

ПЛАЗМОМЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ И МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДА МОЛИБДЕНА И КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

А.А. ТАТАРЯН*, В.Р. АРУТЮНЯН

Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна НАН РА, Ереван, Армения

*e-mail: tataryanashot@gmail.com

(Поступила в редакцию 29 июля 2026 г.)

Для получения наноразмерных порошков карбида молибдена и карбида-вольфрама путем твердофазного синтеза были использованы два разных метода – механохимический и плазмомеханохимический синтезы. Проведены сравнительные исследования дисперсности полученных разными способами нанопорошков и времени их синтеза. Выявлено, что при синтезе плазмомеханохимическим способом время образования карбида молибдена сокращается в 4–5 раза по сравнению с механохимическим методом, а карбида вольфрама в 5–6 раз. При этом плазмомеханохимическим способом можно получить нанопорошки более мелких фракций. Нанопорошки карбида молибдена, синтезированные плазмомеханохимическим способом, обладают лучшими каталитическими свойствами, чем синтезированные механохимическим методом из-за большей удельной поверхности и образованию большего количества дефектов в кристаллической решетке.

1. Введение

Известно, что механохимическая обработка твёрдых смесей приводит к измельчению, пластической деформации, образованию дефектов в кристаллической структуре вещества, ускорению массопереноса и перемешиванию компонентов смеси на квазимолекулярном уровне, что активизирует химическое взаимодействие твёрдых реагентов [1]. Для механохимического синтеза применяют высокоэнергетичные планетарные или вибрационные мельницы. Методом механохимического размола можно получить нанокристаллические порошки размером менее 100 нм, что существенно сокращает время диффузии при твердофазном синтезе и ускоряет взаимодействие нанокристаллических частиц. Это особенно важно для многокомпонентных систем, где в зоне контакта частиц разных веществ действуют не только механические, но и химические силы [1–5].

Параллельно механохимическому методу синтеза, развивается плазмомеханохимический синтез, то есть синтез химических соединений при одновременном воздействии механических сил и электроискрового поля, который создает условия как для диспергирования реагентов, так и для протекания твердофазной реакции [6]. Механохимический синтез в присутствии электроискрового или глеющего разрядов называется плазмомеханохимическим синтезом. При этом в камере вибромеханореактора при столкновении измельчающих и реагирующих компонентов происходит электрический разряд со множественными пробоями.

По данному методу можно синтезировать и карбиды, и нитриды многих металлов. При пониженных давлениях, в присутствии химически активной атмосферы (N_2 , NH_3), в камере механореактора электроискровой разряд переходит в тлеющий и инициируются реакции газ–твердое тело, что также приводит к образованию в ионизированной азотсодержащей атмосфере реактора нитридов соответствующих элементов (Ti, Zn, Ge, Si, Fe, Al) [7, 8].

Благодаря бомбардировке ионами плазмы разрыхляется поверхность частиц металла, создавая огромное количество вакансий (дефекты кристаллической решетки), что снижает энергию активации и увеличивает скорость диффузии углерода в сотни раз. Это позволяет углероду «связывать» металл в разы быстрее [9–12]. Плазма также эффективно восстанавливает оксиды металла, которые всегда присутствуют на поверхности частиц и мешают контакту с углеродом [13].

Благодаря своим малым размерам нанопорошки обладают уникальными свойствами и представляют интерес для исследователей в различных областях современной науки [14–18], в частности, при создании активных и стабильных наноразмерных катализаторов для реакции углекислотной конверсии метана и в процессе превращения циклогексана [17–21].

Карбид вольфрама – один из самых твердых материалов (9 по шкале Мооса). Благодаря своей твердости и термостойкости имеет очень широкий спектр применения. Около 50% мирового производства карбида вольфрама потребляется в металлообработке в виде сменных режущих пластин и монолитных инструментов. Из-за высокой ударной вязкости и износостойкости карбид вольфрама незаменим в горнодобывающей промышленности в качестве режущей части буровой коронки. В оборонной промышленности карбид вольфрама используется в сердечниках бронебойных снарядов, а в ракетной технике – как материал для изготовления сопел. Из карбида вольфрама для медицинских нужд изготавливают ножицы и скальпели, а также буры для стоматологии.

Карбид молибдена (Mo_2C) в последние годы стал одним из наиболее востребованных материалов в разных отраслях промышленности. Благодаря схожести своей электронной структуры с электронной структурой благородных металлов карбид молибдена является наиболее подходящим заменителем палладиевых и платиновых дорогих катализаторов. Катализаторы из карбида молибдена используются при электролизе воды, для получения водорода, в нефтепереработке – в процессах гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков. Используются также при синтезе аммиака и метанола. В машиностроении, в металлургии, в авиационной промышленности используется в качестве сверхтвердого и износостойкого покрытия. Карбид молибдена в качестве легирующей добавки входит в состав керметов и сталей. В электронной промышленности – в качестве электродов в суперконденсаторах и литий-ионных аккумуляторах нового поколения для увеличения скорости заряда [14–17]. В микросхемах напыленный тонкий слой карбида молибдена предотвращает диффузию между слоями. При сверхнизких температурах карбид молибдена проявляет себя как сверхпроводник [22–25].

2. Экспериментальная часть

В качестве способов синтеза наноразмерных карбида молибдена и карбида вольфрама выбраны механохимический и плазмомеханохимический методы.

Синтез проводился при комнатной температуре. В обоих случаях использовалась одна и та же вибромельница собственной конструкции (рис.1а,б, 4) с разными реакторами. Параметры вибромельницы: частота колебаний 25 Гц, амплитуда колебаний 4 мм, электродвигатель (5) мощность – 550 Вт, скорость – 1500 об/мин.

Твердофазный синтез карбида молибдена и карбида вольфрама механохимическим методом (рис.1а) осуществлялся в реакторе диаметром 50 мм и длиной 100 мм (1), изготовленном из коррозионностойкой стали, снабженном металлическими полыми штуцерами, через которые осуществлялась подача и вывод инертного газа (2, 3). В качестве размельчающих тел использовались металлические шарики (сталь Р6М5) диаметром 8 мм (80% от общего количества), 6 мм (10%) и 10 мм (10%).

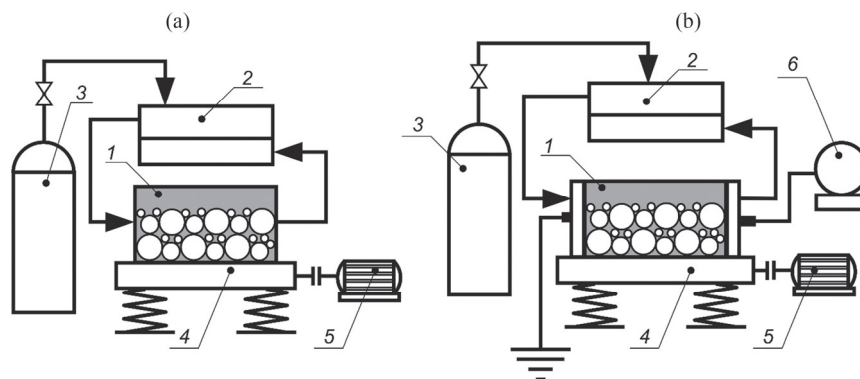


Рис.1. Реакционный модуль: 1 – механореактор; 2, 3 – система подачи и вывода газа, 4 – вибромельница, 5 – электродвигатель, 6 – генератор.

Синтез карбидов молибдена и вольфрама плазмомеханохимическим методом осуществлялся на такой же вибромельнице и в таком же реакторе, но снабженном изолированными от корпуса центральными металлическими полыми электродами, через которых подавался высоковольтный ток, а также подача и вывод газа (рис.1б). При плазмомеханохимическом синтезе в качестве генератора высокого напряжения (6) использовался преобразователь с параметрами 30 кВ, 50 Гц, с током порядка 200 мкА.

Измельчение и активизация проводились в реакторах вибромельницы (1) в атмосфере аргона (расход аргона $W_{Ar} = 0.03 \text{ м}^3/\text{мин}$) (2, 3) для минимизации окисления продукта в течении процесса.

В промышленности синтез карбида вольфрама осуществляется методом порошковой металлургии. Порошок металлического вольфрама или его оксиды взаимодействуют с углеродом (карбидизация) при очень высоких температурах (1400–1600°C). Происходит твердофазный синтез. Твердофазный синтез карбида вольфрама проводился и механохимическим и плазмомеханохимическим методами.

В качестве исходных реагентов использовались оксид вольфрама (WO_3) марки «ХЧ» и графит марки ГМЗ ОСЧ (80–100 мкм), в качестве восстановителя – магний чистотой 99.95%, с размером частиц 50–80 мкм. Реагенты, взятые в стехиометрическом соотношении, предварительно обрабатывались при температуре 120°C в течение трёх часов в вакуумной печи с целью десорбции воздуха и

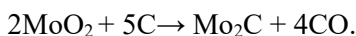
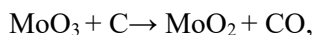
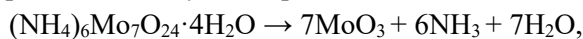
влаги, затем загружались в реактор. В реактор загружалось 20 г реакционной смеси. Механохимический синтез, в зависимости от необходимой степени измельчения, проводился в течение 5–9 час. В частности, для получения нанопорошка карбида вольфрама с размером частиц 40 нм процесс измельчения длился 9 часов.

Плазмомеханохимический синтез карбида вольфрама состоял из двух последовательных стадий: первая стадия, длительностью 45 мин, обеспечивала активацию компонентов; вторая стадия, длительностью 30–60 мин, с подачей высоковольтных импульсов обеспечивала образование кристаллитной структуры и завершение реакции.

Полученный продукт подвергался отмывке в растворе соляной кислоты плотностью 1.15 г/см³ и в растворе хлорной кислоты (при кипячении) для удаления непрореагировавшего углерода. Во всех случаях образование карбида фиксировались по резкому скачку температуры, измеряемой закрепленной в реакторе термопарой.

Также в рамках данного исследования механохимическим и плазмомеханохимическим методами синтезировался карбид молибдена со средним размером 30 нм. Классическим методом синтеза карбида молибдена (Mo₂C) является долгий нагрев смеси порошков в вакууме до 1200–1500°C.

В нашем случае в качестве исходного материала для механохимического синтеза карбида молибдена использовалась смесь парамolibдата аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O и технический углерод. Синтез осуществлялся через стадию получения оксида молибдена (MoO₃) из парамolibдата аммония. Состав смеси загружался в вибромельницу. В течение 30–60 минут в виброкамере проводилась механохимическая активация. Синтез проводился в течение 6–10 час. При проведении механохимической активации парамolibдата аммония с углеродом в инертной среде протекают следующие реакции [12]:



Установлено, что в течение 8 часов в механоактивируемой смеси реакции не протекают, при дальнейшем увеличении времени механохимической активации в образце формируются фаза карбида молибдена.

Плазмомеханохимический синтез карбида молибдена состоял из двух последовательных стадий: первая стадия, длительностью 55 мин, обеспечивала активацию компонентов и протекание реакции образования Mo₂C, вторая стадия, длительностью 40–70 мин, с подачей высоковольтных импульсов обеспечивала образование кристаллитной структуры и завершение реакции.

Полученный продукт подвергался отмывке для удаления непрореагировавшего углерода таким же способом, что и полученный карбид вольфрама – в растворе соляной кислоты плотностью 1.15 г/см³ и в растворе хлорной кислоты при кипячении.

Образование карбида фиксировали по резкому скачку температуры, измеряемой закрепленной в реакторе термопарой.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Синтез карбидов вольфрама и молибдена механохимическим методом

Синтез карбидов вольфрама и молибдена механохимическим методом в атмосфере аргона проводился в один этап. Механохимический синтез в зависимости от необходимой степени измельчения проводился в течение 5–9 час. В частности, для получения нанопорошка карбида вольфрама с размером частиц 40 нм процесс измельчения длился 9 часов. Для получения нанопорошка карбида молибдена Mo_2C со средним размером частиц 30 нм процесс синтеза длился 10 час. Выход карбида вольфрама составил 42% от теоретического значения, а карбида молибдена – 40%.

На рис.2а,б представлены электронно-микроскопические снимки порошков соответственно карбида вольфрама и карбида молибдена, полученных механохимическим методом.

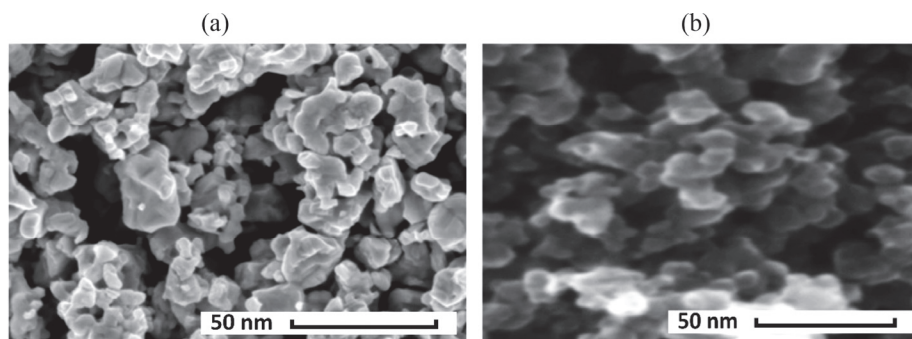


Рис.2. Электронно-микроскопические снимки порошков: (а) карбида вольфрама и (б) карбида молибдена, полученных механохимическим методом.

3.2. Синтез карбидов вольфрама и молибдена плазмомеханохимическим методом

Синтез карбидов вольфрама и молибдена плазмомеханохимическим методом проводился в два последовательных этапа. Время синтеза как карбида вольфрама, так и карбида молибдена составило около 2 час. Выход карбида вольфрама составил 46% от теоретического значения, а карбида молибдена – 45%. В данном режиме появляется возможность для образования за короткое время (30–40 мин) новых наноразмерных фаз, которые не образуются в обычных условиях за такой же период времени при механохимическом синтезе: например, $2\text{MoO}_3 + 4\text{C} = \text{Mo}_2\text{C} + 3\text{CO}_2$ – твердофазная реакция, с образованием Mo_2C .

На рис.3а,б представлены электронно-микроскопические снимки порошков соответственно карбида вольфрама и карбида молибдена, полученных плазмомеханохимическим методом.

Морфологию образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе VEGA TS 5130 MM (Tescan, Чехия). Удельную поверхность измеряли методом БЭТ на анализаторе MIKROMERITICS.

Рентгенофазовый анализ полученных нанопорошков проводился на дифрактометре URD63 с использованием излучения CuK_α и никелевого фильтра. Линии дифрактограмм идентифицировали по базе данных JCPDS-ICDD 2004 (рис.4 и рис.5). Для определения размеров кристаллов использовалось уравнение Дебая–

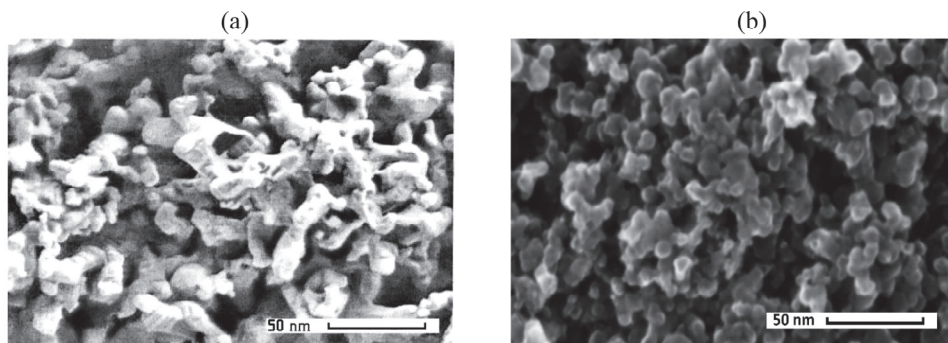


Рис.3. Электронно-микроскопические снимки порошков: (а) карбида вольфрама и (б) карбида молибдена, полученных плазмомеханохимическим методом.

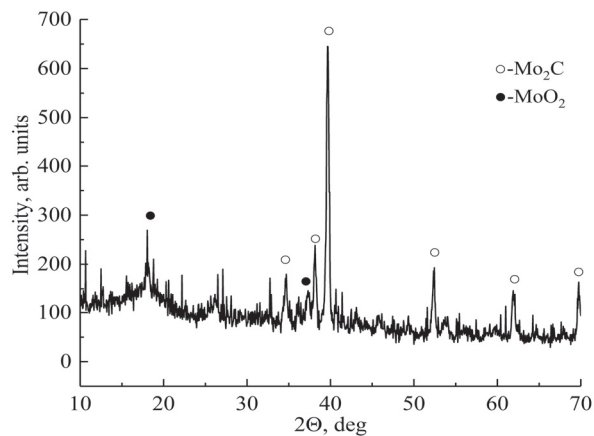


Рис.4. Рентгенограмма карбида вольфрама размером 40 нм, полученного плазмохимическим методом.

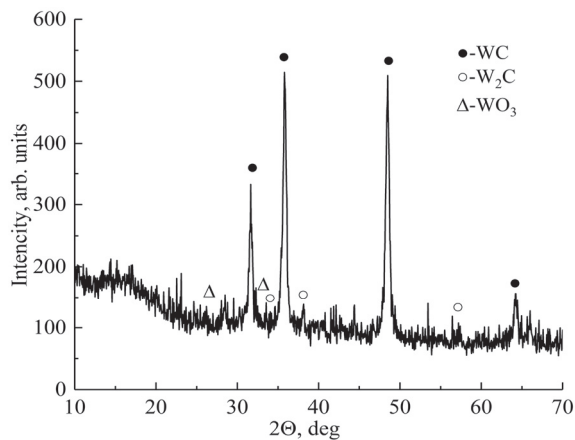


Рис.5. Рентгенограмма карбида молибдена размером 30 нм, полученного плазмохимическим методом.

Шеррера и получили близкие значения к полученным электронной микроскопией [26]:

$$L = K\lambda / \beta \cos\theta,$$

где L – средний размер частиц; $K = 0.94$ – безразмерный коэффициент формы

частиц (постоянная Шеррера); λ – длина волны рентгеновского излучения CuK_α (Å); β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах); θ – угол дифракции (брегговский угол). Расчёт проводился с помощью программы Origin Pro 7.0.

Влияние электроискрового разряда на скорость твердофазного синтеза объясняется способностью плазмы как высокоэнергетического активатора изменить кинетику и механизм взаимодействия между твердыми веществами. Совместное воздействие механических сил и электроискрового разряда способствует образованию радикалов, что приводит к снижению энергии активации. При этом происходит морфологическое и химическое изменение поверхности реагентов (удаление оксидов и адсорбированных газов), что приводит к увеличению площади контакта между реагентами, что очень важно для твердофазного синтеза. Лимитирующей стадией при твердофазном синтезе является скорость диффузии атомов через слой продукта. При воздействии плазмы в приповерхностном слое реагентов образуется множество вакансий и дислокаций. Эти дефекты приводят к ускоренному переносу массы, что намного сокращает время синтеза. Бомбардировка высокоэнергетическими электронами решетки реагентов приводит их в возбужденное состояние, снижает энергию активации, что позволяет резко снизить температуру начала реакции. При этом, в местах контакта измельчающих тел и реагентов многократно локально резко повышаются и так же резко падают температура и давление, что приводит к разрыхлению поверхности и упрощению протекания твердофазной реакции, а также способствуют получению нанопорошков более мелких фракций, чем при механохимическом синтезе. Это очень важно при использовании их в качестве катализаторов, так как катализ происходит на поверхностном слое. Ультрафиолетовое излучение, присутствующее в плазме, может вызвать фотохимические реакции, разрыв химических связей и образование новых активных частиц. Все это, в совокупности с точечными механическими ударами в камере реактора, приводит к резкому сокращению времени твердофазного синтеза. Плазмомеханохимический метод позволяет получать нанопорошки заданных размеров в широком диапазоне.

4. Заключение

В результате исследований показано, что для твердофазного синтеза карбидов вольфрама и молибдена можно использовать и механохимический и плазмомеханохимический методы синтеза. Однако плазмомеханохимический метод является более эффективным, чем механохимический. При плазмомеханохимическом методе синтеза время образования карбида молибдена сокращается в 4–5 раз по сравнению с механохимическим методом, а карбида вольфрама в 5–6 раз. При этом плазмомеханохимическим способом можно получить нанопорошки более мелких фракций. Плазмомеханохимический метод позволяет получать нанопорошки, размер которых, в зависимости от длительности стадии измельчения и смешивания ингредиентов и других параметров (частота и амплитуда колебаний, температура плазмы), может изменяться в широком диапазоне. Нанопорошки металлов и их сплавы, полученные таким способом, обладают уникальными показателями качества. Это объясняется комплексным (тепловым, кинетическим и химическим, ультрафиолетовым) воздействием электрического разряда на частицы смеси порошков и на реакцию в целом.

Плазмомеханохимический метод синтеза является перспективным способом проведения твердофазных реакций, которые невозможно осуществить при комнатной температуре или при низких давлениях.

Полученные порошки были использованы как катализатор в процессе превращения циклогексана и проявляли заметную активность.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Calka, D. Wexler. *J. Metastable and Nanocrystalline Materials*, **20**, 111 (2004).
2. В.В. Молчанов, Р.А. Буянов. *Успехи химии*, **69**, 476 (2000).
3. H.F. Li, R.V. Ramanujan. *J. Electronic Materials*, **33**, 1289 (2004).
4. C. Suryanarayana, E. Ivanov. *Materials Science and Engineering*, **304**, 151 (2001).
5. D. Chen, J. Chen, H. Yan. *Materials Science and Engineering*, **444**, 1 (2007).
6. A. Calka, D. Wexler. *Materials Science Forum*, **386**, 125 (2002).
7. A. Calka, D. Wexler. *Applied Physics Letters*, **81**, 4619 (2002).
8. E. Menthe, K.T. Rie, J.W. Schultze, S. Simson. *Surface and Coatings Technology*, **74**, 412 (1995).
9. Z. Chen, S. Wang, H. Zhou, S. Zeng. *RSC Adv.*, **15**, 7869 (2025).
10. Ю.В. Цветков, С.А. Панфилов. *Низкотемпературная плазма в процессах восстановления*. Москва, Наука (1980).
11. Ю.В. Цветков, А.В. Самохин, Н. В. Алексеев. *Физика и химия обработки материалов*, **5**, 15 (2017).
12. И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.Р. Багманов. *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 45 (2012).
13. M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell & D. Hash. *Plasma Sources Science and Technology*. **12**, 205 (2003).
14. О.А. Шляхтин, Ю.Д. Третьяков. *Успехи химии*, **73**, 519 (2004).
15. И.В. Мелихов. *Физикохимия ультрадисперсных систем*. Москва: Физматлит, 2007.
16. S. Lögdberg, D. Tristantini, Borg, L. Ilver, B. Gevert, S. Järås. *Applied Catalysis B: Environmental*, **89**, 167 (2009).
17. M.J. Ledoux, J. Guille, S. Hantzer, S. Marin, C. Pham-Huu. *Solid State Chemistry*, **141**, 114 (1998).
18. V. Sridhar, J. George, A.K. Bhowmick. *Carbon*, **42**, 2067 (2004).
19. *Нанотехнологии. Азбука для всех*. (Под ред. Ю.Д. Третьякова). Москва: Физматлит, 2008.
20. А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Москва: Физматлит, 2009.
21. R.R. Grigoryan, L.A. Vartikyan, L.A. Tavadyan, S.G. Aloyan, V.R. Harutyunyan. *Kinetics and Catalysis*. **55**, 234 (2014).
22. Y. Zhong, X. Xia, F. Shi, J. Zhan, J. Tu, X.L. Wang. *Journal of Catalysis*, **404**, 869, (2021).
23. K. Podbolotov, D. Moskovskih, S. Volodko, S. Roslyakov, L. Dogotar, Y. Zizika, S. Vasilevich, A. Khort. *J. European Ceramic Society*, **45**, 16 (2025).
24. A.B. Laursen, S. Koroidov, E. Gracia-Espino. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **11**, 7641 (2023).

25. **B. Fang, M. Yang, C. Zhang, J. Li, C. Li, J. Ni, X. Wang, J. Lin, B. Lin, L. Jiang.** Chemical Engineering Science, **259**, 117834 (2022).
26. **J.I. Langford, A.J.C. Wilson.** J. Appl. Cryst., **11**, 102 (1978).

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԿԱՐԲԻԴԻ ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ ԿԱՐԲԻԴԻ ՆԱՆՈՉԱՓԵՐԻ
ՓՈՇՈՒ ՍԻՆԹԵԶ ՊԼԱԶՄԱՄԵԽԱՆԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԵՎ
ՄԵԽԱՆԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ

Ա.Ա. ԹԱԹԱՐՅԱՆ, Վ.Ր. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Պլազմամեխանաքիմիական և մեխանաքիմիական եղանակներով իրականացվել է պնդաֆազ սինթեզ, որի արդյունքում սինթեզվել են վոլֆրամի կարբիդի և մոլիբդենի կարբիդի նանոփոշիներ: Կատարվել է այդ երկու տարբեր եղանակով սինթեզված նանոփոշիների հատիկայնության, սինթեզի պայմանների և տևողության համեմատում: Պարզվել է, որ պլազմամեխանաքիմիական եղանակը թույլ է տալիս կրճատել մոլիբդենի կարբիդի սինթեզի ժամանակը մոտ 4–5 անգամ, իսկ վոլֆրամի կարբիդինը՝ 5–6, ինչպես նաև հնարավոր է ստանալ ավելի մանր հատիկայնության նյութեր: Պլազմամեխանաքիմիական եղանակով սինթեզված մոլիբդենի կարբիդը հանդիսանում է ավելի արդյունավետ կատալիզատոր, քան մեխանաքիմիական եղանակով սինթեզվածը՝ ավելի մեծ միավոր մակերեսի պատճառով:

SYNTHESIS OF NANOSIZED POWDERS OF MOLYBDENUM CARBIDE AND TUNGSTEN CARBIDE BY PLASMA-MECHANOCHEMICAL AND MECHANOCHEMICAL METHODS

A.A. TATARYAN, V.R. HARUTYUNYAN

To obtain nanosized powders of molybdenum carbide and tungsten carbide via solid-state synthesis, two different synthesis methods were used: mechanochemical and plasma-mechanochemical. Comparative studies of the dispersion of nanopowders obtained by different methods and synthesis time were conducted. It was found that plasma-mechanochemical synthesis reduces the formation time of molybdenum carbide by a factor of 4–5 compared to the mechanochemical method, and that of tungsten carbide by a factor 5–6. In addition, the plasma-mechanochemical method makes it possible to obtain finer nanopowder fractions. Molybdenum carbide nanopowders synthesized by the plasma-mechanochemical method exhibit better catalytic properties compared with those synthesized by the mechanochemical method which is attributed to the formation of larger specific surface area and greater number of defects in the crystal lattice.