

УДК 546.07.77.271

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ПЕНТАБОРИДА ДИМОЛИБДЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АМОРФНОГО БОРА С МОЛИБДЕНОМ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

© 2024 г. А. А. Винокуров¹, Н. Н. Дремова¹, А. В. Иванов¹, С. П. Шилкин¹, *

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 15.04.2024 г.

После доработки 04.07.2024 г.

Принята к публикации 05.07.2024 г.

Разработана новая методика синтеза наноразмерного пентаборида димолибдена взаимодействием активированных в аргоне механохимическим способом порошка молибдена с аморфным бором, взятых в мольном соотношении 2 : 5, в ионных расплавах солей различного состава при температурах 750, 800 и 850 °С в атмосфере водорода. Методами рентгенофазового, рентгеноспектрального, синхронного термического и элементного анализов, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, измерения удельной поверхности показано, что применение ионных расплавов позволяет получать однофазные, близкие к сферическим частицы Mo_2B_5 со средним диаметром ~30 нм только при времени взаимодействия не менее 28 ч. Частицы кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 0.3007\text{--}0.3015$ нм, $c = 2.090\text{--}2.095$ нм.

Ключевые слова: пентаборид димолибдена, наночастица, аморфный бор, молибден, водород, механохимическая активация, ионный расплав, реактор-автоклав

DOI: 10.31857/S0002337X24070135, EDN: LQPIZT

ВВЕДЕНИЕ

Бориды переходных металлов и композиты на их основе, включая бориды молибдена, обладают высокими температурами плавления, твердостью, прочностью, износоустойчивостью, химической и коррозионной стойкостью, в силу чего рассматриваются как перспективные материалы для нужд различных областей промышленности [1–7].

На диаграмме состояния системы Mo–B обнаружены шесть фаз: Mo_2B , Mo_3B_2 , α - и β -MoB, MoB_2 , Mo_2B_5 . Самой стабильной из них является кристаллический пентаборид димолибдена (Mo_2B_5) с дефектной структурой и областью гомогенности 70–71.4 ат.% бора [1, 5, 8, 9]. Литературные данные свидетельствуют о сложностях получения индиви-

дуальных боридов молибдена – как правило, получается их смесь (например [10, 11]).

Так, компактный или микрокристаллический однофазный пентаборид димолибдена может быть получен только при температурах выше 1000 °С: например, взаимодействием MoO_3 , карбида бора и углерода (в виде сажи) в вакууме при 1200–1300 °С или порошков молибдена и бора в атмосфере водорода при 1500–1800 °С. Известны также способы его получения при нагревании в атмосфере водорода смеси молибдена с оксидом и карбидом бора при температуре 2000 °С или методом СВЧ [1, 12, 13]. Аппаратурное оформление указанных методик простое, но температуры получения боридов молибдена очень высокие.

Нанокристаллические тугоплавкие материалы по сравнению с компактными или микрокристаллическими аналогами обладают более высоким уровнем физико-химических, механических и других свойств [3]. В связи с этим актуальными становятся исследования по разработке новых эффективных методик получения однофазных наноразмерных боридов молибдена.

В литературе имеются крайне скудные сведения о способах получения однофазного Mo_2B_5 в высокодисперсном или наноразмерном состоянии. В отличие от боридов IV–V групп, однофазный Mo_2B_5 не может быть получен из элементов классическим механохимическим способом (шаровая планетарная мельница, скорость вращения 650 об./мин, шары из карбида вольфрама диаметром 20 мм, шаровая загрузка 7.5–20, время обработки 10–40 ч в атмосфере аргона). Для получения однофазных боридов молибдена необходим дополнительный отжиг образцов в вакууме при 1000–1400°C [14, 15]. Методика простая, однако при длительной механохимической обработке конечный продукт загрязняется материалом шаров и камеры мельницы. В работе [16] сообщается, что биполярная электрохимическая обработка микрокристаллического Mo_2B_5 , помещенного в электрохимическую ячейку с 0.5 М водным раствором Na_2SO_4 при напряжении 3 В на время 1800 с, уменьшает размер частиц микрокристаллического Mo_2B_5 до нанометрового диапазона. Механизм этого явления неясен и не изучен. Методом высокотемпературного электрохимического синтеза в смеси ионных расплавов NaCl , Na_3AlF_6 , MoO_3 , B_2O_3 при 1223К и напряжении 4.0 В также может быть получен высокодисперсный Mo_2B_5 вместе с другими боридами молибдена [17]. Размер частиц боридов в оригинальной работе не указан.

Все существующие методики синтеза боридов переходных металлов, включая и промышленные, энергозатратны (температура их получения 1000°C и выше).

Целью настоящей работы является создание новой методики получения однофазного наноразмерного Mo_2B_5 , основанной на

явлении “бестокового” переноса бора на металл в ионных расплавах при температурах ниже 1000°C [18, 19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты. В работе использовали промышленные порошки аморфного бора марки Б 99А (чистотой 99.8 мас.%) и молибдена марки МПЧ (чистотой 99.7 мас.%), хлориды и бромиды натрия и калия квалификации “х.ч.”, аргон высокой чистоты – 99.998%. Бромиды и хлориды натрия, калия и их смеси непосредственно перед синтезом вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при 300°C. Безводный тетраборнокислый натрий получали обезвоживанием товарного $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х.ч.” в вакууме 0.13 Па при 350°C. Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор водорода, содержащий в качестве рабочего материала гидридные фазы на основе интерметаллидов TiFe и LaNi_5 [20, 21].

Методы анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученного Mo_2B_5 проводили на дифрактометре PANalytical AERIS. Регистрацию дифрактограмм вели в режиме пошагового сканирования на излучении $\text{CuK}\alpha$ в интервале углов 2θ 20°–110° с шагом съемки 0.02° и экспозицией 4 с в точке. Для расчета размера кристаллитов – областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали метод вторых моментов.

Термическую стабильность Mo_2B_5 исследовали методом синхронного термического анализа с масс-спектрометрическим анализом продуктов разложения на термоанализаторе Netzch STA 409 PC Luxx и масс-спектрометре QVS 403 C Aeolos при линейном нагреве навески образца со скоростью 10°C/мин в потоке аргона высокой чистоты при температурах от 20 до 1000°C.

Электронно-микроскопические исследования и рентгеноспектральный анализ пентаборида димолибдена осуществляли на комплексе приборов, состоящем из автономного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA X-sight.

Электронно-микроскопические изображения получали при низких ускоряющих напряжениях электронного пучка (4 кВ). При таких ускоряющих напряжениях вклад в регистрируемый сигнал от подложки минимален либо отсутствует. Рентгеноспектральный анализ осуществляли при ускоряющем напряжении 8 кВ.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа РНОIBOS 150 MCD.

Удельную поверхность образцов Mo_2B_5 находили по величине низкотемпературной адсорбции криптона после удаления из твердой фазы летучих примесей в вакууме 1.33×10^{-3} Па при 100°C и рассчитывали по методу БЭТ. Площадь, занимаемую адсорбированной молекулой криптона, принимали равной 19.5×10^{-20} м² [22]. Относительная погрешность определения не превышала 10%. Из данных измерения удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ проводили оценку размера частиц Mo_2B_5 в предположении их сферической формы по формуле $d_x = 6/(\gamma \times S_{\text{уд}})$, где d_x – диаметр частиц, γ – рентгеновская плотность Mo_2B_5 , равная 7.45 г/см³.

Содержание водорода и кислорода определяли на CHNS/O-элементном анализаторе Elementar Vario EL cube. Содержание хлорид- и бромид-ионов, бора и молибдена определяли по стандартным аналитическим методикам, а также рентгеноспектральным методом.

Методика эксперимента. Порошки молибдена и аморфного бора в мольном отношении 2 : 5 активировали в планетарной шаровой мельнице Pulverisette 6 (шары из ZrO_2 диаметром 10 мм, шаровая загрузка 1 : 10, скорость вращения 400 об./мин, время обработки 20 мин) в атмосфере аргона при комнатной температуре. Полученную смесь порошков Mo (4.79 г) и B (1.35 г) вместе с навесками KCl, KBr, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 50 мол.% NaCl–50 мол.% KCl (по 19.0 г) загружали в кварцевую ампулу, которую помещали в реактор-автоклав из нержавеющей стали с внутренним диаметром 30 мм и длиной 200 мм. Реактор вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па, заполняя-

ли водородом под давлением 0.2–1.5 МПа и проводили изотермический отжиг, режимы которого приведены в табл. 1. Температуру синтеза в интервале $750\text{--}850^\circ\text{C}$ по аналогии с [19] выбирали исходя из температур плавления ионных расплавов – она должна быть несколько выше температур их плавления. В настоящей работе при проведении реакции взаимодействия молибдена с бором в ионных расплавах в качестве активной защитной среды применялся водород. Повышенное давление водорода в реакторе должно исключить возможный контакт расплава с воздухом. После охлаждения реактора до комнатной температуры водород сбрасывался, и реактор заполнялся аргоном. После вскрытия реактора полученный спек измельчали механическим способом в агатовой ступке, а затем обрабатывали охлажденной до 4°C дистиллированной водой, этиловым спиртом, ацетоном и вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при 50°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выделенный из реакционной смеси после отмывки от солей серый порошок, по результатам химического и рентгеноспектрального анализов, имел валовый состав $\text{Mo}_2\text{B}_{4.990\text{--}4.995}\text{O}_{0.007\text{--}0.01}$. Следов водорода, бромид- и хлорид-ионов в нем не обнаружено. РФА выделенного продукта (рис. 1) свидетельствует об однофазности порошка Mo_2B_5 и необходимости времени взаимодействия не менее 28 ч для всех используемых расплавов (табл. 1). При меньшей длительности взаимодействия (20 и 24 ч) в составе порошка наряду с основной фазой Mo_2B_5 присутствует Mo.

Пентаборид димолибдена кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии с параметрами элементарной ячейки (табл. 1), близкими к данным дифракционной базы ICDD (PDF–2, card # 06–0228). Обнаруженное незначительное количество кислорода в порошке Mo_2B_5 , по данным РФЭС, находится в поверхностных слоях наночастиц в виде оксида бора или борной кислоты ($\text{B}1s$ – 193.4 эВ) и триоксида молибдена ($\text{Mo}3d_{5/2}$ – 235.7 эВ); для Mo_2B_5 : $\text{B}1s$ – 188.5 эВ, $\text{Mo}3d_{5/2}$ – 228.6 эВ. Эти значения согласу-

Таблица 1. Результаты и условия взаимодействия предварительно активированной смеси порошков молибдена и аморфного бора в различных ионных расплавах

Ионный расплав	Температура реакции, °С	Время реакции, ч	Давление водорода, МПа	Химический состав продуктов реакции	Фазовый состав продуктов реакции	Периоды кристаллической решетки, нм	
						<i>a</i>	<i>c</i>
KBr	750	20	1.5	Mo ₂ B _{4,989} O _{0.01}	Mo + Mo ₂ B ₅	0.3145 0.3015	— 2.095
		24	1.5	Mo ₂ B _{4,989} O _{0.01}	Mo + Mo ₂ B ₅	0.3144 0.3014	— 2.094
		28	1.5	Mo ₂ B _{4,990} O _{0.01}	Mo ₂ B ₅	0.3010	2.093
			1	Mo ₂ B _{4,987} O _{0.008}	Mo ₂ B ₅	0.3012	2.090
		0.2	Mo ₂ B _{4,987} O _{0.008}	Mo ₂ B ₅	0.3008	2.091	
50 мол.% NaCl— 50 мол.% KCl	750	20	1	Mo ₂ B _{4,985} O _{0.012}	Mo + Mo ₂ B ₅	0.3146 0.3006	— 2.092
		4	0.2	Mo ₂ B _{4,991} O _{0.009}	Mo + Mo ₂ B ₅	0.3148 0.3014	— 2.095
		28	0.5	Mo ₂ B _{4,994} O _{0.007}	Mo ₂ B ₅	0.3009	2.092
		32	0.2	Mo ₂ B _{4,995} O _{0.01}	Mo ₂ B ₅	0.3013	2.094
KCl	800	28	0.2	Mo ₂ B _{4,995} O _{0.008}	Mo ₂ B ₅	0.3011	2.091
	850	32	0.2	Mo ₂ B _{4,993} O _{0.009}	Mo ₂ B ₅	0.3007	2.093
Na ₂ B ₄ O ₇	800	28	0.2	Mo ₂ B _{4,990} O _{0.007}	Mo ₂ B ₅	0.3013	2.092

ются с данными [23–25] для B₂O₃ (H₃BO₃), MoO₃ и Mo₂B₅.

При нагревании в атмосфере аргона полученный наноразмерный пентаборид димолибдена термически стабилен до 1000°С и не испытывает фазовых превращений, связанных с выделением либо поглощением тепла или с изменением массы.

Давление водорода в рассмотренных пределах (0.2–1.5 МПа) не влияет на фазовый и химический составы полученного пентаборида димолибдена. На рис. 2 представлена характерная микрофотография наночастиц Mo₂B₅. По данным СЭМ, форма частиц пентаборида димолибдена близка к сферической, что характерно для соединений, полученных в результате прохождения химической реакции. Частицы в значительной степени агломерированы. Оценки эквивалентного диаметра частиц Mo₂B₅,

полученные из данных СЭМ и из результатов измерений удельной поверхности, дают близкие значения средних размеров частиц. В табл. 2 сопоставлены средние диаметры частиц Mo₅B₂, оцененные из данных электронно-микроскопических исследований, профильного анализа дифрактограмм, а также по результатам измерения удельной поверхности. Как следует из представленных данных, химический состав и природа ионного расплава не влияют на размер и форму частиц Mo₂B₅: во всех рассмотренных случаях он близок к 30 нм. Размер ОКР Mo₂B₅ оказался в два раза ниже — ~13–16 нм, т.е. частицы порошка Mo₂B₅ состоят из нескольких кристаллитов.

Таким образом, наблюдаемое явление переноса В на Мо в ионных расплавах KCl, KBr, Na₂B₄O₇ и 50 мол.% NaCl–50 мол.% KCl, согласно данным [18, 19], можно объяс-

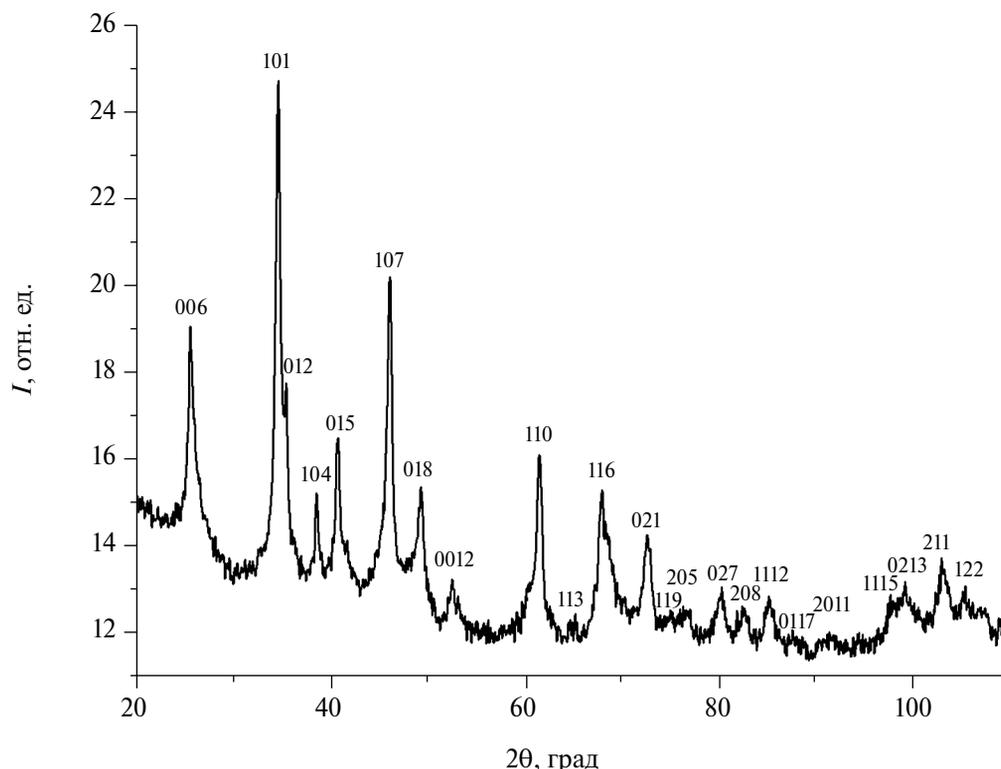
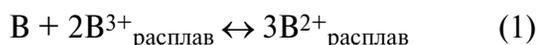


Рис. 1. Дифрактограмма наночастиц Mo_2V_5 , полученных в ионном расплаве KBr .

нить образованием ионов низшей валентности V^{2+} по схеме



и затем их взаимодействием с Mo с образованием Mo_2V_5 по схеме

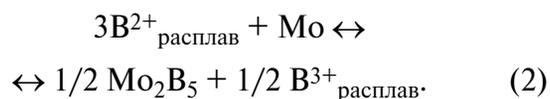


Таблица 2. Средний диаметр частиц, полученных при взаимодействии Mo и V в мольном соотношении 2 : 5 при температурах 750–850°C, давлении водорода 0.2–1.5 МПа и времени взаимодействия 28 ч в различных ионных расплавах

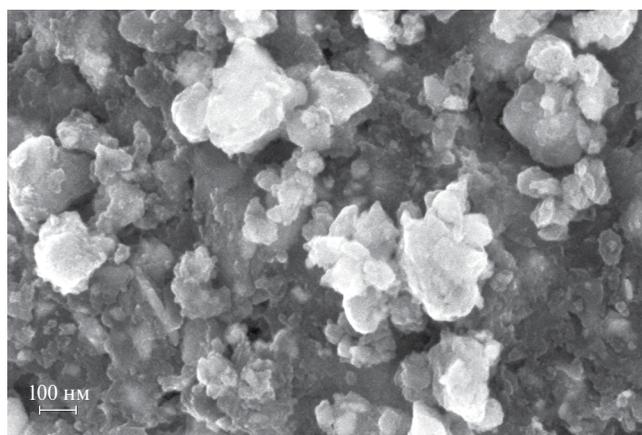


Рис. 2. Электронная микрофотография наночастиц Mo_2V_5 , полученных в ионном расплаве KBr .

Ионный расплав	Средний диаметр частиц, оцененный из данных СЭМ, нм	ОКР D_{hkl} , нм	Средний диаметр частиц, оцененный из $S_{уд}$, нм
KBr	~32	~15	~30 ($S_{уд} = 27 \text{ м}^2/\text{г}$)
50 мол.% NaCl – 50 мол.% KCl	~30	~14	~32 ($S_{уд} = 25 \text{ м}^2/\text{г}$)
KCl	~28	~13	~31 ($S_{уд} = 26 \text{ м}^2/\text{г}$)
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	~33	~16	~34 ($S_{уд} = 24 \text{ м}^2/\text{г}$)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемая методика синтеза пентаборида димолибдена по сравнению с рассмотренными выше способами получения, например механохимическим и прямым взаимодействием молибдена и бора, сочетает в себе их преимущества и лишена большинства их недостатков. Кратковременная активация смеси порошков молибдена и бора в планетарной шаровой мельнице и применение ионных расплавов KCl, KBr, Na₂B₄O₇ и 50 мол.% NaCl–50 мол.% KCl в качестве среды для синтеза Mo₂B₅ из порошков Mo и B в атмосфере водорода позволяют снизить температуру синтеза и получать однофазный пентаборид димолибдена с наночастицами, близкими к сферическим, со средним диаметром ~30 нм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках темы Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (рег. номер 124013000692-4) с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д.* Высокотемпературные бориды. Челябинск: Металлургия, 1991. 368 с.
2. *Carenco S., Portehault D., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C.* Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 10. P. 7981–8065. <https://doi.org/10.1021/cr400020d>
3. *Andrievski R.A., Khatchoyan A.V.* Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications. Berlin: Springer, 2016. 107 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25331-2>
4. *Jothi P.R., Zhang Y., Scheifers J.P., Park H., Fokwa B.P.T.* Molybdenum Diboride Nanoparticles as a highly Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction // *Sustainable Energy Fuels.* 2017. V. 1. P. 1928–1934. <https://doi.org/10.1039/c7se00397h>
5. *Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А.* Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
6. *Yamauchi A., Yoshimi K., Kurokawa K., Hanada S.* Synthesis of Mo–Si–B *in Situ* Composites by Mechanical Alloying // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 434–435. P. 420–423. <https://doi.org/doi:10.1016/j.jallcom.2006.08.218>
7. *Kuznetsov S.A., Rebrov E.V., Mies Martijn J.M., de Croon Mart H.J.M., Jaap Schouten Jaap C.* Synthesis of Protective Mo–Si–B Coatings in Molten Salts and Their Oxidation Behavior in an Air–Water Mixture // *Surface Coat. Technol.* 2006. V. 201. P. 971–978. <https://doi.org/doi:10.1016/j.surfcoat.2006.01.003>
8. *Портной К.И., Ромашов В.М.* Бинарные диаграммы состояния ряда элементов с бором // Порошковая металлургия. 1972. № 5. С. 48–56.
9. *Портной К.И., Левинский Ю.В., Ромашов В.М., Мордвин О.А., Левинская М.Х.* Диаграмма состояния системы молибден–бор // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1967. № 4. С. 171–178.
10. *Li Y., Fan Y., Chen Y.* A Novel Route to Nanosized Molybdenum Boride and Carbide and/or Metallic Molybdenum by Thermo-Synthesis Method from MoO₃, KBH₄, and CCl₄ // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 170. P. 135–141.
11. *Camurlu H.E.* Preparation of Single Phase Molybdenum Boride. // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 5431–5436. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.083>
12. *Klesnar H., Aselage T.L., Morosin B., Kwei G.H., Lawson A.G.* The Diboride Compounds of Molybdenum: MoB_{2–x} and Mo₂B_{5–y} // *J. Alloys Compd.* 1996. V. 241. P. 180–186.
13. *Гориков В.А., Сачкова Н.В., Хоменко Н.Ю.* Получение литого Mo₂B₅ методом СВС-металлургии // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1256–1262. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18120059>
14. *Kudaka K., Iizumi K., Sasaki T., Okada S.* Mechanochemical Synthesis of MoB₂ and Mo₂B₅ // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 315. P. 104–107.
15. *Макаренко Г.Н., Крушинская Л.А., Тимофеева И.И., Мацера В.Е., Васильковская М.А.,*

- Уварова И.В. Особенности формирования диборидов переходных металлов IV–VI в процессе механохимического синтеза // Порошковая металлургия. 2014. № 9/10. С. 24–32.
16. Wang Y., Mayorga-Martinez C.C., Chia X., Sofer, Latiff N.M., Pumera M. Bipolar Electrochemistry as a Simple Synthetic Route toward Nanoscale Transition of Mo_2B_5 and W_2B_5 for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. № 14. P. 12148–12159. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01251>
17. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-Temperature Electrochemical Synthesis of Carbides, Silicides and Borides of VI-Group Metals in Ionic Melts // J. Appl. Electrochem. 2002. V. 32. P. 573–579.
18. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
19. Винокуров А.А., Ковалев Д.Ю., Нигматуллина Г.Р., Коробов И.И., Дремова Н.Н., Калинин Г.В., Иванов А.В., Шилкин С.П. Образование наночастиц диборида тантала при взаимодействии аморфного бора с танталом в ионных расплавах // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 6. С. 597–602. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23060052>
20. Фокин В.Н., Троицкая С.Л., Фокина Э.Э., Румынская З.А., Шилкин С.П. О взаимодействии гидрида титана с кислородом // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. Вып. 8. С. 1719–1725.
21. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П. Синтез гидридов некоторых металлов в крупнокристаллическом состоянии // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 1249–1252.
22. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Киселева А.В. и Древинга В.П. М.: Изд-во МГУ, 1973. 447 с.
23. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Eds. Wagner C.D. et al. Minnesota: Eden Prairie, 1979. 192 p.
24. Baltrusaitis J., Mendoza-Sanchez B., Fernandez V., Veenstra R., Dukstiene N., Roberts A., Fairley N. Generalized Molybdenum Oxide Surface Chemical State XPS Determination Via Informed Amorphous Sample Model // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 326. P. 151–161. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.077>
25. Алешин В.Г., Харламов А.Н., Чудинов М.Г. Изучение поверхностного состояния тугоплавких соединений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 4. С. 672–676.