Электрохимическое восстановление ионов бора и углерода в ионных расплавах

Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Тлимахова М.А., Кушхова Д.А.

Повышенный интерес к вопросам разработки новых, более эффективных методов получения тугоплавких соединений, и в их числе карбида бора, продиктован непрерывно расширяющимся их использованием для нужд сотехники. Карбид бора находит временной широкое применение машиностроении, как в форме порошков, так и в форме спеченных или литых деталей. Благодаря высокой абразивной способности он используется при шлифовании и полировании твердых материалов (стекол, керамики, кварца, минералов, технических камней), заточке и доводке резцовых пластин ИЗ твердых сплавов. В форме спеченных изделий, сцементированных разными связками, этот материал применяется для изготовления шлифовальных и разрезных кругов, режущих элементов буровых колонок и инструментов для обработки твердых материалов, высокоомных сопротивлений, полупроводниковых термопар, наконечников мундштуков для сварки в защитных газах [1]. Карбид бора - составная часть наплавочных смесей, имеющих высокую стойкость абразивного изнашивания [2, 3]. В₄С используется для изготовления пескоструйных сопл, инструментов для правки шлифовальных кругов, матриц для протяжки абразивных стержней, фильер, химической посуды [1], инденторов для измерения твердости карбидов до 2170°C [2], электродов электролитического метода получения порошков. Карбиды бора используются в качестве поглотителей нейтронов.

Анализ литературных данных показывает, что существуют различные способы получения карбида бора, среди которых можно выделить следую-

щие: синтез из элементов; восстановление оксида бора различными восстановителями (углерод, магний); восстановление хлорида бора углеродом и осаждение из газовой фазы. Эти методы имеют свои преимущества и недостатки. Что касается возможности электрохимического синтеза из расплавов, то информации в литературе практически нет.

В связи с этим целью данной работы стала изучение механизма совместного электровосстановления фторборат-иона и диоксида углерода, с целью дальнейшего поиска условий электрохимического синтеза карбида бора из галогенидных расплавов под избыточным давлением углекислого газа.

Экспериментальная часть работы

Для исследования механизма электровосстановления боридов молибдена, а также для анализа катодных продуктов использовали следующие методы:

- потенциостатический и гальваностатический электролиз;
- рентгенофазовый метод изучения фазового состава продуктов;
- рентгенофлуоресцентный элементный анализ;
- дифракционный анализ лазерный дифракционный анализатор Fritsch Analysette-22 (Nanotech);
- сканирующая электронная микроскопия сканирующий растровый электронный микроскоп VEGA3 LMH (TESCAN).

Важной особенностью высокотемпературного электрохимического эксперимента является зависимость получаемых результатов от наличия небольших примесей в расплаве электролита и в материале электродов. Это предъявляет серьезные требования к очистке исходных солей, а также материалов, применяемых для изготовления электродов.

Выбор фоновых электролитов и компонентов для совместного электрохимического выделения бора и углерода определялся данными термодинамических расчетов напряжений разложений соединений и

литературными сведениями об их кислотно-основных свойствах.

В качестве фоновых электролитов использованы: хлорид натрия, хлорид калия марки «о.с.ч.» предварительно высушивались при температуре 300 °C в течении $3\div4$ часов, а затем переплавлялся в платиновом тигле под вакуумом. Внесены добавки KBF₄ (1 моль.%), и Na₂CO₃ (1 моль.%).

Совместное электрохимическое восстановления ионов бора и углерода в расплаве NaCl-KCl-KBF₄-Na₂CO₃

Для изучения совместного электровыделения углерода и бора использовали была проведена серия электролизов расплава NaCl-KCl-KBF₄-Na₂CO₃ с использованием в качестве катода графита МПГ-8, при температуре 850 °C, при потенциале E=-2.8B и времени проведения электролиза $\tau=60$ мин.

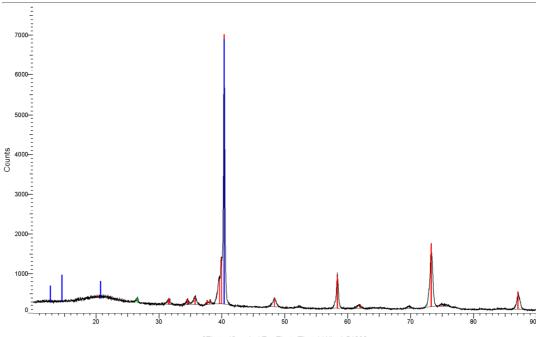
В качестве анода использовали графитовый тигель, катодом служил графитовый брусок. Электролиз осуществляется в открытой системе в потенциостатическом режиме. После окончания электролиза катод с осажденным продуктом в виде «солевой груши» для удаления соли тщательно отмывался горячей дистиллированной водой декантацией. Катодный осадок промывали и высушивали в сушильном шкафу.

Полученный катодный осадок исследовали методом РФА (Рис.1.)

Проведено микроскопическое исследование (сканирующая электронная микроскопия) образца карбида бора, полученного электролизом в расплаве $NaCl-KCl-KBF_4-Na_2CO_3$ (Puc.2).

Гранулометрический состав полученных катодных осадков был установлен с использованием Fritch Analysette-22 Nanotech. На рис. 3 представлены результаты по гранулометрическому дисперсному составу образцов катодных осадков полученных потенциостатическим электролизом из расплава NaCl-KCl-KBF₄-Na₂CO₃ при температуре 850°C и потенциале -2,8 В. Дисперсионный состав образца колеблется в пределах 0,1-0,5 мкм и 1-10мкм.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



2Theta (Coupled TwoTheta/Theta) WL=1.54060

Show	Icon	Color	Index	Name Parent Sca		Scan
Yes	-		1	DIF (26-02-2015- CB.brml)	Pattern List #3	26-02-2015-CB.brml #1
Yes	•		2	PDF 00-049-1720	Pattern List #3	26-02-2015-CB.brml #1
Yes	•		3	PDF 00-056-0159	Pattern List #3	26-02-2015-CB.brml #1
Yes	•		4	PDF 00-044-1206	Pattern List #3	26-02-2015-CB.brml #1
Yes	•	-	5	PDF 01-086-1122	Pattern List #3	26-02-2015-CB.brml #1

Palkan #	Compound Name	Fermula	Y-Scale	Mu DE	Me User	S-Q
DIF (26-02-2015- CB.brml)	Commander Sample ID		100.0000 %			
PDF 00-049-1720	Carbon	C60	98.1292 %			
PDF 00-056-0158	Graphite	c	1.6657 %			
PDF 00-044-1206	Boron Carbide	B10 C	1.2254 %			
PDF 01-086-1122	Boron Carbids	B12 (B C2),815 (B3),185	1.1996 %	0.400		

Рис.1. Рентгенограмма катодного осадка, полученного электролизом в расплаве NaCl-KCl-KBF₄-Na₂CO₃ при температуре 850°C и потенциале -2,8 В, катод - графит.

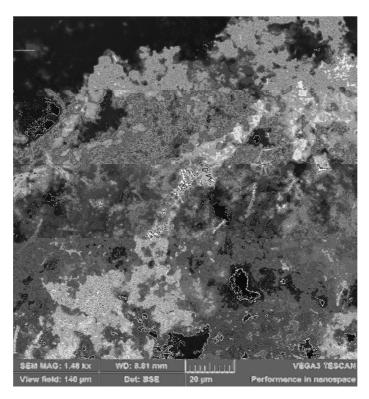


Рис.2. Микросимок катодного осадка, полученного электролизом в расплаве NaCl-KCl-KBF₄-Na₂CO₃ при температуре 850°C и потенциале -2,8 В, катод - графит.

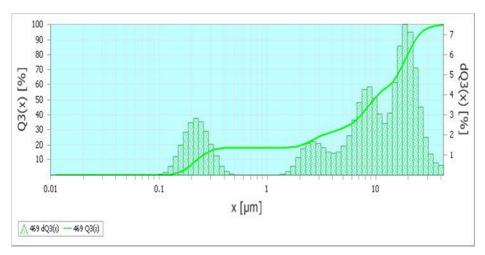


Рис.3. Результаты по дисперсионному составу порошка карбида бора полученного в расплаве состава NaCl-KCl-KBF₄-Na₂CO₃ при температуре 850° C и потенциале -2,8 В, катод - графит.

ВЫВОДЫ

- 1.Проведен электрохимический синтез карбида бора из галогенидно-оксидных расплавов;
- 2. Проведены исследования влияния различных параметров ведения электролиза на структуру осаждаемых осадков (температура, потенциал проведения электролиза).
- 3. Установлен элементный и фазовый состава полученных катодных продуктов методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Подтверждено наличие фаз карбида бора.
- 4. Установлен гранулометрический состав синтезированного порошка карбида бора, разброс по размерам частиц порошков находится в пределах ,1-0,5 мкм и 1-10мкм.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № 2011/54 с кодом 2263.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бор его соединения и сплавы. Киев, Изд-во АН УССР, 1960. Авт.: Самсонов Г.В., Марковский А.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г. и др.
- 2. Тугоплавкие карбиды. Под ред. член-кор. АН УССР. Г.В. Самсонова, Киев, "Наукова думка", 1970, с. 132.
- 3. Шутов И. Д., Добровольский А. Г. Газопорошковая наплавка карбидом бора. "Порошковая металлургия", 1970, № 9, с. 30-34.