

В.В. Малышев⁽¹⁾, профессор, д.т.н.

А.И. Габ⁽²⁾, доцент, к.х.н.

Л.В. Урсуляк⁽¹⁾, ст. преподаватель

М. Гон-Эскар⁽³⁾, профессор

СОСТАВ КАТОДНЫХ ПРОДУКТОВ ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ И ОКСИДНЫХ КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВОВ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

⁽¹⁾ *Открытый международный университет развития человека «Украина», г. Киев, Украина,*

⁽²⁾ *Институт общей и неорганической химии НАН Украины, г. Киев, Украина,*

⁽³⁾ *Институт промышленных термических систем университета Прованс, г. Марсель, Франция*

Досліджено склад катодних продуктів галогенідно-оксидних і оксидних карбонатомісних розплавів та здійснено високотемпературний електрометалургійний синтез покриттів карбідів молібдену і вольфраму

Изучен состав катодных продуктов галогенидно-оксидных и оксидных карбонатосодержащих расплавов и осуществлен высокотемпературный электрометаллургический синтез покрытий карбидов молибдена и вольфрама

Введение. Повышенный интерес к вопросам разработки новых эффективных методов получения тугоплавких соединений – карбидов, боридов, силицидов, сплавов и интерметаллидов металлов IV-VI В групп – продиктован их использованием для нужд современной техники. Сравнительный анализ существующих методов синтеза металлоподобных тугоплавких соединений показал, что одним из наиболее перспективных, но пока малоизученных является метод высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) [1-3].

В его основе лежат многоэлектронные процессы электровыделения металлов и неметаллов из ионных расплавов. Отсутствие информации о теоретических основах и принципах управления, как многоэлектронными процессами, так и процессами ВЭС, не позволяет осуществлять электрометаллургический синтез на практике. Однако накопленные на рубеже веков систематические данные по многоэлектронным процессам электровыделения тугоплавких металлов и неметаллов послужили научной основой и толчком к возрождению интереса к проблемам ВЭС.

В связи с этим изучение состава катодных продуктов галогенидно-оксидных и оксидных углеродсодержащих расплавов и осуществление на основе его результатов высокотемпературного электрометаллургического синтеза карбидов молибдена и вольфрама являются актуальной проблемой современного материаловедения.

Практическое применение галогенидно-оксидных и оксидных карбонатосодержащих расплавов вызывает необходимость проведения систематических исследований определения областей электровыделения различных продуктов электролиза. Для получения покрытий карбидов молибдена и вольфрама нами предложены электролиты на основе эвтектической смеси хлорида натрия и фторида лития [4] или на основе вольфрамата натрия [5-9], в которых растворяются оксиды молибдена или вольфрама (VI), молибдат, вольфрамат и карбонат лития или натрия.

Постановка задачи. Целью данного исследования являлось изучение состава катодных продуктов углеродсодержащих расплавов на основе эвтектической смеси

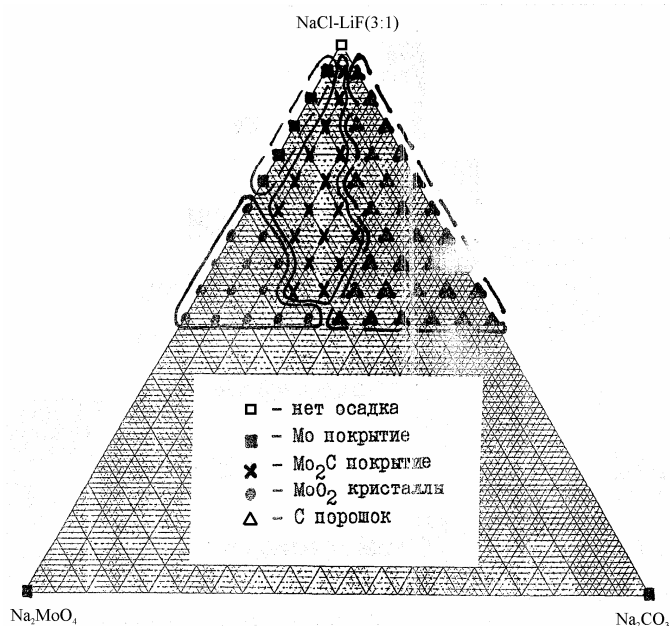
хлорида натрия и фторида лития, а также расплавов на основе вольфрамата натрия в зависимости от условий осуществления электролиза и реализация ВЭС гальванопокрытий карбидов молибдена и вольфрама.

Методика исследований. Как и в случае изучения состава катодных продуктов оксидных вольфраматно-молибдатных расплавов [5-9], результаты исследований удобнее представлять в виде диаграмм состава катодных продуктов. Электролиз расплавов $NaCl-LiF-Na_2MoO_4(Na_2WO_4)-Na_2CO_3$ проводили в контейнерах из графита марки МПГ-7. Расплав готовили из предварительно просушенных реактивов $NaCl$ и LiF марки ХЧ, Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 и Na_2CO_3 марки ЧДА. Электролит очищали от примесей электролизом при катодной плотности тока $10...15 \text{ A/дм}^2$ до устойчивого получения сплошного осадка. Катодами служили никелевые, медные, стальные пластины ($1 \times 2 \text{ см}$) на никелевом токоподводе.

Осадки исследовали рентгено- и металлографическими методами. Микротвердость на поперечном шлифе определяли прибором ПМТ-3 при нагрузке $0,981 \text{ Н}$; параметры решетки – дифрактометром ДРОН-3 в $Cu-K_\alpha$ -излучении; толщину покрытий – многооборотным индикатором 2ИГМ, в отдельных случаях – металлографически.

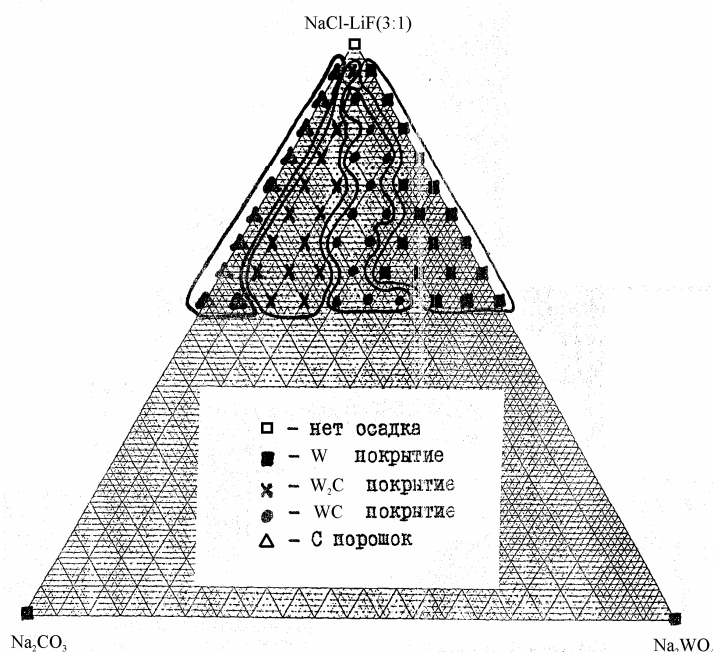
Результаты исследований. Галогенидно-оксидные расплавы. Диаграммы состава катодных продуктов исследуемых систем представлены на рис. 1 и 2.

Волна восстановления молибдена из молибдат-иона на фоне эвтектического расплава $NaCl-LiF$ на $0,2 \text{ В}$ положительнее волны восстановления вольфрама из вольфрамат-иона и находится практически при тех же потенциалах, что и волна восстановления углерода из карбонат-иона [4]. Это обстоятельство, а также существование карбида молибдена только состава Mo_2C , позволяет легче создавать условия кристаллизации карбида молибдена в виде сплошного осадка. Вольфрам и углерод образуют два карбида – WC и W_2C . Добиться кристаллизации WC в виде сплошного осадка практически невозможно, поскольку WC образуется при некотором избытке свободного углерода. А как известно, углерод является пассиватором фронта роста электролитических осадков. Поэтому для кристаллизации карбида вольфрама в виде сплошного осадка необходим более тонкий контроль процесса электросинтеза и вести его нужно в режиме получения W_2C [10].



$T = 1173 \text{ K}$; катод - C , Ni , Cu ; анод - графит; $i_k = (5,0 \dots 7,5) \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$

Рисунок 1 – Диаграмма составов катодных продуктов системы NaCl-LiF (3 : 1) $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$



$T = 1173 \text{ K}$; катод - C , Ni , Cu ; анод - графит; $i_k = (5,0 \dots 7,5) \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$

Рисунок 2 – Диаграмма составов катодных продуктов системы NaCl-LiF (3 : 1) $\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$:

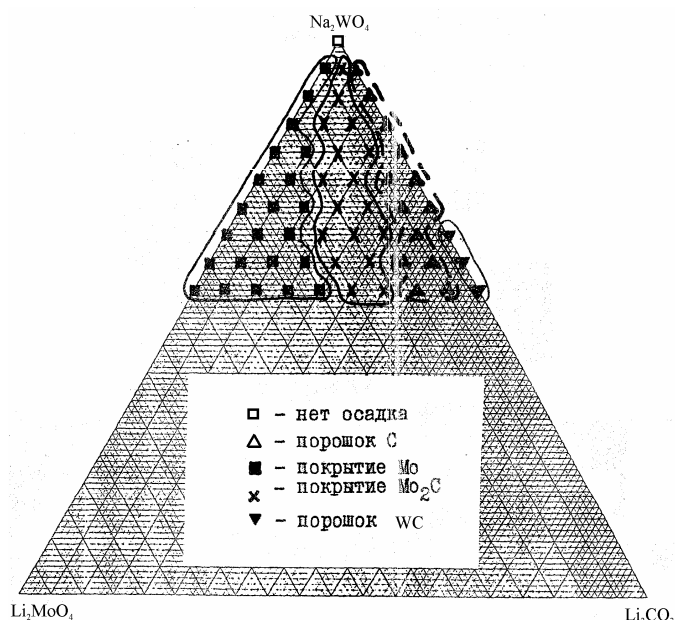
Эксперименты при температуре 1173 K и катодной плотности тока 8 A/dm^2 показали, что при концентрации Na_2MoO_4 в расплаве не более 15 мас. % на катоде выделяются сплошные осадки молибдена. При большей концентрации молибдата наряду с молибденом осаждаются его оксиды. Сплошные осадки вольфрама получены при концентрации Na_2WO_4 в расплаве не более 20 мас. %, при большей концентрации так-же соосаждаются оксиды вольфрама. Из расплавов, содержащих только карбонат, выделяется аморфный порошок углерода.

Для осаждения покрытий Mo_2C использовали расплав, содержащий 5 мас. % Na_2MoO_4 . При концентрации Na_2CO_3 до 2 мас. % на катоде выделяются сплошные осадки сплавов $\text{Mo-Mo}_2\text{C}$, состав которых зависит от концентрации карбоната. При его концентрации 2...4 мас. % имеют место сплошные осадки Mo_2C , а при еще больших концентрациях покрытие разрыхляется выделяющимся в избытке углеродом.

Для осаждения покрытий карбидов вольфрама использовали расплав, содержащий 5 мас. % Na_2WO_4 . При содержании Na_2CO_3 до 0,2 мас. % на катоде выделяются сплошные осадки сплавов $\text{W-W}_2\text{C}$, состав которых также зависит от концентрации карбоната, при концентрации 0,2...0,5 мас. % Na_2CO_3 появляются сплошные осадки W_2C , при 0,5...1,0 мас. % – сплошные осадки $\text{W}_2\text{C-WC}$, а при еще больших концентрациях – нецелпленный осадок WC-C .

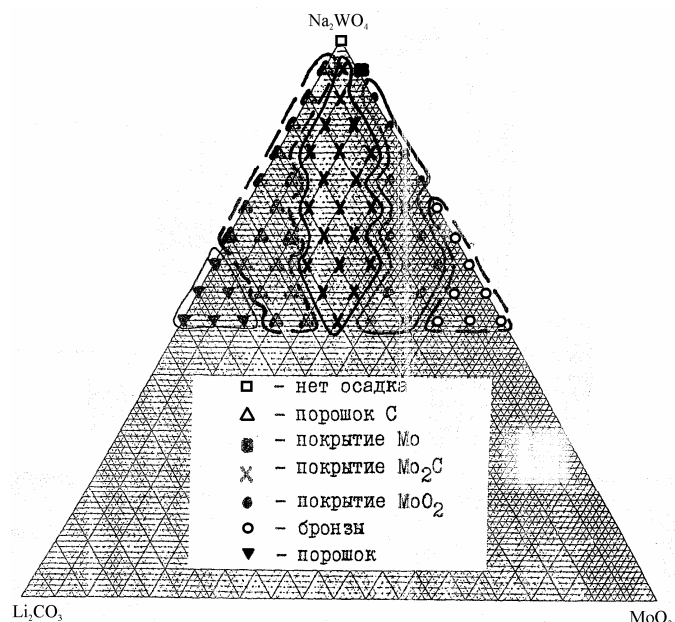
Для изучения влияния других параметров электролиза на свойства и структуру покрытий Mo , W , Mo_2C , W_2C выбраны следующие оптимальные расплавы: NaCl-LiF -5 мас. % Na_2MoO_4 (Na_2WO_4), NaCl-NaF -5 мас. % Na_2MoO_4 -2 мас. % Na_2CO_3 и NaCl-LiF -5 мас. % Na_2WO_4 -0,4 мас. % Na_2CO_3 . Сплошные осадки получены при температуре $1073 \dots 1323 \text{ K}$. При меньших температурах, наряду с металлом или карбидом,

осаждаются оксиды металла. Хорошо сцепленные равномерные беспористые покрытия получены при плотности тока $2...15 \text{ А/дм}^2$ и скорости осаждения $2...20 \text{ мкм/ч}$. Выход карбидных покрытий по току – до $40...50 \%$, их толщина – до 30 мкм . Низкий выход по току в случае карбидных покрытий обусловлен нарушением фронта роста осадка в результате его пассивации оксидом лития, образующимся при электродной реакции [11]. В дальнейшем карбиды осаждаются в виде порошка. Суммарный выход по току карбидов в виде покрытия и порошка близок к 100% .



$T = 1173 \text{ К}$; катод - C, Ni, Cu; анод – графит; $i_k = (5,0...7,5) \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$.

Рисунок 3 – Диаграмма составов катодных продуктов системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$:



$T = 1173 \text{ К}$; катод - C, Ni, Cu; анод - графит; $i_k = (5,0...7,5) \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$

Рисунок 4 – Диаграмма составов катодных продуктов системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-MoO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$:

Крупнокристаллическую структуру образующихся покрытий измельчали применением реверсного режима ведения электролиза. Отношение длительности катодного и анодного импульсов τ_k/τ_a изменяли в пределах $30...60$, длительность анодного

периода составляла 0,5...1,5 с, плотность его тока была равна 15...50 А/дм². В результате удалось увеличить толщину металлических покрытий до 200 мкм, а карбидных – до 100 мкм. Оптимальные параметры реверсного режима: $\tau_k = 45$ с, $\tau_a = 1,5$ с, $i_k = 8...10$ А/дм², $i_a = 20...30$ А/дм².

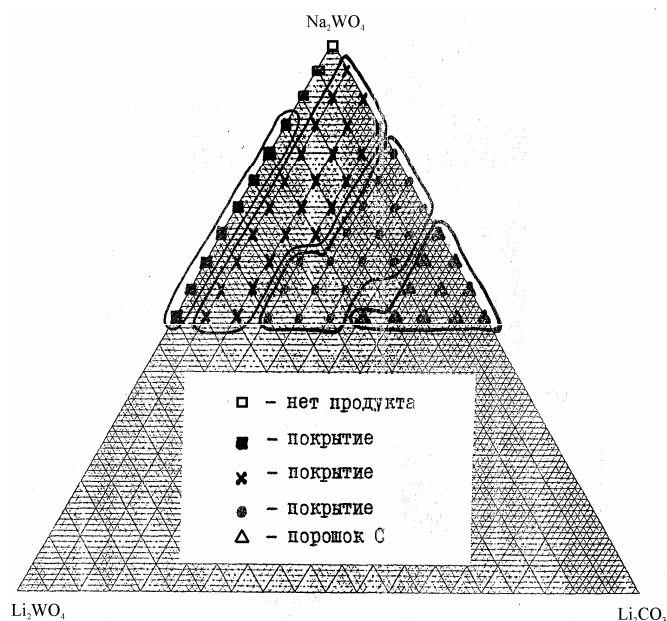
Оксидные расплавы. Помимо галогенидно-оксидных карбонатосодержащих расплавов для электроосаждения молибдена, вольфрама и их карбидов нами использованы и оксидные вольфраматно-молибдатно-карбонатные расплавы. Диаграммы состава катодных продуктов исследуемых систем в зависимости от условий электролиза представлены на рис. 3-6.

Покрытия карбида молибдена из электролита $Na_2WO_4-Li_2MoO_4-Li_2CO_3$ осаждаются при равенстве (в пределах 2,5 мол. %) концентраций молибдата и карбоната лития. При этом их концентрации не должны превышать 10 мол. %. При меньших концентрациях молибдата в осадке обнаруживаются углерод, молибден, карбид молибдена, при больших – оксиды молибдена. При меньших концентрациях карбоната в осадке преобладает молибден, при больших – выделяется в основном свободный углерод. Более доступным промышленным реактивом-источником молибдена является его оксид. При его использовании в этом качестве необходимо приблизительно в два раза больше карбоната, чем при использовании молибдата лития (рис. 4).

Сплошные покрытия карбида молибдена были получены при температуре 1073...1223 К и плотности тока выше 0,5 А/см². При температуре ниже 1073 К и плотности тока выше 0,5 А/см² получены высокодисперсные порошки карбида молибдена с удельной поверхностью до 30 м²/г. Хорошо сцепленные равномерные сплошные абсолютно беспористые покрытия из электролита Na_2WO_4 -5 мол. % MoO_3 -10 мол. % Li_2CO_3 при температуре 1173 К получены при плотности тока от 0,01 до 0,10 А/см². Скорость осаждения покрытий в исследуемом интервале плотности тока составляет 5...25 мкм/ч, выход по току карбида молибдена в виде покрытия – до 80 %, максимальная толщина покрытий – до 100 мкм.

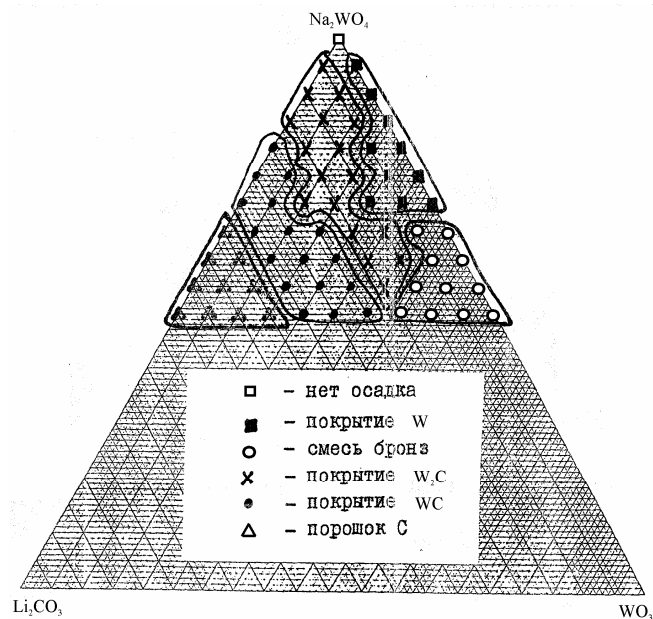
Применение реверсного режима ведения электролиза позволяет измельчить крупнокристаллическую структуру и увеличить толщину покрытий до 200 мкм. Оптимальными параметрами являются следующие: отношение $\tau_k/\tau_a = 20...40$, длительность анодного периода – 0,5...2,0 с, плотность его тока – 0,15...0,50 А/см².

Покрытия карбида вольфрама W_2C из электролита $Na_2WO_4-Li_2CO_3$ осаждаются при концентрациях Li_2CO_3 до 15 мол. %. При больших значениях концентрации Li_2CO_3 осаждаются покрытия карбида вольфрама WC . Порошок свободного углерода выделяется при концентрациях Li_2CO_3 более 30 мол. %. В отсутствие карбида лития при концентрациях Li_2WO_4 свыше 10 мол. % осаждаются вольфрамовые покрытия (рис. 5).



$T = 1173 \text{ K}$; катод - C, Ni, Cu; анод - графит; $i_k = (5,0 \dots 7,5) \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$

Рисунок 5 – Диаграмма составов катодных продуктов системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$



$T = 1173 \text{ K}$; катод - C, Ni, Cu; анод - графит; $i_k = (5,0 \dots 7,5) \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$

Рисунок 6 – Диаграмма составов катодных продуктов системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$

При использовании в качестве источника вольфрама его оксида наблюдаемые закономерности приблизительно аналогичны. Только при концентрациях WO_3 более 30 мол. % наблюдается область выделения натрий вольфрамовых бронз (рис. 6).

Обсуждение результатов. Результаты исследований состава катодных продуктов расплавленных систем $\text{NaCl-LiF-Na}_2\text{MoO}_4$ (Na_2WO_4)- Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ (Li_2WO_4 , MoO_3 , WO_3)- Li_2CO_3 показали, что для нанесения гальванопокрытий методом ВЭС могут быть предложены указанные выше электролиты. Определены области электровыделения молибдена, вольфрама, их бронз и карбидов, углерода. Данные рис. 1-6 показывают, что фазовый состав продуктов электролиза и характеристики катодных осадков определяются концентрацией источника углерода в расплаве –

карбонатов лития и натрия.

Выводы.

1. Показано, что катодными продуктами электролиза расплавов на основе эвтектической смеси хлорида натрия и фторида лития и расплавов на основе вольфрамата натрия, в которых растворены оксиды молибдена (VI) или вольфрама (VI), молибдат, вольфрамат и карбонат лития или натрия, являются молибден, вольфрам, их бронзы и карбиды, углерод.

2. Установлено, что фазовый состав продуктов электролиза определяется концентрацией карбоната в расплаве.

3. Определены условия нанесения гальванопокрытий карбидов молибдена и вольфрама на углеродные, никелевые и медные материалы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гурин В. Н.* Методы синтеза тугоплавких соединений переходных элементов и перспективы их развития / В. Н. Гурин // Успехи химии. – 1972. – Т. 41. – № 4. – С. 616-647.
2. *Lovering D. G.* Molten Salt Technology / D.G. Lovering. – New York: Plenum Press, 1982. – 530 p.
3. *Малишев В. В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах / В. В. Малишев – Київ: Видавництво ВМУРОЛ «Україна», 2004. – 323 с.
4. *Мальшев В. В.* Электрохимическое осаждение покрытий молибдена, вольфрама и их карбидов из галогенидно-оксидных расплавов / В. В. Мальшев, В. И. Шаповал // Расплавы. – 1998. – № 4. – С. 86-91.
5. *Барaboшкин А. Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А. Н. Барaboшкин. – М.: Наука, 1976. – 380 с.
6. *Хватов А. Ю.* Изучение состава и продуктов электролиза вольфраматного расплава методом ЭДС / А. Ю. Хватов, А. Н. Барaboшкин, К. П. Тарасова // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – С. 1657-1660.
7. *Афоничкин В. К.* Равновесные электродные потенциалы вольфрама в расплавах системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ / В. К. Афоничкин, В. Н. Леонтьев, В. Е. Комаров // Электрохимия. – 1993. – Т. 29. – С. 341-347.
8. Электрометаллургия вольфрама в ионных расплавах / В. В. Мальшев, С. Ю. Сарычев, В. И. Шаповал, Х. Б. Кушхов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2000. – № 4. – С. 13-25.
9. *Мальшев В. В.* Электрометаллургия молибдена в расплавах / В. В. Мальшев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2002. – № 5. – С. 22-38.
10. *Косолапова Т. Я.* Карбиды / Т. Я. Косолапова. – М.: Металлургия, 1986. – 300 с.
11. *Malyshev V.* Initial Stages of Nucleation of Molybdenum and Tungsten Carbide Phases in Tungstate-Molybdate-Carbonate Melts / V. Malyshev, A. Gab, M. Gaune-Escard // Journal of Applied Electrochemistry. – 2008. – V. 38. – P. 315-320.

Стаття надійшла до редакції 12.03.2010 р.

Рецензент, проф. В.П. Грицай