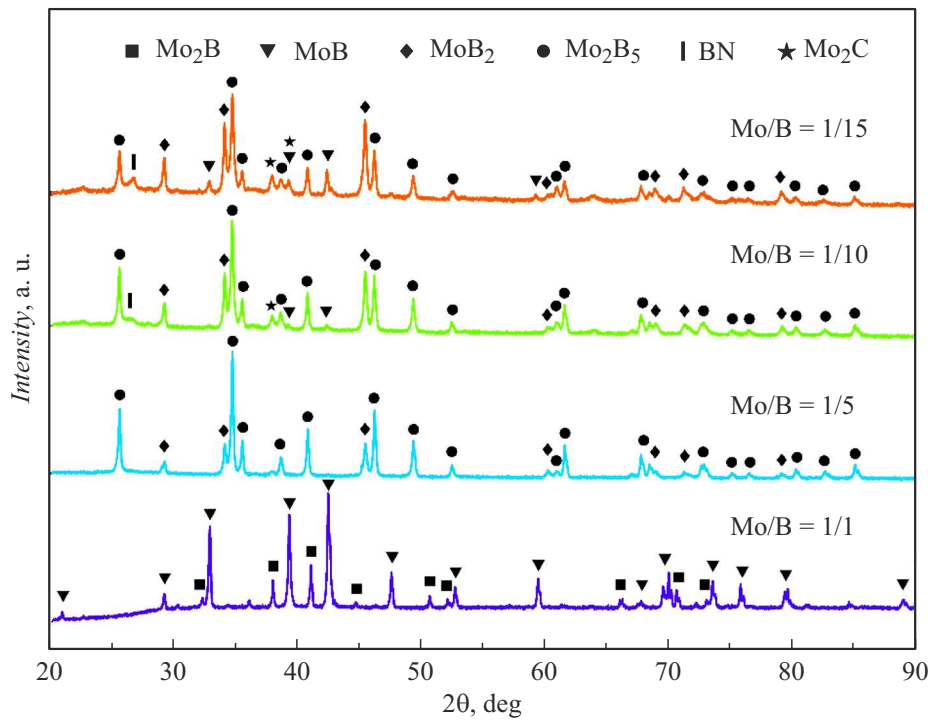


Рис. 2. Типичные картины рентгеновской дифракции порошковых продуктов синтеза, полученных в серии с изменением в шихте атомного соотношения Mo/B от 1/1 до 1/15.

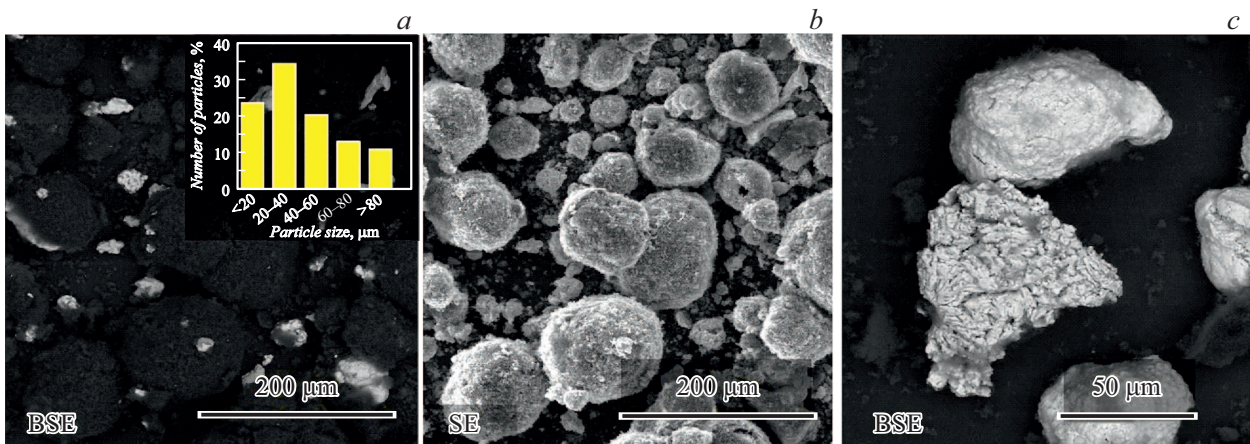


Рис. 3. Типичные снимки растровой электронной микроскопии продукта синтеза. *a*, *c* — в режиме обратнорассеянных электронов (BSE), *b* — в режиме вторичных электронов (SE).

Представленные результаты экспериментальных исследований позволяют сделать следующие выводы.

1. Впервые зарегистрировано достижение эффекта самокранирования реакционного объема от кислорода воздуха для дугового разряда переменного тока, что ранее считалось справедливым только для дуговых разрядов постоянного тока. Этот факт позволяет существенно расширить границы так называемого безвакуумного электродугового метода и продолжить модернизацию методики и оборудования.

2. В сравнении с аналогами предложенная схема эксперимента по получению порошковых материалов

является простейшей, так как требует только наличия шихты, графитовых электродов и источника переменного тока. В целом безвакуумный электродуговой метод отличается от аналогичных методов простотой конструкции, повышенной энергоэффективностью, широким диапазоном достигаемых температур и низкими требованиями к исходному сырью.

3. Впервые показана возможность получения кристаллических фаз боридов молибдена с помощью развиваемого отечественного безвакуумного электродугового метода, реализуемого под действием дугового разряда переменного тока в открытой воздушной среде.

Дальнейшие исследования планируется провести в области оптимизации параметров энергопотребления, масштабирования, оценки скорости расхода электродов, оценки возможности синтеза других боридов и карбидов металлов с применением предложенного подхода.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.G. Kvashnin, Z. Allahyari, A.R. Oganov, *J. Appl. Phys.*, **126** (4), 040901 (2019). DOI: 10.1063/1.5109782
- [2] H. Park, A. Encinas, J.P. Scheifers, Y. Zhang, B.P.T. Fokwa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56** (20), 5575 (2017). DOI: 10.1002/anie.201611756
- [3] H. Vrubel, X. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (51), 12703 (2012). DOI: 10.1002/anie.201207111
- [4] K. Kudaka, K. Iizumi, T. Sasaki, S. Okada, *J. Alloys Compd.*, **315** (1-2), 104 (2001). DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01082-3
- [5] В.А. Горшков, Н.В. Сачкова, Н.Ю. Хоменко, *Неорган. материалы*, **54** (11), 1256 (2018). DOI: 10.1134/S0002337X18120059 [V.A. Gorshkov, N.V. Sachkova, N.Y. Khomenko, *Inorg. Mater.*, **54**, 1216 (2018). DOI: 10.1134/S0020168518120051].
- [6] H.E. Camurlu, *J. Alloys Compd.*, **509** (17), 5431 (2011). DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.083
- [7] H. Tang, X. Gao, J. Zhang, B. Gao, W. Zhou, B. Yan, X. Li, Q. Zhang, S. Peng, D. Huang, L. Zhang, X. Yuan, B. Wan, C. Peng, L. Wu, D. Zhang, H. Liu, L. Gu, F. Gao, T. Irifune, R. Ahuja, H.-K. Mao, H. Gou, *Chem. Mater.*, **32** (1), 459 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04052
- [8] X.H. Yang, Y. Wang, G.H. Zhang, K.C. Chou, *Ceram. Int.*, **49** (3), 5357 (2023). DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.10.059
- [9] Y. Wang, H. Zhang, S. Jiao, K.C. Chou, *J. Am. Ceram. Soc.*, **103** (4), 2399 (2020). DOI: 10.1111/jace.16984
- [10] N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu, S. Xu, *Carbon*, **48** (5), 1580 (2010). DOI: 10.1016/j.carbon.2009.12.055
- [11] R. Joshi, J. Engstler, P.K. Nair, P. Haridoss, J.J. Schneider, *Diamond Relat. Mater.*, **17** (6), 913 (2008). DOI: 10.1016/j.diamond.2008.01.004
- [12] J. Berkmans, M. Jagannatham, R. Reddy, P. Haridoss, *Diamond Relat. Mater.*, **55**, 12 (2015). DOI: 10.1016/j.diamond.2015.02.004
- [13] A.Ya. Pak, P.S. Grinchuk, A.A. Gumovskaya, Y.Z. Vassilyeva, *Ceram. Int.*, **48** (3), 3818 (2022). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.10.165
- [14] A.Ya. Pak, D.V. Rybkovskiy, Yu.Z. Vassilyeva, E.N. Kolobova, A.V. Filimonenko, A.G. Kvashnin, *Inorg. Chem.*, **61** (18), 6773 (2022). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03880
- [15] C.L. Yeh, W.S. Hsu, *J. Alloys Compd.*, **457** (1-2), 191 (2008). DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.03.024
- [16] D.V. Rybkovskiy, A.G. Kvashnin, Y.A. Kvashnina, A.R. Oganov, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11** (7), 2393 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c00242
- [17] V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, O.A. Potazhevska, T.Ya. Velikanova, *J. Alloys Compd.*, **655**, 336 (2016). DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.158