

УДК 669.265:621.762.242

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ МОЛИБДЕНА С ВОЛЬФРАМОМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАРАМИ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ

© 2023 г. В. Н. Колосов<sup>1</sup>, \*, М. Н. Мирошниченко<sup>1</sup>, Т. Ю. Прохорова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

\*e-mail: v.kolosov@ksc.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Исследован процесс получения порошков сплавов молибдена с вольфрамом восстановлением оксидных соединений  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$ ,  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  и  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  парами магния и кальция при температуре 750–880°C и остаточном давлении в реакторе 5–15 кПа. При восстановлении  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$  удельная поверхность порошков сплава Мо–W немного выше, чем порошков смеси металлов, полученных при восстановлении смеси  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  при аналогичных условиях. При восстановлении соединений  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  и  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  магнием удельная поверхность порошков сплава Мо–W выше, чем при восстановлении кальцием. Получены порошки сплавов молибдена с вольфрамом с параметрами кристаллической решетки  $0.3153 \pm 0.0001$  и  $0.3160 \pm 0.0001$  нм с удельной поверхностью на уровне 9–22 м<sup>2</sup>/г. Средний размер кристаллитов сплава, рассчитанный по формуле Шерера, находится в интервале 12–35 нм. Полученные порошки характеризуются мезопористой структурой.

**Ключевые слова:** порошок, сплав, восстановление, удельная поверхность, пористость

**DOI:** 10.31857/S0002337X23090075, **EDN:** HWXXJG

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокотемпературной прочности и высокой коррозионной стойкости молибден, вольфрам и их сплавы находят широкое применение в различных областях техники [1, 2]. Во всем диапазоне концентраций W и Mo образуют непрерывную серию изоморфных твердых растворов [3]. Это обусловлено одинаковой кристаллической структурой (объемно-центрированная кубическая (ОЦК)), высокими температурами плавления ( $t_{\text{пл Mo}} = 2620^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл W}} = 3410^\circ\text{C}$ ), близкими атомными радиусами ( $R_{\text{Mo}} = 0.190$  нм,  $R_{\text{W}} = 0.193$  нм) и значениями электроотрицательности (Mo – 2.16, W – 2.36) [4]. Температура плавления молибдена ниже температуры плавления вольфрама, но он обладает лучшей коррозионной стойкостью [5]. Поэтому сплавы Mo–W, имея прочностные характеристики и жаропрочность вольфрама, наследуют высокие коррозионные свойства молибдена [6, 7]. Вследствие высоких температур плавления W и Mo их сплавы трудно приготовить с помощью традиционного процесса плавки-лития. При получении сплавов из металлов со значительно различающимися температурами плавления обычно используется метод порошковой металлургии [8].

Для получения высоких механических характеристик предпочтительно спекание порошков при относительно низкой температуре с использованием nano- и ультратонких порошков [5, 9]. В качестве метода получения порошков сплавов обычно используют высокоэнергетический механический размол смеси порошков Mo и W в шаровых мельницах [6, 7, 10–13]. Недостатком получения сплавов путем размола компонентов является длительное потребление энергии и загрязнение полученного продукта материалами измельчающей среды. Нанопорошки сплава Mo–W авторы [14, 15] получали путем золь-гель-синтеза двойных оксидов вольфрама и молибдена с их последующим восстановлением водородом. При восстановлении таких соединений может быть значительно снижена температура сплавообразования за счет плотной упаковки компонентов сплава в прекурсор и, тем самым, более короткого диффузионного пути атомов при образовании твердого раствора.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения порошков сплавов Mo–W восстановлением двойных оксидных соединений, содержащих молибден и вольфрам, парами магния и кальция.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

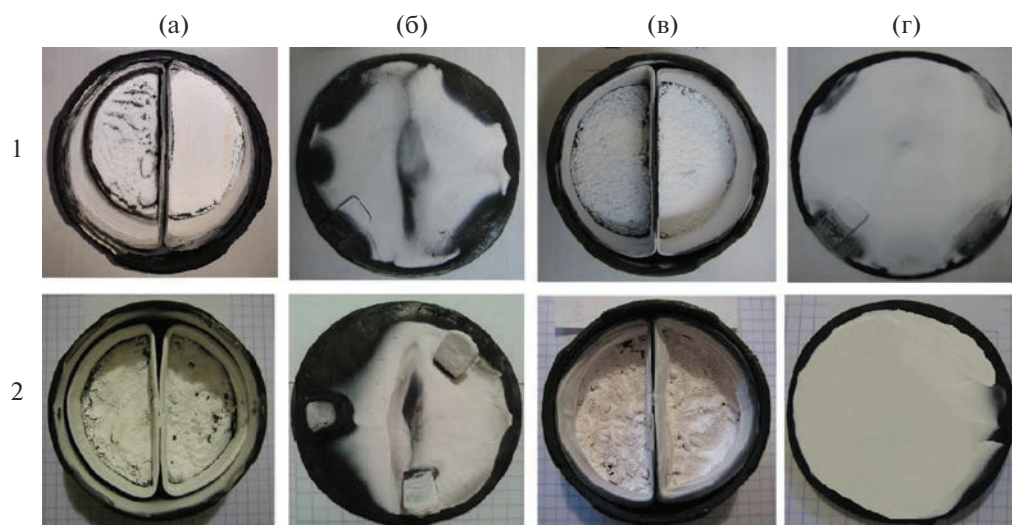
Для получения сплавов использовали порошки оксидных соединений  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$ ,  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  и  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$ , синтезированные по методике [16]. В качестве прекурсоров сравнения использовали смесь порошков оксидов  $\text{MoO}_3 + 80 \text{ мас. \% WO}_3$ . Аппаратура, методика получения и исследования порошков аналогичны использованной ранее [17, 18]. Процесс вели в атмосфере паров магния ("МГ95") или кальция (ТУ 083.5.290-92 производства АО ЧМЗ) и аргона (ВЧ).

Навески прекурсоров массой 3 г загружали в металлические тигли, которые устанавливали над емкостью с магнием или кальцием. Над тиглями помещали экран, расстояние от которого до поверхности прекурсора составляло 27–30 мм. Реакционный стакан закрывали крышкой, в центре которой имелось отверстие для чехла термопары. Сборку помещали в реторту из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, заполняли аргоном и нагревали до требуемой температуры при закрытой крышке реакционного стакана. Процесс восстановления вели в температурном интервале 750–880°C при остаточном давлении аргона в реакторе 5–15 кПа в течение 3–6 ч. Продукты реакции обрабатывали 10%-ным раствором соляной кислоты ("х. ч."), а затем отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили в сушильном шкафу на воздухе при температуре 80°C. Степень извлечения целевого продукта при восстановлении выбранных соединений, содержащих Mo и W, составляла 75–85 мас. %.

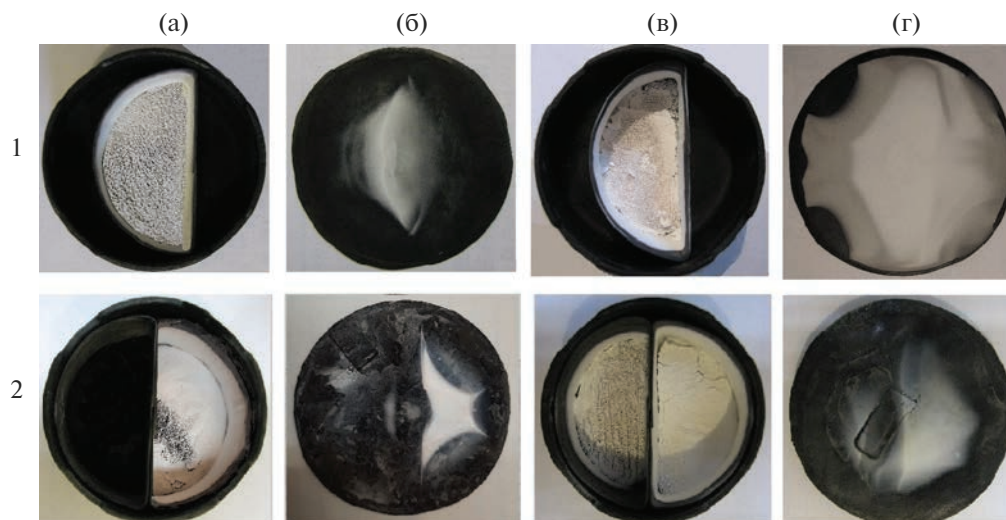
Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) с использованием базы PDF-4 (2022). Средний размер кристаллитов оценивали рентгеновским методом по формуле Шерера [19]. Удельную поверхность и пористость порошков измеряли методами БЭТ и ВЖН на приборе TriStarII 3020 V1.03. Морфологию поверхности порошков сплава Mo–W изучали после напыления золотом с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SEM LEO-420.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вид тиглей и соответствующих им экранов после восстановления различных прекурсоров приведен на рис. 1 и 2. Видно, что после восстановления  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$ ,  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$ , смесей  $\text{MoO}_3 + \text{WO}_3$  кальцием при остаточном давлении 5 и 10 кПа, после восстановления магнием  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$  и  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  при 5 и 15 кПа (рис. 1), а также  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  при давлении 15 кПа (рис. 2, правый тигель 2а) на внутренней боковой поверхности тиглей выше уровня загрузки прекурсоров, на поверхности реакционной массы и на экранах наблюдаются отложения в виде корки из вещества белого цвета. В то же время, после восстановления  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  магнием при остаточном давлении 5 кПа реакционная масса представляет собой однородный порошок черного цвета (рис. 2, левый тигель 2а). Согласно данным РФА, белое вещество на поверхностях реакционных масс и экранах представляют собой оксид металла-восстановителя (рис. 3). Ранее было установлено, что разде-



**Рис. 1.** Тигли с реакционной массой (а, в) и соответствующие им экраны (б, г) после восстановления кальцием; прекурсоры:  $\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  (левые тигли 1а и 1в),  $\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$  (правые тигли 1а и 1в),  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$  (левые тигли 2а и 2в) и смесь порошков  $\text{MoO}_3 + 80 \text{ мас. \% WO}_3$  (правые тигли 2а и 2в); температура 880°C, остаточное давление в реакторе: а, б – 5, в, г – 10 кПа.



**Рис. 2.** Тигли с реакционной массой (а, в) и соответствующие им экраны (б, г) после восстановления магнием; прекурсоры:  $\text{Mo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_3$  (тигли 1а и 1в),  $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  (левые тигли 2а и 2в),  $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  (правые тигли 2а и 2в); температура  $750^\circ\text{C}$ , остаточное давление в реакторе: а, б – 5, в, г – 15 кПа.

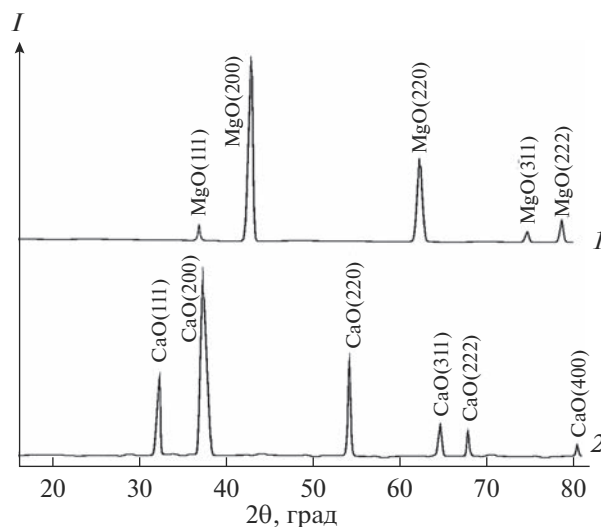
ление продуктов реакции при восстановлении оксидных соединений парами магния или кальция обусловлено протеканием электронно-опосредованных реакций (ЭОР) [20].

Результаты исследования влияния условий восстановления  $\text{W}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_3$  парами магния на характеристики порошков приведены в табл. 1. Для сравнения также приведены характеристики порошка, полученного восстановлением в аналогичных условиях смеси  $\text{MoO}_3 + 80 \text{ мас. \% WO}_3$ . Формирование твердого раствора Мо–W в результате восстановления  $\text{Mo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_3$  подтверждается наличием симметричных отражений кристаллических плоскостей ОЦК на дифрактограммах реакционной массы и отмытого порошка (рис. 4, дифрактограммы 1 и 2). При восстановлении парами магния смеси  $\text{MoO}_3 + 80 \text{ мас. \% WO}_3$  на дифрактограммах наблюдаются раздвоенные отражения ОЦК-структуры, соответствующие W и Mo (рис. 4, дифрактограмма 3). Образование сплава Мо–W при восстановлении  $\text{Mo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_3$  магнием подтверждается величиной параметра кристаллической решетки  $a$  полученных порошков. На рис. 5 приведена зависимость значений  $a$  сплавов Мо–W от состава по известным литературным данным. Она находится в хорошем соответствии с величинами, рассчитанными по правилу Вегарда на основе значений  $a$  чистых исходных металлов. Среднее значение параметра  $a$  полученных сплавов составляет  $0.3160 \pm 0.0001 \text{ нм}$  (табл. 1). С учетом ошибки определения  $a$  полученный сплав имеет состав Мо–(70 ± 4) ат. % W.

Из данных табл. 1 видно, что при восстановлении  $\text{Mo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_3$  удельная поверхность порошков сплава Мо–W немного выше, чем порошков сме-

си металлов, полученных при восстановлении смеси  $\text{MoO}_3 + 80 \text{ мас. \% WO}_3$  при аналогичных условиях. Однако в обоих случаях поверхность не превышает  $9 \text{ м}^2/\text{г}$ . Средний размер кристаллитов сплава Мо–W в реакционной массе находится в интервале 17–25 нм. После отмывки он незначительно увеличивается за счет вымывания наиболее мелких частиц сплава.

Результаты исследования влияния условий восстановления  $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  и  $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  парами магния и кальция на характеристики порошков



**Рис. 3.** Дифрактограммы корки белого вещества на поверхности реакционной массы после восстановления  $\text{Mo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_3$ ,  $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  магнием (1) и после восстановления  $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  кальцием (2).

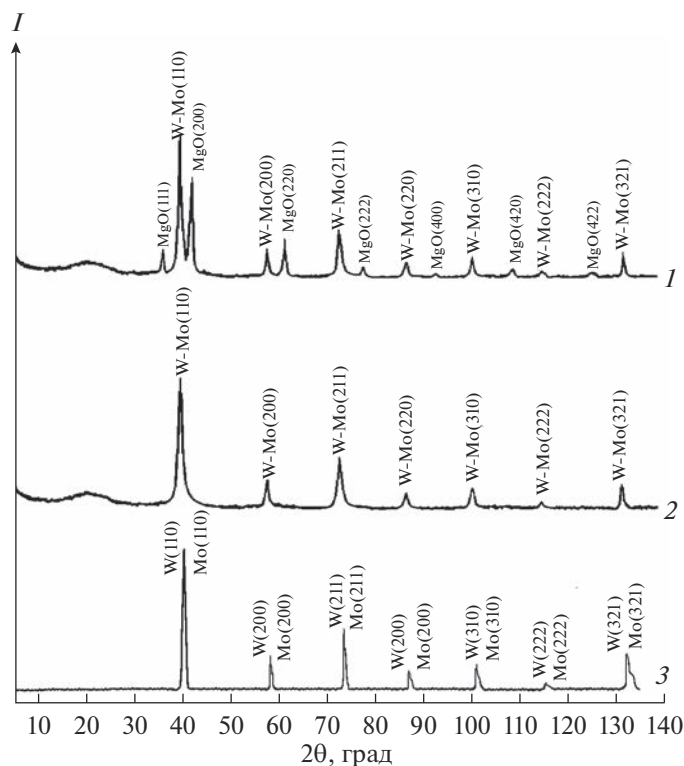


Рис. 4. Дифрактограммы реакционной массы (1) и отмытого порошка (2, 3) после восстановления  $\text{Mo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_3$ , (1, 2) и смеси  $\text{MoO}_3 + 80$  мас. %  $\text{WO}_3$  (3) парами магния (температура  $750^\circ\text{C}$ , остаточное давление 5 кПа).

приведены в табл. 2 и 3. Видно, что при восстановлении соединений  $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  и  $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  магнием удельная поверхность порошков сплава Мо–W выше, чем при восстановлении кальцием. Это обусловлено более низкими температурами процесса, требуемыми для обеспечения достаточного давления паров магния. После выщелачивания оксида металла-восстановителя остается большое количество нанопор, которые вносят значительный вклад в удельную поверхность порошка (рис. 6). Снижение удельной поверхности порошков, полученных при одних и тех же температурах, но при более высоком остаточном давлении, обусловлено увеличением количества оксидного соединения, восстанавливаемого в режиме ЭОР с отложением оксида металла-восстановителя вне объема реакционной массы (рис. 7). По мере повышения давления увеличивается масса оксида металла-восстановителя на стенках тигля выше уровня загрузки прекурсора и на поверхностях реакционной массы и экрана (рис. 1 и 2).

Средний размер кристаллитов сплава, рассчитанный по формуле Шерера, находится в интервале 12–35 нм. Как видно из СЭМ-изображений, порошки сплава Мо–W, полученные восстановлением  $\text{MgW}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_4$ , и  $\text{CaW}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_4$ , представляют собой агрегированные конгломераты, в которых первичные частицы сплава имеют схо-

жий внешний облик и близкие размеры (рис. 8). Параметр решетки сплавов Мо–W, полученных восстановлением  $\text{CaW}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_4$  и  $\text{MgW}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_4$ , составляет  $0.3153 \pm 0.0001$  нм. В соответствии с зависимостью, приведенной на рис. 5, это соответствует составу Мо–(30 ± 4 ат. %)W. Кривые адсорб-

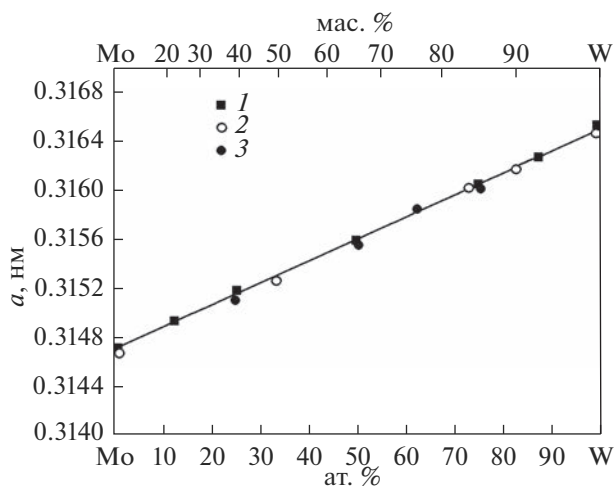


Рис. 5. Зависимости параметра кристаллической решетки сплавов Мо–W от состава по данным [12] (1), [21] (2), [22] (3).

**Таблица 1.** Зависимость характеристик порошков от условий восстановления парами Mg соединения  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$  и смеси порошков  $\text{MoO}_3 + 80 \text{ мас. \% WO}_3$ 

Прекурсор	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{кПа}$	$\tau, \text{ч}$	РФА	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$a_{\text{Mo-W}}, \text{нм}$	$d_{\text{Mo-W}}, \text{нм}$
условия восстановления				характеристики порошка до (верхняя строка) и после отмывки образцов (нижняя строка)			
$\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$	700	5	5	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3162	17.1
				Сплав Mo-W	8.89	0.3159	18.7
$\text{MoO}_3-80 \text{ мас. \% WO}_3$				Смесь Mo и W, MgO	–	–	–
				Смесь Mo и W	7.78	–	–
$\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$	750	5	4	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3160	19.1
				Сплав Mo-W	7.82	0.3158	23.5
$\text{MoO}_3-80 \text{ мас. \% WO}_3$				Смесь Mo и W, MgO	–	–	–
				Смесь Mo и W	7.24	–	–
$\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$	800	5	3	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3162	23.1
				Сплав Mo-W	7.16	0.3159	24.9
$\text{MoO}_3-80 \text{ мас. \% WO}_3$				Смесь Mo и W, MgO	–	–	–
				Смесь Mo и W	6.34	–	–
$\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$	750	10	4	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3156	25.2
				Сплав Mo-W	6.00	0.3159	27.0
$\text{MoO}_3-80 \text{ мас. \% WO}_3$				Смесь Mo и W, MgO	–	–	–
				Смесь Mo и W	5.42	–	–
$\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$	750	15	5	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3159	23.5
				Сплав Mo-W	5.72	0.3162	26.9
$\text{MoO}_3-80 \text{ мас. \% WO}_3$				Смесь Mo и W	5.15	–	–

Примечание.  $S$  – удельная поверхность по БЭТ;

$a_{\text{Mo-W}}$  – параметр кристаллической решетки сплава молибдена с вольфрамом;

$d_{\text{Mo-W}}$  – размер кристаллитов сплава молибдена с вольфрамом.

**Таблица 2.** Зависимость характеристик порошков от условий восстановления оксидных соединений  $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  и  $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  парами магния

Прекурсор	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{кПа}$	$\tau, \text{ч}$	РФА	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$a_{\text{Mo-W}}, \text{нм}$	$d_{\text{Mo-W}}, \text{нм}$
условия восстановления				характеристики порошка до (верхняя строка) и после отмывки образцов (нижняя строка)			
$\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$	700	5	5	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3152	15.2
				Сплав Mo-W	23.1	0.3152	18.9
$\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$	700	5	5	Сплав Mo-W, MgO, CaO	–	0.3154	11.4
				Сплав Mo-W	21.7	0.3155	15.7
$\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$	750	5	4	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3153	16.7
				Сплав Mo-W	19.8	0.3156	20.4
$\text{MgMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$	750	10	4	Сплав Mo-W, MgO	–	0.3152	25.3
				Сплав Mo-W		0.3151	11.9
$\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$	750	10	4	Сплав Mo-W, MgO, CaO		0.3153	14.5
				Сплав Mo-W	18.2	0.3152	17.3
$\text{CaMo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_4$	800	10	5	Сплав Mo-W, MgO, CaO	–	0.3154	10.8
				Сплав Mo-W	17.3	0.3155	13.1

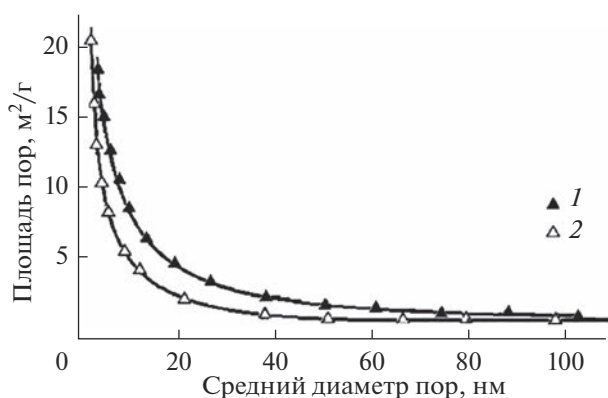


**Таблица 3.** Зависимость характеристик порошков от условий восстановления соединений  $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  и  $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  парами кальция

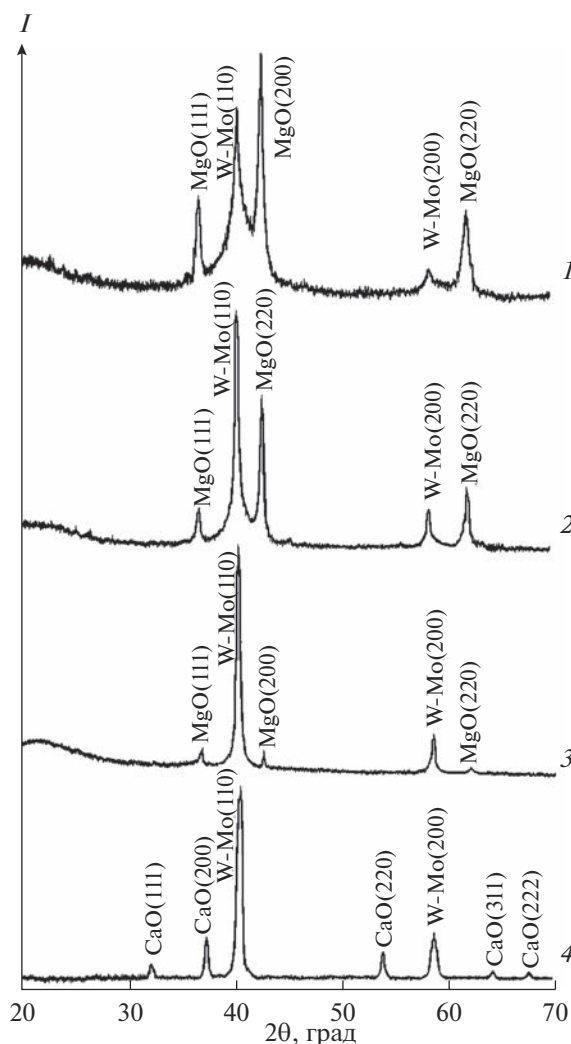
Прекурсор	$t$ , °C	$p$ , кПа	$\tau$ , ч	РФА	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$a_{\text{Mo-W}}$ , нм	$d_{\text{Mo-W}}$ , нм
условия восстановления				характеристики порошка до (верхняя строка) и после отмывки образцов (нижняя строка)			
$\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$	850	5	6	Сплав Mo–W, CaO	–	0.3155	20.3
				Сплав Mo–W	15.8	0.3153	23.2
$\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$	860	5	5	Сплав Mo–W, MgO, CaO	–	0.3151	19.0
				Сплав Mo–W	14.5	0.3149	21.7
$\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$	880	5	4	Сплав Mo–W, CaO	–	0.3153	20.3
				Сплав Mo–W	13.2	0.3153	23.2
$\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$	880	10	5	Сплав Mo–W, MgO, CaO	–	0.3152	19.8
				Сплав Mo–W	12.8	0.3154	24.6

ции порошков сплавов, полученных при всех режимах восстановления  $\text{Mo}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_3$ ,  $\text{CaW}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_4$  и  $\text{MgW}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_4$ , соответствуют IV типу по IUPAC. Количество вещества, адсорбируемого порошками сплавов, увеличивается при повышении удельной поверхности порошка (рис. 9).

Таким образом, результаты исследований показали возможность получения порошков сплава молибдена с вольфрамом с развитой поверхностью восстановлением парами магния и кальция оксидных соединений, содержащих молибден и вольфрам. Такие порошки могут быть использованы в качестве прекурсоров при получении биметаллических карбидов  $(\text{Mo}, \text{W})\text{C}$  и  $(\text{Mo}, \text{W})_2\text{C}$  для катализаторов органического синтеза. Для ряда каталитических реакций использование биметаллических карбидов обеспечивает синергетический эффект по сравнению с их монометаллическими аналогами [23–26].



**Рис. 6.** Суммарные кривые распределения пор для порошков сплава, полученных восстановлением парами магния соединений  $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  (1),  $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  (2).



**Рис. 7.** Дифрактограммы реакционной массы после восстановления  $\text{MgMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  (1–3) и  $\text{CaMo}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_4$  (4) парами магния (1–3) и кальция (4); температура: 1–3 – 750, 4 – 850°C, давление: 1 – 5, 2 – 10, 3, 4 – 15 кПа.

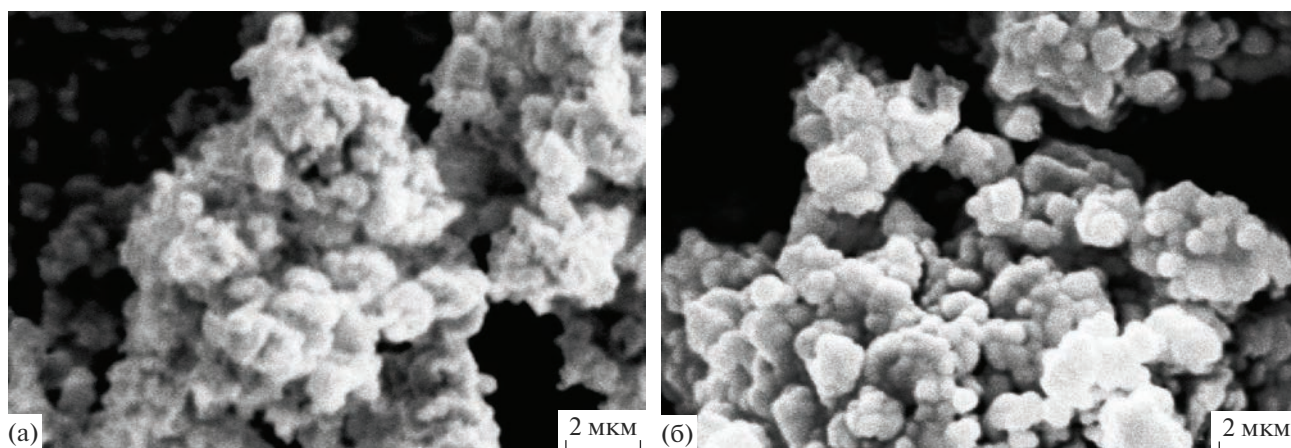


Рис. 8. СЭМ-изображения высокодисперсных порошков сплава W–Mo с удельной поверхностью 21 (а), 15 м<sup>2</sup>/г (б); прекурсоры: а – MgMo<sub>0,7</sub>W<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub>, б – CaMo<sub>0,7</sub>W<sub>0,3</sub>O<sub>4</sub>.

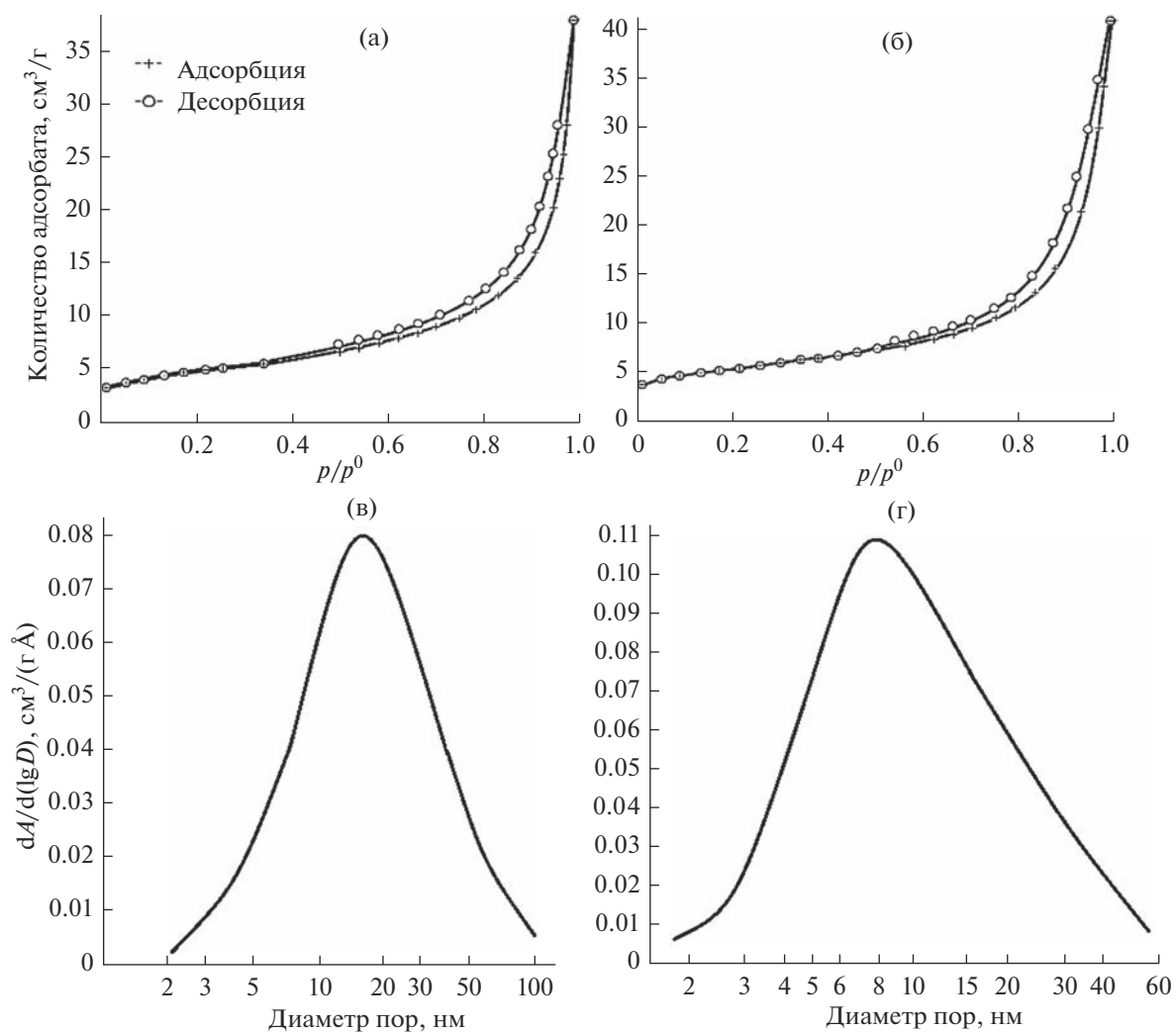


Рис. 9. Кривые адсорбции–десорбции азота (а, б) и зависимости объема пор от их диаметра (в, г) для порошков сплавов Mo–W; удельная поверхность порошков: а, в – 17; б, г – 21 м<sup>2</sup>/г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены закономерности восстановления  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$ ,  $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  и  $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  парами магния и кальция в температурном интервале 700–880°C при остаточном давлении аргона в реакторе 5–15 кПа. Исследованы характеристики полученных порошков сплавов молибдена с вольфрамом.

Восстановление соединений  $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}\text{O}_3$ ,  $\text{MgW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  и  $\text{CaW}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_4$  парами магния и кальция в приведенном интервале температур приводит к пространственному разделению металлической и оксидной фаз продуктов реакции, обусловленному протеканием электронно-опосредованной реакции ЭОР без непосредственного физического контакта между оксидным соединением и металлом-восстановителем.

Получены порошки сплавов молибдена с вольфрамом с параметрами кристаллической решетки  $0.3153 \pm 0.0001$  и  $0.3160 \pm 0.0001$  нм. Удельная поверхность находится на уровне 9–22 м<sup>2</sup>/г. Форма кривых адсорбции порошков сплавов соответствует IV типу по классификации IUPAC, что подтверждает их мезопористую структуру.

Порошки сплавов Mo–W могут быть использованы в качестве прекурсоров при синтезе биметаллических карбидов, применение которых в катализаторах повышает их эффективность по сравнению с монометаллическими аналогами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lassner E., Schubert W.-D.* Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. N.Y.: Kluwer Academics, 1999. 288 p.
2. *Shields J.A.* Applications of Molybdenum Metal and Its Alloys. L.: IMOА, 2013. 42 p.
3. *Naidu S.V.N., Sriramamurthy A.M., Rao P.R.* The Mo–W (Molybdenum-Tungsten) System // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1984. V. 5. № 2. P. 177–180. <https://doi.org/10.1007/bf02868956>
4. *Sahoo P.K., Srivastava S.K., Kamal S.S.K., Durai L.* Consolidation Behavior of W–20–40 wt % Mo Nanoalloys Synthesized by Thermal Decomposition Method // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2015. V. 51. P. 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2015.03.008>
5. *Zhang H., Zhang G.-H.* Preparation of Ultrafine Tungsten-Molybdenum Composite Powder and Its Sintering Behavior // *Met. Mater. Int.* 2021. V. 27. P. 1649–1661. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00581-z>
6. *Chakraborty S., Banerjee S., Sanyal G. et al.* Studies on the Synthesis of Mo-30 wt % W Alloy by Non-conventional Approaches // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 501. № 2. P. 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.114>
7. *Srivastav A.K., Chawake N., Yadav D. et al.* Localized Pore Evolution Assisted Densification During Spark Plasma Sintering of Nanocrystalline W–5 wt % Mo Alloy // *Scr. Mater.* 2019. V. 159. P. 41–45. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.09.013>
8. *Liu H.-X., Yang Y.-F., Cai Y.-F. et al.* Prediction of Sintered Density of Binary W(Mo) Alloys Using Machine Learning // *Rare Metals*. 2023. V. 42. P. 2713–2724. <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02238-0>
9. *Hu P., Chen T., Li X. et al.* Ultrafast Synthesis of Nanocrystalline Molybdenum Powder by Thermal Plasma and Its Sintering Behavior // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2019. V. 83. P. 104969(1)–104969(8). <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2019.104969>
10. *Gonzalez G., Sagarzazu A., Villalba R., Ochoa J.* Comparative Study of NiW, NiMo and MoW Prepared by Mechanical Alloying // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 434–435. P. 525–529. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.155>
11. *Srivastav A.K., Murty B.S.* Dilatometric Analysis on Shrinkage Behavior during Non-Isothermal Sintering of Nanocrystalline Tungsten Mechanically Alloyed with Molybdenum // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 536. № 1–2. P. 41–44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.067>
12. *Ohser-Wiedemann R., Martin U., Müller A., Schreiber G.* Spark Plasma Sintering of Mo–W Powders Prepared by Mechanical Alloying // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 560. P. 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.142>
13. *Paul B., Jain D., Chakraborty S.P. et al.* Sintering Kinetics Study of Mechanically Alloyed Nanocrystalline Mo–30 wt % W // *Thermochim. Acta*. 2011. V. 512. № 1–2. P. 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.09.015>
14. *Chen Q., Liang S., Zhang J. et al.* Preparation and characterization of WMo Solid Solution Nanopowders with a Wide Composition Range // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 823. P. 153760. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153760>
15. *Chen Q., Liang S., Li B. et al.* Sol–Gel Synthesis and Characterization of Tungsten-Molybdenum Solid Solution Nanoparticles // *Int. J. Refractory Metals and Hard Mater*. 2021. V. 100. P. 105668. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2021.105668>
16. *Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н., Макарова Т.И., Орлов В.М.* Синтез молибдатов и вольфраматов кальция и магния // *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2017. № 38 (64). С. 44–47. 1998984-9.2017.38 <https://doi.org/10.15217/issn>
17. *Орлов В.М., Колосов В.Н.* Магнито-термическое восстановление оксидных соединений вольфрама и молибдена // *Докл. РАН*. 2016. Т. 468. № 3. С. 288–292. <https://doi.org/10.7868/S0869565216150147>
18. *Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н.* Исследование восстановления кислородных соединений металлов V и VI групп парами кальция // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 1. С. 37–43. <https://doi.org/10.1134/S0002337X20010066>
19. *Cullity B.D., Stock S.R.* Elements of X-Ray Diffraction. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 2001. 3rd ed.
20. *Колосов В.Н., Орлов В.М.* Электронно-опосредованные реакции при металлотермическом восстановлении оксидных соединений молибдена и вольфрама // *Докл. РАН*. 2019. Т. 484. № 4. С. 447–450. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844447-450>



21. *Van Arkel A.E.* A Simple Method for Increase of Accuracy in Debye Scherrer Technique // *Z. Kristallogr.* 1928. V. 67. P. 235–238.
22. *Taylor A., Doyle N.J.* The Constitution Diagram of the Tungsten-Molybdenum-Osmium System // *J. Less-Common Met.* 1965. V. 9. № 1–2. P. 190–205. [https://doi.org/10.1016.0022-5088\(65\)90096-2](https://doi.org/10.1016.0022-5088(65)90096-2)
23. *Tran C.C., Han Y., Garcia-Perez M., Kaliaguine S.* Synergistic Effect of Mo-W Carbides on Selective Hydrodeoxygenation of Guaiacol to Oxygen-Free Aromatic Hydrocarbons // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 1387–1397. <https://doi.org/10.1039/c8cy02184h>
24. *Tran C.C., Mohan O., Banerjee A. et al.* A Combined Experimental and DFT Investigation of Selective Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Bimetallic Carbide // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. P. 16265–16273. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03102>
25. *Mehdad A., Jentoft R.E., Jentof F.C.* Single-Phase Mixed Molybdenum-Tungsten Carbides: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity for Toluene Conversion // *Catal. Today.* 2019. V. 323. № 2. P. 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.037>
26. *Li S., Zhang Y., Han F. et al.* Bimetallic Molybdenum-Tungsten Carbide/Reduced Graphene Oxide Hybrid Promoted Pt Catalyst with Enhanced Electrocatalytic Activity and Stability for Direct Methanol Fuel Cells // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 600. P. 154134. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154134>