

УДК 669.1+669.2/8

Малишев Віктор Володимирович ^(1,2), професор, доктор технічних наук
Габ Ангеліна Іванівна ⁽¹⁾, доцент, кандидат хімічних наук
Тимошенко Максим Валерійович ⁽¹⁾, студент
Нестеренко Тетяна Миколаївна ⁽³⁾, доцент, кандидат технічних наук
Воденнікова Оксана Сергіївна ⁽³⁾, доцент, кандидат технічних наук
Карпенко Ганна Володимирівна ⁽³⁾, асистент, кандидат технічних наук

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ КАРБІДІВ МОЛІБДЕНУ ТА ВОЛЬФРАМУ

⁽¹⁾ Університет «Україна», м. Київ

⁽²⁾ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ

⁽³⁾ Запорізька державна інженерна академія

Вивчено склад продуктів електролізу розплавів із евтектичної суміші хлорид натрію-фторид літію та вольфрамату натрію, що містять оксиди молібдену (VI) або вольфраму(VI), молібдати, вольфрамати та карбонати літію або натрію. Показано, що залежно від вмісту компонентів розплаву продуктами електролізу є вуглець, молібден, вольфрам, їх бронзи та карбіди. Визначено умови нанесення гальванопокриття карбідами молібдену й вольфраму на вуглецеві, нікелеві та мідні основи.

Ключові слова: іонні розплави, молібден, вольфрам, високотемпературний електрохімічний синтез, карбіди, порошки, покриття

Вступ. Підвищений інтерес до питань розробки нових ефективних методів одержання тугоплавких сполук – карбідів, боридів, силіцидів, сплавів та інтерметалідів металів IV-VI В груп – підказано їх використанням для потреб сучасної техніки. Порівняльний аналіз існуючих методів синтезу металопоподібних тугоплавких сполук показав, що одним із найбільш перспективних, але недостатньо вивчених є метод високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС) [1-2]. Даний метод ґрунтується на процесах електровиділення металів і неметалів із іонних розплавів. Відсутність інформації про теоретичні основи та принципи управління такими процесами не дала змоги здійснювати ВЕС на практиці.

Метою дослідження є вивчення складу катодних продуктів карбоновмісних розплавів на основі евтектичної суміші хлориду натрію і фториду літію та розплавів на основі вольфрамату натрію залежно від умов здійснення електролізу та реалізація ВЕС гальванопокриття карбідів молібдену і вольфраму.

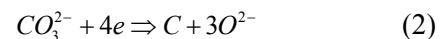
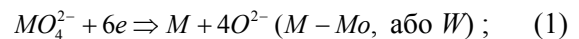
Методика експерименту. Стаціонарні та нестаціонарні вольтамперні залежності одержували за допомогою імпульсного потенціостату ПІ-50-1. Стаціонарні криві реєстрували двокоординатним самописцем ДПД-4, а нестаціонарні криві – полярографом ПО-5122М. Значення потенціалів рівноваги та процесів вимірювали відносно платино-кисневого електроду порівняння [3,4]. Електроліз розплавів $NaCl-LiF-Na_2MoO_4-Na_2CO_3$ і $NaCl-LiF-Na_2WO_4-Na_2CO_3$ виконували

у контейнерах з графіту марки МПГ-7. Розплав готували із заздалегідь просушених реактивів $NaCl$ і LiF марки «х.ч.» і сполук Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 і Na_2CO_3 марки «ч.д.а.». Електроліт очищували від домішок електролізом за катодної щільності струму 0,10...0,15 А/см² до стійкого одержання суцільного осаду. Як катоди використовували нікелеві, мідні та сталеві пластини розміром 1x2 см.

Осадження вивчали методами рентгено- та металографічного аналізу. Мікротвердість на поперечному шліфі визначали на приладі ПМТ-3 за навантаженням 0,98 Н; параметри ґраток – на дифрактометрі ДРОН-3 у $Si-K_{\alpha}$ -випромінюванні; товщину покриття – багатооберттовим індикатором ЗИГМ, в окремих випадках – методом металографічного аналізу.

Результати та їх обговорення

Галогенідно-оксидні розплави. Електрохімічні реакції на електродах детально описано у роботі [4]. На катоді здійснюється виділення тугоплавкого металу та вуглецю:



із подальшою їх взаємодією та утворенням карбідів.

Склад катодних продуктів систем, що досліджували наведено у табл. 1.

Значення потенціалу електровідновлення молібдену із молібдат-йону на фоні евтектичного розплаву $NaCl-LiF$ на 0,2 В позитивніше потенціалу електровідновлення вольфраму із вольфрамат-йону та практично співпадає з потен-

ціалом електровідновлення вуглецю із карбонат-йону.

Таблиця 1 – Склад катодних продуктів електролізу розплавів $NaCl-LiF$ (3:1 мас.)- $Na_2MoO_4-Na_2CO_3$ і $NaCl-LiF$ (3:1 мас.)- $Na_2WO_4-Na_2CO_3$ ($T = 1173$ К; катод - C, Ni, Cu ; анод - графіт; $i_k = 0,05...0,075$ А/см²)

Вміст компонентів розплаву, мас. %			Склад і структура катодного осаду
Na_2MoO_4	Na_2WO_4	Na_2CO_3	
1...15	-	-	Mo покриття
15...30	-	-	осад $Mo-MoO_2$
-	1...20	-	W покриття
-	20...30	-	осад $W-WO_2$
-	-	1...30	C порошок
5	-	0,5...2,0	$Mo-Mo_2C$ покриття
5	-	2...4	Mo_2C покриття
5	-	5...10	незчеплений осад Mo_2C-C
-	5	0,2...0,5	$W-W_2C$ покриття
-	5	0,2...0,5	W_2C покриття
-	5	0,5...1,0	W_2C-WC покриття
-	5	1,0...5,0	$WC-C$ порошок

Така обставина, а також існування карбїду молібдену лише складу Mo_2C , дає змогу здійснювати умови кристалізації карбїду молібдену як суцільного осаду. Вольфрам і вуглець утворюють два карбїди – WC і W_2C . Досягти кристалізації WC у вигляді суцільного осаду практично неможливо, оскільки WC утворюється за деяким надлишком вільного вуглецю, що є пасиватором зростання електролітичних осадів. Тому для кристалізації карбїду вольфраму як суцільного осаду необхідним є тонший контроль процесу електросинтезу з виконанням його в режимі одержання W_2C [5].

Експерименти, що виконано за температури 1173 К і катодної щільності струму 0,08 А/см², показали, що за концентрації Na_2MoO_4 у розплаві не більше ніж 15 мас. % на катоді виділяються суцільні осад молібдену. За його більшої концентрації разом із молібденом осаджуються його оксиди. Суцільні осад вольфраму одержано за концентрації Na_2WO_4 в розплаві не більше ніж 20 мас. %, за більшої концентрації також співсаджуються оксиди вольфраму. Із розплавів, що містять лише карбонат, виділяється аморфний порошок вуглецю.

Для вивчення впливу інших параметрів (температури, щільності струму, режиму ведення електролізу) на властивості та структуру покриття Mo, W, Mo_2C, W_2C вибрано такі оптимальні розплави: $NaCl-LiF$ -5 мас. % Na_2MoO_4 (Na_2WO_4), $NaCl-NaF$ -5 мас. % Na_2MoO_4 -2 мас. %

Na_2CO_3 і $NaCl-LiF$ -5 мас. % Na_2WO_4 -0,4 мас. % Na_2CO_3 . Суцільні осад одержано за температури 1073...1323 К. За нижчої температури разом із металом або карбїдом осаджуються оксиди металу. Добре зчеплені рівномірні безпористі покриття одержано за щільності струму 0,02...0,15 А/см² і швидкості осадження 2...20 мкм/г. Вихід карбїдних покриття за струмом становить 40...50 %, їх товщина – до 30 мкм. Низький вихід за струмом у разі карбїдних покриття зумовлено порушенням фронту зростання осаду як результат його пасивації оксидом літію, що утворюється під час електродної реакції [6]. Надалі карбїди осаджують у вигляді порошку.

У роботі [7] великокристалічну структуру покриття, що утворюються, рекомендовано подрібнювати застосуванням реверсу постійного струму під час електролізу. Відношення тривалості катодного й анодного імпульсів k/a змінювали у межах 30...60, тривалість анодного періоду складала 0,5...1,5 с, щільність його струму була в межах 0,15...0,50 А/см². В результаті вдалося збільшити товщину металевих покриття до 200 мкм, а карбїдних – до 100 мкм. Оптимальні параметри реверсного режиму: $\tau_k = 45$ с, $\tau_a = 1,5$ с, $i_k = 0,08...0,10$ А/см², $i_a = 0,20...0,30$ А/см².

Оксидні розплави. Окрім галогенідно-оксидних карбонатомісних розплавів для електроосадження молібдену, вольфраму та їх карбїдів було використано й оксидні вольфраматно-молібдатно-карбонатні розплави. Діаграми складу катодних продуктів систем, що досліджували, залежно від умов електролізу наведено в табл. 2-5.

Таблиця 2 – Склад катодних продуктів електролізу розплавів $Na_2WO_4-Li_2MoO_4-Li_2CO_3$ ($T = 1173$ К; катод - C, Ni, Cu ; анод - графіт; $i_k = 0,05...0,075$ А/см²)

Вміст компонентів розплаву, мол. %		Склад і структура катодного осаду
Li_2MoO_4	Li_2CO_3	
1...10	1...10	Mo_2C покриття
2,5...5,0	5...10	незчеплений осад C, Mo, Mo_2C
5...10	2,5...5,0	Mo покриття
10...20	2,5...5,0	великі кристали MoO_2
2,5...5,0	10...20	C порошок
-	5...10	WC порошок
5...10	-	Mo покриття

Покриття карбїду молібдену з електролізу $Na_2WO_4-Li_2MoO_4-Li_2CO_3$ осаджуються за рівності (у межах 2,5 мол. %) концентрації молібдату та карбонату літію. Тоді їх концентрації не по-

винні перевищувати 10 мол. %. За меншої концентрації молібдату в осаді виявляються вуглець, молібден, карбід молібдену, за більшої концентрації – оксиди молібдену. За меншої концентрації карбонату в осаді переважає молібден, за більшої – в основному, виділяється вільний вуглець. Доступнішим промисловим реактивом-джерелом молібдену є його оксид. Під час його використання у такій якості потрібно приблизно в два рази більше карбонату, ніж під час використання молібдату літію (табл. 3).

Таблиця 3 – Склад катодних продуктів електролізу розплавів $Na_2WO_4-MoO_3-Li_2CO_3$ ($T = 1173$ К; катод - C, Ni, Cu ; анод - графіт; $i_k = 0,05...0,075$ А/см²)

Вміст компонентів розплаву, мол. %		Склад і структура катодного осаду
MoO_3	Li_2CO_3	
1...10	2...20	Mo_2C покриття
2,5...5,0	10...20	незчеплений осад C, Mo, Mo_2C
5...10	5...10	Mo покриття
10...20	5...10	великі кристали MoO_2
2,5...5,0	20...40	C порошок
-	5...15	WC порошок
1...5	-	Mo покриття
5...10	-	великі кристали MoO_2

Суцільні покриття карбіду молібдену одержано за температури 1073...1223 К і щільності струму вище ніж 0,5 А/см². За температури нижче ніж 1073 К і щільності струму вище ніж 0,5 А/см² одержано високодисперсні порошки карбіду молібдену із питомою поверхнею до 30 м²/г. Добре зчеплені рівномірні суцільні абсолютно безпористі покриття з електроліту Na_2WO_4 -5 мол. % MoO_3 -10 мол. % Li_2CO_3 за температури 1173 К одержано за щільності струму від 0,01 до 0,10 А/см². Швидкість осадження покриття у зазначеному інтервалі щільності струму складає 5...25 мкм/г, вихід за струмом карбіду молібдену у вигляді покриття – до 80 %, максимальна товщина покриття – до 100 мкм.

Застосування реверсного режиму ведення електролізу дало змогу подрібнити великокристалічну структуру та збільшити товщину покриття до 200 мкм. Оптимальними параметрами електролізу є: відношення $k/a = 20...40$, тривалість анодного періоду – 0,5...2,0 с, щільність його струму – 0,15...0,50 А/см².

Покриття карбіду вольфраму W_2C із електроліту $Na_2WO_4-Li_2CO_3$ осаджується за концентрації Li_2CO_3 до 15 мол. %. За більших значень концентрації Li_2CO_3 осаджуються покриття карбіду вольфраму WC . Порошок вільного вуглецю виділяється за концентрації Li_2CO_3 більше ніж

30 мол. %. За відсутності карбіду літію та концентрації Li_2WO_4 понад 10 мол. % осаджуються вольфрамові покриття (табл. 4).

Таблиця 4 – Склад катодних продуктів електролізу розплавів $Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3$ ($T = 1173$ К; катод - C, Ni, Cu ; анод - графіт; $i_k = 0,05...0,075$ А/см²)

Вміст компонентів розплаву, мол. %		Склад і структура катодного осаду
Li_2WO_4	Li_2CO_3	
-	1...15	W_2C покриття
-	15...30	WC покриття
-	30...50	C порошок
10...30	-	W покриття
5...10	5...10	W_2C покриття
5...10	10...20	WC покриття
5...10	20...40	C порошок

Під час використання як джерела вольфраму його оксиду спостерігали закономірності, що були приблизно аналогічними до одержаних. Тільки за концентрації WO_3 більше ніж 30 мол. % спостерігають область виділення натрій-вольфрамової бронзи (табл. 5).

Таблиця 5 – Склад катодних продуктів електролізу розплавів $Na_2WO_4-WO_3-Li_2CO_3$ ($T = 1173$ К; катод - C, Ni, Cu ; анод - графіт; $i_k = 0,05...0,075$ А/см²)

Вміст компонентів розплаву, мол. %		Склад і структура катодного осаду
WO_3	Li_2CO_3	
-	1...15	W_2C покриття
-	15...30	WC покриття
-	30...50	C порошок
5...15	-	W покриття
5...10	10...20	W_2C покриття
5...10	20...40	WC покриття
5...10	40...60	C порошок

Результати досліджень складу катодних продуктів хлоридно-фторидних молібден (вольфрам)-карбонівмісних розплавлених систем показали, що для нанесення гальванопокриття методом ВЕС можуть бути запропоновані зазначені вище електроліти. Визначено області електровиділення молібдену, вольфраму, їх бронз і карбідів, вуглецю. Дані табл. 1-5 показують, що фазовий склад продуктів електролізу та характеристики катодних осадів визначаються концентрацією джерела вуглецю у розплаві – карбонатів літію та натрію.

Висновки. Показано, що катодними продуктами електролізу розплавів на основі евтектичної суміші хлориду натрію і фториду літію та розплавів на основі вольфрамату натрію, де роз-

чинено оксиди молибдену(VI) або вольфраму(VI), молибдат, вольфрамат і карбонат літію або натрію, є молибден, вольфрам, їх бронзи і карбіди, вуглець. Встановлено, що фазовий склад продуктів електролізу визначається кон-

центрацією карбонату в розплаві. Визначено умови нанесення гальванопокриття карбідів молибдену й вольфраму на вуглецеві, нікелеві та мідні матеріали.

Бібліографічний список

1. **Malyshev, V. V.** High-Temperature Electrochemical Synthesis of Carbides, Silicides and Borides of VI-A Group Metals in Ionic Melts. [Text] / V. V. Malyshev, H. B. Kushkov, V. I. Shapoval // J. Applied Electrochemistry. – 2002. – Vol. 32, Iss. 5. – P. 573-579.
2. **Lantelme, F.** Molten Salt Chemistry. From Lab to Applications [Text] / F. Lantelme, H. Groult. – Elsevier, 2013. – 592 p.
3. **Bhatt, A. I.** Reference Electrodes for Ionic Liquids and Molten Salts [Text] / A. I. Bhatt, G. A. Snook. In: Handbook of Reference Electrodes. [Text] / G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz, (Eds.) – Springer, 2013. – P. 189-227.
4. **Malyshev, V.** Codeposition of silver with tungsten carbide in tungstate melts. [Text] / V. Malyshev, A. Gab, M. Gaune-Escard // ECS Transactions. – 2007. – Vol. 35, No. 3. – P. 423-428.
5. **Malyshev, V. V.** Management of Composition Cathodic Products in the Electrolysis of Molybdenum-, Tungsten- and Carbon-bearing Halogenide-oxide and Oxide Melts [Text] / V. V. Malyshev, V. V. Soloviev, L. A. Chernenko, V. N. Rozhko // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology). – 2015. – Vol. 45, No. 11. – P. 67-72.
6. **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. – P. 315-320.
7. **Kelly, R. G.** Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering [Text] / R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith, R. G. Buchheit. – CRC Press, 2002. – 440 p.
8. **Gupta, C. K.** Extractive Metallurgy of Molybdenum [Text] / C. K. Gupta. – CRC Press, 1992. – 404 p.

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

Габ Ангелина Ивановна, кандидат химических наук, доцент кафедры современной инженерии и нанотехнологий, университет «Украина» (Киев, Украина). E-mail: lina_gab@ukr.net

Тимошенко Максим Валериевич, студент кафедры современной инженерии и нанотехнологий, университет «Украина» (Киев, Украина). E-mail: office@vmirol.com.ua

Нестеренко Татьяна Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: tan-nesterenko@ukr.net

Воденникова Оксана Сергеевна, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: oksana_vodennikova@ukr.net

Карпенко Анна Владимировна, кандидат технических наук, ассистент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: abkarpenko_77@meta.ua

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Изучены составы продуктов электролиза расплавов на эвтектической смеси «хлорид натрия»-фторид лития и вольфрамата натрия, содержащих оксиды молибдена(VI) или вольфрама(VI), молибдаты, вольфраматы и карбонаты лития или натрия. Показано, что в зависимости от содержания компонентов расплава продуктами электролиза являются углерод, молибден, вольфрам, их бронзы и карбиды. Определены условия нанесения гальванопокрытий карбидами молибдена и вольфрама на углеродные, никелевые и медные основы.

Ключевые слова: ионные расплавы, молибден, вольфрам, высокотемпературный электрохимический синтез, карбиды, порошки, покрытия

Malyshev Viktor, Doctor of Technical Sciences, Professor, 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

Timoshenko Maxim, Student of Department of Modern Engineering and Nanotechnologies, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: office@vmirol.com.ua

Nesterenko Tatiana, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: tan-nesterenko@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

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

HIGH-TEMPERATURE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CARBIDES OF MOLYBDENUM AND TUNGSTATE

The composition of the electrolysis products of the sodium chloride-lithium fluoride eutectic mixture and sodium tungstate based melts containing molybdenum (VI) or tungsten (VI) oxides, molybdates, tungstates, and carbonates of lithium or sodium was studied. It is shown that, depending on the content of the melt components, molybdenum, tungsten, their bronzes and carbides are formed. The conditions for molybdenum and tungsten carbides galvanic coatings deposition onto carbon, nickel, and copper substrates were determined.

Key words: ionic melts, molybdenum, tungsten, high-temperature electrochemical synthesis, carbides, powders, coatings

Стаття надійшла до редакції 20.07.2018 р.
Рецензент, проф. О.П. Крупа

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