

УДК 541.135.3:546.26:661.357

DOI:10.26661/2071-3789-2019-2-42-05

**Малишев** Віктор Володимирович <sup>(1,2)</sup>, професор, доктор технічних наук  
**Габ** Ангеліна Іванівна <sup>(1)</sup>, доцент, кандидат хімічних наук  
**Брускова** Діана-Марія Ярославівна <sup>(1)</sup>, доцент, кандидат хімічних наук  
**Нестеренко** Тетяна Миколаївна <sup>(3)</sup>, доцент, кандидат технічних наук  
**Кириченко** Олексій Геннадійович <sup>(3)</sup>, доцент, кандидат технічних наук  
**Воляр** Роман Миколайович <sup>(3)</sup>, доцент, кандидат технічних наук  
**Іванюк** Ганна Анатоліївна <sup>(3)</sup>, магістрант

## ОДЕРЖАННЯ ДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ КАРБІДІВ МЕТАЛІВ IV-VI В ГРУП З ЙОННИХ РОЗПЛАВІВ (ОГЛЯД)

<sup>(1)</sup> Університет «Україна», м. Київ

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

<sup>(3)</sup> Інженерний інститут Запорізького національного університету

Наведено історичні відомості про одержання дисперсних порошків карбідів металів IV-VI В груп з йонних розплавів. Показана перспективність методу високотемпературного електрохімічного синтезу, розглянуто можливі режими проведення електролізу. Показано, що склад катодного продукту залежить від складу електроліту та умов виконання електролізу (температури, катодної щільності струму, матеріалу електродів). Розглянуто сучасний стан і проблеми високотемпературного електрохімічного синтезу карбідів.

Ключові слова: карбіди, метали IV-VI В груп, дисперсні порошки, інтерметаліди, твердосплавні композиції, електрохімічний синтез, йонні розплави

*Вступ.* Підвищений інтерес до питань розробки нових ефективних методів одержання карбідів металів IV-VI груп зумовлено безперервним поширюваним їх використання для потреб сучасної техніки. Порівняльний аналіз існуючих методів синтезу металоподобних карбідів показав, що одним з перспективніших є метод високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС) в йонних розплавах [1-3].

Склад відомих електролітів, а також склад катодних продуктів, наведено у табл. 1 [2]. Стехіометричний склад порошків, що осадижено з електроліту I, визначався співвідношенням концентрацій  $[CO_3^{2-}]:[MO_3]$ . Для напівпромислового методу одержання карбіду молібдену з молібденіту використовували електроліт II. Звертає на себе увагу той факт, що в усіх випадках розплавлені суміші незмінно містять фторидну та карбонатну складові. Тугоплавкий метал вводили у вигляді оксиду або окисолі лужного металу. Електроліт III застосовували для осадиження карбіду вольфраму з використанням графітового анода як джерела вуглецю. Фторидно-боратний електроліт IV використовували для одержання карбіду молібдену. Заміна  $Na_2MoO_4$  на  $Ta_2O_5$  або  $Nb_2O_5$  в електроліті IV довела можливість осадиження порошків монокарбідів танталу та ніобію.

З електроліту VI одержано дисперсні порошки карбіду силіцію. Із збільшенням лужності

електроліту осадки змінюються від сульфїду молібдену до молібдену та його карбіду.

*Постановка проблеми.* Останнім часом з'явилася значна кількість робіт щодо тематики ВЕС сполук металів IV-VI В груп з йонних розплавів, що потребує систематизації та узагальнення за різними напрямками.

*Мета роботи* – узагальнення наявного літературного матеріалу за тематикою одержання дисперсних порошків карбідів металів IV-VI В груп з йонних розплавів, а також систематизація за складом кінцевих продуктів, електролітів та умов проведення ВЕС.

*Головна частина.* ВЕС можна здійснювати в двох режимах: «термодинамічному» та «кінетичному». Термодинамічний режим має місце за близьких стандартних потенціалів компонентів [1]. За таким режимом склад сплаву не залежить від щільності струму в широкому інтервалі. Для електролітичного покриття металевих сплавів як критерій пропонують різницю потенціалів виділення компонентів, яка менша або дорівнює 0,2 В. В іншому разі відбувається кінетичний режим і склад сплаву не залежить від різниці стандартних потенціалів. Термодинамічним обґрунтуванням ВЕС послужив виконаний авторами роботи [4] розрахунок рівноважних потенціалів (напруги) розкладання  $E_p$  різних сполук металів IV-VI В групи та вуглецю в межах температури 900-1200 К. Зіставленням температурних залежностей потенціалів виділення встановлено, що вони близькі у разі тугоплавких металів VI гру-

пи та вуглецю. Одночасно можливе проведення електролізу в термодинамічному режимі. Елект-

рохімічний синтез карбідів металів IV і V груп можливий лише в кінетичному режимі.

**Таблиця 1** – Склад електролітів та одержаних дисперсних порошоків карбідів

Номер електроліту	Склад електроліту	Склад продукту
I	$LiF-NaBO_2-WO_3(MoO_3)-Na_2CO_3$	$WC, W_2C (Mo_2C)$
II	$M'F-M'Cl-M'OH(M'_2SiO_3)-M'_2CO_3-MoS_2$ ( $M'$ - лужний метал)	$Mo_2C$
III	$NaCl-Na_2WO_4$ , анод - графіт	$WC$
IV	$NaF-KF-Na_2B_4O_7-Na_2MoO_4-Na_2CO_3$	$Mo_2C$
V	$NaF-KF-Na_2B_4O_7-Ta_2O_5(Nb_2O_5)-Na_2CO_3$	$TaC, NbC$
VI	$LiF-KF-K_2SiF_6-Li_2CO_3$	$SiC$

Синтез карбідів молибдену та вольфраму під надлишковим тиском діоксиду вуглецю ( $CO_2$ ). Можливості методу ВЕС можуть бути розширені, якщо як джерело вуглецю для синтезу використовувати вуглекислоту, концентрацію якої в розплаві контролюють надлишковим тиском. Методом вольтамперометрії з лінійним змінюванням потенціалу в роботі [5] вивчено спільне електровідновлення молибдат-йону та  $CO_2$  під надлишковим тиском у хлоридному розплаві. Аналіз вольтамперограми молибдатвмісних хлоридних розплавів під надлишковим тиском  $CO_2$  ( $15 \cdot 10^5$  Па) у поєднанні з результатами потенціостатичного електролізу системи  $KCl-NaCl-Na_2MoO_4-CO_2$ , де катодний продукт – вуглець зі слідами  $Mo_2C$  (табл. 2) [5] дозволив авторам зробити висновки, що однієї вуглекислоти навіть за надлишкового тиску недостатньо для створення необхідної для електровідновлення молибдену кислотності розплаву. Спільне електровідновлення можна досягати лише у підкисленому катіонами  $Mg^{2+}$  розплаві  $KCl-NaCl$ . Інтервал тиску, коли утворюється однофазний продукт  $Mo_2C$ , залежить від кислотності розплаву,

яка в кінцевому рахунку визначає парціальний струм електровідновлення молибдену.

Авторами роботи [6] вивчено електроліз різних хлоридно-вольфраматно-карбонатних систем на основі розчинників  $KCl-NaCl$  і  $KCl-CaCl_2$ . Відзначається, що в таких системах утворюється карбід вольфраму, що забруднено оксидами та вольфраматами лужноземельних металів, з малим виходом за струмом. Тому вивчено електроліз системи  $KCl-NaCl-Na_2WO_4-CO_2$ . Як продукти електролізу було одержано суміш карбідів вольфраму. Для досягнення спільного електровідновлення вуглецю та вольфраму до розплаву вводили кислотні доданки (акцептори кисневих йонів) у вигляді  $Mg^{2+}$  і  $PO_3^{3-}$ . За умови  $[MgCl_2] \approx 2[WO_4^{2-}]$  і надмірного тиску  $12,10^5$  Па на хроновольтамперограмах спостерігають одну хвилю спільного відновлення  $CO_2$  і  $Mg_xWO_4^{2(x-1)}$ . Такі результати добре узгоджуються з термодинамічними розрахунками [4]. Надлишковий тиск  $CO_2$  над розплавом забезпечує необхідну кислотність прикатодного шару під час електролізу, оскільки пов'язує йони кисню, що створено як результат електродних реакцій.

**Таблиця 2** – Склад електролітів та металопоподібних порошоків карбідів тугоплавких металів

Склад електроліту	Фазовий склад продукту	Джерело посилання
$KCl-NaCl-Na_2MoO_4-MgCl_2-CO_2$	$Mo_2C$	5
$KCl-NaCl-Na_2WO_4-MgCl_2-CO_2$	$W_2C,$	6
$KCl-NaCl-Na_2WO_4 (Na_2MoO_4)-NaPO_3-CO_2$	$WC (Mo_2C)$	5,6
$KCl-NaCl-NaF-WO_3-(Na_3WO_3F_3)-CO_2$	$W_2C, WC$	5,6
$Na_2WO_4-Li_2WO_4(WO_3)-Li_2CO_3$	$W_2C, WC$	7
$Na_2WO_4-Li_2WO_4(WO_3)-Li_2CO_3$	$W_2C$	7
$Na_2WO_4-Li_2MoO_4(MoO_3)-Li_2CO_3$	$Mo_2C$	7,8
$KCl-NaCl-MgCl_2(NaPO_3)-Na_2MoO_4-CoCl_2-CO_2$	$Co_6Mo_6C, Mo_2C$	9
$KCl-NaCl-NaF-Na_2WO_4 (Na_2W_2O_7, WO_3)-CoCl_2-CO_2$	$Co_3W_3C, W_2C, WC$	9
$KCl-NaCl-NaF-Na_2WO_4 (Na_2W_2O_7, WO_3)-NiCl_2-CO_2$	$Ni_6W_6C, W_2C, WC$	9

Показано, що фазовий склад продукту електролізу системи  $KCl-NaCl-Na_2WO_4-MgCl_2-CO_2$  залежить від надлишкового тиску вуглекислоти в системі. Високодисперсні порошки карбіду вольфраму мають високі електрокаталітичні властивості під час електролізу води з твердим полімерним електролітом.

Можливість здійснення спільного електро-відновлення  $CO_2$  й різних електрохімічних активних форм молібдену та вольфраму (катіонізованих за близьких значень потенціалів) покладено в основу принципово нового методу синтезу карбідів молібдену і вольфраму електролізом галогенідно-оксидних розплавів під надлишковим тиском  $CO_2$  [5,6]. Конструкція електролізера дозволяла здійснювати електроліз за температури 973-1073 К під надлишковим тиском  $CO_2$  до  $20 \cdot 10^5$  Па. Тому струмові параметри та концентраційні співвідношення пов'язували із значенням швидкості електровиділення вуглецю за тиску  $(15-20) \cdot 10^5$  Па, що дорівнювало  $(5,0-6,5) \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>. Для утворення фаз карбідів складу  $M_2C$  і  $MC$  струми електровідновлення тугоплавкого металу повинні складати  $(15,0-19,5) \cdot 10^{-3}$

А/см<sup>2</sup> і  $(7,5-10,0) \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> відповідно. Тому оптимізацію процесу ВЕС зводили до створення кислотності розплаву, що забезпечує наведені швидкості виділення молібдену та вольфраму. Експериментально показано, що змінювання надлишкового тиску за певної кислотності розплаву впливає на фазовий склад продукту електролізу (табл. 3) [5,6]. Аналіз одержаних даних показав, що найбільш технологічними для ВЕС карбідів молібдену та вольфраму є склади електролітів II і IV. За катодної щільності струму  $i_k = 5 \cdot 10^{-2}$  А·см<sup>-2</sup> питома поверхня та розміри частинок відповідно становлять 4 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> і 5-7 мкм. Підвищення  $i_k$  до  $2 \cdot 10^{-1}$  А см<sup>-2</sup> призводить до збільшення питомої поверхні до 6-8 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, а також зменшення розмірів часточок до 2-3 мкм.

Подальший розвиток ВЕС для одержання двох- та трикомпонентних карбідів тугоплавких металів під надлишковим тиском  $CO_2$  отримав у роботі [7]. Перспективність застосування карбіду вольфраму, одержаного ВЕС, як електрокаталітичного матеріалу в різних галузях промисловості показана у роботах [8,9].

**Таблиця 3** – Залежність фазового складу катодного продукту, одержаного електролізом галогенідно-вольфраматних розплавів, від тиску вуглекислоти в електролізері за температури 1023 К [5,6]

Тиск $CO_2$ Р·10 <sup>5</sup> (Па)	Фазовий склад продукту, одержаного з електролітів			
	I	II	III	IV
0	$W + MgO + MgWO_4$	$W$	$W$	$W$
2,5	$W + \text{сліди } W_2C + MgO$	$W + W_2C$	$W + W_2C$	$W + W_2C$
5,0	$W + W_2C + MgO$	$W + W_2C$	$W + WC + W_2C$	$W + W$
7,5	$WC + W_2C + W + MgO$	$WC + W_2C + W$	$W + WC + W_2C$	$WC + W_2C$
10,0	$WC + W_2C + MgO$	$WC + W_2C$	$WC + W_2C$	$WC + W_2C$
15,0	$WC + W_2C + MgO$	$WC + W_2C$	$WC + W_2C$	$WC + W_2C$
17,0	$WC + MgO$	$WC^*$	$WC^*$	$WC^*$

Примітка: I –  $KCl-NaCl-Na_2WO_4-MgCl_2$ , вміст  $Na_2WO_4$  - 3,  $MgCl_2$  - 6 мол. %; напруга на ванні 2,4 В,  $E_k = -1,4$  В; II –  $KCl-NaCl-Na_2WO_4-NaPO_3$ , вміст  $Na_2WO_4$  - 5,  $NaPO_3$  - 0,75 мол. %; напруга на ванні 2,5 В,  $E_k = -1,5$  В; III –  $KCl-NaCl-NaF-WO_3$ , вміст  $NaF$  - 1,  $WO_3$  - 3 мол. %; напруга на ванні 1,9 В,  $E_k = -1,1$  В; IV –  $KCl-NaCl-Na_2WO_4-Na_2W_2O_7$ , вміст  $Na_2WO_4$  - 4,  $Na_2W_2O_7$  - 1 мол. %; напруга на ванні 2,4 В,  $E_k = -1,4$  В.

\* однофазні порошки карбіду вольфраму містять до 4 мас. % вільного вуглецю

Подальші дослідження впливу складу електролітів та параметрів електролізу на склад катодних продуктів у вольфрамо-, молібдено- та карбоновмісних галогенідних і галогенідно-оксидних розплавах шляхом змінювання кислотно-основних властивостей розплавів наведено в роботі [10]. Тематику катіонного каталізу під час ВЕС карбідів вольфраму з йонних розплавів розглянуто у роботі [11]. Використовували галогенідний розплав, який містить вольфрамат натрію та  $CO_2$  як джерела синтезу.

2. Синтез високодисперсних порошків карбідів молібдену та вольфраму з оксидних розплавів. Використання високодисперсних порошків з розміром зерна в декілька часточок мікрона дозволяє вирішити завдання одержання та синтезу високоміцних керамічних і металокерамічних матеріалів. Низька розчинність  $CO_2$  в галогенідно-оксидних розплавах дозволяє реалізувати низьку щільність струму  $(1-2) \cdot 10^{-1}$  А·см<sup>-2</sup> та одержати часточки з розмірами 2-5 мкм. Зменшення розміру часточок шляхом збільшення  $i_k$  можливо в оксидних вольфраматно-молібдатно-

карбонатних розплавах. Застосування таких розплавів також усуває складне завдання створення електролізерів, які працюють за високим тиском.

Процес електровідновлення карбонат-, молібдат- і вольфрамат-йонів на фоні оксидного розплаву  $Na_2WO_4$  відбувається за близьких значень потенціалів [12]. Це дозволяє здійснити їх спільне електровідновлення та реалізувати ВЕС карбідів на фоні оксидного розплаву. У подібних розплавах фазовий склад продукту електролізу залежить від концентрації карбонату (табл.

**Таблиця 4** – Залежність фазового складу продуктів електролізу системи  $Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3$  від концентрації карбонату. Вміст  $Li_2WO_4$  – 40 мол. % [12]

Концентрація $Li_2CO_3$ , (мол. %)	Потенціал електролізу, відносно $Pt, O_2   Na_2WO_4 - 0,2WO_3$	Фазовий склад продуктів електролізу
0	1,90	W
1,0	1,90	W + $W_2C$
2,5	1,90	W + $W_2C$ + WC
5,0	1,85	$W_2C, WC$
10,0	1,80	WC, $W_2C$
15,0	1,80	WC

У роботі [12] також вивчено електрохімічну поведінку вольфрамат-карбонатних розплавів і висловлено припущення про механізм ВЕС карбїду вольфраму. Механізм утворення електрохімічно активних часточок можна описати, використовуючи теорію катіонного каталізу. Електроліз розплаву  $Li_2WO_4$  - 43 мол.%,  $Li_2CO_3$  - 20 мол.%,  $Na_2WO_4$  – решта за температури 972-1023 К і щільності катодного струму 0,8-1,5 А/см<sup>2</sup> дозволяє одержувати катодний осад, що складається лише з  $W_2C$  і 2-5 % вільного вуглецю [13]. Умови синтезу карбїду дівольфраму відрізняються від умов синтезу WC лише температурою електролізу. Електрохімічний синтез карбїду молібдену здійснювали в оксидному електроліті (мол. %):  $Li_2MoO_4$  – 5-20;  $Li_2CO_3$  – 10-25;  $Na_2WO_4$  – 55-85. Технологічні параметри є аналогічними. Вихід за струмом становить 95-98 %.

Високодисперсні порошки часто містять до 5-7 % вільного вуглецю та кисень, сорбований на поверхні, що перешкоджає пресуванню та спіканню порошків. Відпал у середовищі активованого водню повністю видаляє вільний вуглець (з 7,0 до 0,1 %) і знижує на порядок вміст кисню (з 5,0 до 0,2-0,3 %).

Можливість використання нанопорошків карбїдів молібдену та вольфраму як компонентів композиційних електролітичних покриття в електролітах нікелювання показано у роботі [14], а також досліджено їх корозійні властивості, залежно від складу нікельвмісного електроліту,

4). Умови одержання карбїду вольфраму: склад електроліту (мол. %):  $Li_2CO_3$  – 10-20,  $Li_2WO_4$  – 30-45,  $Na_2WO_4$  – решта;  $T = 1073-1173$  К,  $i_k = 1,0-1,7$  А/см<sup>2</sup>. Питома поверхня порошків – 10-20 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Як анодний матеріал доцільніше використовувати графіт або скловуглець, як катодний – нікель. Продукт утворюється на катоді у вигляді катодно-сольової груші. Після охолодження його відмивають гарячою водою. Вихід продукту становить 0,68-0,71 г/(А·год), вихід за струмом – 93-97 %.

температури та швидкості перемішування розплаву.

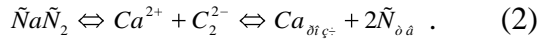
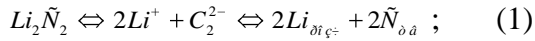
В роботі [15] дисперсні порошки карбїду молібдену одержано з електроліту  $LiF-NaF-KF$ , що містить  $K_2CO_3$  і  $Na_2MoO_4$ . Досліджено вплив складу електроліту, температури та параметрів електроосадження на морфологію порошків.

Подальші дослідження та вдосконалення складу електролітів для синтезу карбїду вольфраму, організацію його масштабного виробництва та можливість його регенерації з відпрацьованого тврдосплавного інструменту показано у роботі [16].

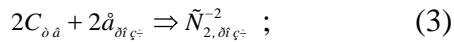
3. Синтез карбїдів елементів IV-V груп з галогенідних і галогенідно-оксидних розплавів. Розвиваючи відкрите раніше [17] ізотермічне перенесення металу в йон-електронних розплавах  $LiCl-Li$  з утворенням дифузійних сплавів (покриття), автори роботи [18] поширили його для перенесення вуглецю на тугоплавкі метали з утворенням їх карбїдів у формі порошків і покриття. Порошок вуглецю й основу з тугоплавкого металу занурювали в розплав  $LiCl-Li$  за температури 923-1273 К.

Перенесення вуглецю вивчено в розплавах  $CaCl_2-Ca$ , де, на думку авторів, вуглець знаходиться у вигляді аніонів  $C_2^{2-}$ . Фазовий склад покриття визначали рентгенофазовим і мікрорентгеноспектральним аналізом. Таким способом синтезовано порошки карбїдів титану, цирконію, танталу та ніобію складу  $MC$  ( $M-Ti, Zr, Ta, Nb$ ). Розчинність літію в його власних хлоридах

за температури 1173 К становить 1,67 мол.%, а кальцію – 3,26 мол.%. Вуглець не розчиняється у розплавах  $LiCl$  і  $CaCl_2$ , але створює з літєм і кальцієм карбіди  $Li_2C_2$  і  $CaC_2$  (перша стадія синтезу). Карбіди розчиняються у розплавах і дисоціюють:



На другій стадії процесу синтезу здійснюють транспорт вуглецю аніонами  $C_2^{2-}$  через розплав до поверхні металу. Рушійною силою такого транспорту є градієнт хімічного потенціалу вуглецю на межах між твердими фазами та розплавом солей. При цьому на межах поділу фаз відбуваються такі реакції:



Загальна транспортна реакція має вигляд:



де  $M - Ti, Zr, Nb, Ta$ .

Згідно з термодинамічними розрахунками авторів [18] наведені реакції мають  $\Delta Q_f^0 \ll 0$  [від -191,0 кДж до -280,5 кДж] за температури 1200 К. Стадією, що лімітує синтез, є дифузія вуглецю в тугоплавкий метал, що супроводжується утворенням і зростанням карбідного шару. Згідно з даними рентгенофазового аналізу, карбідні фази не містять вільного вуглецю.

4. *Синтез трикомпонентних твердосплавних карбідних композицій.* У порошковій металургії під час виготовлення виробів з карбідів молібдену та вольфраму методом гарячого пресування до шихти вводять порошки кобальту й

нікелю, які виступають як сполучний компонент. Цей факт та інші унікальні властивості потрійних сплавів зумовили в розплавах  $WO_3-CO_2-CoCl_2$  [19] пошук умов спільного електровиділення вуглецю, вольфраму (молібдену) та кобальту (нікелю) з метою ВЕС подвійних карбідів. На основі результатів досліджень щодо електровідновлення  $CO_2$ , розчиненого в галогенідних розплавах під надлишковим тиском, було підібрано системи для оцінювання можливості суміщення хвиль виділення вуглецю з  $CO_2$ , кобальту (нікелю) з комплексів  $[MCl_4]^{2-}$  і молібдену (вольфраму) з різних комплексних йонних форм. Спільне виділення трьох компонентів – вуглецю, молібдену (вольфраму) та кобальту (нікелю) – вдається реалізувати із системи, що має різницю потенціалів розряду не більше, ніж 200 мВ. В останньому разі  $CO_2$  є не тільки джерелом вуглецю, а й кислотним додаванням і зсуває потенціал виділення молібдену (вольфраму) в позитивний бік.

Склад електролітичних ванн та продукту, одержаного за температури 1023 К, тиску  $P(CO_2) = 15 \cdot 10^5$  Па, наведено у табл. 5. У всіх системах здійснюється потенціостатичний електроліз за потенціалів хвилі спільного виділення трьох компонентів. Чистий подвійний карбід одержано лише з однієї системи. Вихід однофазного продукту  $Co_3W_3C$  становить 0,4-0,6 г/(А·год.), розмір часточок – 0,3-1,0 мкм. Склад трикомпонентного сплаву та його чистота визначаються багатьма факторами: співвідношенням парціальних струмів реагуючих компонентів, енергетикою взаємодії між ними, перебігом паралельних реакцій між двома компонентами. Саме останні реакції зумовлюють наявність домішок карбідів тугоплавких металів.

**Таблиця 5** – Системи та умови синтезу трикомпонентних сполук з розплавів на основі  $NaCl-KCl$  (1:1)<sub>2</sub> [19,20]

Номер системи	Інші компоненти електролітичної системи	-E (В)	Фазовий склад продукту
1	$Na_2MoO_4-MgCl_2-CoCl_2-CO_2$	1,3	$Co_6Mo_6C, Mo_2C$
2	$Na_2MoO_4-NaPO_3-CoCl_2-CO_2$	1,2	$Co_6Mo_6C, Mo_2C$
3	$Na_2MoO_4-NaPO_3-NiCl_2-CO_2$	1,1	$Ni_6Mo_6C, Mo_2C, Ni_4Mo$
4	$Na_2MoO_4-Na_2Mo_2O_7-CoCl_2-CO_2$	1,1	$Co_6Mo_6C, Mo_2C, MoO_2$
5	$Na_2WO_4-Na_2W_2O_7-CoCl_2-CO_2$	1,3	$CoW_3C, W_2C, WC$
6	$Na_2WO_4-Na_2W_2O_7-NiCl_2-CO_2$	1,2	$Ni_6W_6C, W_2C, WC$
7	$NaF-WO_3-CoCl_2-CO_2$	1,1	$Co_3W_3C$
8	$NaF-WO_3-NiCl_2-CO_2$	1,1	$Ni_6W_6C, W_2C, WC$

#### Висновки

1. Показано, що високотемпературний електрохімічний синтез із йонних розплавів є перспективним методом одержання металоподобних

карбідів, інтерметалідів танталу та ніобію й складних композицій.

2. На підставі термодинамічних розрахунків та вольтамперометричних досліджень система-

тизовано електроліти для одержання дисперсних порошків.

3. Показано вплив кислотно-лужних властивостей розплавів на склад катодних продуктів у вольфрамо- молибдено- та вуглецевмісних галогенідних і галогенідно-оксидних розплавах.

4. Встановлено, що можливе регулювання розміру часточок порошків шляхом змінювання

атмосфери над електролітичною ванною, щільності катодного струму.

5. Показано, що за наявності у електролітах молибдену та вольфраму або молибдену і вольфраму з нікелем і кобальтом ймовірно одержання дисперсних порошків подвійних карбідів молибдену та вольфраму, а також трикомпонентних твердосплавних композицій.

### Бібліографічний перелік

1. Шаповал В. И., Малышев В. В., Новоселова И. А., Кушхов Х. Б. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV-VI A групп. *Успехи химии*. 1995. Т. 64, № 2. С. 133-141.
2. Малышев В. В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах. Монографія. Київ : Університет «Україна», 2004. 326 с.
3. **Electrodeposition of alloys** and compounds from high-temperature molten salts / Y. Gu, J. Liu, S. Qu etc. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 690, Iss. C. P. 228-238.
4. **Теоретические основы** технологий высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах / И. А. Новоселова, В. В. Малышев, В. И. Шаповал и др. *Теоретические основы химической технологии*. 1997. Т. 31, № 3. С. 286-295.
5. **Кушхов Х. Б.**, Шаповал В. И., Новоселова И. А. Совместное электровосстановление молибдат-иона и углекислого газа под избыточным давлением в хлоридном расплаве. *Электрохимия*. 1988. Т. 24, № 11. С. 1496-1500.
6. **Шаповал В. И.**, Кушхов Х. Б., Новоселова И. А. Високотемпературный электрохимический синтез карбида вольфрама. *Журнал прикладной химии*. 1985. Т. 58, № 5. С. 1027-1030.
7. **Novoselova I. A.**, Volkov S. V., Olijnyk N. F., Shapoval V. I. High-temperature electrochemical synthesis of carbon-containing inorganic compounds under excessive carbon dioxide pressure. *Journal of Mining and Metallurgy*. 1998. Vol. 39, No. 1-2. P. 281-293.
8. **Electrochemical synthesis** of nanoporous tungsten carbide and its application as electrocatalysts for photoelectrochemical cells / J. S. Kang, J. Kim, M. J. Lee etc. *Nanoscale*. 2017. Vol. 9, Iss. 17. P. 5413-5424.
9. **Novoselova I.**, Kuleshov S., Fedorishena E., Bykov V. Electrochemical Synthesis of Tungsten Carbide in Molten Salts, Its Properties and Applications. *ECS Trans*. 2018. Vol. 86, Iss. 14. P. 81-94.
10. **Onischenko V. A.**, Soloviev V. V., Chernenko L. A., Malyshev V. V. Acidic-basic interactions of tungstate melts based on tungsten electroplating out of them. *Materialwissenschaftund Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2015. Vol. 45, No. 11. P. 1030-1038.
11. **Volkov S. V.**, Novoselova I. A., Soloviev V. V., Chernenko L. A. Cation catalysis in high-temperature electrochemical synthesis of tungsten carbides in molten salts. *Research and Reviews in Electrochemistry*. 2012. Vol. 3, No. 3. P. 81-89.
12. **Шаповал В. И.**, Малышев В. В., Тищенко А. А., Кушхов Х. Б. Электрохимическое поведение оксидных вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов и ВЭС дисперсных порошков карбида вольфрама. *Журнал прикладной химии*. 2000. Т. 73, № 4. С. 567-572.
13. **Molybdenum** in Ionic Melts: Electrodepositions of Molybdenum and Molybdenum Carbides and Their Electrochemical Behaviors / V. Malyshev, N. Uskova, S. Kochetova etc. *Molybdenum and Its Compounds Applications, Electrochemical Properties and Geological Implications*; Eds.: V.S. Saji, S.I. Lopatin. New York: Nova publishers, 2014. P. 265-288.
14. **Совместное электровосстановление** молибдат-иона с катионами Ni и Co в хлоридных расплавах / Х. Б. Кушхов, Д. Г. Супаташвили, В. И. Шаповал и др. *Электрохимия*. 1990. Т. 26, № 3. С. 300-304.
15. **Shakhnin D.**, Malyshev V., Kushevskaya N., Gab A. Corrosion resistance of nanopowders of borides and carbides of IV-VI group metals in the nickeling electrolytes. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. P. 453. DOI 10.1186/s11671-017-2223-5.
16. **Robin A.**, Sartori F. Electrodeposition of molybdenum carbide from molten salts. In book: *Electrodeposition: Properties, Processes and Applications* / Ed.: U.S. Mohanty. New York : Nova publishers, 2012. P. 187-204.
17. **Tungsten** Resource-Saving: Cobalt Cermets Wastes Recycling and Concentrates Extraction / V. Malyshev, D. Shakhnin, A. Gab etc. *Journal of Environmental Science and Engineering B*. 2015. No. 4. P. 521-528.
18. **Транспорт** металлов в ион-электронном расплаве Li-LiCl / Н. Г. Илющенко, А. И. Анфиногенов, Н. И. Шуров и др. *Журнал прикладной химии*. 1995. Т. 68, № 6. С. 1027-1029.
19. **The Synthesis** of Borides, Carbides and Silicides of Refractory Metals in Ionic-Electronic Melts / N. I. Shurov, A. I. Anfinogenov, V. V. Chebykin etc. *Refractory Metals in Molten Salts*. NATO ASI Series (3. High Technology). / Eds.: D. H. Kerridge and E. G. Polykov. Dordrecht : Springer, 1998. V. 53. P. 81-86.

20. **Электрохимический синтез** интерметаллических соединений на основе Mo (W) и Co (Ni) и сложных твердосплавных композиций / И. А. Новоселова, В. В. Малышев, Д. Г. Супаташвили и др. *Порошковая металлургия*. – 1996. № 3/4. С. 1-6.

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

**Габ** Ангелина Ивановна, кандидат химических наук, доцент, кафедра современной инженерии и нанотехнологий, университет «Украина» (Украина, Киев). E-mail: lina\_gab@ukr.net

**Брускова** Диана-Мария Ярославовна, кандидат химических наук, доцент, кафедра современной инженерии и нанотехнологий, университет «Украина» (Украина, Запорожье). E-mail: meril.diana@gmail.com

**Нестеренко** Татьяна Николаевна, кандидат технических наук, доцент, кафедра металлургии, инженерный институт Запорожского национального университета (Украина, Запорожье). E-mail: tan-nesterenko@ukr.net

**Кириченко** Алексей Геннадиевич, кандидат технических наук, доцент, кафедра металлургии, инженерный институт Запорожского национального университета (Украина, Запорожье). E-mail: alkir@ukr.net

**Воляр** Роман Николаевич, кандидат технических наук, доцент, кафедра металлургии, инженерный институт Запорожского национального университета (Украина, Запорожье). E-mail: voron@meta.ua

**Иванюк** Анна Анатольевна, магистрант кафедра металлургии, инженерный институт Запорожского национального университета (Украина, Запорожье). E-mail: ei@znu.edu.ua

### ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ МЕТАЛЛОВ IV-VI В ГРУПП ИЗ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ (ОБЗОР)

Приведены исторические сведения о получении дисперсных порошков карбидов металлов IV-VI В групп из ионных расплавов. Показана перспективность метода высокотемпературного электрохимического синтеза, рассмотрены возможные режимы ведения электролиза. Показано, что состав катодного продукта зависит от состава электролита, условий (температура, катодная плотность тока, материал электродов) ведения электролиза. Рассмотрены современное состояние и проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза карбидов.

Ключевые слова: карбиды, металлы IV-VI В групп, дисперсные порошки, интерметаллиды, твердосплавные композиции, электрохимический синтез, ионные расплавы

**Malyshev** Victor, Doctor of Technical Sciences, Professor, Director of Engineer-Technological Institute, University «Ukraine» (Ukraine, Kyiv). E-mail: victor.malyshev.igic@gmail.com

**Gab** Angelina, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of the Mmodern Engineering and Nanotechnologies, University «Ukraine» (Ukraine, Kyiv). E-mail: lina\_gab@ukr.net

**Bruskova** Diana-Maria, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of the Mmodern Engineering and Nanotechnologies, University «Ukraine» (Ukraine, Kyiv). E-mail: meril.diana@gmail.com

**Nesterenko** Tatiana, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Metallurgy Department, Engineering Institute, of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: tan-nesterenko@ukr.net

**Kirichenko** Alex, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Metallurgy Department, Engineering Institute, of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: alkir@ukr.net

**Volyar** Roman, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Metallurgy Department, Engineering Institute, of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: vorom@meta.ua

**Ivanyuk** Ann, Postgraduate of Metallurgy Department, Engineering Institute, of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: ei@znu.edu.ua

### RECEIPT OF DISPERSIBLE POWDERS FOR CARBIDES OF METALS IV-VI GROUPS FROM IONIC FUSIONS (REVIEW)

The historical data of fine powders of IV B-VI B groups metals carbides obtaining are given. A perspective of the high-temperature electrochemical synthesis (HTES) method is shown, possible regimes of electrolysis are considered. It is shown that the composition of the cathode product depends on the composition of the electrolyte, the conditions (temperature, cathode current density, electrode material) of electrolysis. The present state and problems of high-temperature electrochemical synthesis of carbides are considered. Enhanceable interest to the questions of development of new effective methods of receipt of carbides of metals of IV - VI of groups is predefined by continuous expandable their use for the necessities of modern technique. The comparative analysis of existent methods of synthesis of металлообразных carbides showed that one of more perspective there is a method of high temperature electrochemical synthesis (HTES) in ionic fusions. HTES can be carried out in two modes: to "thermodynamics" and "kinetic". The thermodynamics mode takes place at near standard potentials of components [1]. After such mode composition of alloy does not depend on the closeness of current in a wide interval. For the electrodeposit of metallic alloys as a criterion is offered difference of potentials of selection of components, what less or 0,2 is evened

B. Differently there is the kinetic mode and composition of alloy does not depend on the difference of standard potentials. The executed served the thermodynamics ground of LIBRA by the authors of work [4] calculation of равновесных potentials (tensions) of decomposition of Eras of different connections of metals of IV - VI At a group and carbon within the limits of temperature 900-1200 K. it is set Comparison of temperature dependences of potentials of selection, that they are near in the case of refractory metals of VI of group and carbon. At the same time it is possible electrolyzing in the thermodynamics mode. The electrochemical synthesis of carbides of metals of IV and V of groups is possible only in the kinetic mode. On the basis of thermodynamics calculations and voltampermetric researches electrolytes are systematized for the receipt of dispersible powders. Influence of acid-base properties of fusions is shown on composition of cathode foods in tungsten- molybdenum- and carboncontaining-helogenide and halogenated-oxide fusions. It is shown that at presence of in the electrolytes of molybdenum and tungsten or molybdenum and tungsten with a nickel and cobalt the receipt of dispersible powders of double carbides of molybdenum and tungsten is credible, and also three-component hard-alloy compositions

Key words: carbides, IV-VI B groups, fine powders, intermetallides, hard alloy compositions, electrochemical synthesis, ionic melts

Стаття надійшла до редакції 01.04.2019 р.  
Рецензент, проф. О.П. Крупа