

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МЕТОДУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ IV - VI ГРУП

Замулко С.А., магістрант

Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка

Підвищений інтерес до питань розробки нових ефективних методів отримання тугоплавких сполук – карбідів, боридів, силіцидів металів IV - VI груп – зумовлений безперервним розширенням їх використання в сучасній техніці. Монокарбід вольфраму має високу електрокаталітичну активність в реакціях окислення водню і органічних сполук при помірних температурах. Внаслідок цього карбід вольфраму можна розглядати як потенційний замітник платини, в якості електродного матеріалу в різних електрохімічних процесах. Тому, зрозумілий інтерес дослідників до методів отримання карбіду вольфраму з високорозвиненою поверхнею, характерний структурний розмір часток - менше 1 мкм.

У п'ятдесяті роки XX століття Андріє і Вейс уперше здійснили електрохімічний синтез карбідів молібдену і вольфраму з розплавлених середовищ. У кінці сімдесятих років XX століття завдяки роботам В. І. Шаповала і Х.Б. Кушхова із співробітниками намітилися певні можливості в практичній реалізації процесів отримання карбідів тугоплавких металів методом високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС).

Спечені композиційні матеріали з тугоплавких твердих карбідів вольфраму і молібдену і легкоплавких металів групи заліза знаходять широке застосування як зносостійкі матеріали, зокрема як тверді сплави. Карбіди при цьому забезпечують твердість, тоді як металева зв'язка робить можливою переробку методами порошкової металургії і, крім того, надає матеріалу необхідну в'язкість. Зазвичай температура спікання є трохи вище за евтектичну точку плавлення системи карбід - метал. Процеси розчинення і подальшого виділення часток забезпечує разом з високою мірою ущільнення також і додаткове зміцнення. Ці властивості

подвійних карбідів вольфраму і молібдену вже давно притягнули до нього увагу широкого кола фахівців в області фізикохімії і технології матеріалів [2].

Серед способів синтезу твёрдосплавних композицій на основі порошків карбіду вольфраму, молібдену і металів тріади заліза, здатних вирішити завдання отримання нанорозмірних часток, дуже перспективним є високотемпературний електрохімічний синтез (ВЕС).

У основі ВЕС твёрдосплавних композицій на основі карбідів вольфраму, молібдену і металів тріади заліза (залізо, кобальт, нікель) знаходяться багатоелектронні електрохімічні процеси спільного виділення вольфраму, молібдену, вуглецю і металів тріади заліза на катоді і їх подальшою взаємодією на атомарному рівні з утворенням нанорозмірних порошків твёрдосплавних композицій на основі карбідів вольфраму і молібдену. У зв'язку з тим, що взаємодія компонентів твёрдосплавної композиції на катоді відбувається практично на атомарному рівні (кластерів), те зменшення розмірів наночастинок твёрдосплавної композиції веде до збільшення частки поверхневої енергії і, отже, до зниження (практично на 500-700 С) температури взаємодії вольфраму і молібдену з вуглецем і металами тріади заліза з утворенням подвійних карбідів.

Високотемпературний електрохімічний синтез металоподобних тугоплавких сполук (МТС) може відбуватися в двох режимах — термодинамічному (квазірівноважному) і кінетичному. Згідно з теоретичним аналізом електрохімічного отримання сплавів, термодинамічний режим має місце при близьких потенціалах виділення компонентів ($\Delta U < 0.2$ В). При цьому склад сплаву не залежить від щільності струму в широкому інтервалі значень останнього. Інакше ($\Delta U > 0.2$ В) має місце кінетичний режим і склад сплаву не залежить від різниці потенціалів. Для осадження карбідів, боридів, силіцидів з більшою енергією взаємодії інтервал значень потенціалу для термодинамічного режиму збільшується на величину G_f / zF , де G_f — вільна енергія утворення Гіббса МТС з елементів в стандартному стані; z — сумарна кількість електронів, МТС (для Mo_2C значення $z = 16$), що беруть участь в електросинтезі [1].

Термодинамічним обґрунтуванням ВЕС металоподобних тугоплавких сполук

і вибору систем для синтезу послужив аналіз рівноважних потенціалів (напруги) розкладання різних сполук тугоплавких металів IV - VI груп і неметалів (C, B, Si) в ділянці високих температур (900-1200 K), що базується на термодинамічних даних, отриманих для відповідних сполук. У роботах Бартлета проведений подібний аналіз електрохімічних процесів за участю карбонат-іона і вуглекислоти [3].

Останнім часом інтерес дослідників до нових методів отримання карбідів вольфраму і молібдену з високорозвиненою поверхнею посилився у зв'язку із створенням наноматеріалів. Останніми роками набувають поширення такі нетрадиційні методи синтезу ультрадисперсних порошків карбіду вольфраму і молібдену, як газофазний, механосинтез, плазмохімічний синтез, термічний синтез і так далі.

Список використаних джерел

1. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А.Н. Барабошкин. – М. : Наука. – 1976. – 280 с.
2. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама / А.Т. Васько. – К.:Наукова думка. 1977.- 160 с.
3. Кушхов Х.Б. Термодинамическое обоснование электрохимического синтеза металлоподобных тугоплавких соединений / Х.Б. Кушхов, И.А. Новоселова, В.И. Шаповал. – Москва, деп. в ВИНТИ. – 1986. – №7174