

УДК 541.135.3:546.261

Малишев Віктор Володимирович ^(1,2), професор, доктор технічних наук**Габ Ангеліна Іванівна** ⁽²⁾, доцент, кандидат хімічних наук**Шахнін Дмитро Борисович** ⁽²⁾, доцент, кандидат хімічних наук**Воденнікова Оксана Сергіївна** ⁽³⁾, доцент, кандидат технічних наук**Бондаренко Юлія Володимирівна** ⁽³⁾, доцент, кандидат технічних наук**Карпенко Ганна Володимирівна** ⁽³⁾, асистент, кандидат технічних наук

НАНОПОРОШКИ ТВЕРДОСПЛАВНИХ КОМПОЗИЦІЙ ПОДВІЙНИХ КАРБІДІВ МОЛІБДЕНУ ТА ВОЛЬФРАМУ

⁽¹⁾ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ⁽²⁾ Університет «Україна», м Київ⁽³⁾ Запорізька державна інженерна академія

Здійснено теоретичне обґрунтування реалізації методу високотемпературного електрохімічного синтезу нанорозмірних порошків подвійного карбіду молібдену та вольфраму. Реалізовано синтез нанорозмірних порошків подвійного карбіду молібдену і вольфраму та твердосплавних композицій на його основі з металами тріади заліза з вольфраматно-молібдатно-карбонатних розплавів.

Ключові слова: подвійний карбід, молібден, вольфрам, твердосплавна композиція, тріада заліза, електроліз, розплав

Вступ. Одним із найважливіших завдань під час виробництва твердих сплавів є створення безвольфрамових сплавів або пошук рівноцінних заміників, які здатні зберегти високі фізико-механічні та експлуатаційні властивості. Одним з таких заміників може бути молібден, здатний утворювати хімічні сполуки, аналогічні сполукам вольфраму [1]. Розмір зерна початкового матеріалу (один з найпоширеніших матеріалів – карбід вольфраму) і процентний вміст в'язучого металу (*Co, Fe, Ni*) мають визначальний вплив на фізичні властивості сплаву – твердість, міцність і зносостійкість [2]. Особливо високі характеристики мають вироби, виготовлені з нанорозмірних, ультрадисперсних і субмікронних порошків, розмір зерен яких становить 50...850 нм [3].

Зараз в Україні немає виробництва з випуску нанокристалічних, ультрадисперсних і субмікронних порошків карбідів молібдену та вольфраму. Створення такого виробництва, забезпечення та насичення ринку високоякісною і не коштовною сировиною для виробництва твердих сплавів дасть змогу вирішити важливе стратегічне завдання – імпортозаміщення. Серед способів синтезу порошків карбідів для отримання нанорозмірних частинок вельми перспективним є високотемпературний електрохімічний синтез (ВЕС) [4,5].

Постановка завдання. Метою роботи є теоретичне обґрунтування і розробка методу високотемпературного електрохімічного синтезу нанорозмірних порошків подвійного карбіду молі-

бдену та вольфраму, а також твердосплавних композицій на основі подвійного карбіду молібдену і вольфраму та металів тріади заліза з вольфраматно-молібдатно-карбонатних розплавів.

Матеріали та методика досліджень. У роботі застосовували наступні методи досліджень: циклічну вольтамперометрію, потенціостатичний і гальваностатичний електроліз, рентгенофазовий і рентгенофлуоресцентний аналіз, визначення вмісту загального вуглецю у зразках, лазерний дифракційний аналіз розміру частинок.

Експерименти з дослідження процесів спільного електровідновлення та електросинтезу виконували у спеціально сконструйованих електрохімічних комірках. Як розплав-розчинник використовували розплав вольфрамату натрію. Індикаторним електродом служив напівзанурений голчатий платиновий електрод. Анодом і одночасно контейнером для розплаву був скло-вуглеводний тигель. Як електрод порівняння застосовували платино-кисневий електрод. Вольтамперні дослідження здійснювали за допомогою потенціостату «Autolab PGSTAT 30» (Голландія) і потенціостату/гальваностату «PARSTAT 2273» (США) в інтервалі швидкості поляризації від 0,01 В/с до 10 В/с. Рентгенофазовий аналіз отриманих катодних продуктів виконували на рентгенівському дифрактометрі «ДРОН-6». Елементний аналіз здійснювали на рентгенофлуоресцентному елементному аналізаторі «Спектроскан МАКС-GV». Аналіз на вміст загального вуглецю в отриманих зразках виконували на аналізаторі на вуглець і сірку «MultiEA200CS» (Німеччина). Розмір частинок досліджували лазерним дифракційним аналізатором «Fritsch

Analysette-22 Nanotech» (Німеччина).

Результати та їх обговорення

Дослідження процесів спільного електровідновлення молібдену, вольфраму і вуглецю у вольфраматно-молібдатно-карбонатних розплавах. На рис. 1 наведено вольтамперні залежності розплаву Na_2WO_4 (крива 1) на платиновому електроді за послідовним додаванням Li_2WO_4 (криві 2,3) за температури 1173 К. Уведення в розплав вольфрамату натрію до 10,0 мол. % Li_2WO_4 не дає змоги виявити електрохімічну активність вольфрамат-йона. Проте, вольтамперні залежності зміщуються у позитивну область потенціалів, порівняно з вольтамперограмою фону. На відміну від анодної частини вольтамперограми фону, в анодній частині вольтамперограми розплаву Na_2WO_4 , який містить 10,0 мол. % Li_2WO_4 , спостерігають дві хвилі розчинення продуктів катодного циклу. Перша хвиля – за потенціалів $-(1,5...1,4)$ В, друга - за потенціалів $-(0,5...0,1)$ В. Першу хвилю спричинено розчиненням вольфраму, який виділився, а другу – розчиненням інтерметалідів платини з вольфрамом.

Зі збільшенням концентрації вольфрамату літію ця картина стає яскравіше вираженою. За вмістом вольфрамату літію 20,0 мол. % та потенціалів $-(1,5...1,7)$ В спостерігають хвилю відновлення вольфрамат-йона, координованого катіоном літію [6].

Аналогічну картину спостерігають і для вольтамперних досліджень, виконаних за температури 1073 К. Проте, відсутність хвилі на анодній частині кривої за $-(0,5...0,1)$ В свідчить про відсутність утворення інтерметалідів вольфраму з платиною за температури 1073 К. Рентгенофазовий і рентгенофлуоресцентний аналіз продуктів потенціостатичного електролізу за потенціалів завершення хвилі $(-1,7)$ В показав наявність металевого вольфраму в катодному осаді.

Нами досліджено процеси спільного електровідновлення вольфрамат- і молібдат-йона в розплаві $Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2MoO_4$ за температури 1173 К. Під час додавань молібдату літію в розплав $Na_2WO_4-Li_2WO_4$ (20,0 мол. %) спостерігають зміщення вольтамперної кривої на 100...150 мВ в позитивну область потенціалів. За збільшенням концентрації Li_2MoO_4 до 5,0 мол. % на вольтамперограмах спостерігають тенденцію роздвоєння хвилі спільного виділення молібдену та вольфраму. За вмістом близько 20,0 мол. % молібдату літію в розплаві спостерігають практично одну розтягнуту по осі потенціалів хвилю спільного відновлення молібдат- і вольфрамат-іонів, координованих катіонами літію [6]. На анодній гілці циклічної вольтамперограми також

спостерігають одну розтягнуту хвилю розчинення продукту катодного циклу.

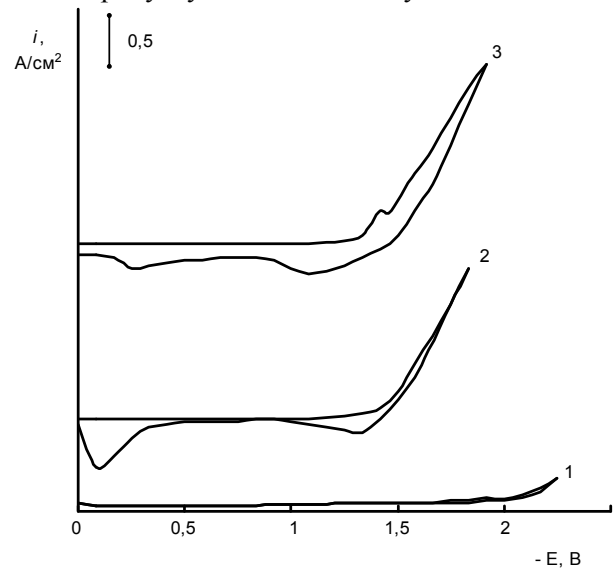


Рисунок 1 – Вольтамперні залежності розплаву Na_2WO_4 за послідовним додаванням Li_2WO_4 , мол. %: 1 - фон Na_2WO_4 , 2 - 5,0; 3 - 20,0. $V = 0,2$ В/с. $T = 1173$ К. Катод - Pt; електрод порівняння - Pt, O_2 ; анод - Pt

Вольтамперні дослідження аналогічних концентраційних співвідношень за температури 1073 К показали ідентичні результати. На анодній гілці циклічної вольтамперограми також спостерігають одну розтягнуту хвилю розчинення продукту катодного циклу.

Фазовий та елементний аналіз продуктів потенціостатичного електролізу розплаву $Na_2WO_4-Li_2WO_4$ (20,0 мол. %)- Li_2MoO_4 (5,0 мол. %) за температури 1173 К на платиновому електроді показав наявність фаз металевого вольфраму та молібдену в катодному осаді.

Для суміщення потенціалів виділення вуглецю, молібдену та вольфраму, необхідного для реалізації електрохімічного синтезу подвійного карбиду молібдену і вольфраму, потрібне управління чинниками, що впливають на швидкість виділення вуглецю. У досліджуваній системі таким чинником є концентрація Li_2CO_3 .

Під час додавання карбонату літію у вольфраматно-молібдатний розплав $Na_2WO_4-Li_2WO_4$ (20,0 мол. %)- Li_2MoO_4 (5,0 мол. %) (рис. 2, крива 2) перед хвилею спільного відновлення йонів MoO_4^{2-} і WO_4^{2-} , координованих катіоном літію, з'являється хвиля відновлення карбонат-іонів, координованих катіонами літію, за потенціалів $-(1,1-1,3)$ В [7]. Зі збільшенням концентрації карбонату літію (рис. 2, крива 3) ці хвилі зливаються в одну розтягнуту по осі потенціалів хвилю спільного виділення вуглецю, молібдену та во-

льфраму. На анодній частині, окрім хвилі розчинення металевої фази, з'являється хвиля розчинення вуглецю за потенціалів $-(0,250...0)$ В.

Аналогічну картину спостерігають за додаванням карбонату літію у вольфраматно-молібдатний розплав ($Na_2WO_4-Li_2WO_4$) евт- Li_2MoO_4 (10,0 мол. %) за температури 1073 К. Зі збільшенням концентрації карбонату літію спостерігають одну розтягнуту по осі потенціалів хвилю спільного виділення вуглецю, молібдену та вольфраму. На анодній частині наявна лише одна хвиля розчинення, а хвилі розчинення вуглецю за потенціалів $-(0,250...0)$ В, яку спостерігають за температури 1173 К, не виявлено. Фазовий та елементний аналіз продуктів потенціостатичного електролізу за потенціалів $-(1,7...2,0)$ В показав наявність подвійного карбіду молібдену і вольфраму та підтвердив можливість високотемпературного електрохімічного синтезу у вольфраматно-молібдатно-карбонатному розплаві.

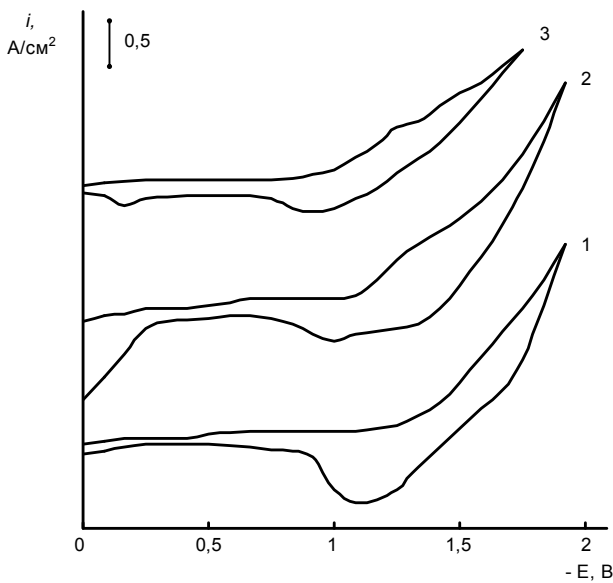
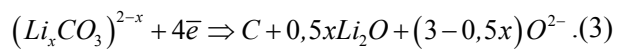
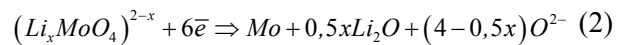
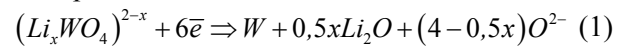


Рисунок 2 – Вольтамперні залежності розплаву $Na_2WO_4 - Li_2WO_4$ (20,0 мол. %) – Li_2MoO_4 (20,0 мол. %) за послідовним додаванням Li_2CO_3 , мол. %: 1 - 0, 2 - 5,0; 3 - 20,0. $V = 0,2$ В/с. $T = 1173$ К; катод – Pt; електрод порівняння – Pt, O_2 ; анод – Pt

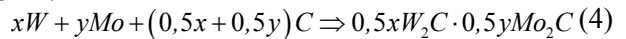
Електрохімічний синтез нанорозмірних порошків подвійного карбіду молібдену та вольфраму і твердосплавної композиції на його основі. ВЕС подвійних карбідів вольфраму та молібдену з вольфраматно-молібдатно-карбонатних розплавів дає змогу значно підвищити швидкість синтезу і дисперсність цільового продукту, порівняно з галогенідно-оксидними системами [8]. Як показали наші дослідження, основними параметрами електросинтезу подвійних карбідів

вольфраму та молібдену, що визначають стехіометрію катодного осаду, є: склад електроліту, катодна щільність струму, температура та тривалість електролізу. Істотним також є внесок анодної щільності струму під час здійснення тривалого електролізу без коригування робочого електроліту.

У вольфраматно-молібдатно-карбонатних розплавах $Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2MoO_4-Li_2CO_3$ реалізуються багатоелектронні процеси спільного електровиділення вольфраму, молібдену, вуглецю за реакціями:



Безпосередня взаємодія вольфраму, молібдену та вуглецю відбувається на катоді з утворенням нанорозмірних порошків подвійного карбіду:



Для електрохімічного синтезу подвійних карбідів молібдену і вольфраму нами експериментально було встановлено концентраційні співвідношення компонентів розплаву, які дають змогу реалізувати електрохімічний синтез кінцевого продукту в широкому інтервалі щільності катодного струму та тривалості електролізу (табл. 1).

Таблиця 1 - Концентраційні співвідношення компонентів у вольфраматно-молібдатно-карбонатному розплаві

Склад електроліту, мол. %			
Na_2WO_4	Li_2WO_4	Li_2MoO_4	Li_2CO_3
55,2	36,8	1,0	7,0
50,4	33,6	2,0	14,0
45,6	30,4	3,0	21,0
40,8	27,2	4,0	28,0
36,0	24,0	5,0	35,0

Перевага гальваностатичного електролізу над потенціостатичним зумовлена анодними процесами. На графітовому аноді в карбонатному розплаві в повітряній атмосфері відбувається реакція виділення CO_2 і O_2 :



Відношення CO_2 до O_2 зростає із збільшенням анодної щільності струму. У досліджуваному розплаві CO_2 , що виділяється, зв'язується вільним лугом (Li_2O), який утворюється в результаті термічної дисоціації карбонату літію та електродного процесу та відбувається підтримка необхідної концентрації карбонату в розплаві

під час електролізу. В результаті електролізу на катоді виділяється подвійний карбід молібдену та вольфраму у вигляді карбідно-сольової «груші» циліндричної форми. Форма зазначеної «груші» визначається лише геометрією електрода. Склад сольової частини «груші» практично не залежить від режиму електролізу. Вона є сумішшю Li_2WO_4 , Li_2O , яка має вищу температуру плавлення, ніж температура розплаву, що дає їй змогу міцно утримуватися на катоді. Проте, маса та вміст чистого подвійного карбіду молібдену та вольфраму в карбідно-сольовій «груші» залежить від параметрів виконання електролізу.

Після закінчення електролізу й охолодження катода від нього відділяли осаджений продукт і перемелювали до отримання однорідного порошку, який ретельно відмивали від солі декантацією гарячою дистильованою водою. Для оцінки повноти відмивання синтезованих порошків від електроліту виконували випробування промивних розчинів на наявність вольфраму та молібдену за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу. Після розчинення осад промивали розбавленою соляною кислотою для видалення нерозчинного карбонату літію. Для видалення нижчих оксидів вольфраму порошки промивали розчинами лугів. У першому разі розчином 10 % $NaOH$, у другому – 2,5 %-им розчином NH_4OH . Відмиті від солей порошки сушили в шафі за температури не більше ніж 373 К.

За однакової тривалості електролізу, щільності катодного струму і початкової концентрації вихідних солей у розплаві вміст чистого карбіду в карбідно-сольовій «груші» змінюється в інтервалі 6,0...14,0 % від загальної маси «груші». Такі результати характерні для всіх концентраційних співвідношень у системі $Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2MoO_4-Li_2CO_3$. За щільності струму вище ніж $2,7 \text{ A/cm}^2$ у продукті електролізу з'являються фази металевого вольфраму та молібдену, а процентний вміст катодного осаду складає більше 15,0 % від маси карбідно-сольової «груші». Вміст загального вуглецю коливається в інтервалі 6,0...12,0 мас. %. Вихід за струмом цільового продукту – подвійного карбіду молібдену і вольфраму – становить 80...90 %.

Для встановлення верхньої межі щільності струму, що дає змогу реалізувати електрохімічний синтез подвійних карбідів молібдену та вольфраму з найменшим розміром частинок, було виконано електроліз за різної щільності катодного струму. Величина катодної щільності струму визначається концентрацією Li_2CO_3 . Ми проводили електроліз за вищої щільності катодного струму, що дає змогу отримати ультрадис-

персні порошки $(Mo,W)_2C$. У табл. 2 наведено залежності фазового складу продуктів електролізу розплавленої системи $Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2MoO_4-Li_2CO_3$ від щільності катодного струму за температури 1173 К. Результати рентгенофлуоресцентного аналізу підтверджують наявність молібдену та вольфраму. Середній розмір частинок синтезованих порошків подвійних карбідів молібдену і вольфраму становить 100...180 нм.

Таблиця 2 – Залежність фазового складу продуктів електролізу розплаву $Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2MoO_4-Li_2CO_3$ від щільності катодного струму. $T = 1173 \text{ K}$; тривалість процесу - 15 хв

Склад електроліту, мол. %	Початкова щільність струму, A/cm^2	Фазовий склад
55,2 Na_2WO_4 ;	0,92	W_2C, Mo_2C
36,8 Li_2WO_4 ;	1,83	W_2C, Mo_2C
1,0 Li_2MoO_4 ;	2,63	W_2C, Mo_2C
7,00 Li_2CO_3	3,52	W_2C, Mo_2C, W, Mo
50,4 Na_2WO_4 ;	0,87	W_2C, Mo_2C
33,6 Li_2WO_4 ;	1,71	W_2C, Mo_2C
2,0 Li_2MoO_4 ;	2,60	W_2C, Mo_2C
14,0 Li_2CO_3	3,51	W_2C, Mo_2C
45,6 Na_2WO_4 ;	0,93	W_2C, Mo_2C
30,4 Li_2WO_4 ;	1,69	W_2C, Mo_2C
3,0 Li_2MoO_4 ;	2,43	W_2C, Mo_2C
21,0 Li_2CO_3	3,51	W_2C, Mo_2C, W, Mo
40,8 Na_2WO_4 ;	0,85	W_2C, Mo_2C
27,2 Li_2WO_4 ;	1,65	W_2C, Mo_2C
4,0 Li_2MoO_4 ;	2,22	W_2C, Mo_2C
28,0 Li_2CO_3	3,51	W_2C, Mo_2C, W, Mo
36,0 Na_2WO_4 ;	0,78	W_2C, Mo_2C
24,0 Li_2WO_4 ;	1,50	W_2C, Mo_2C
5,0 Li_2MoO_4 ;	2,33	W_2C, Mo_2C
35,0 Li_2CO_3	2,99	W_2C, Mo_2C, W, Mo

Електрохімічний синтез подвійних карбідів вольфраму та молібдену за температури 1073 К виконували за тієї же щільності катодного струму і концентраційних співвідношень, що і для 1173 К. Результати рентгенофазового та рентгенофлуоресцентного аналізу продуктів електролізу показали наявність подвійного карбіду вольфраму та молібдену. На рентгенограмах отриманих зразків відсутні характеристичні лінії фази WC , продуктом електросинтезу є $(Mo,W)_2C$.

Нами було вивчено залежність складу катодного осаду за гальваностатичним режимом від тривалості електролізу. Дослідження виконували з електролітами, наведеними в табл. 1 за щільності катодного струму $1,10...5,00 \text{ A/cm}^2$ і температури 1073 К. Анодом і контейнером для розплаву служив графітовий тигель. Залежність продуктів електролізу від тривалості процесу, за

результатами рентгенофазового та рентгенофлуоресцентного аналізу, наведено в табл. 3. Виконані дослідження показали, що зі збільшенням кількості електрики пропущеної через робочий електроліт, спостерігають значне зменшення концентрації карбонат-іона. Змінювання складу розплаву призводить до якісного змінювання фазового складу продуктів електролізу із тривалістю процесу, що вказує на важливу роль вмісту карбонату літію в розплаві.

У розплавах з концентраційними співвідношеннями 1 і 2 (табл. 1) відбувається різке збіднення електроліту карбонат-іоном, що призводить до виділення металевих вольфраму та молібдену за невеликої кількості пропущеної елек-

трики. Розплави з концентраційними співвідношеннями 4 і 5 (табл. 1) дають змогу виконувати тривалий електроліз, проте значна концентрація карбонату літію (28,0 і 35,0 мол. %) призводить до його перевитрати та, на нашу думку, є нецільною.

Середній розмір частинок порошку подвійного карбїду молібдену та вольфраму, для розплавів 1-3 (табл. 1), одержаних за температури 1073 К, становить 50...80 нм, і є нижчим за розміри частинок порошку, отриманих за аналогічних умов за температури 1173 К. А для концентраційних співвідношень 4 і 5 (табл. 1) розміри частинок є рівними або вище за розміри частинок, синтезованих за температури 1173 К.

Таблиця 3 – Залежність фазового складу продуктів електролізу розплаву $Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2MoO_4-Li_2CO_3$ від тривалості електролізу за температури 1173 К

Склад електроліту, мол. %	Початкова щільність струму, А/см ²	Тривалість електролізу, хв.	Фазовий склад
55,2 Na_2WO_4 ; 36,8 Li_2WO_4 ; 1,0 Li_2MoO_4 ; 7,00 Li_2CO_3	2,6	10,0	W_2C, Mo_2C
	2,4	20,0	WC, MoC, Mo_2C, W_2C
	1,9	30,0	W_2C, Mo_2C, W, Mo
	2,1	40,0	W, Mo
	1,8	50,0	W, Mo
	1,6	60,0	W
	1,6	70,0	W
	1,3	80,0	W
50,4 Na_2WO_4 ; 33,6 Li_2WO_4 ; 2,0 Li_2MoO_4 ; 14,0 Li_2CO_3	2,1	10,0	W_2C, Mo_2C
	1,8	20,0	W_2C, Mo_2C
	1,9	30,0	W_2C, Mo_2C
	2,0	40,0	WC, MoC, Mo_2C, W_2C
	2,0	50,0	WC, MoC, Mo_2C, W_2C
	1,7	60,0	WC, MoC, Mo_2C, W_2C
	2,1	70,0	W_2C, Mo_2C, W, Mo
	2,1	80,0	W, Mo
45,6 Na_2WO_4 ; 30,4 Li_2WO_4 ; 3,0 Li_2MoO_4 ; 21,0 Li_2CO_3	2,3	10,0	W_2C, Mo_2C
	2,0	20,0	W_2C, Mo_2C
	2,2	40,0	W_2C, Mo_2C
	2,2	60,0	W_2C, Mo_2C
	1,7	70,0	W_2C, Mo_2C
	1,5	80,0	$W_2C, Mo_{0,42}C_{0,58}$
40,8 Na_2WO_4 ; 27,2 Li_2WO_4 ; 4,0 Li_2MoO_4 ; 28,0 Li_2CO_3	2,7	10,0	W_2C, Mo_2C
	3,5	20,0	W_2C, Mo_2C
	2,7	40,0	W_2C, Mo_2C
	2,3	60,0	W_2C, Mo_2C
	2,3	80,0	W_2C, Mo_2C
	1,8	90,0	W_2C, Mo_2C
36,0 Na_2WO_4 ; 24,0 Li_2WO_4 ; 5,0 Li_2MoO_4 ; 35,0 Li_2CO_3	2,2	10,0	W_2C, Mo_2C
	1,9	20,0	W_2C, Mo_2C
	2,2	40,0	W_2C, Mo_2C
	1,9	60,0	W_2C, Mo_2C
	1,5	80,0	W_2C, Mo_2C
	1,1	100,0	W_2C, Mo_2C

З даних табл. 3 і досліджень з визначення розміру частинок можна зробити висновок, що

найбільш оптимальним із досліджених розплавів для електрохімічного синтезу подвійних карбі-

дів молібдену та вольфраму є розплав складу: Na_2WO_4 (45,6 мол. %) - Li_2WO_4 (30,4 мол. %) - Li_2MoO_4 (3,0 мол. %) - Li_2CO_3 (21,0 мол. %), що дає змогу виконувати тривалий електроліз з отриманням продукту постійного складу, найменшим розміром частинок і максимальним виходом за струмом.

За незначним зниженням концентрації карбонат-іона в досліджуваних електролітах у продукті електролізу з'являються різні фази карбідів вольфраму та молібдену. За збіднення розплаву карбонат-іоном спостерігають виділення металевого вольфраму і молібдену. Подальше продовження електролізу призводить до збіднення розплаву молібдат-іоном, у продукті електролізу виявляється лише фаза металевого вольфраму.

Ультрадисперсні порошки металів тріади заліза (з розмірами менше 0,1 мкм), однорідно розподілені в зв'язувальному об'ємі фази, призводять до її дисперсного зміцнення та збільшують здатність сплаву чинити опір деформаціям зсування. За рахунок наявності ультрадисперсних

порошків у структурі твердого сплаву знижується адгезійне зношування та підвищується стійкість інструменту в 1,3...1,8 разів, порівняно з традиційними твердими сплавами. З іншого боку, спікання твердих сплавів із нанопорошків з металевою зв'язкою дає змогу отримати нові наноструктурні тверді сплави, які, окрім різкого підвищення твердості та зносостійкості (більше, ніж у 2 рази), повинні характеризуватися вищими міцними властивостями на 30...50 %, що дасть змогу розширити області застосування таких матеріалів [1,3].

Виходячи з цього, ми зробили спробу реалізувати електрохімічний синтез подвійних карбідів $(Mo,W)_2-Fe(Co,Ni)-C$ в розплавлених системах $Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2MoO_4-MeMoO_4-Li_2CO_3$ ($Me-Fe,Co,Ni$) і $Na_2WO_4-Li_2WO_4-MeMoO_4-WC, MoC, Mo_2C, W_2C_2WC, MoC, Mo_2C, W_2C_3$ ($WC, MoC, Mo_2C, W_2C,Co,Ni$), склад яких наведено в табл. 4. Електроліз виконували у гальваностатичному режимі за щільності катодного струму 2,0...2,5 А/см² і температури 1073 К.

Таблиця 4 – Склад і концентраційні співвідношення компонентів у розплаві

Na_2WO_4 , мол. %	Li_2WO_4 , мол. %	Li_2MoO_4 , мол. %	$FeMoO_4$, мол. %	$CoMoO_4$, мол. %	$NiMoO_4$, мол. %	Li_2CO_3 , мол. %
45,9	30,1	2,0	1,0	-	-	21,0
45,0	30,0	1,0	2,0	-	-	21,0
45,0	30,0	-	3,0	-	-	21,0
45,9	30,0	2,0	-	1,0	-	21,0
45,0	30,0	1,0	-	2,0	-	21,0
45,0	30,0	-	-	3,0	-	21,0
45,0	30,0	2,0	-	-	1,0	21,0
45,0	30,0	1,0	-	-	2,0	21,0
45,0	30,0	-	-	-	3,0	21,0

Таблиця 5 – Результати рентгенофазового аналізу продуктів електролізу в розплавлених системах Na_2WO_4 (45,6 мол. %) - Li_2WO_4 (30,4 мол. %) - Li_2MoO_4 - $MeMoO_4$ - Li_2CO_3 ($Me-Fe,Co,Ni$) та Na_2WO_4 (45,6 мол. %) - Li_2WO_4 (30,4 мол. %) - $MeMoO_4$ - Li_2CO_3 ($Me-Fe,Co,Ni$) за температури 1073 К; тривалість електролізу - 20 хв.; напруга на ванні 2,5...3,5 В

Склад електроліту, мол. %	Щільність катодного струму, А/см ²	Фазовий склад
2,0 Li_2MoO_4 ; 1,0 $FeMoO_4$; 21 Li_2CO_3	2,30	$W_2C, Mo_2C,$ $Fe_3W_3C-Fe_4W_2C$
1,0 Li_2MoO_4 ; 2,0 $FeMoO_4$; 21 Li_2CO_3	2,16	W_2C, Mo_2C, Fe_6W_6C
3,0 $FeMoO_4$; 21 Li_2CO_3	2,30	W_2C, Mo_2C, Fe_6W_6C
2,0 Li_2MoO_4 ; 1,0 $CoMoO_4$; 21 Li_2CO_3	2,00	W_2C, Mo_2C, Fe_6W_6C
1,0 Li_2MoO_4 ; 2,0 $CoMoO_4$; 21 Li_2CO_3	2,00	W_2C, Mo_2C, Fe_6W_6C
3,0 $CoMoO_4$; 21 Li_2CO_3	2,30	W_2C, Mo_2C, Fe_6W_6C
2,0 Li_2MoO_4 ; 1,0 $NiMoO_4$; 21 Li_2CO_3	2,16	W_2C, Mo_2C, NiC_x, NiW
1,0 Li_2MoO_4 ; 2,0 $NiMoO_4$; 21 Li_2CO_3	2,00	W_2C, Mo_2C, NiC_x
3,0 $NiMoO_4$; 21 Li_2CO_3	2,16	W_2C, Mo_2C, NiC_x

Результати рентгенофазового та рентгенофлуоресцентного аналізів продуктів гальваностатичного електролізу розплавлених систем, наведених у табл. 5, показали можливість високотемпературного електрохімічного синтезу твёрдосплавних композицій на основі подвійного карбиду молібдену та вольфраму з металами тріади заліза за температури 1073 К.

Експериментально встановлено, що для високотемпературного електрохімічного синтезу твёрдосплавних композицій оптимальною є катодна щільна струму 2,0...2,3 А/см². Продуктами високотемпературного електросинтезу, поряд з карбідами W_2C і Mo_2C , також є карбіди Fe_3W_3C - Fe_4W_2C , Fe_6W_6C , Co_6W_6C , NiC_x та інтерметаліди NiW .

Отримані результати виявили, що середній розмір часточок синтезованих порошків твёрдосплавних композицій на основі подвійних карбідів молібдену і вольфраму з металами тріади заліза становить 50...300 нм.

Висновки.

1. Здійснено спільне електровідновлення молібдену, вольфраму та вуглецю у вольфрамерно-молібдатно-карбонатних розплавах за температури 1073-1173 К та встановлено його закономірності, що дало змогу реалізувати електрохімічний синтез подвійних карбідів молібдену і вольфраму.

2. Розроблено спосіб електрохімічного синтезу нанорозмірних порошків подвійного карбиду молібдену та вольфраму з вольфраматно-

молібдатно-карбонатного розплаву за температури 1073...1173 К. Визначено оптимальні параметри електросинтезу: концентраційний склад розплаву, катодну щільність струму, матеріали електродів, температуру. Визначено оптимальне концентраційне співвідношення $[Li_2MoO_4]/[Li_2CO_3]$, що дорівнює 1:7 (мол. %). Встановлено залежність фазового складу продукту електролізу від кількості пропущеної електрики.

3. Встановлено фазовий та елементний склад нанорозмірних порошків подвійних карбідів молібдену і вольфраму. Показано що подвійні карбіди димолібдену та дивольфраму являють собою твёрді розчини (Mo_2C , W_2C). Методом лазерного дифракційного аналізу визначено розміри частинок порошків подвійних карбідів 50...80 нм за температури 1073 К і 100...180 нм - за температури 1173 К.

4. Здійснено електрохімічний синтез подвійних карбідів молібдену і вольфраму з металами тріади заліза. Знайдено оптимальні концентраційні співвідношення компонентів розплаву і катодної щільності струму для електросинтезу.

5. Встановлено фазовий і елементний склад нанорозмірних порошків подвійних карбідів молібдену і вольфраму з металами тріади заліза.

6. Методом лазерного дифракційного аналізу визначено розміри частинок синтезованих нанопорошків на основі подвійних карбідів молібдену та вольфраму з металами тріади заліза: вони знаходяться в інтервалі 50...300 нм.

Бібліографічний список

1. **Третьяков, В. И.** Твёрдые сплавы, тугоплавкие металлы, сверхтвёрдые материалы [Текст] / В. И. Третьяков, Л. И. Клячко. – М. : ИД «Руда и металлы», 1999. – 264 с.
2. **Панов, В. С.** Технология и свойства спеченных твёрдых сплавов и изделий из них [Текст] / В. С. Панов, А. И. Чувилин. – М. : МИСЦ, 2001. – 432 с.
3. **Bunshah, R. F.** Handbook of Hard Coatings [Text] / R. F. Bunshah. – Elsevier, 2001. – 560 p. – ISBN: 978-0-815-51753-5.
4. **Malyshev, V. V.** High-Temperature Electrochemical Synthesis of Carbides, Silicides and Borides of VI-A group metals in ionic melts [Текст] / V. V. Malyshev, Н. В. Kushkov, V. I. Shapoval // J. Applied Electrochemistry. – 2002. – Vol. 32, Iss. 5. – Pp. 573-579.
5. **Malyshev, V.** Initial stages of nucleation of molybdenum and tungsten carbide phases in tungstate-molybdate-carbonate melts [Text] / V. Malyshev, A. Gab, M. Gaune-Escard // J. Applied Electrochemistry. – 2008. – Vol. 38, Iss. 3. – Pp. 315-320.
6. **Malyshev, V. V.** Electroreduction of Molybdate and Tungstate Ions in Sodium Tungstate Melt Containing Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , and Al^{3+} Cations [Text] / V. V. Malyshev // Chem. Papers. – 1998. – Vol. 52, No. 2. – Pp. 96-101.
7. **Onishchenko, V. A.** Acidic-basic interactions in tungstate melts based on tungsten electroplating out of them [Text] / V. A. Onishchenko, V. V. Soloviev, L. A. Chernenko, V. V. Malyshev // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology). – 2015. – Vol. 45, No. 11. – Pp. 1030-1038.
8. **Мальшев, В. В.** Высокотемпературный электрометаллургический синтез карбидов молибдена и вольфрама [Текст] / В. В. Мальшев, А. И. Габ // Известия Вузов. Цветная металлургия. – 2011. – № 3. – С. 49-52.

Мальшев Виктор Владимирович, доктор технических наук, профессор, директор инженерно-технологического института, университет «Украина» (Киев, Украина). E-mail: victor.malyshev.igic@gmail.com

Габ Ангеліна Іванівна, кандидат хімічних наук, доцент кафедри сучасної інженерії та нанотехнологій, університет «Україна» (Київ, Україна). E-mail: lina_gab@ukr.net

Шахнін Дмитрій Борисович, кандидат хімічних наук, доцент кафедри сучасної інженерії та нанотехнологій, університет «Україна» (Київ, Україна). E-mail: shakhnin@ukr.net

Воденнікова Оксана Сергіївна, кандидат технічних наук, доцент кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: oksana_vodennikova@ukr.net

Бондаренко Юлія Володимирівна, кандидат технічних наук, доцент кафедри обробки металів тисненням, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail:

Карпенко Анна Володимирівна, кандидат технічних наук, асистент кафедри металургії, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: abkarpenko_77@meta.ua

НАНОПОРОШКИ ТВЕРДОСПЛАВНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДВОЙНИХ КАРБІДІВ МОЛІБДЕНА І ВОЛЬФРАМА

Осуществлено теоретичне обґрунтування реалізації методу високо-температурного електрохімічного синтезу нанорозмерних порошків подвійного карбіда молибдену та вольфраму. Реалізовано синтез нанорозмерних порошків подвійного карбіда молибдену та вольфраму та твердосплавних композицій на його основі з металами триади заліза з вольфраматних-молибдатно-карбонатних расплавів.

Ключеві слова: подвійний карбід, молибден, вольфрам, твердосплавна композиція, триада заліза, електроліз, расплав

Malyshev Viktor, Doctor of Technical Sciences, Director of Engineering-Technological Institute, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: victor.malyshev.igic@gmail.com

Gab Angelina, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Modern Engineering and Nanotechnologies, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: lina_gab@ukr.net

Shakhnin Dmitry, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Modern Engineering and Nanotechnologies, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: shakhnin@ukr.net

Vodennikova Oksana, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: oksana_vodennikova@ukr.net

Bondarernko Yulia, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Treatment of Metals by pressure, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: alkir@ukr.net

Karpenk Ann, Candidate of Technical Sciences, Assistant of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: abkarpenko_77@meta.ua

NANOPOWDERS OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN BINARY CARBIDES COMPOSITIONS

The theoretical substantiation of high-temperature electrochemical synthesis of nano-sized powders of double carbide molybdenum and tungsten method has been carried out. The synthesis of nanosized powders of double carbide molybdenum and tungsten and carbide compositions on its base with iron metals triad from tungstate-molybdate-carbonate melts is realized.

Key words: binary carbide, molybdenum, tungsten, hard-alloy composition, iron triade, electrolysis, melt

Стаття надійшла до редакції 21.02.2018 р.

Рецензент, проф. О.П. Крупа

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>