

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ И КРИСТАЛЛОВ КАРБИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ

Высокий интерес к покрытиям тугоплавких металлов и их карбидам на армирующих углеродных волокнах связан с применением таких материалов в аэрокосмической технике, самолетостроении, машиностроении и т.д. [1]. Покрытия карбидов тугоплавких металлов улучшают механическую прочность волокон, совместимы с волокном при высоких температурах в агрессивных средах. Композиты, армированные этими волокнами, проявляют "вязкий" характер разрушения, обладают улучшенными механическими и термоокислительными характеристиками в экстремальных условиях. Они могут быть использованы как термостойкие элементы конструкций, включая носовые обтекатели, секции передних кромок летательных аппаратов, элементы газотурбинных двигателей нового поколения. Карбиды тугоплавких металлов находят широкое применение в катализе и электрокатализе.

Существует большое количество способов нанесения покрытий карбидов тугоплавких металлов. В первую очередь среди них следует отметить так называемые CVD-методы (chemical vapor deposition – химическое осаждение из паровой или газовой фазы). Широко применяемый метод, но он сложен в аппаратурном плане и является дорогим. Перспективны методы физического осаждения из пара, но и эти методы требуют довольно сложного аппаратурного оформления и являются дорогими. К тому же они не позволяют покрывать изделия значительных размеров, кроме того для методов осаждения из пара характерны трудности с равномерным распределением покрытия по поверхности изделий. Процессы совместной пластической деформации связаны с промежуточными отжигами в вакууме или инертной атмосфере. Плакирование взрывом неприменимо к изделиям сложной формы и значительной длины. При использовании детонационного нанесения пористость покрытий составляет 1-3 %, а плазменных 5-15 %. Существуют и стандартные методы восстановления оксидов графитом при 1400-1800 °С, которые также являются довольно затратными.

Способы получения пленок и покрытий карбидов тугоплавких металлов из солевых расплавов лишены вышеперечисленных недостатков и относительно просты в аппаратурном оформлении.

В настоящей работе были использованы метод бестокового переноса [2, 3] в расплавах NaCl–KCl–«металлсодержащая соль» (K_2TaF_7 , K_2NbF_7 , Na_2WO_4 и Na_2MoO_4) в контакте с тугоплавким металлом (Me – Ta, Nb, W и Mo) и электролитические режимы синтеза карбидов тугоплавких металлов при температуре 800–900 °С и времени процесса от 0.5 до 24 часов. Покрyтия карбидов тантала и ниобия на углеродных волокнах (Карбопон-В-22) были синтезированы методом бестокового переноса. Покрyтия карбида вольфрама WC с небольшим количеством кристаллов полукарбида вольфрама W_2C , а также кристаллы полукарбида молибдена Mo_2C на углеродных волокнах также были получены методом бестокового переноса. Установлено, что использование импульсного и гальваностатического режимов электролиза приводит к увеличению соотношения W_2C к WC в катодных продуктах.

При синтезе карбидов тугоплавких металлов не наблюдалось сращивания углеродных волокон друг с другом, покрyтия получались равномерными как по сечению, так и по длине всего волокна. Толщина покрyтий карбидов тантала TaC и ниобия NbC составляла порядка 50 – 250 нм, толщина пленок карбидов вольфрама составляла от нескольких нанометров до десятков нанометров. Размеры кристаллов – от нескольких сотен нанометров для W_2C до нескольких микрон для Mo_2C .

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакланова Н.И., Зима Т.М. Барьерные покрyтия на углеродных и карбидокремниевых волокнах для композитов с керамической матрицей. Химия в интересах устойчивого развития. 2006, т.14, с.243–246.
2. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991, 176 с.
3. Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Synthesis of Carbides Refractory Metal Nanocoatings on Carbon Fibers and Nanoneedles of Silicon in Molten Salts. ECS Trans. 2012; 50(11), P. 711-716.