



Рис. 1. Морфологія поверхні технічно чистого титану BT1-0 після напилення алюмінію (а) та наступного азотування (б) ($\times 500$)

У процесі термодифузійного насичення в середовищі молекулярного азоту на поверхні, згідно результатів рентгенівського фазового аналізу, формується покриття на основі нітриду алюмінію. Якість поверхні не погіршується (рис. 1, б). Значення шорсткості поверхні знаходиться у межах 4 класу шорсткості, і становить 7,9 мкм. В той же час поверхнева твердість збільшується до 12 ГПа, що у 6 разів перевищує значення для необробленого титану.

Томашенко И.А.¹, Чеховский И.Ю.¹, Габ А.И.¹, Малышев В.В.^{1,2}

**(¹Университет «Украина», ²Институт общей и неорганической химии, г. Киев)
СИНТЕЗ СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВОВ**

E-mail: viktor.malyshев.igic@gmail.com

Метод электролиза расплавленных солей с успехом применяется для синтеза карбидов, силицидов, боридов переходных металлов, разработаны технологии этих процессов. Такой важный класс соединений, как сульфиды, к сожалению, выпал из объектов исследования электрохимиков.

В литературе имеется всего несколько работ, в которых сообщалось об электролитическом получении сульфидов молибдена из расплавленных солей. Почти во всех работах использовались расплавы-растворители на основе фторидов, боратов щелочных металлов. Источником тугоплавкого металла служили его оксиды. Сера вводилась в расплав в виде сульфата натрия или в элементарном виде. Механизм процессов, протекающих на электроде, не изучен ни в одной из работ.

Сульфиды молибдена, благодаря своей кристаллической структуре являются хорошим смазочным материалом и отличаются высокой каталитической активностью и селективностью в реакциях типа конденсации и дегидратации. Антифрикционные свойства сульфида молибдена зависят от чистоты порошка, величины частиц. Метод высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) позволяет получать продукт, как в виде покрытия, так и порошка и целенаправленно изменять отмеченные свойства осадка.

Термодинамическим обоснованием синтеза и выбора компонентов для его осуществления послужил выполненный расчет и сопоставление равновесных потенциалов разложения окискоединений серы и молибдена в области температур 900...1200 К, базирующийся на термодинамических данных. Под равновесным потенциалом разложения принимали величину, обратную ЭДС электрохимической цепи, токообразующей реакцией которой является синтез этого соединения.

Результаты расчетов возможных путей электровосстановления сульфатов натрия, калия, лития, магния для температур 900...1000 К показывают, что наиболее предпочтительными будут первые два – выделение серы и разряд до сульфид аниона. Этот вывод подтверждается литературными данными по исследованию электровосстановления сульфатсодержащих расплавов. Выбраны возможные пары компонентов для синтеза. Сульфаты и молибдаты, имеющие близкие значения потенциалов выделения серы и молибдена, рассматривались как наиболее подходящие компоненты для синтеза сульфида молибдена. При 1000 К таковыми являются:

1. Li_2SO_4 {потенциал выделения серы (E°_{S}) = -0,99 В} – MgMoO_4 {потенциал выделения молибдена (E°_{Mo}) = -0,97 В};
2. K_2SO_4 { $E^\circ_{\text{S}} = -1,38$ В} – Na_2MO_4 ; { $E^\circ_{\text{Mo}} = -1,40$ В};
3. Li_2SO_4 { $E^\circ_{\text{S}} = -0,99$ В} – $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ { $E^\circ_{\text{Mo}} = -0,92$ В}.

Для исследований нами выбрана первая пара компонентов.

На вольтамперограмме расплава $\text{KCl-NaCl-MgMoO}_4-\text{Li}_2\text{SO}_4$ наблюдаются две волны. Первая при потенциале -0,6 В, высота ее не растет с увеличением концентрации деполяризатора, что позволяет отнести ее за счет сплавборазования с платиной. Вторая волна наблюдается при потенциалах – (0,9...1,3) В и ее токи линейно растут с увеличением концентрации молибдата. Потенциал полулука второй волны равен -1,05, что близко к расчетному потенциальному выделения Мo из MgMoO_4 . Потенциостатический электролиз при потенциале второй волны обнаруживает в качестве катодного продукта порошок молибдена. Волна электровосстановления Li_2SO_4 нестабильна во времени, как в чисто оксидном, так и хлоридно-молибдатном расплаве. Ее потенциал полулука равен -0,88 В относительно платино-кислородного электрода сравнения. Это значение близко к расчетному потенциальному выделения сульфид-аниона (-0,85 В).

В расплаве $\text{KCl-NaCl-MgMoO}_4-\text{Li}_2\text{SO}_4$ реализован высокотемпературный электрохимический синтез дисперсных порошков сульфида молибдена.

Троснікова І.Ю., Зайчук Т.П., Лобода П.І.

(КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ)

ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДИХ СПЛАВІВ

Незважаючи на величезний прогрес, досягнутий у виробництві твердих сплавів протягом останніх десятиліть, все ще залишаються як технологічні, так і матеріалознавчі проблеми, включаючи розробку нових удосконалених матеріалів із застосуванням сучасних технологій [1].

Тверді сплави на основі карбіду вольфраму, що насьогодні є одними з найбільш розповсюджених інструментальних та конструкційних матеріалів у сучасному виробництві, складаються із тугоплавкої карбідної складової та пластичної цементуючої фази на основі кобальту, нікелю і, в окремих випадках, заліза, або їх поєднання. В останні десятиліття вони все більш широко використовуються в якості конструкційних деталей різних машин та механізмів. Це деталі пар тертя, прокатні валки, робочі елементи апаратів високого тиску, вставки висадочних матриць і т. п. Номенклатура сплавів постійно розширяється. Вони відрізняються фазовим складом, властивостями і структурою фаз, розмірами структурних складових, їх розташуванням в об'ємі твердосплавного виробу.

Незважаючи на широкий спектр досліджень у цій області, що дають розуміння про природу, властивості, особливості виготовлення твердих сплавів, дозволяють одержувати матеріали з високими експлуатаційними характеристиками, їх модернізація є досі актуальним завданням.

Як відомо, в сучасній науковій літературі з твердих сплавів, однією із важливих характеристик вольфрамових твердих сплавах є карбідний скелет [2].