

УДК: 541.13.:546.76.:549.76.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМ $MeMoO_4-MeCl-MeVO_2(Me_2CO_3)(Me-Li,Na,K)$
В ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЕ И В РАСПЛАВАХ И ПРИКЛАДНЫЕ
АСПЕКТЫ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ**

© Г. К. Шурдумов, 2013

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова,
Нальчик, Россия, kyl.85@mail.ru

Среди материалов современной техники большой интерес представляют тугоплавкие металлы и их соединения, наиболее перспективными среди которых являются карбиды и бориды молибдена и вольфрама. Обзоры их получения приводятся в работах [1–5], из которых следует, что наиболее распространенный современный промышленный способ производства этих фаз – прямой синтез из элементов или же метод химического восстановления оксидов Mo(VI) и W(VI) углеродом. С другой стороны Андриё и Вейс [6] впервые осуществили электрохимический синтез карбидов Mo и W в расплавах систем $Na, Li || F, VO_2, CO_3 - Mo(W)O_3$ [6]. В последующем Делимарский [7], исходя из результатов электролиза расплавов карбонатов, при котором, как он утверждает, выделяется свободный углерод, разработал теорию образования карбидов Mo и W в них при наличии в ванне оксидов $Mo(W)O_3$, и которую он распространил на хлоридные расплавы, для чего, по его мнению, необходима соответствующая концентрация CO_2 в растворе. Работа [8], по мнению ее автора, – реализация идеи Делимарского. В связи с изложенным следует отметить, что нами, с целью разработки оптимизированных по составу и физико-химическим свойствам электролитов для электрохимического получения молибдена, карбида молибдена и покрытий из них на различных подложках, начиная с 70-х гг. XX в. методами ВПА, ДТА, ДТГА, плотности и электропроводности исследуются диаграммы плавкости (с различным характером взаимодействия компонентов в гетерогенной среде) и физико-химические свойства (ρ , χ) расплавов бинарных и тройных систем типов $MeMoO_4-MeVO_2(Me_2CO_3)$ и $MeMoO_4-MeCl-MeVO_2(Me_2CO_3)(Me-Li,Na,K)$ в широком интервале составов и температур (580–1000 °C), данные по которым нашли отражение в серии публикаций, в числе которых [9].

В результате этих исследований по диаграммам плавкости установлены два важных факта: во-первых, доказано образование в системах $Li_2MoO_4-LiVO_2$ и $K || Cl, VO_2, MoO_4$ нового химического соединения $3Li_2MoO_4 \cdot LiVO_2$ и внутреннего комплекса $4K_2MoO_4 \cdot KVO_2$ соответственно, что представляет научный интерес; во-вторых, из 18-ти бинарных систем 6-ти изученных нами тройных, только в двух системах – $Li_2MoO_4-LiVO_2$ и Na_2MoO_4-NaCl образуются химические соединения, а остальные – эвтектического типа. Следовательно, абсолютное большинство изученных тройных систем тоже эвтектического типа, что имеет принципиальное значение в достижении поставленной в работе цели. Эвтектики эти характеризуются весьма положительными параметрами как по составу, так и по температурам плавления [9].

Выявлены закономерности также и по плотности и электропроводности.

В частности, как следует из анализа опытных данных, в бинарных системах изотермы плотности обнаруживают положительные отклонения от аддитивности, причем они в большей степени выражены в литиевой системе. В тройных же системах $\text{MeMoO}_4\text{--MeCl--MeVO}_2(\text{Me}_2\text{CO}_3)$ она уменьшается от молибдатов к хлоридно-метаборатной (карбонатной) стороне треугольника составов. В отличие от плотности, изотермы электропроводности бинарных систем обнаруживают отрицательные отклонения от прямой со слабыми экстремумами в области кристаллизации эвтектик и химических соединений. Что же касается электропроводности тройных систем – она, в противоположность плотности, увеличивается от молибдатов к боратно(карбонатно)-хлоридной стороне треугольника составов. В работе представлен также большой материал расчетного характера ($E_{\text{акт.}}$, μ , V , ρ , $\chi = \varphi(C,TK)$), который широко использовался при трактовке опытных данных. Основным итогом исследований диаграмм плавкости и физических свойств расплавов систем $\text{MeMoO}_4\text{--MeCl--MeVO}_2(\text{Me}_2\text{CO}_3)$ – разработка новых термически стабильных электролитов с оптимальными параметрами (высокой проводимостью, малой плотностью) для электрохимического получения молибдена, его карбида и покрытий из них на различных подложках. В этой связи отметим, что из исследованных систем наиболее перспективными в плане практического применения оказались расплавы систем $\text{MeMoO}_4\text{--MeCl--MeVO}_2(\text{Me}_2\text{CO}_3)$. Опыты показали, что сплошные осадки молибдена на графите, меди, никеле и стали-3 можно получить электролизом расплавов системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--NaCl--NaVO}_2$ в интервале плотности тока $0,01\div 0,06$ А/см² при температурах $800\div 1000^\circ\text{C}$. Размеры частиц Мо 3–5 мкм, толщина покрытия до 30 мкм, микротвердость покрытия 180–220 кг/мм². Аналогично, электролизом расплавов системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--NaCl--Na}_2\text{CO}_3$ при плотности тока $0,01\text{--}0,1$ А/см² при температурах $750\text{--}900^\circ\text{C}$ в зависимости от состава электролита получены сплошные покрытия карбида молибдена на указанные подложки. Размеры его частиц 5–7 мкм. Толщина покрытия 50 мкм, микротвердость покрытия 1600–1800 кг/мм².

И, наконец, принципиальный вопрос в данной и аналогичных ей работах – проблема механизма электрохимического процесса получения Mo(W) и синтеза их карбидов и боридов в ионных расплавах, свое отношение к которой хотел бы высказать автор. В этой связи отметим, что одну из попыток ее решения предприняли авторы работ [7, 10, 11], которые с помощью известного соотношения $E^0 = \Delta rG^0_{\text{T}}/nF$ пересчитали изобарные потенциалы ΔrG^0_{T} , кДж/моль процесса термического распада $\text{Me}_2\text{ЭO}_4$ ($\text{Me-Li,Na,K, Э-Mo,W}$) по схеме $\text{Me}_2\text{ЭO}_4 = \text{Me}_2\text{O} + \text{Э} + 3/2\text{O}_2$ (модельная реакция) на напряжение их разложения E^0 , В и из сопоставления значений последних с E^0 , В разложения карбонатов Me_2CO_3 (Me-Li,Na,K) до углерода, сделали далеко идущие выводы по термодинамике и отчасти механизму синтеза карбидов Mo(W) в соответствующих оксидно-солевых расплавах. Между тем, как показывают расчеты, основная величина в преобразованиях авторов работ [10,11] – изобарный потенциал модельной реакции ΔrG^0_{T} при температурах синтеза карбидов Mo(W) (1073К и 1273К)

параметр весьма положительный, то есть модельная реакция в этих условиях термодинамически запрещена. Ее $T_{\text{равн.}}$, например, для $\text{Na}_2\text{MoO}_4 = 4182,76(3909,76 \text{ } ^\circ\text{C})$. Запрещена она и физико-химически. Так, например, температура заметной убыли массы за счет испарения и частичного распада для Li_2WO_4 и Na_2WO_4 отмечается только при температуре 1473К (1200 $^\circ\text{C}$). Кроме того создается впечатление, что данный подход к проблеме пока не имеет фундаментальной экспериментальной базы. Имеются также и другие спорные вопросы. Все это, естественно, вызывает сомнение в правильности точки зрения авторов [7, 10, 11]. С другой стороны как альтернативный изложенному, в науке получил развитие второй подход к решению проблемы, по которому процесс получения Mo(W) ; их карбидов и боридов в солевых расплавах, химический по своей природе, вторичен [1,12], что достаточно хорошо вписывается в законы логики и термодинамики. Например, $\Delta_r G^0_T$ реакции синтеза WC из элементов и углерода и WO_3 (1150К) равны соответственно – 32,70 и – 141,35 кДж/моль. Также обстоит вопрос и с восстановлением CO_2 металлическим натрием до углерода (-133,45кДж/моль Na и -533.78кДж/моль C). К этому имеет смысл добавить также, что автор на собственных экспериментальных исследованиях по синтезу бронз, боридов, получению металлического вольфрама из ионных расплавов имел возможность подтвердить первичность электрохимического восстановления, например, натрия и вторичность химического процесса образования названных фаз.

Список литературы

1. Елютин В. П., Павлов Ю. А. Высокотемпературные материалы. Ч. 1. М.: Металлургия, 1972. 264 с.
2. Самсонов Г. В., Витрянюк В. К., Чаплыгин Ф. И. Карбиды вольфрама. Киев: Наукова Думка, 1974. 173 с.
3. Уолд А., Беллаванс Д. // Препаративные методы в химии твердого тела. М.: Мир, 1976. С. 304–333.
4. Виндиш С., Новотны Г. // Препаративные методы в химии твердого тела. М.: Мир, 1976. С. 561–591.
5. Хакулов З. Л. Дисс. ... канд. хим. наук. Улан-Удэ, 1989. 174 с.
6. Andrieux I.-Li, Weiss G. C. // Acad. Sci. Paris. 1944. V. 210. P. 55.
7. Делимарский Ю. К. и др. // ДАН СССР. 1968. Т. 183. С. 133.
8. Кушхов Х. Б. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Киев, 1979. 23 с.
9. Шурдумов Г. К., Хакулов З. Л., Мохосоев М. В., Шурдумов Б. К., Эльмесова Р. М., Кодзоков Х. А. // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. № 7. С. 1805 ; 1984. Т. 29, № 5. С. 1285 ; № 8. С. 2096 ; № 8. С. 2105 ; 1986. Т. 31, № 5. С. 1265 ; 1987. Т. 32, № 2. С. 437 ; 1990. Т. 35, № 9. С. 2375 ; 1993. Т. 38, № 4. С. 705 ; № 9. С. 1590
10. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Новоселова И.А // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48, № 7. С. 738.
11. Кушхов Х. Б. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. Киев, 1991. 38с.
12. Wold A., Kunmann W., Arnott R. I., Ferretti A. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 545.