

Высокотемпературный электрохимический синтез как технология получения твердосплавной композиционной смеси WC – Co

Х. Б. Кушхов, В. А. Квашин, М. Н. Адамокова, А. Л. Карданов

Методом одиночной и циклической вольтамперометрии исследованы электродные процессы, протекающие при электрохимическом синтезе твердосплавных композиций на основе карбида вольфрама и кобальта в вольфраматных и вольфраматно-карбонатных расплавах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ (5,0 – 22,0 масс. %). Определены условия совмещения потенциалов электровыделения вольфрама, углерода и кобальта.

Ключевые слова: электрохимический синтез, твердосплавные композиции, карбид вольфрама.

The method single and cyclic voltammetry investigates electrode processes, proceeding at electrochemical synthesis hardmetal compositions on a basis tungsten carbide and cobalt in tungstate and tungstate-carbonate melts $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ (5,0 – 22,0 weights of %). Conditions of overlapping of potentials are determined electroallocation of tungsten, carbon and cobalt.

Keywords: hard alloy compositions, tungsten carbide, electrochemical synthesis.

Введение

В последние годы активно разрабатываются методы получения мелкозернистых сплавов в нанокристаллическом состоянии, размеры частиц которых не превышают 40 нм [1 – 4].

Наиболее перспективный метод получения наноструктурированных сплавов с пониженной температурой спекания и повышенными, благодаря сверхмелкозернистой структуре, прочностными свойствами, — использование нано- и субмикрорекристаллических карбидов в качестве компонентов этих сплавов [5, 6].

Одним из наиболее распространенных химических методов получения высокодисперсных порошков нитридов и карбидов является плазмохимический синтез [7, 8]. Синтез тонкодисперсного порошка карбида вольфрама с использованием дугового плазмотрона представлен в [9].

В [10] рассмотрен низкотемпературный газофазный синтез нанопорошка WC, представляющий двухстадийный процесс, включающий восстановление вольфрама в виде порошка из солей вольфрамовой кислоты и последующую карбидизацию

вольфрама в газовой смеси содержащей CO. В [11] описан более простой одностадийный способ синтеза нанокристаллического дисперсного карбида WC.

Современные технологии получения нанокompозитных смесей WC – Co включают несколько последовательных операций: осаждение из коллоидных растворов, криогенное распыление и сушку, карботермическое восстановление. Так, эффективный способ получения нанокристаллических композиций карбида вольфрама и кобальта для изготовления твердых сплавов основан на соосаждении предшественников WC и Co из коллоидных растворов [12, 13], технология запатентована [14] под названием “Spray Conversion Process (SCP)”.

Почти идеальный вариант механохимического синтеза, совмещенного с получением нанокompозитной смеси, приведен в [15].

Анализ литературных данных показал, что наноструктурированные твердосплавные композиции WC – Co можно синтезировать разными способами, наиболее эффективные из которых основаны на применении в наноразмерном состоянии не одного карбида вольфрама, а всей композиционной смеси WC и Co.

Одним из таких перспективных методов является высокотемпературный электрохимический синтез твердосплавных композиций на основе карбида вольфрама и кобальта.

В настоящее время высокотемпературный электрохимический синтез карбидов вольфрама осуществляется по двум направлениям. В первом — с использованием в качестве источника углерода карбонат-иона, а во втором — диоксида углерода. Особо следует подчеркнуть вклад украинской школы В.И. Шаповала, Х.Б. Кушхова и др. в развитие электрохимического синтеза карбидов в разработке более технологичных электролитов для получения карбидов, не содержащих труднорастворимых боратов и фторидов щелочных металлов [16 – 19]. В основе метода высокотемпературного электрохимического синтеза лежат многоэлектронные электрохимические реакции выделения из ионных расплавов компонентов твердого сплава. Необходимым условием проведения такого синтеза является совмещение потенциалов электровыделения вольфрама, углерода и кобальта.

Цель настоящей работы — изучение электрохимического поведения расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{CoWO}_4$ и исследование возможности совместного электровыделения кобальта, вольфрама и углерода из оксидных расплавов.

Экспериментальная часть

Исследование вольтамперных зависимостей и процессов совместного электровыделения вольфрама, углерода и кобальта проводили методом одиночной циклической вольтамперметрии на потенциостате-гальваностате PARSTAT 2273 с компьютерной системой управления.

В качестве фоновых электролитов использовали вольфраматный Na_2WO_4 и вольфраматно-карбонатные расплавы $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ (5,0 – 22,0 масс.%).

Индивидуальные соли предварительно перекристаллизовывали и сплавляли в атмосфере очищенного и осушенного аргона. Используемые в качестве фонового электролита вольфраматы натрия и лития имели марку “о.с.ч.” и были предварительно высушены при температуре 573 К. Качество фонового электролита определяли измерением остаточных полярографических токов.

Эксперименты проводили в трехэлектродной ячейке. В качестве индикаторного применяли полупогруженный игольчатый платиновый электрод, в качестве анода — платиновую пластину. Электродом сравнения служил квазиобратимый платиновый электрод.

Рентгенофазовый анализ катодных осадков проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 на $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении с длиной волны 1,54051 Å. Съемку вели в интервале углов $2\theta = 10 - 90^\circ$ с заданным шагом 2° в минуту при точности измерения углов дифракции $0,005^\circ$. Для уточнения параметров решетки отдельные ны отражения были пересняты при скорости 0,5 град./мин. Время экспозиции — 1 с.

Элементный анализ катодных осадков проводили на рентгенофлуоресцентном элементном анализаторе МАКС-GV.

Для определения содержания общего углерода в образцах использовали углеродный анализатор Multi EA 2000 CS.

Результаты и обсуждение

Первая задача, требующая решения для изучения механизма совместного электровыделения вольфрама и кобальта, — определение растворимости вольфрамата кобальта в вольфрамате натрия. Для этого был использован метод циклической вольтамперметрии.

Потенциал электровосстановления ионов кобальта на фоне вольфрамата натрия составляет $-(0,5 - 0,8)$ В. Механизм электровосстановления кобальта на фоне вольфрамата натрия носит необратимый характер (рис. 1), о чем можно судить по форме самих вольтамперограмм (более растянутых по оси потенциалов) и по разнице потенциалов катодного и анодного пиков (200 – 300 мВ). Результаты рентгенофазового анализа продуктов потенциостатического электролиза при потенциале $-0,7$ В показали наличие металлического кобальта (рис. 3а).

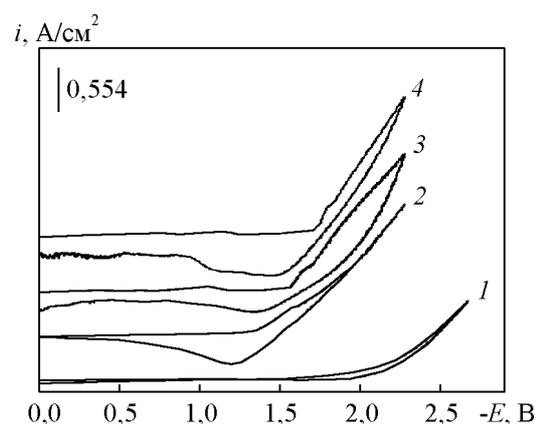


Рис. 1. Вольтамперные кривые расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$, при последовательном добавлении CoWO_4 и Li_2WO_4 ; катод — Pt; скорость поляризации 0,1 В/с, $T = 1173$ К, при $C(\text{CoWO}_4) \cdot 10^{-4}$ моль/см³: 1 — фоновая кривая; 2 — 0; 3 — 1,0; 4 — 2,0; $C(\text{Li}_2\text{WO}_4)$, мол.-%: 1 — 0; 2 — 4 — 40,0.

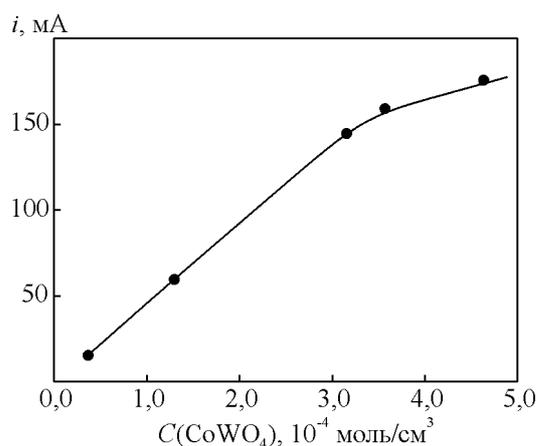


Рис. 2. Зависимость тока пика электровосстановления CoWO_4 от концентрации CoWO_4 .

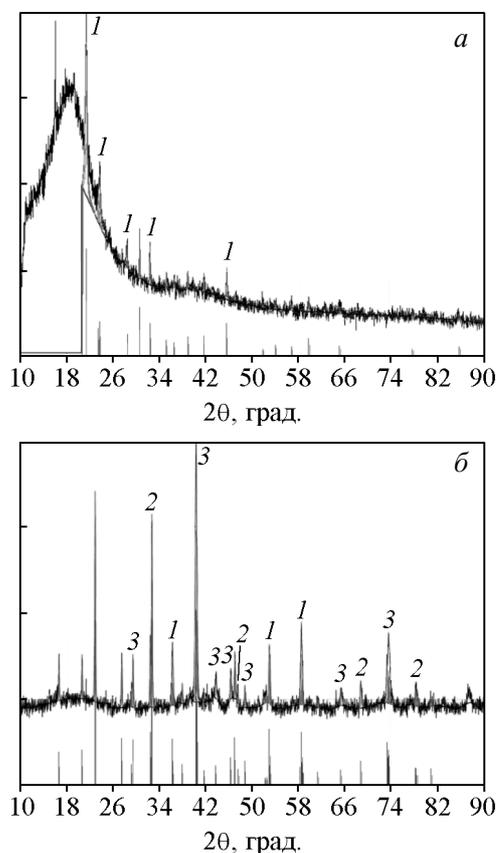


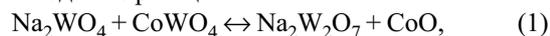
Рис. 3. Рентгенограммы катодного осадка, полученного потенциостатическим электролизом из расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{CoWO}_4$ (а, б), катод – платиновая пластина, $S = 2,7 \text{ см}^2$, $T = 1173 \text{ К}$, потенциал $-0,7 \text{ В}$. Стандартные линии: а: 1 – Co; б: 1 – W; 2 – Co_7W_6 , 3 – Co_3W .

Зависимость плотности тока пика электровосстановления CoWO_4 от концентрации CoWO_4 является линейной до концентрации порядка $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ (2,5–3,0 масс.%) (рис. 2).

Добавление в электролит содержащий вольфраматы натрия и кобальта, вольфрамата лития приводит к проявлению волны восстановления ионов вольфрама, в результате образования электроактивных частиц при потенциале $-(1,5 - 1,7) \text{ В}$ относительно платинокислородного электрода сравнения. Таким образом, избыток ионов лития приводит не только к смещению вольтамперограмм в положительную область потенциалов относительно фоновой кривой, но и к небольшому ($\sim 100 \text{ мВ}$) сближению потенциалов выделения вольфрама и кобальта (рис. 1). Высота тока восстановления вольфрама увеличивается с повышением концентрации ионов лития, что связано с ростом концентрации электроактивных частиц — ионов вольфрама, катионизированных ионами лития $[\text{Li}_x\text{WO}_4]^{x-2}$, где $x \geq 2$.

Рентгенофазовый анализ катодных осадков, полученных при потенциале $-(1,5 - 1,7) \text{ В}$, показал наличие металлической фазы W и интерметаллидов Co_7W_6 , Co_3W (рис. 3б).

На основе анализа вольтамперных зависимостей вольфраматного расплава содержащего вольфрамат кобальта можно предположить, что взаимодействие происходит по реакции



В связи с тем, что вольфрамат кобальта является относительно дорогостоящим веществом, а его синтез сопряжен с определенными трудностями, представлялось интересным провести аналогичные исследования электрохимического поведения для более доступных и дешевых, по сравнению с вольфраматом, хлоридом Co в вольфраматном расплаве.

Результаты проведенных экспериментов показали сходство вольтамперных зависимостей хлорида и вольфрамата Co в вольфраматном расплаве, что подтверждают вольтамперограммы представленные на рис. 4.

Взяв за основу полученные данные, мы сочли целесообразным применение хлорида Co для электрохимического синтеза твердосплавных композиций на основе карбида вольфрама и кобальта.

Исходя из приведенных выше исследований по совместному электровосстановлению вольфрама и углерода, ионов кобальта мы предприняли попытку реализовать электрохимический синтез двойных карбидов W – Co – C в расплавленных системах Na_2WO_4 (51,0 мол.%) – Li_2WO_4 (34,0 мол.%) – Li_2CO_3 (15,0 мол.%) – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), Na_2WO_4 (48,9 мол.%) – Li_2WO_4 (32,6 мол.%) – Li_2CO_3 (18,5 мол.%) – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), Na_2WO_4 (46,8 мол.%) – Li_2WO_4 (31,2 мол.%) – Li_2CO_3 (22,0 мол.%) – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³).

Таблица 1

Результаты рентгеноструктурного анализа и анализа на содержание свободного углерода двойных карбидов вольфрама полученных потенциостатическим электролизом расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ (15,0; 18,5; 22,0 мол.%) – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) в интервале плотностей тока 1,0 – 12,0 А/см²

Состав электролита, мол.%	Плотность тока, А/см ²	Напряжение в ванне, В	Общий углерод, %	Фазовый состав
Na_2WO_4 (48,9 мол.%) – Li_2WO_4 (32,6 мол.%) – Li_2CO_3 (18,5 мол.%) – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см ³)	1,0 – 8,0	2,0 – 4,5	6,834	WC, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$
Na_2WO_4 (48,9 мол.%) – Li_2WO_4 (32,6 мол.%) – Li_2CO_3 (18,5 мол.%) – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см ³)	8,0 – 12,0	2,0 – 4,5	3,748	W, WC, W_2C , $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$
Na_2WO_4 (46,8 мол.%) – Li_2WO_4 (31,2 мол.%) – Li_2CO_3 (22,0 мол.%) – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см ³)	8,0 – 12,0	2,0 – 4,5	5,4	WC, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$

Электролиз проводили в гальваностатическом режиме, которому соответствовали низкие (1,0 – 2,0 А/см²), растущие (1,0 – 8,0 А/см²) и высокие (8,0 – 12,0 А/см²) плотности тока.

Результаты проведенных рентгеноструктурных анализов и анализов на содержание свободного углерода представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 можно сделать вывод, что при плотности тока 1,0 – 2,0 А/см² в системе Na_2WO_4 (51,0 мол.%) – Li_2WO_4 (34,0 мол.%) – Li_2CO_3 – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) достаточной концентрацией Li_2CO_3 является 15,0 мол.%; при плотности тока 1,0 – 8,0 А/см² в системе Na_2WO_4 (48,9 мол.%) – Li_2WO_4 (32,6 мол.%) – Li_2CO_3 – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) – Li_2CO_3 – 18,5 мол.%; при плотности тока 8,0 – 12,0 А/см² в системе Na_2WO_4 (46,8 мол.%) – Li_2WO_4 (31,2 мол.%) – Li_2CO_3 – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) – Li_2CO_3 – 22,0 мол.%. Данные результаты подтверждены рентгенофазовым анализом (ДРОН-6) и анализом на общий углерод (multi EA 2000 CS).

Проведен анализ двойных карбидов вольфрама и кобальта на содержание W, Co в образцах, полученных в результате потенциостатического электролиза в расплавленных системах Na_2WO_4 (51,0 мол.%)

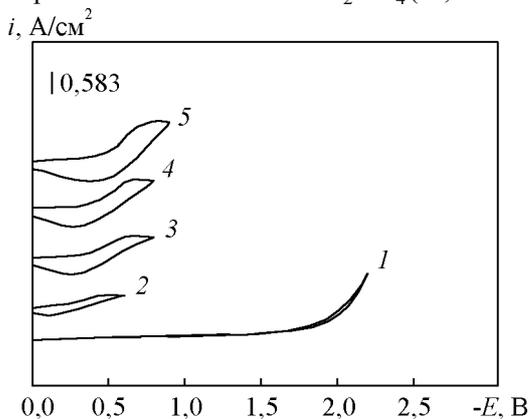


Рис. 4. Вольтамперные кривые расплава Na_2WO_4 , содержащего CoCl_2 . Катод — Pt, скорость поляризации — 0,1 В/с; $T = 1173$ К. C (CoCl_2) · 10^{-4} моль/см³: 1 — фоновая кривая, 2 — 2,0; 3 — 4,0; 4 — 6,0; 5 — 8,0.

– Li_2WO_4 (34,0 мол.%) – Li_2CO_3 (15,0 мол.%) – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), Na_2WO_4 (48,9 мол.%) – Li_2WO_4 (32,6 мол.%) – Li_2CO_3 (18,5 мол.%) – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), Na_2WO_4 (46,8 мол.%) – Li_2WO_4 (31,2 мол.%) – Li_2CO_3 (22 мол.%) – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) на элементном флуоресцентном анализаторе Спектроскан МАКС-GV. Результаты рентгеноспектрального флуоресцентного анализа двойных карбидов вольфрама представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты рентгеноспектрального флуоресцентного анализа твердосплавной композиции на основе карбидов вольфрама и кобальта, полученных потенциостатическим электролизом расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ (15,0; 18,5; 22,0 мол.%) – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) в интервале плотностей тока 1,0 – 12,0 А/см²

№ п/п	Плотность тока, А/см ²	W, %	Co, %	C, %
1	1,0 – 2,0	91,576	1,288	7,136
2	1,0 – 8,0	90,834	2,332	6,834
3	8,0 – 12,0	84,190	2,320	13,49

Выводы

Определены оптимальные технологические параметры получения твердосплавной композиционной смеси WC – Co из вольфрамерно-карбонатно-хлоридного расплава: состав электролита Na_2WO_4 (48,9 мол.%) – Li_2WO_4 (32,6 мол.%) – Li_2CO_3 (18,5 мол.%) – CoCl_2 ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) и катодная плотность тока 1 – 8 А/см².

Электролизом вольфрамерно-карбонатно-хлоридного расплава содержащего ионы кобальта реализован электрохимический синтез твердосплавных композиций на основе карбида вольфрама и кобальта.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Рентгеновская диагностика материалов” при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации номер госконтракта № 16.552.11.7045

Литература

1. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998, 5 с.
2. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Наука, 2000, 13 с.
3. Gusev A.I., Rempel A.A. Nanocrystalline Materials. Cambridge, Cambridge Intern. Science Publ., 2004, p. 256 – 263.
4. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005, 12с.
5. Porat R., Berger S. Cemented Carbide Based on Nanocrystalline WC-Co Powders. II Proc. Europ. Conf. on Advan. Hard Materials Production (Stockholm, Sweden, May 1996). Stockholm, 1996, p. 101.
6. Гусев А. И., Курлов А. С. Твердые сплавы сегодня и завтра. Металлы Евразии, 2005, № 2, с. 42 – 45.
7. Миллер Т.Н. Плазмохимический синтез и свойства порошков тугоплавких соединений. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, т. 15, № 4, с. 557 – 562.
8. Косолапова Т.Я., Макаренко Г.Н., Зяткевич Д.П. Плазмохимический синтез тугоплавких соединений. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1979, т. 24, № 3, с. 328 – 333.
9. Благовещенский Ю.В., Данилкин Е.А., Егорихина Т.П., Терехов В.И. Возможности плазменного синтеза для получения ультрадисперсных порошков, в том числе с предельно малыми размерами частиц. Физикохимия ультрадисперсных систем: Матер. IV Всерос. конф. М.: МИФИ, 1998, с. 274.
10. Gao L., Kear V.H. Low temperature carburization of high surface area tungsten powders, NanoStruct. Mater., 1995, v. 5, no. 5, p. 555 – 569.
11. Gao L., Kear V.H. Synthesis of nanophase WC powder by a displacement reaction process. II Proc. 7 Intern. Tungsten Symp. Goslar, 24–27 Sept. 1996, Goslar: Intern. Tungsten Industry Assoc., 1997, p. 247.
12. McCandlish L.E., Kear V.H., Kim B.K. Processing and properties of nanostructured WC-Co, NanoStructured Materials, 1992, no. 1, p. 119 – 124.
13. Kear V.H., Wu L., Angastiniotis N.C., McCandlish L.E. Synthesis and processing of nanostructured tungsten-base materials. Advanced Topics in Materials Science and Engineering, Proc. Mex.-USA Sym. 1st, 1991, New York: Plenum, 1993, p. 315 – 320.
14. McCandlish L.E., Kear V.H., Bhatia S.J. Spray conversion process for the production of nanophase composite powders, U.S. Patent 5,352,269, Oct. 4, 1994.
15. Xueming M.A., Gang J.I. Nanostructured WC-Co alloy prepared by mechanical alloying. J. Alloys Compd., 1996, v. 245, p. L30.
16. Шаповал В.И., Делимарский Ю.К., Кушхов Х.Б. Исследование кинетических токов электровосстановления WO_4^{2-} в расплаве KCl – NaCl. Электрохимия, 1978, т. 14, вып. 8, с. 1141 – 1145.
17. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б. Влияние катиона Li^+ на кинетику электровосстановления WO_4^{2-} в эквимольном расплаве KCl – NaCl. Укр.хим.журн., 1979, т. 45, № 8, с. 698 – 701.
18. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б. Механизм образования электрохимический активных частиц при электровосстановлении WO_4^{2-} в расплаве KCl – NaCl. В кн.: Электродные процессы и методы их изучения. Киев: Наукова думка, 1978, с. 165 – 169.
19. Кушхов Х.Б., Бероева Л.М., Адамокова М.Н., Гонов С.Дж. Совместное электровыделение вольфрама, молибдена и углерода из расплава вольфрамата натрия под избыточным давлением диоксида углерода. Тез. докл. XII Российской конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Каб.-Бал. гос. универ., Нальчик, 2001, т. 1, с. 252 – 255.

Статья поступила в редакцию 18.10.2011 г.

Кушхов Хасби Билялович — Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик), профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой. Специалист в области высокотемпературной физической химии и электрохимии ионных расплавов, электрохимического получения тугоплавких и редкоземельных металлов, электрохимического синтеза наноматериалов конструкционного и функционального назначения, электрохимического модифицирования и металлизации сверхтвердых материалов. E-mail: hasbikuschhov@yahoo.com.

Квашин Виталий Анатольевич — Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик), младший научный сотрудник. Специалист в области высокотемпературной электрохимии тугоплавких металлов, углеродных и композиционных наноматериалов. E-mail: kva@list.ru.

Адамокова Марина Нургалиевна — Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик), кандидат химических наук, старший преподаватель. Специалист в области высокотемпературной электрохимии тугоплавких металлов, углеродных и композиционных наноматериалов. E-mail: lab126@mail.ru, adamokovam1@yahoo.com.

Карданов Анзор Лионович — Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик), аспирант. Специалист в области высокотемпературной электрохимии тугоплавких металлов, углеродных и композиционных наноматериалов. E-mail: anzor-kardanov@mail.ru.