Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
(КБГУ)

УДК 544.65; 546.26-162; 546.261;
№ госрегистрации 01201174095
Инв. №

УТВЕРЖДАЮ
Ректор КБГУ
_____ Б.С. Карамурзов
«11» ноября 2011 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме «Проведение центром коллективного пользования научным оборудованием «Рентгеновская диагностика материалов» научно-исследовательских работ в области разработки электрохимических технологий получения наноматериалов конструкционного и функционального назначения для машиностроения и энергетики, модифицирование сверхтвердых материалов и экологически чистых технологии рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента»

Этап 1. «Разработка теории и методики исследований»
(промежуточный)
Шифр 2011-5.2-552-003»

Государственный контракт от «29» июля 2011г. № 16.552.11.7045
в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» научно-исследовательские работы

Нач. УНИИД _____ В.М. Кузамышев

Руководитель темы _____ Х.Б. Кушхов

Нальчик 2011

2

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:

Профессор, д.х.н.	11.11.2011	Х.Б. Кушхов	Введение, раздел 1, 2, 4, выводы

Исполнители темы:

старший преподаватель, к.х.н.	11.11.2011	М.Н. Адамокова	Раздел1, 3, 6
доцент, кх.х.н.	11.11.2011	М.К. Виндижева	Раздел 1
Нач. УНИИД, к.х.н.	11.11.2011	В.М. Кузамышев	Раздел 4
старший преподаватель, к.х.н.	11.11.2011	Р.А. Мукожева	Раздел1, 7
старший лаборант	11.11.2011	М.Р. Тленкопачев	Раздел1, 7
инженер	11.11.2011	В.А. Квашин	Раздел1, 7
инженер	11.11.2011	Ф.Ю.Кучмезова	Раздел1, 7
студент магистратуры, по договору подряда	11.11.2011	Р.М.Мамхегова	Раздел 7
инженер	11.11.2011	М.Х. Маржохова	Раздел 5
аспирант, по договору подряда	11.11.2011	М.Н.Нафонова	Раздел 7
инженер	11.11.2011	А.Х.Абазова	Раздел 6, 7
Аспирант, по договору подряда	11.11.2011	А.М.Асанов	Раздел 7

Реферат

Отчет 59 с., 1 ч., 0 рис., 4 табл., 93 источников.

Ключевые слова: Наноматериалы конструкционного и функционального назначения, электрохимические технологии, рекуперация алмазного инструмента, рентгеновская диагностика материалов.

Объектом исследования являются наноразмерные порошки на основе соединений тугоплавких и редкоземельных металлов, покрытия на сверхтвердые материалы; отработанные алмазные инструменты

Цель работы – проведение научно-исследовательских работ в области разработки электрохимических технологий получения наноразмерных порошков на основе соединений тугоплавких и редкоземельных металлов, нанесение покрытий на сверхтвердые материалы и рекуперации отработанного алмазного инструмента и получение значимых научных результатов.

В процессе работы составлен аналитический обзор и проведен анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по проблеме электрохимического синтеза наноматериалов конструкционного и функционального назначения на основе тугоплавких и редкоземельных материалов по электрохимии алмаза и модифицированию сверхтвердых материалов, рекуперации обработанного алмазного инструмента.

Проведен анализ объекта и предмета исследований.

Разработана общей методики проведения исследований и проведено обоснование их использования.

Проведены мероприятия по закупке оборудования. Проведен тендер на закупку оборудования.

Составлен промежуточный отчет.

Содержание

Введение **5**
1. Аналитический обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по проблеме электрохимического синтеза наноматериалов конструкционного и функционального назначения на основе тугоплавких и редкоземельных материалов по электрохимии алмаза и модифицированию сверхтвердых материалов, рекуперации обработанного алмазного инструмента **8**
1.1 Электрохимический синтез наноматериалов конструкционного и функционального назначения на основе тугоплавких и редкоземельных материалов 8
1.2 Электрохимия алмаза и модифицирование сверхтвердых материалов 22
1.3 Рекуперация отработанного алмазного инструмента 24
2. Анализ объекта и предмета исследований **26**
3. Разработка общей методики проведения исследований, обоснование их использования **33**
4. Реализация мероприятий по развитию ЦКП (проведение мероприятий по закупке оборудования) **37**
5. Проведение предварительных экспериментальных исследований по физико-химическим основам электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок **38**
5.1. Теоретическое обоснование электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок 38
5.2. Предварительные экспериментальные исследования по физико-химическим основам электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок 42
5.3. Исследование механизма совместного электровосстановления ионов вольфрама и молибдена в оксидных расплавах 45
5.4. Состав покрытий в зависимости от концентрации молибдата лития 49
Заключение **51**
Список литературы **55**

Введение

Повышенный интерес к вопросам разработки новых эффективных методов получения тугоплавких соединений карбидов, боридов, силицидов редких тугоплавких и редкоземельных металлов обусловлено непрерывно расширяющимся их использованием в качестве материалов конструкционного и функционального назначения в современной и машиностроительной, инструментальной, химической промышленности, энергетике, электронике, военно-промышленном комплексе. Замечательные свойства этих соединений (высокие значения твердости, модули упругости, прочности, химическая инертность и низкая скорость испарения, широкий спектр электрохимических и механических свойств, электрокаталитические и электрофизические свойства) уже давно привлекли внимание широкого круга специалистов в области физико-химических и технологических неорганических материалов.

Сравнительный анализ существующих методов синтеза порошков вышеуказанных соединений, способных решить задачу получения наноразмерных частиц, показал, что весьма перспективным является высокотемпературный электрохимический синтез в ионных расплавах. Создание физико-химических основ для разработки электродных функциональных и композиционных материалов нового типа на основе кристаллов алмазов и сверхтвердых алмазоподобных материалов является актуальной задачей теоретической и прикладной электрохимии. Открытое нами явление возникновения поверхностной проводимости алмазов различной природы (природных и синтетических) при контакте с ионными расплавами определенного химического состава, открывает возможность осуществления электрохимических процессов на их поверхности. Прежде всего, это электрохимическое получение активных газов (азота, хлора, кислорода), а также процессы нанесения гальванических покрытий на алмазы различными металлами и их соединениями для создания новых

типов алмазных инструментов с повышенными прогностными и эксплуатационными характеристиками.

Ограниченность и дороговизна сырьевых ресурсов, энергоемкость процессов получения необходимых материалов для производства алмазных инструментов (алмаза, вольфрама, кобальта, никеля, меди) делает в настоящее время актуальной проблему утилизации и отработки отработанного и бракованного алмазного инструмента, извлечение содержащихся в нем цветных металлов и их повторного использования.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

1. Проведение научно-исследовательских работ в области разработки электрохимических технологий получения наноразмерных порошков на основе соединений тугоплавких и редкоземельных металлов, нанесение покрытий на сверхтвердые материалы и рекуперации отработанного алмазного инструмента и получение значимых научных результатов;
2. Дооснащение имеющегося в центре коллективного пользования специализированного оборудования;
3. Предоставление научно-исследовательским организациям новых и эффективных методов и средств проведения исследований в области анализа и диагностики материалов;
4. Получение значимых научных результатов, позволяющих переходить к созданию новых видов научно-технической продукции в области создания функциональных и конструкционных материалов;
5. Вывод на рынок новой научно-технической продукции, технологии электрохимического синтеза наноматериалов, технологии модифицирования сверхтвердых материалов, технологии рекуперации алмазных инструментов;
6. Снижение экологической нагрузки на природу внедрением энергосберегающей экологически безопасной технологии рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента.

Для решения выше перечисленных задач необходимо применение современных физических, физико-химических, электрохимических методов исследования и диагностики наноструктур и наноматериалов: высокоразрешающая трансмиссионная электронная микроскопия, зондовая микроскопия (СТМ и АСМ), дифракционные методы, ретнгенофлуоресцентная микроскопия, электрохимические методы. Для всестороннего исследования наноразмерных частиц, нанопорошков, имеющих высокую активность и способные изменяться в зависимости от кинетических и термодинамических условий необходимо развитие новых методов и методик измерения. При этом должны не только измерять, но и детально прослеживать изменения свойств наночастиц в процессе их образования, последующей самоорганизацией и изготовления на их основе функциональных и конструкционных керамических и металлокерамических материалов.

Вышеперечисленные исследования проводятся с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов».

Для реализации поставленных задач необходимо проведение мероприятий по дальнейшему развитию и дооснащению ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» современным высокоточным оборудованием по анализу и диагностике материалов.

1. Аналитический обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по проблеме электрохимического синтеза наноматериалов конструкционного и функционального назначения на основе тугоплавких и редкоземельных материалов по электрохимии алмаза и модифицированию сверхтвердых материалов, рекуперации обработанного алмазного инструмента

1.1 Электрохимический синтез наноматериалов конструкционного и функционального назначения на основе тугоплавких и редкоземельных материалов

Повышенный интерес к вопросам разработки новых эффективных соединений-карбидов, боридов, силицидов и интерметаллидов металлов IV-VI групп - обусловлен непрерывно расширяющимся их использованием в современной технике [1,2]. Сравнительный анализ существующих методов синтеза металлоподобных тугоплавких соединений показал, что одним из весьма перспективных является высокотемпературный электрохимический синтез в ионных расплавах [3,4]. К настоящему времени этим методом синтезировано около 50 различных соединений.

Начало исследований в ионных расплавах, по-видимому, связано с именем Ж.Андрие. Созданная им крупная электрохимическая школа (Гренобль,Франция) изучала электролиз расплавленных систем с целью выделения многих металлов, неметаллов и их соединений. В работах Андрие с сотр. описано получение более 20 боридов и силицидов тугоплавких металлов [5-8] и карбидом молибдена и вольфрама [9] электролизом смесей фторидов, оксидов, боратов щелочных и щелочноземельных металлов и оксидов переходных металлов.

Дальнейшие исследования в области высокотемпературного синтеза носили в основном эпизодический характер. Следует отметить лишь цикл

работы К.Штерна с сотр. [10-17] по получению покрытий карбидов металлов IV-VI групп.

Однако вызывает сомнение то, что карбонат-ион и фторидные комплексы $K_2TaF_7, K_2NbF_7, K_2CrF_6, K_2TiF_6, K_2ZnF_6$, а тем более K_3MoCl_6 совместимы и могут существовать в расплаве $LiF - NaF - KF$. Действительно, в более поздних работах [16,17] описывается только процесс получения карбида вольфрама с использованием вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов в качестве источника вольфрама.

В основе высокотемпературного электрохимического синтеза металлоподобных тугоплавких соединений лежат многоэлектронные процессы электровыделения металлов и неметаллов из ионных расплавов. Отсутствие информации о теоретических основах и принципах управления, как многоэлектронными процессами, так и процессами высокотемпературного электрохимического синтеза не позволяло осуществлять электросинтез на практике, что обусловило снижение интереса к нему. Однако накопление в последние два десятилетия систематические данные по многоэлектронным процессам выделения тугоплавких металлов и неметаллов, попытка обобщения которых предпринята Шаповалом В.И, Кушховым Х.Б с сотр. [8,19], послужили научной базой и предпосылкой к возрождению интереса к проблеме высокотемпературного электрохимического синтеза.

В странах СНГ первые исследования в области высокотемпературного электрохимического синтеза выполнены В.И Шаповалом, Кушховым Х.Б. с сотр. Созданная ими школы в ИОНХЕ НАН Украины и Кабардино-Балкарском государственном университете развивают исследования в области термодинамики и кинетики электродных процессов, физикохимии расплавленных электролитов и электролиза ионных расплавов применительно к высокотемпературному электрохимическому синтезу. В обзорных работах дан анализ современного состояния исследований в области электрохимии

тугоплавких металлов[20-22] и высокотемпературного электрохимического синтеза карбидов, боридов, силицидов и интерметаллидов металлов IV-VI групп [23, 24] в ионных расплавах. В последнее время тематика высокотемпературного электрохимического синтеза активно развивается в Кольском филиале Российской академии наук (Апатиты) и Мишкольском университете (Венгрия). Анализ наиболее интересных работ (1990-х гг.) и условия получения синтезируемых соединений обобщены в работах [23,24]. Обращают на себя внимание следующие факты:

1) Электролиз, как правило, осуществлялся на основании чисто эмпирического подбора состава расплава и условий ведения процесса.

2) Основная часть публикаций посвящена высокотемпературному электрохимическому синтезу боридов титана и циркония, силицидов титана, карбидов молибдена и вольфрама.

3) Практически во всех случаях расплавленные смеси содержали фториды, бораты или карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов.

4) Источником тугоплавкого металла являлись его оксиды, оксисоли или фториды.

5) Попытки теоретически обосновать и раскрыть механизм процессов высокотемпературного электрохимического синтеза предприняты лишь в единичных работах.

В связи с этим в последние 10-15 лет под руководством В.И.Шаповала, Х.Б. Кушхова велись интенсивные исследования по созданию теоретических основ высокотемпературного электрохимического синтеза, принципов реализации и управления многоэлектронными реакциями, выяснению их механизма. Для достижения указанных целей решались следующие задачи:

1) проведение термодинамического обоснования возможных реакций, лежащих в основе высокотемпературного электросинтеза

металлоподобных тугоплавких соединений, на основании которого определяли возможные варианты и режимы электросинтеза, а также подбирали составы расплавленных систем.

2) Установление механизма электровосстановления сложных комплексных анионов тугоплавких металлов и неметаллов, разработка принципов реализации и управления многоэлектронными процессами.

3) Разработка способов сближения и нахождения условий совмещения потенциалов различных процессов выделения компонентов синтезируемого соединения.

4)Определение способов управления формой (порошки, покрытия) катодных осадков.

Результатом этих исследований явилась серия работ (1990-х гг.), значительно расширившая перечень синтезируемых соединений и круг применяемых электролитов (табл.1). рассмотрим наиболее интересные из них, синтезируя по классам соединений (бориды, силициды, карбиды, интерметаллиды).

Бориды тугоплавких металлов. Анализ работ по электроосажденю сплавов позволил авторам работы [45] сделать вывод, что для разных величин разности стандартных электродных потенциалов компонентов сплава (ΔE^0) получаются различные зависимости состава сплава от катодной плотности тока. При близких стандартных потенциалах компонентов в довольно широком интервале плотностей тока состав сплава почти не зависит от катодной плотности тока («термодинамический» режим) При $|\Delta E^0|>0,2$ В состав сплава и не зависит ΔE^0 и осаждение сплавов происходит при катодной плотности тока, превышающей предельный диффузионный ток осаждения более электроположительного компонента («кинетический» режим).

В работе [46] представлена классификация режимов высокотемпературного электрохимического синтеза, согласно которой большая разность значений потенциалов электровыделения хрома [25],

молибдена [27] и вольфрама [28] из хлоридно-криолитного расплава, содержащего хромат (молибдат, вольфрамат) натрия, и потенциалов разряда оксифторидных комплексов бора [26] из этих же систем 0,7-0,8 В, указывает на вероятность проведения высокотемпературного электрохимического синтеза боридов хрома, молибдена, вольфрама только в кинетическом режиме. Электрохимический синтез боридов хрома осуществляли из хлоридно-криолитного расплава, содержащего хромат и оксид бора [26]. В зависимости от состава расплава и параметров электролиза осаждались как индивидуальные фазы Cr_2B, CrB, CrB_4 так и их смеси в различном соотношении. Электрохимический синтез боридов молибдена и вольфрама осуществляли из расплавленной хлоридно-криолитной смеси, содержащей молибдат (вольфрамат) или оксид молибдена (вольфрама) и буру (оксид бора) [29].Оптимизация процесса синтеза сводилась к определению режимов получения высшего однофазного борида MB_4, обладающего наиболее ценными физико-химическими свойствами. В интервале концентраций B_2O_3 и $Na_2B_4O_7$ от 10 до 20 мас.% происходит полное борирование тугоплавкого металла и образование фаз MoB_4 и WB_4. В работе [30] рассматриваются возможности использования хлоридных и хлоридно-фторидных (содержание фторида не более 10 мас%) расплавов для высокотемпературного электрохимического синтеза боридов титана и циркония. Показано, что реакция образования MB_2 (M=Ti, Zr) на катоде сопровождается значительным энергетическим эффектом; смещение потенциала выделения при этом составляет 0,32. В для TiB_2 и ZrB_2 (973К). Потенциалы, при которых протекает синтез, определяются разностью потенциалов восстановления компонентов синтеза, т.е. в конечном счете, формой электроактивной частицы. В изученных системах $BCl_4 - TiCl_4, MBF_4 - MTiF_6, MBF_4 - M_2TiF_6$, $BCl_3 - ZrCl_4, MBF_4 - ZrCl_4, MBF_4 - N_2ZrF_6$ (на фоне расплава $KCl - NaCl$) разность между потенциалами выделения тугоплавкого металла и бора не

превышает 0.2 В.

Таблица 1. Состав электролитов, параметры электролиза, катодные продукты

Электролит	Компонент с тугоплавким металлом	Компонент с неметаллом	Параметры электролиза		*T*,К	Катодный продукт	Ссылки
			U,B	$I_k \cdot 10^2$, А·м^2			
KCl-KF	K_2CrO_4	K_2SiO_6 (SiO_2)	3-4		1173	Cr_3Si, $CrSi_2$	[25,26]
NaCl-Na_3AlF_6	Na_2MO_4	SiO_2	3-4	1000	1173	M_3Si_5,MSi_2	[27,28]
	(M=Mo,W)	B_2O_3				(M=Mo,W)	
	K_2CrO_4	$Na_2B_4O_7$	3-4	100-300	1173	Cr_2B, CrB, CrB_4	[26]
	Na_2MO_4 (MO_3)	(B_2O_3)	3,5-4	100-300	1173	MoB_4, WB_4	[29]
	(M=Mo,W)						
NaCl-KCl-NaF	$TiCl_3$	KBF_4		50-150	963-1123	TiB_2	[30,31]
	K_2ZrF_6	KBF_4		30-120	963-1123	ZrB_2	[30]
NaCl-KCl-NaF	K_2ZrF_6	KBF_4		5-50	973-1073	ZrB_2	[32]
NaCl-KCl-NaF-B_2O_3	K_2ZrF_6	KBF_4		5-50	973-1073	ZrB_2	[32]
NaCl-KCl-NaF	K_2TiF_6	KBF_4		5-50	973	TiB_2	[33]
NaCl-KCl-NaF	K_2HfF_6	KBF_4		0,5-5	973	HfB_2	[33]
Na_2AlF_6-Al_2O_3	TiO_2	B_2O_3		0-100	1273	TiB_2	[34]
NaCl-KCl-NaF	K_2NbF_7	KBF_4		22-25	1023-1123	NbB_2	[35]
NaCl-KCl	K_2HfF_6	KBF_4		5-10	973-1073	HfB_2	[36]
NaCl-KCl	K_2TaF_7	KBF_4		5-20	973-1023	TaB_2	[37]
KCl-NaCl-$NaPO_3$	Na_2MO_4 (M=Mo,W)	CO_2	2,5	5-20	1023	WC (Mo_2C)	[38]
KCl-NaCl-NaF	WO_3(3 NaF·WO_3)	CO_2	1,9	5-20	1023	WC (W_2C)	[39]
Na_2WO_4	Li_2MO_4 (M=Mo,W)	Li_2CO_3	1,8	100-170	1073-1173	WC	[40]
		Li_2CO_3	1,7	100-170	1073-1173	Mo_2C	[41,42]
NaCl-LiF	Na_2MO_4 (M=Mo,W)	Na_2CO_3		100-1000	1073	Mo_2C(W_2C)	[41,42]
Na_2CO_3-K_2CO_3	SiO_2	CO_2		35-40	1023	SiC	[43,44]

Условия высокотемпературного электрохимического синтеза подбираются измерением катион - анионного состава электролита. Изменяя параметры электролиза, можно получить дибориды титана и циркония в виде порошков с различной удельной поверхностью (от 1.10^3 до 5.10^4 $м^2кг^{-1}$) и плотных покрытий на различных подложках толщиной до 20 мкм. Проведение процесса в режиме рафинирования с растворимым анодом из MB_2 улучшают качество покрытий. Более детально механизм катодных процессов при высокотемпературном электрохимическом синтезе диборида титана описан в работах [31, 47], а диборида циркония в работе [48].

Дальнейшее развитие высокотемпературном электрохимическом синтезе диборида циркония из хлоридных, фторидных и оксидных расплавах рассмотрено в работе [32]. Термодинамическими расчетами показано, что разность равновесных потенциалов циркония и бора составляет 0.75 (при 73 К), 0.53 (при 973К) и 0.45 В (при 1273 К). Специальные покрытия ZrD_2 на стеклоуглероде из расплава NaCI-KCI-K_2ZrF_6-KBF_4-NaF получены лишь при добавке B_2O_3 (для снижения катодной пассивации) и плотности тока 0.05-0.5 $А/см^2$. Увеличение плотности тока приводят к образованию порошковых осадков. Условия осаждения диборида металлов IVA группы из хлоридно-фторидных расплавов обобщены в работе [33]. Помимо хлоридных, фторидных и оксидных расплавов высокотемпературном электрохимическом синтезе диборида металлов IVA группы возможен и из криолитно-глиноземных расплавов. Применение этих расплавов с практической точки зрения необходимо для защиты графитовых электродов и получения алюминиевых лигатур. Термодинамическая оценка возможности электросинтеза TiB_2 и условий его экспериментального осуществления приведены в работе [34]. Авторы отмечают, что в начальный момент осаждения на графитовых катодах образуется слой карбида TiC, способствующей увеличению дальнейших слоев TiB_2 с материалом катода.

В работе [35] показана возможность электрохимического синтеза покрытий боридов ниобия с использованием хлоридно-фторидных расплавов. Выбраны составы электролитов и определены параметры процесса, позволяющие получать как кристаллические, так и рентгеноаморфные сплошные покрытия боридов ниобия. Авторами также показано, что электрохимическим поверхностным борированием ниобиевых подложек могут быть получены тонкопленочные слои диборида ниобия. Полученные результаты также свидетельствуют, что высокотемпературный электрохимический синтез боридов ниобия возможен лишь в кинетическом режиме. По мнению авторов, при таком режиме синтеза решающее значение имеет концентрация электроположительного компонента (в данном случае гептафторониобата калия). В обзорах [49-51] систематизированы работы по электрохимическому синтезу боридов тугоплавких металлов, описаны методы бестолкового и электрохимического борирования и электрохимического борирования. С помощью «равновесных электрохимических диаграмм синтеза» авторы работ [49-50] оценивают вероятность высокотемпературного электрохимического синтез боридов 24 переходных металлов и предсказывают их возможную морфологию. В работе [36] показано, что высокотемпературный электрохимический синтез диборида гафния возможен только в термодинамическом режиме.

При вольтамперометрическом изучении системы NaCl-KCl-KBF-K_2HfF_6 кроме волн, относящихся к электровосстановлению комплексов трехвалентного бора и четырехвалентного гафния, наблюдается дополнительная волна, расположенная положительнее потенциалов разряда BF_4^- на 0,1 В и HfF_6^{2-} на 0,35-0,4 В. Авторы считают, что появление этой волны обусловлено сложными частицами - гетероядерными комплексами, являющимися продуктом взаимодействия комплексов гафния (IV) и бора (III). При этом им удалось получить покрытия диборида гафния с микротвердостью 3200 кгс·мм$^{-2}$.

Возможность высокотемпературного электрохимического синтеза боридов металлов V группы их хлоридно-фторидных расплавов показана в работе [52]. На основании термодинамических расчетов сделан вывод, что для боридов подгруппы ванадия характерен кинетический режим синтеза из хлоридных и фторидных расплавов. В статье [37] определены условия и режим TaB_2 из хлоридно-фторидных расплавов, области потенциалов выделения тантала, бора и диборида тантала в зависимости от изменения активности фторид-иона в расплаве. На основании вольтамперометрических изменений сделан вывод, что, изменяя анионный состав электролита, можно подобрать условия для реализации термодинамического режима синтеза.

Силициды тугоплавких металлов. Термодинамический анализ и вольтамперометрические измерения показали, что высокотемпературный электрохимический синтез силицидов металлов VI группы можно осуществить только в кинетическом режиме, когда сначала выделяется более положительный компонент (Cr_2O_3, Mo, W) а затем на его поверхности появляется другой компонент (Si) [53-56]. Диффузионные ограничения приводят к образованию различных по составу силицидов, вплоть до высших MSi_2. Для высокотемпературного электрохимического синтеза силицидов хрома использовали систему KCl-KF-K_2SiF_6-K_2CrO_4. В зависимости от состава и параметров электролиза получены как индивидуальные фазы Cr_3Si, $CrSi_2$, так и смеси этих фаз с небольшим содержанием свободного кремния [53, 57].

Электролиз силицидов молибдена и вольфрама проводили в расплавленной хлоридно-криолитной смеси, содержащей молибдат (вольфрамат) и оксид кремния [54]. Существенное значение при высокотемпературном электрохимическом синтезе имеют температура и плотность тока. Ниже 1123 К не обеспечивается полнота взаимодействия молибдена (вольфрама) и кремния, с повышением температуры (>1123 К) падает устойчивость

металлосолевого осадка. При i_k<5,6·10^3 А·$м^{-2}$ целевой продукт загрязнен свободным металлом, при i_k>1,2·10^3 А·$м^{-2}$ появляется фаза двойного силицида $(Al, Si)_2M$ (M=Mo, W). Все работы по высокотемпературному электрохимическому синтезу силицидов металлов IV-VI групп обобщены в обзоре [58].

Карбиды тугоплавких металлов. Возможности метода высокотемпературного электрохимического синтеза могут быть значительно расширены, если в качестве источника углерода для синтеза карбидов использовать углекислоту, концентрация которой в расплаве контролируется избыточным давлением. Это позволяет создать буферный расплавленный электролит на основе низкоплавких хлоридов щелочных металлов с заданными кислотно-основными свойствами. Показана возможность осуществления совместного электровосстановления диоксида углерода с различными ионными формами молибдена и вольфрама (катионизированными [59] $\{M_x^{2+}[M^{\cdot}O_4^{2-}]\}^{2x-2}$, димерными [60,61] $M_2^{\cdot}O_7^{2-}$ фторидными [60] $M^{\cdot}O_2F_4^{2-}$) (M´=Mo, W; M=Li^+, Ca^{2+}, $Mg^{2+,}$ Al^{3+}) и прямого электрохимического синтеза карбидов под избыточным давлением углекислоты. Установлено влияние состава электролита, давление CO_2 над расплавом, температуры, катодной плотности тока, конструкции и материалов электродов [59,61] на фазовый состав и свойства синтезированных порошков карбидов. Реакции, лежащие в основе высокотемпературного электрохимического синтеза, и технологические особенности осуществления процесса описаны в работах [39, 59].

Низкая растворимость CO_2 в галогенидно-оксидных расплавах позволяет реализовать низкие плотности тока (i_k) и получать частицы размером (<2мкм) путем увеличения i_k возможно в оксидных вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавах.

Электровосстановление ионов CO_3^{2-},MoO_4^{2-} и WO_4 на фоне расплава Na_2WO_4 происходит при близких значениях потенциалов [40,60]. Это позволяет осуществить их совместное электровосстановление и

реализовать высокотемпературный электрохимический синтез карбидов.

Одним из преимуществ высокотемпературного электрохимического синтеза по сравнению с другими синтезами является возможность нанесения порошков и покрытий из одного и того же электролита. Электровосстановление покрытий Mo_2C осуществляли из оксидного расплава $Na_2WO_4 - Li_2MoO_4 - Li_2CO_3$ [40, 60]. В этой области достигается совместное электровосстановление ионов MoO_4^{2-} и CO_3^{2-}. Используемые расплавы устойчивы, нетоксичны, негигроскопичны, не требуют защитной атмосферы. Сплошные осадки получены при 1073-1223 К и плотности тока 10^2-10^3 $А \cdot м^{-2}$. Скорость осаждения покрытий 5-20 $мкм \cdot ч^{-1}$, выход в виде покрытия по току-до 60%, толщина-до 50 мкм [62].

Недостаток оксидных расплавов - большая концентрация дорогостоящих соединений вольфрама и молибдена. С целью ее снижения в качестве расплава-растворителя использован эвтектический расплав $NaCl - LiF$. На его фоне были определены области потенциалов выделения молибдена, вольфрама и углерода [41,42]. Потенциал выделения молибдена из MoO_4^{2-} на 200 мВ выше потенциала выделения углерода из CO_3^{2-}.Это обстоятельство объясняет возможность осаждения покрытий Mo_2C и W_2C.Добиться кристаллизации WC в виде сплошного осадка практически не удалось. Скорость осаждения Mo_2C и W_2C до 10 $мкм \cdot ч^{-1}$, выход по току в виде покрытия- до 40%, толщина- до 20 мкм. Микротвердость Mo_2C 1800-1900, W_2C - 2900-3100 $кгс \cdot мм^{-2}$.

С точки зрения управления структурой покрытий карбида вольфрама, осажденных из галогенидно-оксидных расплавов, интересна работа [63], в которой изучалось влияние ионов серебра на электроосаждение. Авторами установлено, что добавка 10^{-3} мол% $AgCl$ к расплаву эвтектики $LiCl - KCl$ содержащему K_2CO_3 и K_2WO_4, приводит к получению при i_k(2-50)$\cdot 10^2$ $А \cdot м^{-2}$ гексагональных кристаллов карбидов W_2C и WC вместо нитей и дендритов (без добавки $AgCl$).

Расплавы на основе вольфраматов, молибдатов и карбонатов. В последнее время возрос интерес к применению вольфраматов и молибдатов щелочных металлов и щелочноземельных металлов в качестве расплавов-растворителей для электроосаждения металлов, неметаллов, синтеза их соединений и интерметаллидов. Для изменения кислотно-основных свойств этих расплавов можно использовать кислородосодержащие соединения элементов I-VII групп, вероятность взаимодействия которых с расплавами может быть предсказана термодинамически.[64]. Можно предположить, что из рассматриваемых соединений с вольфраматно-молибдатными расплавами предположительно могут взаимодействовать B_2O_3, $Na_2B_4O_7$, CO_2,P_2O_5, $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$, $Na_2S_2O_7$, MO_3 (M=Cr,Mo,W). В большинстве случаев наиболее энергетически выгодным направлением реакции будет образование димерных соединений тугоплавкого металла. Электрохимическое изучение (потенциометрическое и вольтамперометрическое) расплавленных солевых систем Na_2WO_4- B_2O_3 [65,66], Na_2WO_4- $NaPO_3$ [67,68], Na_2WO_4-$Na_2S_2O_7$[69], Na_2WO_4- Li_2CO_3(Na_2CO_3) [70] и Na_2WO_4-CO_2[71] подтверждает предложенные авторами ионные модели строения этих расплавов с образованием димерных комплексов.

В последнее время получили развитие работы по изучению процессов электрокристаллизации при синтезе соединений, и в частности карбида молибдена[72-74]. Авторами доказано существование кристаллизационного перенапряжения, изучены эпитаксиальные соотношения, морфология покрытий и влияния параметров электролиза на размеры зерен и качество осадков.

Результаты изучения влияния соосаждения серебра, меди, никеля, рения и кобальта с молибденом (вольфрамом) [75,76] на состав и структуру осадков позволяют сделать обобщающие выводы. При катодном соосаждении металлов в оксидных вольфраматно-молибдатных расплавах определяющими факторами являются следующие:

1) разница стандартных электродных потенциалов компонентов соосаждения;

2) подобие их кристаллических решеток;

3) скорость взаимной диффузии атомов компонентов.

Различное сочетание этих факторов приводит к многообразию составов и структуры осадков: сплавы во всем диапазоне составов (например, Mo-W), губчатые, дендритные и игольчатые осадки [Mo(W)-Ag(Cu)], интерметаллиды [Mo(W)-Ni(Co)], порошковые осадки [Mo(W)-Re]. Интересы работы по химическому и электрохимическому поведению карбонатных расплавов, содержащих оксид кремния [43,77], и высокотемпературному электрохимическому синтезу карбида кремния из расплава Na_2CO_3-K_2CO_3-SiO_2 [44]. Согласно работе [44], из расплава Na_2CO_3-K_2CO_3-5мас% SiO_2 при 750ºС в атмосфере CO_2 при плотности тока 0,35-0,4 $А\cdot см^{-2}$ были получены покрытия SiC на стальных образцах.

Следует отметить также обзорную работу [19], в которой обобщены модельные представления о механизмах формирования электрохимически активных частиц и многоэлектронных процессах в ионных расплавах. Авторами показано определяющее влияние кислотно-основных свойств расплава на механизм формирования электрохимически активных частиц. Данный факт подтвержден квантово-химическими расчетами механизмов перераспределения электронной плотности при возникновении новых химических связей (или под воздействием на внутрикомплексные связи внешнего окружения) и результатами электрохимических измерений.

На диаграммах (см. рисунок) представлены некоторые статистические данные по систематизации разработанных электролитов для осуществления высокотемпературного электрохимического синтеза металлоподобных тугоплавких соединений в расплавах. К настоящему времени этим методом синтезировано порядка 50 различных соединений. Для их синтеза разработано 114 различных электролитов. Ведущие позиции в разработке теоретических основ и практической реализации

высокотемпературного электрохимического синтеза как в странах СНГ, так и за рубежом принадлежат Институту общей и неорганической химии Национальной академии наук Украины и Кабардино-Балкарского госуниверситета (70 из 114 электролитов). Анализ современного состояния метода высокотемпературного электрохимического синтеза в расплавленных электролитах позволяет предположить основные направления в дальнейшем развитии синтетического направления: 1) разработка и усовершенствование новых прогрессивных и технологических галагенидно-оксидных и оксидных электролитов; 2) расширение круга синтезируемых соединений и композиционных дисперсных материалов с различными покрытиями в ион-электронных расплавах; 3) разработка процессов синтеза новых классов соединений, таких как нитриды, сульфиды, висмутиды, оксиды стехиометрического и нестехиометрического составов, карбобориды, карбосилициды, силикобориды и т.д.; 4) дальнейшее развитие процессов синтеза интерметаллических соединений на основе никеля, кобальта, циркония, титана, ванадия, ниобия, тантала и вольфрама; 5) осуществление процессов синтеза на поверхности дисперсных электропроводящих и неэлектропроводящих природных и синтетических материалов; 6) всестороннее изучение начальных стадий процессов электрокристаллизации и роста кристаллов применительно к высокотемпературному электрохимическому синтезу в расплавленных электролитах с целью получения материалов регулируемой дисперсности и покрытий с заданными свойствами; 7) разработка новых способов синтеза металлоподобных тугоплавких соединений путем низко- и высокотемпературной селективной экстракции компонентов синтеза из руд, концентратов и вторичного сырья и последующей обработки расплавов восстановительными газами.

1.2 Электрохимия алмаза и модифицирование сверхтвердых материалов

Благодаря своей исключительной химической стойкости, алмаз, несомненно, является перспективным кандидатом в электродные материалы. Однако, в отличие от многочисленных других углеродных материалов, которые давно нашли широкое практическое применение (графит, стеклоуглерод, пиролитический графит, углеволокно и др.), электрохимическое исследование алмаза было начато сравнительно недавно, около двадцати лет тому назад. До недавнего времени такому исследованию серьезно препятствовали два обстоятельства: во-первых, алмаз оставался экзотическим, труднодоступным материалом, для получения которого требовались очень высокие температуры и давления; во-вторых, алмаз как таковой – изолятор, он не проводит электрического тока и поэтому не может служить материалом для электродов.

Ситуация принципиально изменилась в связи с успехами технологии получения тонких пленок алмаза из газовой фазы при субатмосферном давлении. Были разработаны высокоэффективные методы выращивания поликристаллических алмазных пленок на алмазных и не алмазных подложках. Такие пленки при массовом производстве будут, очевидно, относительно недорогими. Путем легирования акцепторной примесью (бором) удалось получить пленки с весьма хорошей проводимостью, которые по своей природе являются полупроводниками [78] а при высоком уровне легирования – и квазиметаллическими. Вместе с первыми исследованиями алмазного электрода в электрохимии полупроводниковых материалов [79] возник новый раздел – электрохимия алмаза.

Формально первой работой по электрохимии алмаза является статья [80], авторы которой попытались изготовить электрод из диэлектрического кристалла алмаза. Для того, чтобы придать электропроводность хотя бы тонкому внешнему слою кристалла и таким образом получить возможность пропускания электрического тока, они имплантировали в

кристалл ионы Ar^+, O^+, N^+ и Zn^+. Но аргон вообще не является легирующей примесью в алмазе; примеси же кислорода и азота если и придают алмазу проводимость, то лишь при температурах намного выше комнатной. Основным результатом ионной имплантации является, очевидно, аморфизация внешнего слоя алмаза. В результате разрушения кристаллической решетки и появления большого числа атомов углерода с sp^2 – гибридизацией С-С орбиталей в слое аморфизованного алмаза возникает заметная электропроводность.

Действительно, авторы работы [80] отмечают: «Это явление, т.е. возникновение проводящего слоя на алмазе можно объяснить увеличением толщины аморфного слоя». Так что работа [80] относится, строго говоря, к электрохимии неалмазного (аморфного) углерода, а не алмазного. Роль цинка в описанных экспериментах осталась невыясненной: «Повышение проводимости при имплантации Zn^{2+} может быть вызвано не только появлением аморфной фазы, но также и собственно металлическими включениями» [80].

Фактически электрохимия алмаза начинается с работы [81], в которой впервые была получена вольтамперная характеристика и измерена дифференциальная емкость на границе раздела поликристаллический алмаз/раствор электролита; также была обнаружена фоточувствительность алмазных электродов, которая бала сопоставлена с полупроводниковыми свойствами алмаза. За исследованиями российских авторов вскоре последовали работы электрохимиков из Японии, Израиля, Франции, США, Швейцарии, Германии и других стран. Если в самых первых работах использовались алмазные пленки, хотя и с совершенной кристаллической структурой, но не легированные (их проводимость приписывали [81] неким не идентифицированным примесям или точечным дефектам, введенным специальным тепловым режимом при выращивании пленок), то, начиная с работы [82] в электрохимических исследованиях применялся алмаз, легированный бором. Переход на специально легированные

электроды придал дополнительный импульс исследованиям в этой сфере. В последние годы число лабораторий, занятых исследованиями алмазных электродов, и число публикаций по электрохимии алмаза неуклонно возрастает.

1.3 Рекуперация отработанного алмазного инструмента

Изучение процессов взаимодействия алмазов с различными средами и состояние поверхности алмаза как результата такого взаимодействия является актуальной задачей и имеет важное прикладное значение для создания современных методов извлечения алмазов из обработанных инструментов, сортировки алмазов, изготовления и эксплуатации алмазного инструмента.

В современной литературе прочно утвердилось мнение об инертности алмаза к воздействию ряда жидкофазных и газообразных сред, особенно при температурах, не превышающих 400K [83].

В последнее время с привлечением ряда прецизионных методов исследования взгляд на процессы, происходящие на поверхности алмаза, несколько изменился. Работы, посвященные взаимодействию алмазов с жидкофазными реагентами, многочисленны [84-87] Процессам взаимодействия алмазов с расплавами посвящены единичные работы [85, 88]. Если в работе [88] приводятся результаты исследования замкнутой системы алмаз – расплав, то в работе [85] - изучение взаимодействия алмазов с расплавами гидроксидов и азотнокислых солей проводилась в присутствии кислорода с целью определения применимости реагентов для технологических и аналитических целей. Описанные в работе [85] эксперименты по стойкости синтетических алмазов к минеральным кислотам позволили сделать вывод, что хлорная, серная, соляная, азотная кислоты и смесь двух последних не взаимодействуют с поверхностью алмаза или взаимодействуют со столь малой скоростью реакции, что эти

реагенты могут применяться для количественного анализа системы графит-алмаз-металл (т.е. продуктов синтеза) и тем более для технологических целей. Следует подчеркнуть, что эти выводы сделаны в результате наблюдений как на единичных крупных кристаллах, так и на массе порошка. Рассматривалось также действие такого широко применяемого в производстве алмазов жидкофазного окислителя, как смесь хромовой и серной кислот. Исследования, проводившиеся методом гравиметрического анализа, не выявляли изменения массы алмазного порошка. Однако более поздние исследования с привлечением прецизионных методов показали прохождение окислительно-восстановительного процесса на поверхности алмаза [89].

В монографии Ю.В. Плескова [90] обобщены важнейшие результаты по электрохимическому поведению синтетического полупроводникового алмаза и применении. Электрохимических методов для определения характеристик алмазных пленок, а также определены перспективы развития этой новой области электрохимии.

В литературе, в отличие от водных растворов имеется весьма скудная информация об электрохимическом поведении алмаза в ионных расплавах. Так, в работе [91] авторами впервые было обнаружено новое явление возникновения поверхностной проводимости на границе раздела алмаз – ионный расплав определенного состава.

2. Анализ объекта и предмета исследований

Объектом исследования проекта являются тугоплавкие соединения редких тугоплавких и редкоземельных металлов конструкционного и функционального назначения, природные и синтетические алмазы, сверхтвердые алмазоподобные материалы, отработанные и бракованные алмазные инструменты. Предметом исследования проекта является разработка принципиально новых электрохимических способов получения тугоплавких соединений редких тугоплавких и редкоземельных металлов в виде нанодисперсных порошков, нанесения покрытий карбидов на кристаллы искусственных и природных алмазов, утилизация и рекуперация отработанного и бракованного алмазного инструмента, извлечение содержащихся в нем цветных металлов и их повторного использования.

Замечательные свойства тугоплавких соединений редких тугоплавких и редкоземельных металлов (высокие значения твердости, модели упругости, прочности, химическая инертность, низкая скорость испарения, широкий спектр электрохимических и механических свойств, электрокаталитические и электрофизические свойства, магнитные характеристики) позволяют использовать их в качестве материалов конструкционного и функционального назначения в современной технике в таких отраслях как машиностроение, химическая промышленность, энергетика, электроника, инструментальная промышленность, военно-промышленный комплекс.

Роль химического синтеза в формировании и улучшении свойств современных керамических, металлокерамических, композиционных материалов считается одной из главенствующих. Именно на стадии синтеза закладываются размерные, фазовые, примесные, морфологические, структурные и другие особенности, которые в существенной степени определяют физико-химические, физико-механические и эксплуатационные свойства материалов. Понятен интерес

исследователей к методам синтеза, применяемые при создании нового класса веществ – нанокристаллических материалов, характерный структурный размер которых составляет менее 100 нм. Проблемы синтеза наноматериалов на основе соединений тугоплавких и редкоземельных металлов имеют несколько аспектов. Это, во-первых, получение и консолидация ультрадисперсных порошков и, во-вторых, получение нанокристаллических пленок. Проблема получения ультрадисперсных порошков металлоподобных тугоплавких соединений обсуждается в публикациях, посвященных керамике, порошковой металлургии, катализу и другим областям. Все методы синтеза тугоплавких соединений редких тугоплавких и редкоземельных металлов можно свести к четырем типам реакции – твердофазным, газофазным, жидкофазным, и реакциям типа газ-твердое тело. В последнее время получили распространение такие нетрадиционные методы синтеза порошков тугоплавких соединений, как золь-гель – процесс, гидротермальный синтез, пиролиз полимеров, реакции в неводных растворах и различные варианты газофазного синтеза (плазмохимический, лазерный). К этому можно добавить механосинтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, синтез в ударных волнах, электрохимический синтез. Конденсационные методы (испарение и конденсация) получения кластеров и ультрадисперсных порошков известны давно, их теория изложена во многих работах. Существует, по крайней мере, два необходимых и достаточных условия конденсации ультрадисперсных порошков – большое пересыщение и присутствие в конденсированном паре молекул нейтрального газа. Достоинством конденсационных методов – возможность получения довольно чистых ультрадисперсных порошков весьма малых размеров в сравнительно узком интервале последних. Однако производительность их не велика, а энергоемкость значительна. Следует, конечно, иметь ввиду и возможные осложнения, вызванные с поддержанием заданного состава, особенно

применительно к соединениям с широкой областью гомогенности (карбиды, бориды переходных металлов).

Обычный размол используют сравнительно редко для получения ультрадиспресных порошков, поскольку существует некоторый предел размалываемости, отвечающий достижению своеобразного равновесия между разрушением частиц и их агломерацией. Даже при размоле хрупких материалов величина d обычно не ниже 50-100 нм. Кроме того, в процессе размола происходит загрязнение продукта материалом шаров и футеровки, а также кислородом.

Исследователи, работающие в области механосинтеза, полагают, что этот метод получения ультрадисперсных порошков может быть использован в достаточно широких масштабах и является одним из перспективных способов изготовления наноматериалов. Однако чистота и технологические свойства полученных таким способом порошков пока не изучены.

Детонационная обработка (синтез в ударных волнах и дробление) известна давно, но ее систематические исследования применительно к наноматериалам, поскольку нам известно немногочисленны. К методам высокоэнергетического разрушения относится и получение ультрадисперсных порошков путем электрического взрыва проволочек, однако к хрупким тугоплавким соединениям метод пока не применялся.

Химические методы получения ультрадисперсных порошков более универсальны по сравнению с физическими. Существует принципиальная возможность плазмохимического синтеза практически всех ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений. Синтез в низкотемпературной плазме осуществляется при высоких температурах до $(6\text{-}8)*10^3$ К, что обеспечивает высокий уровень пересыщения, большие скорости реакции и конденсационных процессов. Главными недостатками метода являются: широкое распределение частиц по размерам, т.е. низкая селективность процесса и большое содержание примесей в

симнтезируемом порошке. С использованием плазмохимического синтеза получены нитриды и карбиды тугоплавких металлов IV – VI групп, бора, кремния и т.д. Близкие отношения к плазмохимическому синтезу, как и к высокоэнергетическому разрушению, имеет электроискровое диспергирование, объединяющее процесс разрядного измельчения металлов и сплавов в активных средах и синтез карбидов и оксидов. Эффективным способом стимулирования газофазного синтеза является использование лазерного излучения. Оптический источник нагрева, инициируя и поддерживая химическую реакцию, способствует однородному «саморазогреву» молекул, что обеспечивает контролируемое гомогенное зародышеобразование и исключает возможность загрязнений и влияние поверхностей. Однако, пока насколько нам известно, лазерный синтез ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений не вышел за пределы лабораторных исследований.

Ультрадисперсные порошки металлоподобных тугоплавких соединений редких тугоплавких металлов получают карботермическим и боротермическим методом, в сочетании с магнийтермическим восстановлением оксидов, в том числе в режиме саморапростроняющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Если в исследованиях применялись сравнительно низкотемпературные режимы и исходное сырье было высокодисперсным, то эти факты обеспечивали собственно получение ультрадисперсных порошков. В методе магнийтермического восстановления образующийся оксид магния играл роль стопора колесценции. Сообщается о разработке технологии получения нанофазных твердофазных композиций WC–Co с использованием в качестве прекурсоров вольфрамата триэтилендиамина кобальта и вольфрамовой кислоты или метавольфрамита аммония и хлористого кобальта. Эти тщательно подготовленные растворы подвергают сушке распылением, низкотемпературному восстановлению и карбидизации во взвешенном слое в специальных реакторах, что обеспечивает, с одной стороны,

высокую дисперсность, а с другой – строгое постоянство состава. Описан также интересный метод сравнительно низкотемпературного газофазного синтеза боридов титана. Испаряющийся жидкий натрий в смеси аргона как газом – носителем восстанавливает газообразные хлориды титана и бора; экзотический характер реакций обеспечивает поддержание режима горения и образование ультрадисперсных порошков.

Многие ультрадисперсные порошки тугоплавких соединений изготавливают методами термического разложения (термолиза) твердых, жидких, газообразных прекурсоров. Наряду с традиционными прекурсорами, как нитраты, оксалаты, сульфаты, гидроксиды и другие соединения, в последнее время в связи с расширением работ по тугоплавким соединениям кремния, бора, титана, алюминия значительное применение нашли металлоорганические полимеры этих элементов.

Таким образом, насколько нам известно, практически все приведенные выше методы получения ультрадисперсных порошков тугоплавких соединений не вышел за пределы лабораторных исследований или получения небольших опытных партий.

Производство металлоподобных тугоплавких соединений во всем мире и в Росси осуществляется по традиционному методу, основанному на восстановлении и карбидизации (борирования, силицирования) оксидов тугоплавких металлов в электрических печах.

Качество отечественной продукции значительно уступает зарубежным аналогам. Развитие отросли тормозиться отсутствием современных технологий, позволяющих получить конкурентоспособную конечную продукцию.

Качество изделий из тугоплавких соединений редких тугоплавких и редкоземельных металлов определяется дисперсностью, т.е. размером зерна, исходного порошка из которого он сделан. Чем меньше размер зерен порошка тугоплавкого соединения, тем выше качество изделий. Особенно высокими характеристиками обладают изделия, изготовленные

из наноразмерных, ультрадисперсных и субмикронных порошков, размер зерен которых 50-850 нм, поэтому для изготовления высококачественных твердых сплавов и изделий из них, используют только мелкодисперсные порошки. В настоящий момент альтернативы импортным нанокристаллическим, ультрадисперсным и субмикронным порошкам тугоплавких соединений в России нет. Основными причинами отсутствия производства данной продукции является то, что в России нет промышленной технологии для выпуска недорогих и высококачественных мелкодисперсных порошков тугоплавких соединений, а себестоимость получения порошков с вышеуказанными размерами зерна традиционными методами – чрезвычайно высокая, а качество значительно уступает мировым аналогам.

Наиболее полное решение этой проблемы химического и физического материаловедения может дать метод высокотемпературного электрохимического синтеза. Этот метод для синтеза металлоподобных тугоплавких соединений был разработан В.И. Шаповалом и Х.Б, Кушховым с сотрудниками. Аналитический обзор современного состояния по данной проблеме приводится в разделе 1: Преимущество метода высокотемпературного электрохимического синтеза по сравнению с другими методами получения металлоподобных тугоплавких соединений заключается в том, что электролиз возможен при относительно низких температурах (700-900°С). При высокотемпературном электролизе вследствие того, что взаимодействие компонентов синтезируемого соединения происходит на атомарном уровне, имеется возможность получения высокодисперсных частиц. Высокотемпературный электрохимический синтез позволит упростить технологическую схему получения металлоподобных тугоплавких соединений и дает возможность регенерации электролита, и сделать технологию практически безотходной и экологически безотходной.

Ограниченность и дороговизна сырьевых ресурсов, энергоемкость процессов получения необходимых материалов для производства алмазных инструментов (алмаза, вольфрама, кобальта, никеля, меди) делает в настоящее время актуальной проблему утилизации и отработки отработанного и бракованного алмазного инструмента, извлечение содержащихся в нем цветных металлов и их повторного использования.

3. Разработка общей методики проведения исследований, обоснование их использования

Многие свойства синтезируемой фазы в методе высокотемпературного электрохимического синтеза закладываются на начальных стадиях зарождения и роста новой фазы. Поэтому получение нанодисперсных порошков и нанокристаллических покрытий тугоплавких соединений редких и редкоземельных металлов, получение твердосплавных композиций на основе карбидов тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, хрома, тантала) и металлов триады железа возможно лишь на основе тщательного исследования и выяснения закономерностей процессов формирования и роста зародыша новой фазы. С помощью кислотно-основных взаимодействий и реакций комплексообразования в ионных расплавах возможно изменение энергии активации процессов электровыделения тугоплавких и редкоземельных металлов и неметаллов (бора и углерода). Это, в свою очередь, позволит управлять перенапряжением зарождения и роста новой фазы в процессе электросинтеза, а, следовательно, и размерами частиц синтезируемых соединений.

Общая методика электрохимических технологий получения наноматериалов конструкционного и функционального назначения, модифицирование сверхтвердых материалов и экологически чистых технологии рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента состоит в изучении механизмов электроосаждения соединений тугоплавких (редкоземельных) металлов с неметаллами в ионных расплавах, исследование влияния кислотно-основных взаимодействий и процессов комплексообразования в ионных расплавах на термодинамику и кинетику электродных процессов.

Данный подход отличается существенной новизной, а исследования начальных стадий электрокристаллизации в процессах электросинтеза и

управления процессом зарождения и роста синтезируемой фазы является пионерскими.

Для получения наноматериалов конструкционного и функционального назначения, модифицирование сверхтвердых материалов и экологически чистых технологии рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента будут использованы современные физические, физико-химические, электрохимические методы исследования и диагностики наноструктур и наноматериалов: высокоразрешающая трансмиссионная электронная микроскопия, зондовая микроскопия (СТМ и АСМ), дифракционные методы, ретнгенофлуоресцентная микроскопия, электрохимические методы. Для всестороннего исследования наноразмерных частиц, нанопорошков, имеющих высокую активность и способные изменяться в зависимости от кинетических и термодинамических условий необходимо развитие новых методов и методик измерения. При этом должны не только измерять, но и детально прослеживать изменения свойств наночастиц в процессе их образования, последующей самоорганизацией и изготовления на их основе функциональных и конструкционных керамических и металлокерамических материалов.

В проекте будет использовано явление возникновения поверхностной проводимости на межфазной границе алмаз-ионный расплав различного состава. Электродная функция алмазного электрода будет установлена измерением ЭДС различных гальванических цепей с алмазным электродом. Процессы, протекающие на межфазной границе, будут исследоваться современными физико-химическими методами: циклическая вольтамперометрия, импедансометрия, потенциометрия, кулонометрия, ЭПР, фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Нанесение нанокристаллических пленок и покрытий будет осуществляться с использованием гальваностатического и потенциостатического электролизов. Фазовый и элементный состав получаемых пленок и

покрытий на алмазы будет определяться методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Создание функциональных материалов на основе модифицированных алмазов будет осуществляться методом спекания.

Для рекуперации алмазного инструмента (извлечение алмазов из отработанного инструмента) будут разработаны электрохимические процессы, не имеющие аналогов в РФ и за рубежом - электрохимическое (анодное) окисление карбида вольфрама и металлических компонентов твердосплавной матрицы в щелочно-солевом расплаве.

В отличие от других методов в разрабатываемом методе рекуперации, алмазы и стальная основа не подвергаются окислению.

Для решения поставленных задач по разработке электрохимических технологий получения наноматериалов конструкционного и функционального назначения для машиностроения и энергетики, модифицирование сверхтвердых материалов и экологически чистых технологии рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента будут использованы следующие методы и методики исследований:

- циклическая вольтамперометрия, при различных скоростях поляризации (стационарный и нестационарный режим);

-потенциостатический и гальваностатический электролиз;

-рентгенофазовый метод изучения фазового состава продуктов;

-рентгенофлуоресцентный элементный анализ;

-трансмиссионная электронная микроскопия;

-атомно-абсорбционный анализ;

-анализ на содержание углерода.

Обоснование выбранных методов проведения исследований

Установление механизмов последовательных и параллельных электрохимических процессов, лежащих в основе электрохимического синтеза возможно с использованием различных электрохимических

методов (вольтамперометрия, хронопотенциометрия, кулонометрия), однако установление следующих параметров: количество переносимых электронов, характер электродного процесса (обратимость процесса), расчет кинетических параметров (коэффициент переноса, коэффициент диффузии, константа скорости переноса заряда) возможно только методом циклической вольтамперометрии при различных скоростях поляризации. Теория этого электрохимического метода достаточно хорошо разработана и имеется современное электрохимическое оборудование (потенциостаты и гальваностаты с компьютерной системой управления и сбора данных).

В частности, для вольтамперометрических исследований мы будем использовать наиболее современное электрохимическое оборудование с высоким классом точности:

- электрохимический комплекс потенциостат/гальваностат PAR2273 согласованного с компьютерной системой управления;

- электрохимический комплекс потенциостат/гальваностат Autolab PGSTAT30 согласованного с компьютерной системой управления.

Качественный и количественный состав синтезируемых соединений будет устанавливаться методами рентгеновской дифракции и рентгенофлуоресцентной и атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием следующего научного оборудования:

- Дифрактометр ДРОН-6 (установление фазового состава);

- Рентгенофлуоресцентный анализатор Спектроскан МАКС-GV (установление качественного и количественного элементного состава);

- Атомно-абсорбционный спектрометр AA6800 (установление качественного и количественного элементного состава);

- Анализатор углерода и серы Analytek-Jena (определение содержания углерода в карбидах вольфрама, молибдена и металлов триады железа);

- Сканирующий зондовый микроскоп SolverPro (установление размерных характеристик получаемых порошков).

4. Реализация мероприятий по развитию ЦКП (проведение мероприятий по закупке оборудования)

Исходя из объема финансовых средств госконтракта и проведенного маркетингового исследования был составлен перечень оборудования для приобретения.

В 2011 г. планируется закупить настольный рентгеновский дифрактометр для проведения анализа структурно-фазового состояния порошковых материалов качественного и количественного фазового анализа (кристаллические и аморфные фазы, степень кристалличности материалов), структурного анализа (автоиндицирование, апрокисмирующие рентгенограммы, уточняющие структуры методом Ритвельда, анализ микрострукуры).

На закупку порошкового рентгеновского дифрактометра объявлен открытый аукцион в электронной форме 15 сентября 2011 г. Дата окончания приема заявок 6 октября 2011 г.

Дата проведения аукциона 13 октября 2011 г.

5. Проведение предварительных экспериментальных исследований по физико-химическим основам электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок

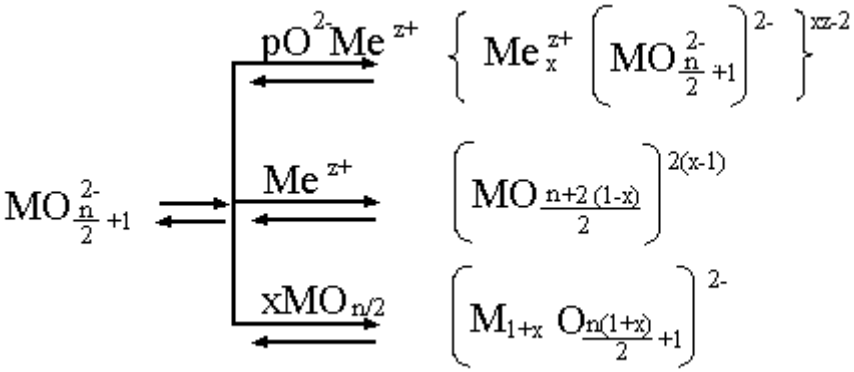
5.1. Теоретическое обоснование электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок

Тугоплавкие металлы (W, Mo, Cr, Ta и др.) существуют в ионных расплавах (особенно в оксидных расплавах), как правило, в виде сложных координационных соединений в высшей степени окисления. Для их получения, как в элементарном виде, так и соединений на их основе необходимо реализовать в расплавах довольно сложный процесс переноса большого числа электронов. Помимо того, для осуществления электрохимического синтеза нанодисперсных порошков, необходимо, чтобы многоэлектронные процессы выделения тугоплавких металлов и неметаллов происходило в небольшом интервале потенциалов, т.е. в термодинамическом режиме. В термодинамическом режиме состав выделяемого вещества не будет зависит от плотности тока в широком интервале. Вместе с тем увеличение плотности тока позволит увеличить число зародышей в начальной стадии электрокристаллизации и управлять размерами выделяющейся фазы.

Особенности электрохимического выделения тугоплавких металлов и неметаллов в ионных расплавах (отсутствие равновесного потенциала, заторможенность электрохимической стадии, влияние кислотно-основных свойств на кинетику электродного процесса) нельзя объяснить, основываясь только на традиционных представлениях равновесной термодинамики.

В основе нашего подхода к этим сложным процессам лежит концепция кислотно-основных равновесий и фундаментальное учение об электрохимически активных частицах. Квантовохимические расчеты энергетических характеристик и электронных параметров однозначно указывают на возможность образования в результате межчастичных

взаимодействий катионизированных частиц в случае жестких оксионов (например, WO_4^{2-}). А для карбонат-иона характерна диссоциация с образованием CO_2 по действием катионного окружения. Экспериментальные исследования электровосстановления жестких оксионов тугоплавких металлов WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, и т.д. и неметаллов CO_3^{2-} на фоне хлоридных, хлоридно-фторидных, оксидных расплавов позволить предложить для сложных систем следующий механизм образования электрохимически активных частиц.



Конструкция электрохимически активные частицы различного строения и состава при помощи катион-анионных взаимодействий, можно создавать условия реализации многоэлектронных электрохимических процессов в ионных расплавах.

$$\left\{ Me_x^{z+} \left(MO_{\frac{n}{2}+1}^{2-} \right)^{2-} \right\}^{xz-2} + ne \longrightarrow M + xMeO_{z/2} + \left(\frac{n}{2} + 1 - \frac{2x}{z} \right) O^{2-}$$

$$\left(MO_{\frac{2+2(1-x)}{2}} \; Hal_{2(x-1)+y} \right)^{y-} + ne \longrightarrow M + \left(\frac{n}{2} - \frac{x}{2} + 1 \right) O^{2-} + [2(x-1)+\{2(x-1)+y\}]Hal$$

$$\left(M_{1+x} \; O_{\frac{n(1+x)}{2}+1} \right)^{2-} + ne \longrightarrow M + MO_{\frac{n}{2}+1}^{2-} + \frac{nx}{2} O^{2-}$$

Используя концепцию кислотно-основных взаимодействий в многоэлектронных системах можно управлять скоростью образования

электрохимически активных частиц, потенциалом электровосстановления, скоростью реакции переноса заряда и осуществлять превращения необратимых электрохимических процессов в обратимые. Так, в случае электровосстановления различных ионных форм вольфрама, молибдена расчеты показывают, что потенциал выделения металлического вольфрама, молибдена можно смещать в положительную область до 1,0 В.

Один из обязательных условий электровыделения соединений постоянного состава является близость потенциалов выделения компонентов образующих химическое соединение. Поэтому необходимо найти условия совмещения потенциалов многоэлектронных электрохимических процессов выделения тугоплавких металлов и неметаллов.

Вопрос, о возможности последующего взаимодействия продуктов разряда (атомов тугоплавких металлов и неметаллов) при низких температурах остается открытым. Так, например, для твердофазного синтеза карбида вольфрама из элементов (промышленный синтез) требуется нагрев до температур 1500 – 2000 К. Анализ литературных данных по существующим электрохимическим способам синтеза карбидов показывает, что взаимодействие между электрохимически выделенными на катоде вольфрамом и углеродом возможно и при более низких температурах 900–1000 К. Заметное понижение температуры начало взаимодействия элементов, достигаемое в методе электрохимического синтеза, можно объяснить в рамках теории пересыщения Рогинского [92, 93]. Согласно этой теории активность и обусловленные ею физико-химические свойства твердых тел зависят от того, насколько была далека система от состояния равновесия в момент формирования решетки твердого продукта, иными словами, от способа его получения.

Для количественной оценки пересыщения (а следовательно активности) С.З. Рогинский предложил величину

$$\Delta G^{*} = -kT\ln(\pi / p)$$

где π – равновесное давление пара исходного реагента; p – давление, при котором реально осуществляется формирование новой фазы.

Для основных типов источников пересыщения, определяющих повышенную активность твердых реагентов, из четырех выделенных С.З. Рогинским заложены в основе электрохимического метода синтеза. Во-первых, это пересыщение, обусловленные структурным отклонениями как следствие неравновесного роста кристаллов в условиях электросинтеза, во-вторых, пересыщение дисперсности (т.е. избыточной энергии, отличающей 1 моль вещества в данной степени дробления от того же количества вещества в бесконечно большом куске). Очевидно, что при электрохимическом синтезе взаимодействие тугоплавкого металла и углерода протекает на атомарном уровне и поэтому последний тип пересыщения должен в значительной степени понижать энергию активации этого взаимодействия, а следовательно, и температуру синтеза.

Сделать количественные оценки существующего пересыщения в системе во время электролиза весьма затруднительно. Можно предположить, что реакция взаимодействия между электролитически полученными на катоде вольфрамом и углеродом происходит в газовой фазе. Тогда, даже очень незначительное избыточное давление паров элементов, выделяемых на катоде, которое обязательно должно возникать в виду указанных выше причин, может дать заметный выигрыш энергии. Так как значение равновесных давлений паров вольфрама и углерода в рассматриваемом температурном интервале (900 – 1000 К) очень малы. Минимальная температура, при которой возможно взаимодействие между вольфрамом и углеродом, полученными электрохимическим методом, в каждом конкретном случае, по-видимому, должно определятся экспериментально.

5.2. Предварительные экспериментальные исследования по физико-химическим основам электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок

Изучение электрохимического поведения расплавленной системы Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3 проводилось на Pt, W и Ni рабочих электродах при температуре 1023÷1173 K. На рис.1 приведены вольтамперные зависимости расплава Na_2WO_4-Li_2WO_4 -Li_2CO_3 на никелевом катоде.

Введение до 20 моль.% вольфрамата лития в расплав вольфрамата натрия не позволяет обнаружить его электрохимической активности. Однако, вольтамперные зависимости смещаются в положительную область потенциалов по сравнению с вольтамперограммой фона, как и стационарный потенциал никелевого электрода. Тенденция к проявлению волны наблюдается только при концентрации Li_2WO_4 выше 20 моль.%. При содержании вольфрамата лития 40,0 моль.% при потенциалах -(1,8÷1,9) В относительно Pt/O_2 электрода сравнения наблюдается пик восстановлении Li_2WO_4. Рентгенофазовый анализ продукта потенциостатического электролиза при потенциале пика показал наличие в катодном осадке металлического вольфрама.

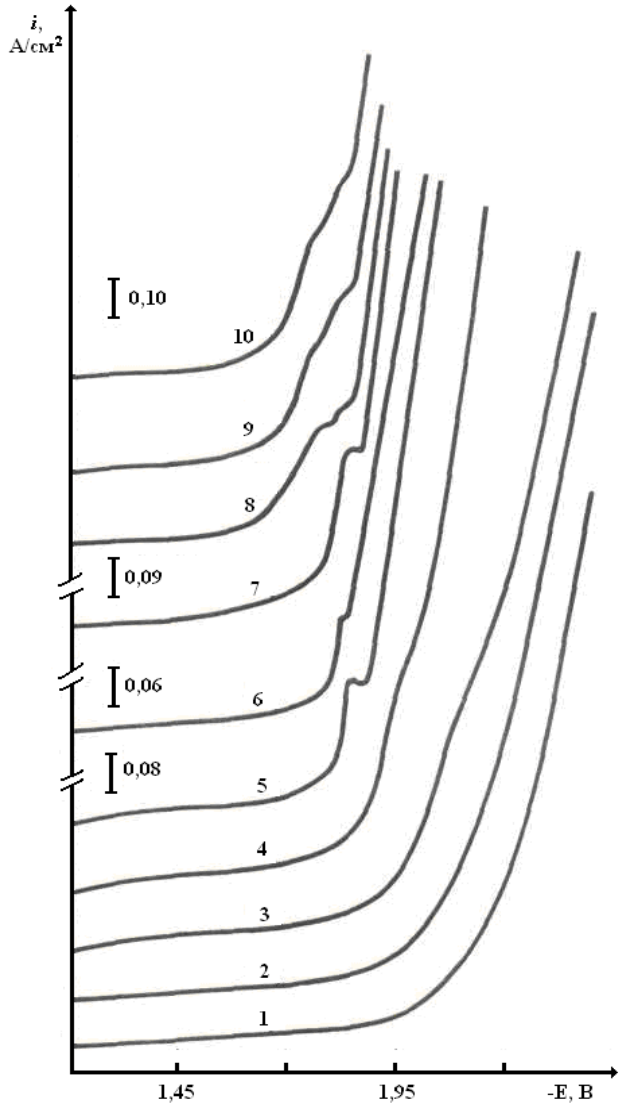


Рис.1. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4 (1), содержащего Li_2WO_4, моль%: 2 - 10,0; 3 - 20,0; 4 - 30,0; (5-10) - 4,0; Li_2CO_3, моль. %: (1-5) – 0; 6 - 1,0; 7 - 2,5; 8 - 5,0; 9 - 10,0; 10 - 15,0. Скорость поляризадии 0,1 В/с. Катод - никель. T = 1123 K.

В данном случае механизм образования электрохимически активных частиц наиболее достоверно можно описать, используя теорию катионного катализа, с единственным отличием, что в вольфраматном расплаве трудно создать избыток сильнополяризующих катионов. Введение значительного количества волъфрамата лития в расплав Na_2WO_4 приводит к катионизации ионов WO_4^{2-} ионами Li^+. Что соответствует схеме:

$xLi^+ + WO_4^{2-} \leftrightarrow \{Li_xWO_4\}^{x-2}$	1

где x > 2. Это подтверждается данными работы [89], в которой показано значительное различие в потенциалах платино-кислородных электродов и

потенциалах восстановления дивольфрамат-ионов и катионизированных литием вольфрамат-анионов. Такая схема подтверждается значениями потенциалом выделения вольфрама -(1,8÷1,9) В - значительно более отрицательным по сравнению с электровосстановлением анионов $W_2O_7^{2-}$ и более положительным по сравнению с электровосстановлением анионов WO_4^{2-} (фоновая кривая). Процесс электрохимического восстановления анионов WO_4^{2-}, катионизированных ионами Li^+, можно описать общей схемой:

$\{Li_xWO_4\}^{x-2} + 6e \rightarrow W + \frac{x}{2}Li_2O + \left(4 - \frac{x}{2}\right)O^{2-}$	2

Для совмещения потенциалов выделения углерода и вольфрама, которое необходимо для реализации электрохимического синтеза, требуется управление факторами, влияющими на скорость восстановления углерода. В исследуемой системе этим условием является концентрация Li_2CO_3. С ее ростом наблюдается смещение стационарного потенциала никелевого электрода в отрицательную область и появление двух пиков. Первый из которых при потенциале -1,725 В соответствует электровосстановлению карбонат-иона, а второй при потенциале -1,825 В - электровыделению вольфрама по реакции (2).

Относительно отрицательный потенциал выделения углерода обусловлен электрохимической реакцией катодного восстановления карбонат-иона, которая оказывает определяющее влияние на суммарный поток восстанавливающих соединений углерода, вследствие высокой концентрации Li_2CO_3. Данный процесс можно описать схемой:

$\{Li_xCO_3\}^{x-2} + 4e \rightarrow C + \frac{x}{2}Li_2O + \left(3 - \frac{x}{2}\right)O^{2-}$	3

Различие в 100 мВ можно объяснить влиянием значительного избытка катионов Li^+, образующегося в результате термического разложения карбоната при высокой температуре процесса. Дальнейшее

увеличение концентрации Li_2CO_3 приводит к росту пиков и их совмещению при потенциале -(1,8÷1,85) В. При концентрации Li_2CO_3 более 10 моль.% катодным продуктом электролиза является WC. Образование карбидов вольфрама происходит за счет атомарного взаимодействия вольфрама и углерода на катоде по реакции:

$_xW + C \rightarrow W_XC$	4

Стехиометрия продукта определяется составом электролита и потенциалом электролиза (табл.2).

Таблица 2

Зависимость фазового состава продуктов электролиза системы Na_2WO_4 (40 моль.%)-Li_2WO_4-Li_2CO_3 от концентрации Li_2CO_3. T = 1173 K. Анод – платина

Концентрация Li_2CO_3 моль.%	потенциал электролиза, в, относительно pt/o_2	фазовый состав продукта электролиза
0	1,9	W
1,0	1,9	W, «следы» W_2C
2,5	1,9	W, W_2C, «следы» WC
5,0	1,85	W_2C, WC
5,0	2,0	W_2C, «следы» WC
10,0	1,8	WC
15,0	1,8	WC, свободный углерод

5.3. Исследование механизма совместного электровосстановления ионов вольфрама и молибдена в оксидных расплавах

Исследование механизма совместного электровосстановления ионов вольфрама и молибдена проводили методом вольамперометрии. Фоновым электролитом был выбран вольфрамат натрия (рис.2 кр.1). Совместный электроразряд ионов вольфрама в стационарном режиме возможен только в избытке ионов вольфрама. Поэтому мы исследовали вольтамперные зависимости совместного электровосстановления ионов

вольфрама и молибдена в интервале концентрации вводимого молибдата лития в интервале 1,0-5,0 моль/см^3.

В наших исследованиях мы изучали более низкие скорости поляризации 0,1-0,2 В/с, так как нашей задачей было исследование механизма совместного электровосстановления ионов вольфрама, молибдена и углерода при получении покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена.

На рис. 2 представлена вольтамперограмма Na_2WO_4, содержащая молибдат лития 1,0-5,0 моль/см^3. На кривой 2 (рис.2) виден один пик восстановления при потенциале –(1,6-1,8)В относительно платино-кислородного электрода сравнения. Увеличение концентрации Li_2MoO_4 приводит к растяжению пика восстановления (кр.4 рис.1) -(1,6-2,0)В.

Анализ продуктов потенциостатического электролиза при содержании Li_2MoO_4 с концентрацией до 2,5 моль/см^3 при потенциале -2,0 В показал наличие только молибдена. При увеличении концентрации до 5,0 моль/см^3 в катодных осадках обнаруживаются и вольфрам и молибден.

Из рис. 3 видно, что при более высокой скорости поляризации (0,2 В/с) при концентрации Li_2MoO_4 равной 2,5 моль/см^3 происходит сливание пиков восстановления ионов вольфрама и молибдена.

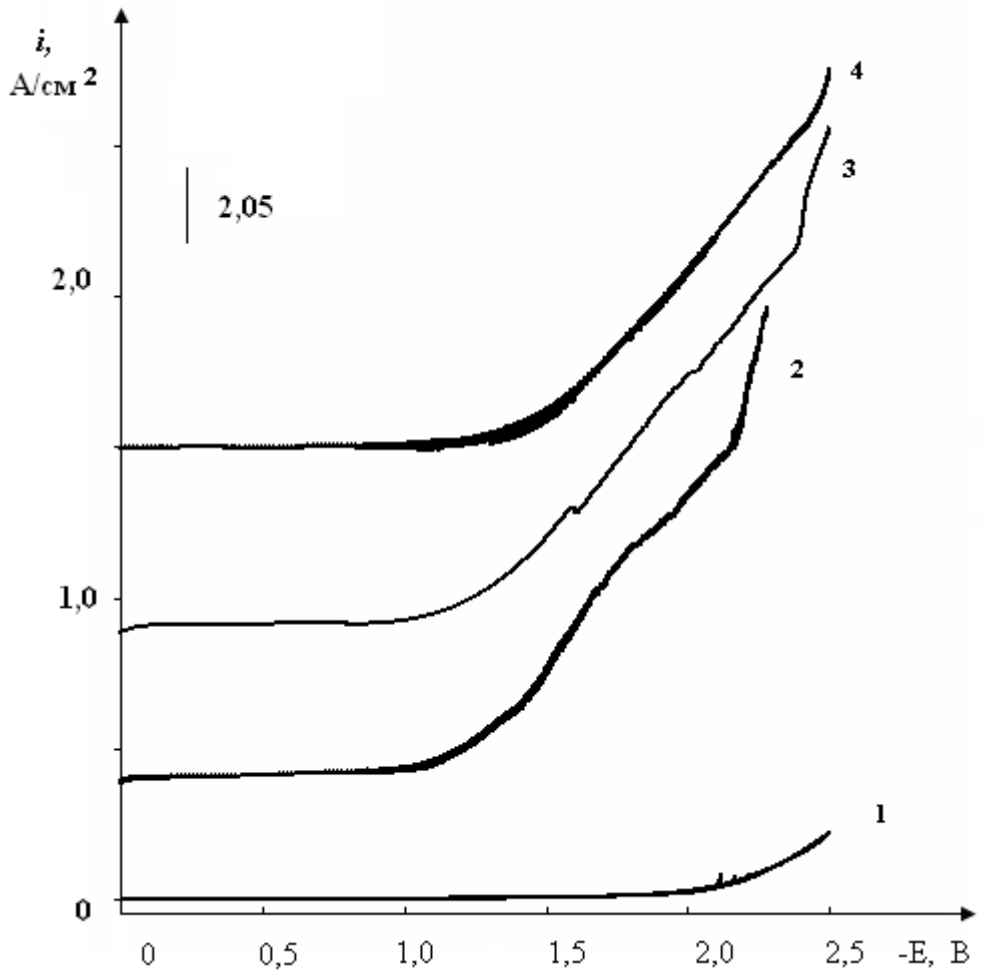


Рис. 2. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4 (кривые 1-4), содержащего Li_2MoO_4. 1 – фон Na_2WO_4, 2 – $C(Li_2MoO_4)$ = 1,0 моль%, 3 – $C(Li_2MoO_4)$ = 2,5 моль%, 4 – $C(Li_2MoO_4)$ = 5,0 моль%. Скорость поляризации v = 0,1 В/с. Температура T = 900° С. Катод – Pt, Электрод сравнения Pt/O.

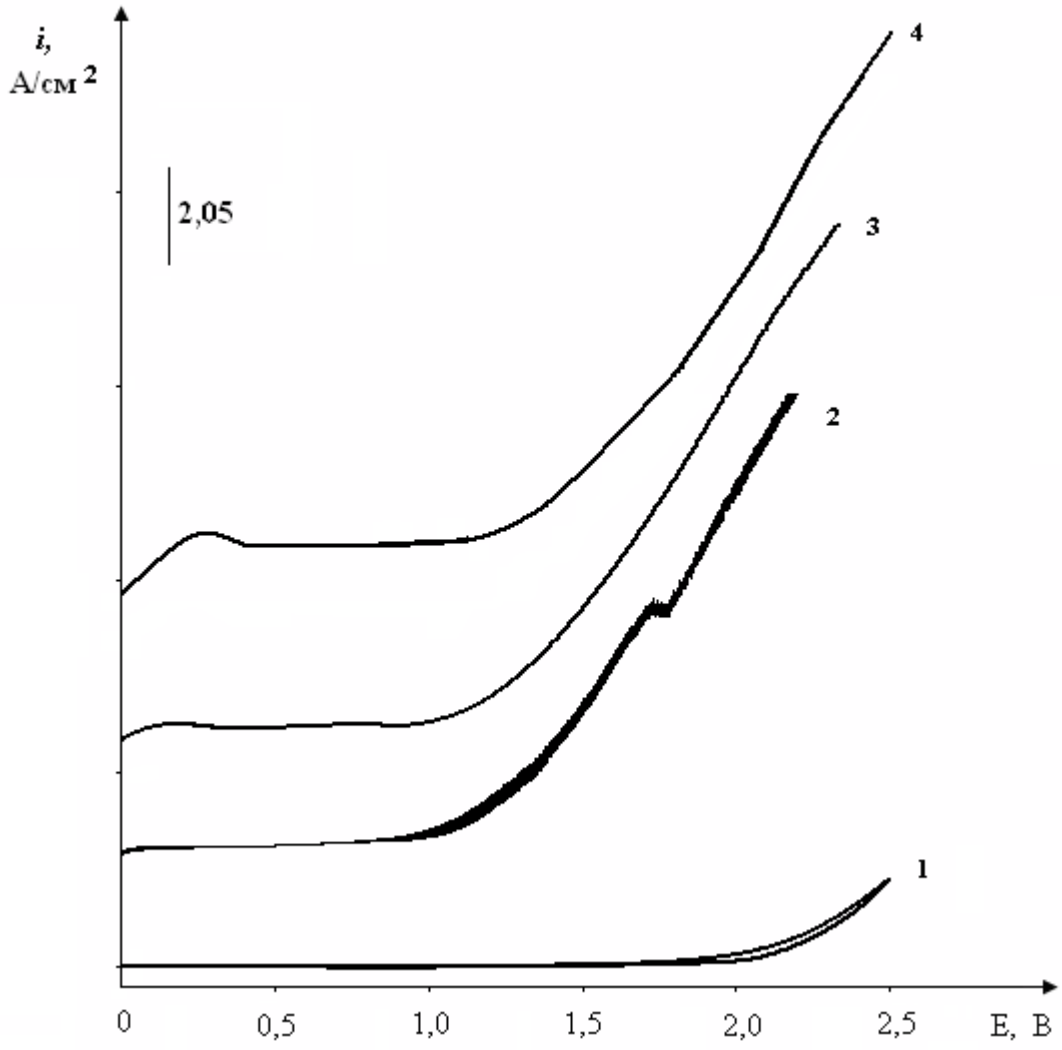


Рис. 3. Вольтамперограммы расплава Na_2WO_4 (кривые 1-4), содержащего Li_2MoO_4. 1 – фон Na_2WO_4, 2 – $C(Li_2MoO_4)$ = 1,0 моль%, 3 – $C(Li_2MoO_4)$ = 2,5 моль%, 4 – $C(Li_2MoO_4)$ = 5,0 моль%. Скорость поляризации v = 0,2 В/с. Температура T = 900° С. Катод – Pt, Электрод сравнения Pt/O.

Таким образом, исследование вольтамперных зависимостей совместного электровосстановления ионов вольфрама и молибдена в оксидных расплавах и анализ катодных осадков, полученных потенциостатическим электролизом при соответствующих потенциалах показал, что совместное электровосстановление ионов вольфрама и молибдена возможно при концентрации Li_2MoO_4 в интервале 2,5-5,0 моль/см^3 при плотности тока 0,05-0,2 А/см^2.

5.4. Состав покрытий в зависимости от концентрации молибдата лития

Для получения покрытий двойных карбидов молибдена и вольфрама электролизом из ионных расплавов использовали электролиты состава (мол.%):

Na_2WO_4 (47,0)- Na_2MoO_4 (47,0)-Li_2MoO_4 (1,0)-Li_2CO_3(5,0).

Na_2WO_4 (46,25)-Na_2MoO_4 (46,25)-Li_2MoO_4 (2,5)-Li_2CO_3(5,0);

Na_2WO_4 (45,0)-Na_2MoO_4 (45,0)-Li_2MoO_4 (5,0)-Li_2CO_3(5,0);

Катодом служили молибденовые, медные, стальные, никелевые пластинки, а также кристаллы природных алмазов, закрепляемые на токоподводе из никелевой проволоки, защищенной от окисления алундовой трубочкой.

Электролит готовят расплавлением в электропечи смеси вольфрамата и молибдата натрия в алундовом или графитовом тигле. По достижении 700ºС в расплав подают карбонат и молибдат лития. По достижении 900ºС в расплав погружают электроды. Перед началом опыта расплав подвергается очистному электролизу в течении 1-2ч. при катодной плотности тока 0,075 - 0,1 А/см^2. Электролиз осуществляется в открытых ваннах в гальваническом режиме при плотности катодного тока 0,06-0,075 А/см^2, температуре 900 ºС с графитовым анодом. После электролиза катод отмывали от электролита горячей водой и сушили.

Покрытия Mo_2C–W_2C образуются, если концентрация молибдата лития в расплаве составляет 1-5 моль.%, концентрация Li_2CO_3–5 моль.% в графитовом тигле. Сплошные осадки двойных карбидов молибдена и вольфрама получаются при 900ºС. Плотность тока находится в пределах 0,06-0,075 А/см^2.

Методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа установлен фазовый и элементный состав получаемых покрытий. Все данные сведены в таблицы 3 и 4.

Таблица 3.

Условия проведения электрохимического осаждения двойных карбидов вольфрама и молибдена на молибденовые, медные и никелевые подложки

№	Вид подложки	Концентрация Li_2MoO_4, моль.%	Плотность тока, i, А/см^2	Анод
1	Mo	1	0,075	Графитовый тигель
2	Cu	1	0,075	Графитовый тигель
3	Mo	2.5	0,075	Графитовый тигель
4	Cu	2,5	0,075	Графитовый тигель
5	Cu	5	0,075	Графитовый тигель
6	Mo	5	0,06	Графитовый тигель
7	Ni	5	0,075	Графитовая пластинка

Таблица 4.

Условия проведения электрохимического осаждения двойных карбидов вольфрама и молибдена на алмазные подложки

№	Вид подложки	Концентрация Li_2MoO_4,моль.%	Ток I, А	Анод
1	Алмазы	1	0,4	Графитовый тигель
2	Алмазы	2,5	0,5	Графитовый тигель
3	Алмазы	5	0,4	Графитовый тигель
4	Алмазы	5	0,6	Графитовая пластинка

Заключение

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований по этапу 1 «Разработка теории и методики исследований» было выполнены следующие виды работ:

Работы, выполненные за счет бюджетных средств:

1. Составлен аналитический обзор и проведен анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы по проблеме электрохимического синтеза наноматериалов конструкционного и функционального назначения на основе тугоплавких и редкоземельных материалов по электрохимии алмаза и модифицированию сверхтвердых материалов, рекуперации обработанного алмазного инструмента по трем направлениям:

-электрохимическому синтезу наноматериалов конструкционного и функционального назначения на основе тугоплавких и редкоземельных материалов

-электрохимии алмаза и модифицировании сверхтвердых материалов

-рекуперации отработанного алмазного инструмента

2. Проведен анализ объекта и предмета исследований.

Объектом исследования проекта являются тугоплавкие соединения редких тугоплавких и редкоземельных металлов конструкционного и функционального назначения, природные и синтетические алмазы, сверхтвердые алмазоподобные материалы, отработанные и бракованные алмазные инструменты. Предметом исследования проекта является разработка принципиально новых электрохимических способов получения тугоплавких соединений редких тугоплавких и редкоземельных металлов в виде нанодисперсных порошков, нанесения покрытий карбидов на кристаллы искусственных и природных алмазов, утилизация и рекуперация отработанного и бракованного алмазного инструмента,

извлечение содержащихся в нем цветных металлов и их повторного использования.

3. Разработана общая методика проведения исследований и проведено обоснование их использования.

Для решения поставленных задач по разработке электрохимических технологий получения наноматериалов конструкционного и функционального назначения для машиностроения и энергетики, модифицирование сверхтвердых материалов и экологически чистых технологии рекуперации отработанного и бракованного алмазного инструмента будут использованы следующие методы и методики исследований:

- циклическая вольтамперометрия, при различных скоростях поляризации (стационарный и нестационарный режим);

-потенциостатический и гальваностатический электролиз;

-рентгенофазовый метод изучения фазового состава продуктов;

-рентгенофлуоресцентный элементный анализ;

-трансмиссионная электронная микроскопия;

-атомно-абсорбционный анализ;

-анализ на содержание углерода.

4. Реализованы мероприятия по развитию ЦКП (проведение мероприятий по закупке оборудования).

На закупку порошкового рентгеновского дифрактометра объявлен открытый аукцион в электронной форме 15 сентября 2011 г.

Дата окончания приема заявок 6 октября 2011 г.

Дата проведения аукциона 13 октября 2011 г.

Подведен итог в открытом аукционе в электронной форме 0304100006611000120 от 10 октября 2011 г.

Работы, выполненные за счет внебюджетных средств:

5. Проведены патентные исследования в соответствии с ГОСТ 15.011.96.

В результате проведения патентных исследований, включающих патентную информацию РФ, США, Германии на глубину 25 лет по было обнаружено 52 патента, по проблеме получения наноматериалов конструкционного и функционального назначения для машиностроения и энергетики -33, по проблеме получения сверхтвердых материалов -12, по проблеме рекуперации алмазов из отработанных алмазных инструментов - 7. В результате анализа патентной документации было установлено, что действие существующих патентов либо может прекратить свое действие, либо уже прекратило, что связано с истечением срока действия патентов, а также с техническим и моральным устареванием этих способов на современном уровне развития науки и техники.

Заявителями являются высшие учебные заведения, частные предприятия и компании, а также физические лица.

6. Проведены маркетинговые исследования.

Цель исследования – описание российского и мирового рынка настольных рентгеновских дифрактометров

Объектом исследования являются настольные рентгеновские дифрактометры - устройства, предназначенные для проведение анализа структурно-фазового состояния порошковых материалов.

В результате проведенных маркетинговых исследованиях было установлено, что на рынке существуют несколько крупных компаний по поставке настольных рентгеновских дифрактометров.

7. Проведены предварительные экспериментальные исследования по физико-химическим основам электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок.

Проведено теоретическое обоснование электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок

Установлены основные закономерности электрохимического выделения тугоплавких металлов и неметаллов в ионных расплавах (отсутствие равновесного потенциала, заторможенность электрохимической стадии, влияние кислотно-основных свойств на кинетику электродного процесса).

Проведены предварительные экспериментальные исследования по физико-химическим основам электрохимического синтеза нанодисперсных порошков и нанокристаллических пленок.

Исследовано электрохимическое поведение расплавленной системы Na_2WO_4-Li_2WO_4-Li_2CO_3 на Pt, W и Ni рабочих электродах при температуре 1023÷1173 K.

Проведен рентгенофазовый анализ продукта потенциостатического электролиза данных расплавленных систем.

Проведено исследование механизма совместного электровосстановления ионов вольфрама и молибдена в оксидных расплавах. Установлено, что совместное электровосстановление ионов вольфрама и молибдена возможно при концентрации Li_2MoO_4 в интервале 2,5-5,0 моль/см^3 при плотности тока 0,05-0,2 А/см^2.

Проведены исследования по установлению состава покрытий карбидов тугоплавких металлов в зависимости от концентрации молибдата лития. Установлено, что покрытия Mo_2C–W_2C образуются, если концентрация молибдата лития в расплаве составляет 1-5 моль.%, концентрация Li_2CO_3–5 моль.% в графитовом тигле. Сплошные осадки двойных карбидов молибдена и вольфрама получаются при 900ºС. Плотность тока находится в пределах 0,06-0,075 А/см^2.

8. Составлен промежуточный отчет.

Список литературы

[1] Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б.// Тезисы докладов XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., 1998. Т.И.С.531.

[2] Бучаченко А.Л.// Усп. хим. 1999.Т. 68. Вып. 2.С. 99.

[3] Гурин В.Н.// Усп. хим. 1972.Т.41. Вып 4.С.616.

[4] Malyshev V.V., Novoselova I.A., Shapoval V.I // Molten Salts Bull. Sels Fondus. 1997. N63.P.2.

[5] Andrieux L.// Ann.chim. 1929.Vol.12. N.1. P.422.

[6] Andrieux L., Barletty R // C.r.1932. Vol.194. N12. P.422.

[7] Weiss G., Andrieux L.,//Ann. chim.1950. Vol. 12. N. 6. P.446.

[8] Dodero M.// Bull.Soc. chim. 1950. Vol. 17.N.8. P. 545.

[9] Andrieux L., Weiss G.// Bull. Soc. chim. 1948. Vol. 15.N.5. P. 598.

[10] Пат.3589987 (1971). США // РЖХим. 1972.5Л422П.

[11] Hockman A.L., Feigelson R.S. // J.Electrochem. Soc. 1983. Vol. 128.N.8. P. 382.

[12] Пат. 4430170 (1984). США // РЖХим. 1985. 1Л3921П

[13] Stern K.H., Stenly T. Gadomsky S.T. // J. Electrochem. Soc. 1983. Vol. 130.N.2. P. 300.

[14] Stern K.H., Gadomsky S.T. Chemistry Division. Navigation Research Laboratory. Washington. N20375.

[15] Stern K.H., Singer I.Z., Wu C.C, Jeffries R.A. // Thin Solid Films.1983. Vol. 108. N.1.P.9.

[16] Stern K.H., Danhardi M.L. // Electrochem. Soc. 1985. Vol. 132. N 8 P. 1891.

[17] Stern K.H., // Chem. Technol. 1984. Vol. 14. N 12. 12. P.749.

[18] Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б., Соловьев В.В. // Укр. хим. ж.1994. Т. 60. №7 С. 37.

[19] Шаповал В.И., Соловьев В.В., Малышев В.В.// Усп. хим. 2001. Т. 70. Вып. 2. С. 182.

[20] Малышев В.В., Новоселова И.А., Шаповал В.И. // ЖИХ. 1996. Т. 69. № 8. С. 1233.

[21] Малышев В.В.,Сарычев С.Ю., Ускова Н.И., Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Соловьев В.В. // Изв. вузов. Цв. метал. 2000. №4. С.13.

[22] Шаповал В.И., Заруцкий И.В., Малышев В.В., Ускова Н.И. // Усп. хим.1999. Т.68. Вып. 11.С. 1015.

[23] Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. // ЖПХ. 1994. Т.67. № С.928.

[24] Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. // Усп. хим.1995. Т.64. Вып. 2.С. 133. Укр. хим. ж.1995. Т. 64. Вып.2 С. 133.

[25] Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Гасвияни С.Г., Шаповал В.И. // Укр. хим. ж.1993. Т. 59. №7 С. 739.

[26] Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И. Гасвияни С.Г. // Порошковая металлургия. 1994. №1.С.11.

[27] Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Шаповал В.И. Гасвияни С.Г. // Укр. хим. ж.1991. Т. 57. №4 С. 375.

[28] Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Гасвияни С.Г., Тищенко А.А. // Электрохимия. 1992. Т. 28. №2. С.!52.

[29] Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Тищенко А.А., Шаповал В.И. // Порошковая металлургия. 1993. №1.С.8.

[30] Тараненко В.И., Заруцкий И.В., Биденко В.А., Десяткин С.В. // Бориды. Киев:Изд. ИПМ АН УССР.1990. С.55.

[31] TaraneGnko V.I., Zarutski I.V., Shapoval V.I. Makyta M. // Electrochim. Acta. 1992. Vol. 37. N.2. P. 263.

[32] Lugovoi V.I., Devyatkin S.V., Kaptay G., Kuznetsov S.A. // Proc. of the X International symposium on molten saltes // Eds R.T. Carlin, M. Matsunara, J.R. Selman. The Electrochem. Soc. Inc., 1996. Vol. 96-7. P.312.

[33] Shapoval V.I., Zarutski I.V., Lugovoi V.I., Devyatkin S.V., Kuznetsov S.A., Kaptay G. // Refractory metals in molten salts / Eds D.J. Kerridge, E.G. Polykov, Dordrecht; Boston: London: Kluwer Acad. Publ.1998 P.73.

[34] Devyatkin S.V., Kaptay G. Berecz E. // Proc. of the IX International symposium on molten saltes / Eds Ch. I. Hussey, D.S. Newman, G. Mamontov. Ya. Ito. The Electrochem. Soc. Inc., 1994. Vol. 94-13 P. 548.

[35] Кузнецов С.А., Кузнецова С.В., Девяткин С.В., Каптай Д. // ЖПХ. 1998. Т. 71. №1 стр. 74.

[36] Кузнецов С.А., Девяткин С.В., Глаголевская А.Л., Тараненко В.И., Стангрит П.Т., Шаповал В.И. // Расплавы 1992. №2 стр.67.

[37] Девяткин С.В., Тараненко В.И., Шаповал В.И., Кушхов Х.Б. // Расплавы 1992. №2 стр.71.

[38] Кушхов Х.Б., Новоселова И.А., Супаташвили Д.Г., Шаповал В.И. // Электрохимия 1990 Т.26, №1, стр.48.

[39] Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Новоселова И.А. // ЖПХ . 1985 Т. 58 №5 стр.1027.

[40] Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Тищенко А.А. // ЖПХ 2000 Т.73 №4 стр 567.

[41] Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Малышев В.В. // Гальванотехника и обработка поверхности 1993 Т.1 №1 стр.50.

[42] Шаповал В.И., Малышев В.В. // Расплавы 1998 №4 стр.86.

[43] Shapoval V.I., Devyatkin S.V., Pisanenko A.D. // The 196 Joint International Meeting of electrochem. Soc. Hawaii, USA 1999 Vol. 99-2 Abstr. N.2272.

[44] Девяткин С.В., Писаненко А.Д., Шаповал В.И. // Тезисы докл. VII Международного Фрумкинского симпозиума «Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технологи» М., 2000 Ч. II стр.316.

[45] Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М., Наука, 1976. стр.279.

[46] Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Девяткин С.В. // Укр.Хим.Ж. 1991 Т.57 № 8 стр.827.

[47] Шаповал В.И., Малышев В.В., Заруцкий И.В. // Электрохимия 1998, Т.34, №10. стр.1107.

[48] Ускова Н.Н., Сарычев С. Ю., Малышев В.В., Шаповал В.И. // ЖПХ. 2000. Т.73. №9.стр.1456.

[49] Kaptay G., Kuznetsov S.A. // Plasmas and Ions. 1999. N.2.P.45.

[50] Kaptay G., Berecz E // Chemical Thermodynamics. A Chemistry for the 2 Ist Centry Monograph / Ed. T.M. Letcher. Sydney: Blackwell Science. 1999. P.135.

[51] Малышев В.В., Узкова Н.Н., Шаповал В.И // ЖПХ 1996 Т.41. №11. стр.1774.

[52] Тараненко В.И., Девяткин С.В, Шаповал В.И. // Тезисы докладов IV Всесоюзного семинара по проблеме « Электровосстановление поливалентных металлов в ионных расплавах». Тбилиси: Мецниереба , 1990 стр.38.

[53] Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Гасвияни С.Г., Шаповал В.И. // Укр. Хим.ж. 1993. Т.59.№7 стр.739.

[54] Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Гасвияни С.Г., Шаповал В.И. // Укр. Хим.ж. 1991. Т.57.№4 стр.375.

[55] Кушхов Х.Б., Гасвияни С.Г., Шаповал В.И. Тищенко А.А. // Электрохимия 1992. Т.28.№2 стр.152.

[56] Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Гасвияни С.Г., Шаповал В.И. // Укр. Хим.ж. 1991. Т.57.№10 стр.1097.

[57] Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Гасвияни С.Г., Шаповал В.И. // Порошковая металлургия 1993 №1, стр.8.

[58] Малышев В.В., Куприна Р.В., Новоселова И.А., Верховлюк Т.В., Шаповал В.И. // ЖНХ. 1996.Т.41, №12, стр. 1991.

[59] Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Новоселова И.А. // Электрохимия. 1998. Т.24, №11, стр.1496.

[60] Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Барабошкин А.Н., Малышев В.В. // Электрохимия 1987 Т.23.№7 стр. 942.

[61] Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Новоселова И.А., Тищенко А.А. // Электрохимия 1992 Т.28.№7 стр. 779.

[62] Devyatkin S.V., Malyshev V.V, Kuznetsov S.A., // J. Mater. Process. Manufact. Sci. 1998 Vol. 7. N1. P.127.

[63] Yabe H., Ito , Y. // Electrochim. Acta. 1990. Vol.35. N1.P.187.

[64] Devyatkin S.V., Malyshev V.V, Shapoval V.I. // Proc.XI International symposium on Molten Salts. The Electrochem. Soc. Inc. 1998 Vol.98-11. P.666.

[65] Малышев В.В., Ускова Н.Н., Сарычев С.Ю. Шаповал В.И. // Укр. Хим.ж. 1996. Т.62.№8 стр.112.

[66] Малышев В.В., Ускова Н.Н., Сарычев С.Ю. Шаповал В.И. // Укр. Хим.ж. 1997. Т.63.№6 стр.115.

[67] Малышев В.В., Шаповал В.И. // Укр. Хим.ж. 1997. Т.63.№6 стр.115.

[68] Малышев В.В., Финадорин А.Е. Дуда Т.И., Шаповал В.И. // Укр. Хим.ж. 1997. Т.63.№ 8 стр.108.

[69] Devyatkin S.V., Malyshev V.V, Shapoval V.I. // Abstr. of 193 Meeting of the Electrochem Soc.1998 Vol 98-1. Abstr № 1107.

[70] Малышев В.В., Шаповал В.И. // Расплавы 1999 №2 стр.42.

[71] Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Новоселова И.А., Тищенко А.А. // Электрохимия 1992 Т.18.№5 стр. 679.

[72] Полищук В.А., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И. // Электрохимия 1990 Т.26.№3 стр. 305.

[73] Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Новоселова И.А. // Кристаллография 1996 Т.41, №1 стр.188.

[74] Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И. // ЖПХ 2001 Т.74 №6 стр.934.

[75] Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Новоселова И.А.// Защита металлов 1995 Т.31 №5 стр.520.

[76] Malyshev V.V // Abstr. of Euchem 2000, Conference on Molten Salts. Denmark., 2000. Abster.0-02.

[77] Девяткин С.В., Писаненко А.Д., Шаповал В.И. // Тезисы докладов X Кольского семинара по электрохимии редких металлов Апатиты, 2000 стр.25.

[78] Вавилов В.С. успехи физических наук. 1994г. Т.164, с.287-296/

[79] Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1993, 312 с.

[80] Juraki M., Satos M., Takahahi K., Sakairi H.// Nucl.Instrum.and Mathods. 1983. V209/210. Pat.II, p.1129-1133.

[81] Pleskov Y.V., Sakharova A.Yu., Krotova M.D. //J.Electroanal.Chem. 1987. V.228, p.19-27.

[82] Patel K., Hashimoto K., Fujishima A. // J.Photochem. and Photobiol. A: Chem.1992. V 65. p.419-429.

[83] Орлов Ю.Л. Минералогия алмазов – М: Наука, 1973 – 224с.

[84] Веселовский В.С. Углерод, алмазы, графит и угли и методология их исследования: - М.: Л.;ОНТИ, 1936.-176с.;

[85] Крук В.Б. Химическая стойкость синтетических алмазов к воздействию минеральных кислот и жидкофазных окислителей // Синтет. Алмазы-1973.-№3-стр.13-15;

[86] Орлов Ю.Л.; Полянская Н.Д. Взаимодействие алмазов с окисляющимися средами // Адгезия расплавов и пайка материалов – 1982.-№9-стр. 55-62;

[87] Путетин А.А., Никольская И.В., Калашников А.Я. Химические методы извлечения алмазов из продуктов синтеза // Сверхтвердые материалы.-1982.-№2.-стр.20-28.

[88] Руденко А.П., Кулакова И.И., Скворцова Л.Н. и др. Влияние катализаторов на взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами // Взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами. - Киев, 1984.- стр.58-74.

[89] Алешин В.Г., Багатырева Г.П., Багатырев А.А., Крук В.Б. Взаимодействие поверхности синтетических алмазов с окислителями // Сверхтвердые материалы.-1987.-№2.-стр.12-14.

[90] Плесков Ю.В. Электрохимия алмаза. -М. Едиториал УРСС, 2003.- 104 с.

[91] Х.Б. Кушхов, В.И. Шаповал, А.Н. Барабошкин Явление поверхностной проводимости алмаза при контакте с ионным расплавом //Докл.АН СССР.-1990.-Т.312, №6. с.1045-1048.

[92] Рогинский З.С., Пелинский Т.Ф. Экспериментальная проверка роли пересыщения в приготовлении катализаторов//Ж. Физ.химии.-1944.- 18 №11/12.-с.477-492.

[93] Рогинский З.С. Электронные явления в гетерогенном катализе.- М.: Наука, 1975.-269с.