

Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV – VI групп

В.И.Шаповал, В.В.Мальшев, И.А.Новоселова, Х.Б.Кушхов

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Украины
252680 Киев, просп. Палладина, 32/34, Украина, факс (044) 444 – 3070*

*Кабардино-Балкарский государственный университет
260017 Нальчик, ул. Ленина, 34, факс (866) 222 – 1585*

Дан анализ современного состояния исследований в области высокотемпературного электрохимического синтеза карбидов, боридов и силицидов металлов IV – VI групп в ионных расплавах. Обсуждены современные проблемы электрохимического синтеза и направления его развития. Приведены результаты исследований в области высокотемпературного электрохимического синтеза, выполненных в последнее время.

Библиография — 103 ссылки.

Оглавление

I. Введение	133
II. Метод высокотемпературного электрохимического синтеза	133
III. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза	136
IV. Высокотемпературный электрохимический синтез многокомпонентных тугоплавких соединений	138

I. Введение

Повышенный интерес к вопросам разработки новых эффективных методов получения тугоплавких соединений — карбидов, боридов, силицидов металлов IV – VI групп — продиктован непрерывно расширяющимся их использованием для нужд современной техники. Сравнительный анализ существующих методов синтеза металлоподобных тугоплавких соединений (МТС) показал, что одним из весьма перспективных, но пока мало изученных, методов является высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС) в ионных расплавах.¹

В.И.Шаповал. Доктор химических наук, заведующий отделом высокотемпературного электрохимического синтеза ИОНХ НАН Украины. Область научных интересов: химия и электрохимия ионных расплавов, высокотемпературный электрохимический синтез, химия и электрохимия полупроводниковых и диэлектрических материалов в расплавах.

В.В.Мальшев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же отдела. Область научных интересов: химия и электрохимия ионных расплавов, высокотемпературный электрохимический синтез.

И.А.Новоселова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же отдела. Область научных интересов: химия и электрохимия ионных расплавов, химия и электрохимия полупроводниковых и диэлектрических материалов в расплавах.

Х.Б.Кушхов. Доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета. Область научных интересов: химия и электрохимия ионных расплавов, многоэлектронные системы в ионных расплавах.

Дата поступления 7 июля 1994 г.

В основе ВЭС металлоподобных тугоплавких соединений лежат многоэлектронные процессы электровыделения металлов и неметаллов из ионных расплавов.^{2–4} Отсутствие информации о теоретических основах и принципах управления как многоэлектронными процессами, так и процессами ВЭС не позволяло осуществлять электросинтез на практике. Поэтому интерес к ним в одно время ослаб. Однако накопленные в последние два десятилетия систематические данные по многоэлектронным процессам выделения тугоплавких металлов и неметаллов послужили научной базой и толчком к возрождению интереса к проблеме ВЭС.^{2, 5–21}

II. Метод высокотемпературного электрохимического синтеза

1. Варианты метода высокотемпературного электрохимического синтеза

Сущность высокотемпературного электрохимического синтеза МТС заключается в одновременном или последовательном проведении многоэлектронных электрохимических реакций выделения металла и неметалла, в результате которых на катоде образуется и осаждается требуемый продукт (карбид, борид, силицид). Следует подчеркнуть, что необходимым условием реализации электрохимического синтеза является наличие электронной проводимости у осаждаемого соединения.

Существуют два варианта проведения ВЭС.¹ В первом варианте расплавленный электролит содержит один из компонентов в ионной или молекулярной форме, который разряжается на электроде, являющемся другим компонентом. В качестве разряжающего компонента используют либо соединения углерода, кремния, бора, которые восстанавливаются

до элементарного состояния на катоде из тугоплавкого металла (электрохимические карбидизация,^{22–23} силицирование,^{24–25} борирование^{26–28}), либо оксианионы тугоплавкого металла, которые восстанавливаются до металла на графитовом катоде.^{29–30} Все эти процессы протекают с малыми скоростями при относительно высоких температурах и позволяют получить лишь соединения переменного состава в виде покрытий.

Во втором варианте электролит содержит оба компонента, которые разряжаются одновременно или последовательно на нейтральном электроде, после чего происходит химическое взаимодействие продуктов разряда. Этот вариант выглядит более привлекательно в теоретическом и практическом отношениях, поскольку позволяет путем варьирования режима электролиза (состав электролита, температура, плотность тока) получать МТС требуемого состава как в виде покрытий, так и в виде высокодисперсных порошков.

2. Синтез карбидов тугоплавких металлов

Впервые электрохимический синтез карбидов молибдена и вольфрама осуществлен Андрие и Вейсом.³¹ Порошки карбидов получены электролизом расплава $\text{LiF} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{MO}_3$ (где $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Стехиометрический состав осажденных порошков зависел от отношения концентраций $[\text{CO}_3^{2-}]:[\text{MO}_3]$.

Дальнейшее развитие метода ВЭС карбидов было связано с подбором новых составов электролитов. Условия получения карбидов тугоплавких металлов приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание факт, что во всех случаях расплавленные смеси неизменно содержали фторидную, боратную или карбонатную составляющие. Тугоплавкий металл при этом вводили в виде оксида или оксисоли щелочного металла.

Интересный способ получения карбидов металлов был предложен в патенте³³. Его своеобразие заключается в том, что был использован расплав, не содержащий карбоната-иона. Источником углерода служил растворимый графитовый анод. Возможности этого варианта, однако, следует признать ограниченными из-за наличия анодных эффектов

на угольных электродах и коррозионной активности расплавленной среды.

При попытке распространить подход, предложенный в работе³³, на другие карбиды было обнаружено,³⁶ что при хорошей осушке фторидов графитовые аноды массу не теряли и карбиды не образовывались. Причина наблюдаемого факта, по мнению авторов работы³⁶, заключается в том, что углерод электрохимически взаимодействует с расплавом только при наличии влаги. В этой связи они предложили свой вариант ВЭС карбидов, базирующийся на методе Меллорса–Сендероффа.^{41–49} Характерными особенностями данного метода являются следующие: электролит содержит только анионы фторида; доля катионов щелочных металлов в общем количестве катионов колеблется от 15 до 75%; в расплаве отсутствуют оксианионы комплексобразователей.

Этим требованиям удовлетворяет тройная эвтектика $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$. Вводя в нее карбонат калия и оксиды или галогениды тугоплавкого металла, Штерн с сотр.^{35–40} получил покрытия из карбидов металлов IV–VI групп. Однако вызывает сомнение факт, что карбонат-ион и фторидные комплексы K_2TaF_7 , K_2NbF_7 , K_2CrF_6 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , а тем более K_3MoCl_6 , совместимы и могут существовать в расплаве $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$. Действительно, в более поздней работе⁴⁴ описывается только процесс получения карбида вольфрама с использованием Na_2WO_4 .

В работе⁴⁵ показана возможность электролитического осаждения карбида кремния SiC из расплава $\text{NaF} - \text{KF} - \text{K}_2\text{SiF}_6 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ в виде порошков, покрытий и дендритов.

Попытка теоретически обосновать электрохимический синтез карбидов была предпринята лишь в статье³⁶. При этом, однако, не было уделено должного внимания рассмотрению механизма данных процессов.

3. Синтез силицидов тугоплавких металлов

Впервые ВЭС силицидов был осуществлен Додеро.⁴⁶ Им синтезированы силициды титана, циркония, хрома электролизом расплавленных смесей Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 с оксидами и фторидами титана, циркония и хрома.

Таблица 1. Электрохимические системы и условия ВЭС карбидов тугоплавких металлов

Электролит	Компонент с тугоплавким металлом	Компонент с углеродом	Параметры электролиза		T, K	Катодный продукт	Ссылки
			U, В	$i_k \cdot 10^{-2}, \text{A} \cdot \text{м}^{-2}$			
$\text{LiF} - \text{NaBO}_2$	$\text{WO}_3, \text{MoO}_3$	Na_2CO_3	3		1050–1100	$\text{WC}, \text{W}_2\text{C} (\text{Mo}_2\text{C})$	31
$\text{NaF} - \text{KF} - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Na_2MoO_4	Na_2CO_3		86	1300	Mo_2C	32
$\text{NaCl} - \text{NaF} - \text{NaOH} - \text{B}_2\text{O}_3, (\text{NaBO}_2, \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$	Na_2WO_4	Графитовый анод		10–150	1300	WC	33
$\text{NaF} - \text{KF} - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Ta}_2\text{O}_5, \text{Nb}_2\text{O}_5$	Na_2CO_3	0.3–0.8		1100	TaC, NbC	34
$\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$	K_2TaF_7	K_2CO_3	0.4–0.9		1023–1073	Ta_2C	34
$\text{NaF} - \text{KF}$ $\text{LiF} - \text{NaF}$ $\text{LiF} - \text{KF}$ $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$	$\text{K}_2\text{TiF}_6, \text{R}_2\text{HfF}_6, \text{K}_2\text{ZrF}_6, \text{K}_2\text{NbF}_7, \text{K}_2\text{TaF}_7, \text{K}_2\text{CrF}_6, \text{K}_3\text{MoCl}_6$	K_2CO_3	1.5		973–1023	Карбиды Cr, Mo, W, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf	35–41
$\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$	Na_2WO_4 или вольфрамный анод	K_2CO_3	1.0–1.5	2–7	973–1023	W_2C	39, 40, 45
$\text{LiF} - \text{KF}$	K_2SiF_6	Li_2CO_3		3–5		SiC	45
$\text{LiF} - \text{NaBO}_2$	K_2SiF_6	Na_2CO_3		3–5		SiC	45

Таблица 2. Электрохимические системы и условия ВЭС силицидов тугоплавких металлов

Электролит	Компонент с тугоплавким металлом	Кремнийсодержащий компонент	U , В	T , К	Катодный продукт	Ссылки
Na_2SiF_6 (K_2SiF_6)	TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , фториды Ti, Zr, Cr	Na_2SiF_6 (K_2SiF_6)	1.9–2.1	1273	TiSi_2 , ZrSi_2 , CrSi_2	46
$\text{NaCl} - \text{KCl}$	K_2TiF_6	K_2SiF_6	1.3–1.5	973	TiSi_2	47
$\text{LiF} - \text{KF}$ $\text{NaF} - \text{KF}$ $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$	K_2TaF_7 K_2TiF_6 K_2ZrF_6	K_2SiF_6	1.2	1023	TaSi_2 , TiSi_2 , ZrSi_2	48, 49

Электролизом расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{SiF}_6 - \text{K}_2\text{TiF}_6$ синтезирован TiSi_2 (см. ⁴⁷). Авторами работы ⁴⁷ были изучены катодные процессы при выделении TiSi_2 из хлоридно-фторидных расплавов.

Электроосаждение силицидов IV–VI групп из расплава, состоящего из эвтектической смеси фторидов щелочных металлов, кремния (в виде фторсиликата калия) и тугоплавкого металла (в виде фтористой соли), описано в патенте ⁴⁸. Более детально электроосаждение покрытий из силицида тантала описано в статье ⁴⁹.

Условия получения силицидов тугоплавких металлов приведены в табл. 2.

4. Синтез боридов тугоплавких металлов

В 1929 г. Андрие ⁵⁰ опубликовал работу по получению боридов электролизом расплавов фторидов и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, содержащих оксиды бора и тугоплавкого металла. Ему удалось синтезировать 17 боридов, в том числе TiB_2 , ZrB_2 , TaB_2 , NbB_2 , VB_2 , CrB_2 . По мнению авторов работы ⁵¹, восстановление оксидов тугоплавкого металла и бора осуществляется литием, магнием или кальцием, первично выделяющимися на катоде.

Позже Андрие и Вейс ⁵² сообщили о получении MoB и WB . Для этих целей они проводили электролиз смесей фторидов, оксидов, боратов щелочных и щелочноземельных

Таблица 3. Электрохимические системы и условия ВЭС боридов тугоплавких металлов

Электролит	Компонент с тугоплавким металлом	Борсодержащий компонент	Параметры электролиза		T , К	Катодный продукт	Ссылки
			U , В	$i_k \cdot 10^{-2}$, $\text{A} \cdot \text{м}^{-2}$			
$\text{M}_x\text{O}_y - \text{M}_x\text{F}_y$ (M — щелочной или щелочноземельный металл)	M_zO_y (M' — металлы IV–VI групп)	B_2O_3	3–10	30–100	1223–1273	TiB_2 , ZrB_2 , NbB_2 , TaB_2 , Mo_2B_5 , Cr_xB_y , WB	50, 51
$\text{M}_x\text{O}_y - \text{M}_x\text{F}_y$	$\text{M}'_z\text{O}_y$	MBO_2			1223–1323	MoB , WB	52
$\text{CaB}_4\text{O}_7 - \text{CaF}_2$	Cr_2O_3	B_2O_3			1273–1372	Cr_3B_4 , CrB , Cr_5B_3 , Cr_2B	53
$\text{LiBO}_2 - \text{NaBO}_2$	TiO_2 (Li, Na) $_2\text{TiO}_3$	LiBO_2 NaBO_2	4–40		1123–1223	TiB_2	54–57
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	M_2O_5 (NaMO_3 , Na_2MO_6) $\text{M} = \text{V, Nb, Ta}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (B_2O_3)	0.2–20		1073–1273	M_3B_2 , MB , ($\text{M} = \text{V, Nb, Ta}$)	58
$\text{NaCl} - \text{KCl}$	K_2TiF_6 (K_2ZrF_6)	KBF_4	10–20		973–1023	TiB_2 (ZrB_2)	59
MF	Ti (анод)	BF_3 (газ) В (анод)	1–50		810–1033	TiB_2	60
$\text{LiF} - \text{KF}$	K_2TiF_6 TiF_3	KBF_4	1–20		943–1073	TiB_2	62
$\text{MBO}_2 - \text{MF}$	TiO_2	B_2O_3			1073–1173	TiB_2	63
$\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Na}_2\text{CO}_3$	TiO_2	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$1.5 \cdot 10^4$		1273	TiB_2	64, 65
$\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaOH} - \text{NaF}$	ZrSiO_4 (ZrO_2)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	120–240		1025	ZrB_2	63, 64
$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaOH}$	HfO_2	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	150		1323	HfB_2	65
$\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$	K_2ZrF_6 (ZrF_4)	B_2O_3	0.5–10		1023	ZrB_2	66
$\text{K}_2\text{ZrF}_6 - \text{KBF}_4$	ZrO_2	B_2O_3	10–20		873	ZrB_2	67
KF	WO_3 (MoO_3)	KBF_4			1173–1273	W_2B_5 , WB (Mo_2B_5 , MoB)	68

металлов, оксида переходного металла. В работе⁵³ описан синтез целой серии боридов хрома различного состава. Эти соединения были получены путем последовательного изменения содержания Cr_2O_3 во фторидно-боратных расплавах.

В дальнейшем ВЭС боридов развивался по трем направлениям: электролиз из чисто оксидных расплавов, из чисто галогенидных расплавов и из смешанных галогенидно-оксидных расплавов. Условия получения боридов тугоплавких металлов приведены в табл. 3.

Чисто оксидные расплавы были исследованы Шлейманом с сотр.^{54–57} для получения покрытий из боридов титана. Это — расплавы боридов щелочных и щелочноземельных металлов, в которые добавлен оксид титана. В качестве анодов использовали титан или смешанный TiB_2 . Анод из TiB_2 обеспечивает стабильность ванны. Скорость нанесения покрытий составляла $20–220 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Способ получения покрытий из боридов ванадия, ниобия и тантала описан в патенте⁵⁸. Авторами предлагается использовать чисто оксидный расплав на основе боратов; в качестве материала ванны применяется графит или термостойкая сталь, в качестве анода — корпус ванны или электрод из графита, термостойкой стали или сплава, содержащего ванадий, ниобий или тантал.

В патенте⁵⁹ описано электроосаждение диборидов титана и циркония (способ может быть применен и к другим боридам) из фторидно-хлоридного расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{TiF}_6(\text{K}_2\text{ZrF}_6) - \text{KBF}_4$. В другом патенте⁶⁰ предложен способ получения покрытий TiB_2 электролизом расплавов солей с использованием растворимого анода и анода из чистого бора с введением ионов BF_4^- путем растворения газообразного BF_3 . В состав ванны обязательно входит фторид щелочного металла. Найден способ нанесения TiB_2 -покрытий на различные изделия электролизом расплава $\text{LiF} - \text{KF} - \text{K}_2\text{TiF}_6 - \text{TiF}_3 - \text{KBF}_4$ (см.⁶¹).

Авторами статьи⁶² осуществлен электросинтез боридов тантала из хлоридно-фторидного расплава $\text{KCl} - \text{K}_2\text{TaF}_7 - \text{KBF}_4$ и предпринята попытка разобраться в механизме процессов. Варьируя состав электролита, анодный ток и напряжение на ванне, получали или смесь моно- и диборидов тантала, или один из этих боридов.

На основании анализа кривых ток — напряжение при электролитическом разложении TiO_2 и V_2O_5 авторами работы⁶³ показано, что процесс непосредственного выделения боридов TiB_2 из расплавленных боратно-фторидных ванн является первичным. При этом возможна значительная деполаризация катодного процесса за счет образования TiB_2 .

В патенте⁶⁴ предложен способ получения боридов ZrB_2 и TiB_2 из расплавов хлоридных, фторидных, боратных и карбонатных солей натрия. В статье⁶⁵ детально описано электролитическое получение диборидов металлов из их оксидов и рудных концентратов.

Способ получения диборидов циркония из фторидно-оксидного расплава описан в патенте⁶⁶. Источником циркония вместо K_2ZrF_6 может быть ZrF_4 . Диборид циркония был получен также из фторидно-оксидного расплава, содержащего только компоненты циркония и бора.⁶⁷ В этом случае процесс контролируется концентрацией V_2O_5 в расплаве и при высоких плотностях тока наряду с диборидом соосаждается металлический цирконий.

Алеонард⁶⁸ распространил метод Мариона, описанный в работе⁵³, на получение боридов молибдена и вольфрама. Для этой цели использовались фторидно-оксидные расплавы.

III. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза

Анализ состояния проблемы ВЭС металлоподобных тугоплавких соединений показал, что электросинтез, как правило,

осуществлялся на основании чисто эмпирического подбора состава расплава и условий ведения процесса. Следует отметить весьма ограниченное число публикаций (около трех десятков), посвященных данному вопросу.

Основная часть публикаций была посвящена ВЭС боридов титана и циркония, силицидов титана, карбидов молибдена и вольфрама. Вместе с тем, имеются единичные работы по получению боридов вольфрама и молибдена, а также соединений металлов V группы. Полностью отсутствуют сведения об электросинтезе силицидов молибдена, вольфрама, трехкомпонентных тугоплавких соединений. Однако во всех этих работах нет информации о механизме и принципах управления процессами ВЭС, без чего практическая реализация метода ограничена.

В связи с этим нами в последние 15 лет велись интенсивные работы по созданию теоретических основ ВЭС, принципов реализации и управления многоэлектронными реакциями, выяснению их механизма. Для достижения указанных целей решались следующие задачи:

- 1) проведение термодинамического обоснования высокотемпературного электросинтеза МТС, на основании которого определялись возможные варианты и режимы электросинтеза, а также подбирались компоненты для синтеза;
- 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;
- 4) определение способов управления формой (порошки, покрытия) катодных осадков.

Высокотемпературный электрохимический синтез МТС может происходить в двух режимах — термодинамическом (квазиравновесном) и кинетическом. Согласно теоретическому анализу электрохимического получения сплавов,⁵ термодинамический режим имеет место при близких потенциалах выделения компонентов ($\Delta U \leq 0.2 \text{ В}$). При этом состав сплава не зависит от плотности тока в широком интервале значений последнего. В противном случае ($\Delta U > 0.2 \text{ В}$) имеет место кинетический режим и состав сплава не зависит от разности потенциалов. Для осаждения карбидов, боридов, силицидов с большей энергией взаимодействия интервал значений потенциала для термодинамического режима увеличивается на величину G_f/zF , где G_f — свободная энергия образования Гиббса МТС из элементов в стандартном состоянии; z — суммарное количество электронов, участвующих в электросинтезе МТС (для Mo_2C значение $z = 16$).

Термодинамическим обоснованием ВЭС металлоподобных тугоплавких соединений и выбора систем для синтеза послужил анализ равновесных потенциалов (напряжений) разложения различных соединений тугоплавких металлов IV–VI групп и неметаллов (C, B, Si) в области высоких температур (900–1200 К), базирующийся на термодинамических данных, полученных для соответствующих соединений.^{69, 70} В работах Бартлэта^{71, 72} проведен подобный анализ электрохимических процессов с участием карбонат-иона и уголекислоты.

Сопоставление температурных зависимостей потенциалов выделения металлов IV–VI групп и углерода, бора, кремния показывает, что они близки в случае тугоплавких металлов IV группы, бора и кремния, а также тугоплавких металлов VI группы и углерода. При этом возможно проведение электролиза в термодинамическом режиме. Электрохимический синтез карбидов металлов VI группы, а также боридов и силицидов металлов VI группы возможен только в кинетическом режиме, так как в этих случаях значения потенциалов выделения существенно различаются.

Таблица 4. Электрохимические системы и условия ВЭС многокомпонентных тугоплавких соединений

Электролит	Компонент с тугоплавким металлом	Компонент с неметаллом	Параметры электролиза		T, К	Катодный продукт	Ссылки
			U, В	$i_k \cdot 10^{-2}, \text{A} \cdot \text{м}^{-2}$			
KCl—NaCl— —Na ₃ PO ₄	Na ₂ WO ₄ (Na ₂ MoO ₄)	CO ₂	2.5	5–20	1023	WC (Mo ₂ C)	79
KCl—NaCl—NaF	WO ₃ (Na ₃ WO ₃ F ₃)	CO ₂	1.9	5–20	1023	WC (W ₂ C)	79
Na ₂ WO ₄	Li ₂ WO ₄	Li ₂ CO ₃	1.8	100–170	1073–1173	WC	81
	Li ₂ MoO ₄	Li ₂ CO ₃	1.7	100–170	1073–1173	Mo ₂ C	81, 82
NaCl—LiF	Na ₂ MoO ₄ (Na ₂ WO ₄)	Na ₂ CO ₃		100–1000	1073	Mo ₂ C (W ₂ C)	83, 84
KCl—KF	K ₂ CrO ₄	K ₂ SiF ₆ (SiO ₂)	3–4		1173	Cr ₃ Si, CrSi ₂	85, 89
NaCl—Na ₃ AlF ₆	Na ₂ MO ₄ (M = Mo, W)	SiO ₂	3–4	1000	1173	M ₃ Si ₅ , MSi ₂ (M = Mo, W)	86, 87
	K ₂ CrO ₄	B ₂ O ₃	3–4	100–300	1173	Cr ₂ B, CrB, CrB ₄	89
	Na ₂ MO ₄ (MO ₃) (M = Mo, W)	Na ₂ B ₄ O ₇ (B ₂ O ₃)	3.5–4	100–300	1173	MoB ₄ , WB ₄	90
NaCl—KCl—NaF	TiCl ₃	KBF ₄		50–150	963–1123	TiB ₂	91, 92
	K ₂ ZrF ₆	KBF ₄		30–120	963–1123	ZrB ₂	91
NaCl—KCl	K ₂ TaF ₇	KBF ₄		5–20	973–1023	TaB ₂	95
NaCl—KCl—NaF	K ₂ TaF ₇	K ₂ SiF ₆		200–400	1073–1173	Ta ₂ Si ₅	96
Na ₂ B ₄ F ₇	Анод Fe—M (M = V, Nb, Ta)	Na ₂ B ₄ O ₇		2	1173	VB, NbB ₂ , TaB ₂	97
NaCl—Na ₃ AlF ₆	Na ₂ MO ₄ (M = Mo, W)	SiO ₂		130–250	1173	M(Al,Si) ₂	98
KCl—NaCl—MgCl ₂	Na ₂ MoO ₄	CoCl ₂	1.0–1.1		1023	Co ₃ Mo	101
KCl—NaCl—NaPO ₃	Na ₂ MoO ₄	CoCl ₂ (NiCl ₂)	1.1		1023	Co ₃ Mo (Ni ₃ Mo)	101
KCl—NaCl	Na ₂ MoO ₄	CoCl ₂	1.1		1023	Co ₃ Mo	101
	Na ₂ Mo ₂ O ₇	(NiCl ₂)				(Ni ₃ Mo)	
	Na ₂ WO ₄ Na ₂ W ₂ O ₇	CoCl ₂ (NiCl ₂)	1.1–1.2		1023	Co ₃ W (NiW)	102
KCl—NaCl—NaF	Na ₃ WO ₃ F ₃	CoCl ₂	1.2		1023	Co ₃ W	102
KCl—NaCl—MgCl ₂	Na ₂ MoO ₄	CO ₂ CoCl ₂	1.3		1023	Co ₆ Mo ₆ C, Mo ₂ C	101
KCl—NaCl—NaPO ₃	Na ₂ MoO ₄	CO ₂ , CoCl ₂	1.2		1023	Co ₆ Mo ₆ C, Mo ₂ C	101
	Na ₂ WO ₄ Na ₂ W ₂ O ₇	CO ₂ , CoCl ₂	1.3		1023	W ₂ C, WC Co ₃ W ₃ C	102
KCl—NaCl	Na ₂ WO ₄	CO ₂ , CoCl ₂	1.2		1023	W ₂ C, WC Ni ₆ W ₆ C	102
	Na ₂ WO ₄	PO ₂					
	Na ₂ W ₂ O ₇	NiCl ₂					
KCl—NaCl—NaF	WO ₃	CO ₂ , CoCl ₂	1.1		1023	Co ₃ W ₃ C	102
	WO ₃	CO ₂ , NiCl ₂	1.1		1023	WC, W ₂ C, Ni ₆ W ₆ C	102

Обобщение результатов исследования по электровосстановлению оксианионов тугоплавких металлов и неметаллов на фоне хлоридных, хлоридно-фторидных, оксидных расплавов с различными кислотно-основными свойствами позволили выявить три механизма образования электрохимически активных частиц:^{2,3,73} катионизация аниона с образованием катионизированных частиц; разрушение оксианиона с образованием оксидно-галогенидных комплексов; образование димерных комплексов.

Конструируя электрохимически активные частицы различного строения и состава, можно создавать условия реализации многоэлектронных электрохимических процессов. Используя этот прием, можно управлять скоростью образования таких частиц в многоэлектронных системах, потенциалом реакции переноса заряда, совмещать потенциалы

различных процессов и осуществлять ВЭС металлоподобных тугоплавких соединений.

В настоящее время вопросами электрохимического синтеза металлоподобных тугоплавких соединений занимаются исследователи различных стран.^{4, 34, 39, 44, 94}

Ниже приводятся результаты этих исследований и полученные авторами данного обзора по электрохимическому синтезу металлоподобных тугоплавких соединений из различных солевых систем. Составы изученных систем, условия и составы продуктов при ВЭС карбидов, силицидов, боридов, а также двойных карбидов представлены в табл. 4.

IV. Высокотемпературный электрохимический синтез многокомпонентных тугоплавких соединений

1. Синтез порошков карбидов молибдена и вольфрама под избыточным давлением углекислого газа

Возможности метода ВЭС могут быть расширены, если в качестве источника углерода для синтеза 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 $\{M_x^{2+}[M'O_4^{2-}]\}^{2x-2}$, димерными $M'_2O_7^{2-}$, фтороксидными $M'O_2F_4^{2-}$ ($M' = Mo, W, M = Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}$)] и прямого электрохимического синтеза карбидов под избыточным давлением углекислоты. Установлено влияние состава электролита, давления CO_2 над расплавом, температуры, катодной плотности тока, конструкции и материалов электродов ^{74,76} на фазовый состав и свойства синтезированных порошков карбидов. Реакции, лежащие в основе ВЭС, и технологические особенности осуществления процесса, описаны в работах ^{74,78}. Нами разработана новая конструкция электролизера, которая позволила проводить электролиз при температурах 973–1073 К и под избыточным давлением CO_2 до $2 \cdot 10^6$ Па. Удельная поверхность полученных порошков составила $6-10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Скорость осаждения WC в электролите $NaCl-KCl-Na_3PO_4$ — $0.2-0.4 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, выход по току — до 56%; в электролите $KCl-NaCl-NaF$ соответствующие параметры равны $0.35-0.52 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ и до 75% соответственно (см. табл. 4).⁷⁹

2. Синтез высокодисперсных порошков карбидов молибдена и вольфрама из оксидных расплавов

Низкая растворимость CO_2 в галогенидно-оксидных расплавах позволяет реализовать низкие плотности тока (i_k) и получать частицы размером 2–5 мкм. Уменьшение размера частиц (< 2 мкм) путем увеличения i_k возможно в оксидных вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавах. Электровосстановление ионов CO_3^{2-} , MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} на фоне расплава Na_2WO_4 происходит при близких значениях потенциалов.^{75,79} Это позволяет осуществить их совместное электровосстановление и реализовать ВЭС карбидов. Удельная поверхность порошков составляет $10-20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, выход продукта — $0.71 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, выход по току — 93–97%.

В качестве анодного материала целесообразнее использовать графит или стеклоглерод в качестве катодного никеля. Высокодисперсные порошки часто содержат до 5–7 мас.% свободного углерода и сорбированный на поверхности кислород. Разработанный способ отжига синтезированных порошков карбидов молибдена и вольфрама в среде активированного водорода полностью удаляет свободный углерод (с 7 до 0.1 мас.%) и снижает на порядок содержание кислорода (с 5 до 0.2–0.3 мас.%).⁸⁰ Параметры кристаллической решетки полученного таким образом монокарбида WC ($a = 2.906 \pm 0.003$, $c = 2.837 \pm 0.006 \text{ Å}$) совпадают с известными литературными данными.

3. Электроосаждение покрытий карбидами молибдена и вольфрама из оксидных и галогенидно-оксидных расплавов

Одним из преимуществ ВЭС по сравнению с другими методами синтеза является возможность нанесения покрытий.

Электроосаждение Mo_2C -покрытий осуществляли из чисто оксидного расплава $Na_2WO_4-Li_2MoO_4-Li_2CO_3$ (см.^{75,79}). В этой системе 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 $10^2-10^3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Скорость осаждения покрытий — $5-20 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$, выход в виде покрытия по току до 60%, толщина — до 50 мкм (см.⁸¹).

Недостаток оксидных расплавов — большая концентрация 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.^{82,83} Потенциал выделения молибдена из MoO_4^{2-} на 200 мВ выше потенциала выделения вольфрама из WO_4^{2-} и практически равен потенциалу 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 W_2C и Mo_2C — до $10 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$, выход по току в виде покрытия — до 40%, толщина — до 20 мкм. Микротвердость Mo_2C — 1800–1900, W_2C — 2900–3100 $\text{кгс} \cdot \text{мм}^{-2}$.

С точки зрения управления структурой покрытий карбида вольфрама, осажденных из галогенидно-оксидных расплавов, интересна работа⁸⁴, 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 $i_k = (2-50) \cdot 10^2 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ гексагональных кристаллов карбидов W_2C и WC вместо нитей и дендритов (без добавки $AgCl$).

4. Синтез силицидов хрома, молибдена, вольфрама из галогенидно-оксидных расплавов

Термодинамический анализ и вольтамперометрические измерения показали, что ВЭС силицидов металлов VI группы можно осуществить только в кинетическом режиме, когда сначала выделяется более электроположительный компонент (Cr_2O_3 , Mo, W), а затем на его поверхности выделяется второй компонент (Si).⁸⁵⁻⁸⁸ Реакционная диффузия приводит 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.^{85,89}

Электросинтез силицидов молибдена и вольфрама проводили в расплавленной хлоридно-криолитной смеси, содержащей молибдат (вольфрамат) и оксид кремния.^{86,87} Существенное значение при ВЭС имеют температура и плотность тока. Ниже 1123 К не обеспечивается полнота взаимодействия молибдена (вольфрама) и кремния, с повышением температуры ($> 1223 \text{ К}$) падает устойчивость металлосолевого осадка. При $i_k < 5.6 \cdot 10^3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ целевой продукт загрязнен свободным металлом, при $i_k > 1.2 \cdot 10^3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ появляется фаза двойного силицида $(Al, Si)_2M$ (где $M = Mo, W$). Удельная поверхность порошков $5-15 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, размер частиц — 0.5–2.0 мкм, скорость осаждения $MoSi_2$ — 0.2–0.3, WSi_2 — 0.3–0.45 $\text{г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

5. Синтез боридов хрома, молибдена и вольфрама из галогенидно-оксидных расплавов

Большая разность значений потенциалов электровыделения хрома,⁸⁵ молибдена⁸⁶ и вольфрама⁸⁷ из хлоридно-криолитного расплава, содержащего хромат (молибдат, вольфрамат) натрия, и потенциалов разряда оксифторидных ком-

плексов бора⁸⁹ из этих же систем, достигающая 0.7–0.8 В, указывает на возможность проведения ВЭС боридов хрома, молибдена, вольфрама только в кинетическом режиме. Электрохимический синтез боридов хрома осуществляли из хлоридно-криолитного расплава, содержащего хромат и оксид бора.⁸⁹ В зависимости от состава расплава и параметров электролиза получались как индивидуальные фазы Cr₂B, CrB, CrB₄, так и их смеси. Выход однофазного продукта CrB₄ составляет 0.14–0.21 г·А⁻¹·ч⁻¹, удельная поверхность — 8–17 м²·г⁻¹.

Электрохимический синтез боридов молибдена и вольфрама осуществляли из расплавленной хлоридно-криолитной смеси, содержащей молибдат (вольфрамат) или оксид молибдена (вольфрама) и буру (оксид бора).⁹⁰ Оптимизация процесса синтеза сводилась к определению режимов получения высшего однофазного борида MB₄, обладающего наиболее ценными физико-механическими свойствами. В интервале концентраций В₂O₃ и Na₂B₄O₇ от 10 до 20 мас. % происходит полное борирование тугоплавкого металла и образование фаз MoB₄ и WB₄. Выход продуктов MoB₄ и WB₄ составляет 0.2–0.3 и 0.3–0.45 г·А⁻¹·ч⁻¹ соответственно, удельная поверхность порошков MoB₄ и WB₄ — 5–15 м²·г⁻¹.

6. Синтез боридов титана, циркония и гафния из галогенидных расплавов

В работе⁹¹ рассматриваются возможности использования хлоридных и хлоридно-фторидных (содержание фторида не более 10 мас. %) расплавов для ВЭС боридов титана и циркония. Показано, что реакция образования MB₂ (где М = Ni, Zr) на катоде сопровождается значительным энергетическим эффектом и составляет 0.32 для TiB₂ и 0.38 В для ZrB₂ (973 К). Потенциалы, при которых протекает синтез, зависят от разности потенциалов восстановления компонентов синтеза, т.е. в конечном счете от формы электроактивной частицы. В изученных системах BCl₃–TiCl₄, MBF₄–MTiF₆, MBF₄–M₂TiF₆, BCl₃–ZrCl₄, MBF₄–ZrCl₄, MBF₄–M₂ZrF₆ (на фоне расплава KCl–NaCl) разность между потенциалами выделения тугоплавкого металла и бора не превышает 0.2 В. Условия ВЭС подбираются изменением катион-анионного состава электролита. Изменяя параметры электролиза, можно получать дибориды титана и циркония в виде порошков с различной удельной поверхностью от 1·10³ до 5·10⁴ м²·кг⁻¹ и плотных покрытий на различных подложках толщиной до 20 мкм (см. табл. 4). Проведение процесса в режиме рафинирования с растворимым анодом из MB₂ улучшает качество покрытий. Более детально механизм катодных процессов при ВЭС диборида титана описан в статье⁹².

В работе⁹³ показано, что ВЭС диборида гафния возможен только в термодинамическом режиме. При вольтамперометрическом изучении системы NaCl–KCl–KBF₄–K₂HfF₆ кроме волны, относящихся к электровосстановлению комплексов трехвалентного бора и четырехвалентного гафния, наблюдается дополнительная волна, положительнее разрядов BF₄⁻ на 0.1 В и HfF₆²⁻ 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). Им удалось получить покрытия диборида гафния с микротвердостью 3200 ± 250 кг·мм⁻².

7. Синтез боридов и силицидов ванадия, ниобия и тантала из галогенидных расплавов

Возможность ВЭС боридов металлов V группы из хлоридно-фторидных расплавов показана в работе⁹⁴. На основании термодинамических расчетов сделан вывод, что для боридов подгруппы ванадия характерен кинетический режим синтеза

из хлоридных и фторидных расплавов. В статье⁹⁵ определены условия и режим синтеза TaB₂ из хлоридно-фторидных расплавов, области потенциалов выделения тантала, бора и диборида тантала в зависимости от изменения активности фторид-иона в расплаве. На основании вольтамперометрических измерений сделан вывод, что изменяя анионный состав электролита, можно подобрать условия для реализации термодинамического режима синтеза (см. табл. 4).

В работе⁹⁶ определены условия и режим синтеза порошка Ta₅Si₃ из хлоридно-фторидных расплавов, области потенциалов выделения Ta, Si и Ta₅Si₃ в зависимости от изменения кислотно-основных свойств расплава. На основании вольтамперометрических измерений сделан вывод о термодинамическом режиме синтеза.

В патенте⁹⁷ описано электроосаждение боридов элементов VA-подгруппы. Способ включает следующие приемы: приготовление боратсодержащего расплава; насыщение его соединениями элементов VA-подгруппы анодным растворением анодов из сплавов Fe–М (где М = V, Nb, Ta); катодная обработка покрываемых изделий. Авторами получены покрытия VB, NbB₂ и TaB₂.

8. Электрохимический синтез двойных силицидов молибдена (вольфрама) и алюминия

Если проводить электролиз хлоридно-криолитных расплавов для осаждения дисилицидов молибдена и вольфрама при более высоких плотностях тока, то происходит осаждение двойных силицидов M(Al,Si)₂ (где М = Mo, W).⁹⁸ При содержании Na₂MoO₄ в хлоридно-криолитном расплаве более 1.5 мас. % в целевом продукте содержатся дисилицид молибдена (вольфрама) и металлический молибден (вольфрам). Если концентрация Na₂MoO₄ менее 0.5 мас. %, в целевом продукте появляется свободный кремний; в интервале концентраций 0.5 < [Na₂MoO₄] < 1.5 мас. % получают кремнийалюминиевые сплавы. В зависимости от плотности тока удельная поверхность порошков дисилицидов составляет 11.3–15.2 м²·г⁻¹ (см. табл. 4).

9. Синтез двухкомпонентных интерметаллических соединений на основе молибдена(вольфрама) и кобальта (никеля)

В последнее время широкое применение находят конструкционные материалы и покрытия на основе высококоэффициентных, износ- и коррозионностойких сплавов W–Co, W–Ni, Mo–Co, Mo–Ni. Такие сплавы получают электроосаждением из водных растворов.⁹⁹ Однако этот метод имеет ряд недостатков: большое содержание неметаллов (O₂, N₂, H₂) в конечном продукте, низкая скорость процесса (*i*_k ≤ 1·10³ А·м⁻²), невозможность получения сплавов постоянного состава. Использование расплавов устраняет эти недостатки.

Никель и кобальт значительно «благороднее» (электроположительнее) молибдена и вольфрама. И для осуществления ВЭС интерметаллических соединений на основе молибдена(вольфрама) и кобальта надо найти способы сближения их потенциалов выделения и условия совместного разрядения. Для этой цели применяют принцип управления потенциалами электровосстановления анионов [MoO₄²⁻] при помощи кислотно-основных взаимодействий. Мы использовали катионизированные оксидные комплексы {M'_x[MoO₄²⁻]}^{2x-2} (где М' = Ba²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), которые разрушаются с образованием димерных^{75,76} и галогенидно-оксидных комплексов.¹⁰⁰ В случае катиона Mg²⁺ удается совместить волны электровосстановления Co²⁺ и {Mg_x[MoO₄²⁻]}^{2x-2} и сбить потенциалы выделения кобальта и вольфрама до 300 мВ (см.^{100,102}). Лучшие результаты получены при разрушении [MoO₄²⁻], когда достигается полное совмещение указанных процессов.^{101,102}

Проведенные исследования позволили отобрать три системы для синтеза бинарных сплавов на основе молибдена и две на основе вольфрама (см. табл. 4).

10. Синтез трехкомпонентных твердосплавных композиций

В порошковой металлургии при изготовлении изделий из карбидов молибдена и вольфрама методом горячего прессования в шихту вводят порошки кобальта и никеля, которые выступают в роли связующего компонента. Этот факт и другие уникальные свойства тройных сплавов обусловили в случае $\text{WO}_3\text{—CO}_2\text{—CoCl}_2$ (см.¹⁰²) поиск условий совместного электровыделения углерода, вольфрама(молибдена) и кобальта(никеля) с целью ВЭС двойных карбидов. На основе результатов исследований по электровосстановлению CO_2 (см.¹⁰³), растворенного в галогенидных расплавах под избыточным давлением, были подобраны системы для оценки возможности совмещения волн выделения углерода из CO_2 , кобальта(никеля) из комплекса $[\text{MCl}_4]^{2-}$ и молибдена(вольфрама) из различных комплексных ионных форм. Совместное выделение трех компонентов — углерода, молибдена(вольфрама) и кобальта(никеля) — удается реализовать из системы с разностью потенциалов разряда не более 200 мВ. В последнем случае CO_2 является не только источником углерода, но и кислотной добавкой, смещающей потенциал выделения молибдена(вольфрама) в положительную сторону.

Состав электролитических ванн и условия проведения синтеза приведены в табл. 4. Во всех системах осуществляется потенциостатический электролиз при потенциалах волны совместного выделения трех компонентов. Чистый двойной карбид получен только из одной системы. Выход однофазного продукта $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ составляет $0.4\text{--}0.6\text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, размер частиц — $0.3\text{--}1.0$ мкм. По-видимому, состав трехкомпонентного сплава и его чистота определяются многими факторами: соотношением парциальных токов реагирующих компонентов, энергетикой взаимодействия между ними, протеканием параллельных реакций между двумя компонентами. Именно последние реакции обуславливают наличие примесей карбидов тугоплавких металлов.

Литература

- В.Н.Гурин. *Успехи химии*, **41**, 616 (1972)
- V.I.Shapoval, V.V.Malyshov, I.A.Novosolova, K.B.Kushkov. In *The Electrochemical Society Extended Abstracts. V. 94-1*. Abs. 1056, San Francisco, Chemical Division California, 1994. P.1591
- В.И.Шаповал, В.В.Малышев, И.А.Новоселова, Х.Б.Кушхов, В.В.Соловьев. *Укр. хим. журн.*, **59**, 449 (1994)
- D.C.Torog, I.R.Selman. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 384 (1988)
- А.Н.Барабошкин. *Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей*. Наука, Москва, 1976
- А.Н.Барабошкин, К.П.Тарасова, Т.Б.Ксенофонтowa. *Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов*. Наука, Москва, 1979
- А.Н.Барабошкин, В.П.Бычин. *Электрохимия*, **58**, 484 (1984)
- О.С.Петенев, Л.Е.Ивановский. *Тр. Ин-та электрохимии УО АН СССР*, **11**, 75 (1968)
- С.П.Антонов, Л.Е.Ивановский, О.С.Петенев. *Защита металлов*, **19**, 567 (1973)
- Ю.К.Делимарский. *Ионные расплавы в современной технике*. Металлургия, Москва, 1981
- Ю.К.Делимарский, Л.П.Барчук. *Прикладная химия ионных расплавов*. Наукова думка, Киев, 1988
- Ю.К.Делимарский, А.В.Городынский, В.Ф.Грищенко. *Докл. АН СССР*, **156**, 650 (1974)
- A.V.Gorodyskii, A.I.Karasevskii, D.V.Matyushov. *J. Electroanal. Chem.*, **315**, 9 (1991)
- A.I.Karasevskii, I.N.Karnauchov, A.V.Gorodyskii. *J. Electroanal. Chem.*, **348**, 49 (1993)
- В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, В.В.Соловьев. *Укр. хим. журн.*, **51**, 1263 (1985)
- В.И.Шаповал, А.Н.Барабошкин, Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев. *Электрохимия*, **23**, 942 (1987)
- В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, И.А.Новоселова. *Электрохимия*, **24**, 1496 (1988)
- S.Senderoff, A.Brenner. *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 16 (1954)
- S.Senderoff. *J. Inst. Met.*, **94**, 97 (1966)
- G.W.Mellors, S.Senderoff. *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 60 (1966)
- S.Senderoff, G.W.Mellors. *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 556 (1967)
- K.Hoschowa. *J. Jpn. Soc. Heat. Treat.*, **20**, 130 (1980)
- T.Arai, I.Sugimoto, N.Komatsu. *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **32**, 240 (1981)
- Е.Н.Щенников, Г.И.Беляева, Н.Г.Илющенко. *Журн. прикл. химии*, **38**, 197 (1965)
- P.Fellner, K.Matiasovsky. *Electrodepos. Surf. Treat.*, **3**, 235 (1975)
- А.А.Афанасьев, С.Я.Пасечник. *Защит. покрытия на металлах*, **8**, 34 (1974)
- I.D.Kellner. *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 713 (1973)
- M.Makyta, K.Matiasovsky, P.Fellner. *Electrochim. Acta*, **29**, 1653 (1984)
- Don H. Baker. *J. Met.*, **16**, 873 (1964)
- G.M.Rao, O.Elewell, R.S.Feigelson. *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1798 (1981)
- J.L.Andrieux, G.Weiss. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **15**, 598 (1948)
- A.K.Suri, T.K.Musherjee, C.K.Cupta. *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 622 (1973)
- Пат. 3589987 США; *РЖХим.*, 5Л 422П (1972)
- A.I.Hockman, R.S.Feigelson. *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 382 (1981); **130**, 221 (1983)
- Пат. 4430170 США; *РЖХим.*, 1Л 392П (1985)
- K.H.Stern, T.Stenly, S.T.Gadomsky. *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 300 (1983)
- K.H.Stern, S.T.Gadomsky. *Chemistry Div. Naval. Reseach Labor. Washington, DC 20375*
- K.H.Stern, I.Z.Singer, C.C.Wu, R.A.Jeffries. *Thin Solid Films*, **108**, 9 (1983)
- K.H.Stern, M.L.Deanhardt. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1891 (1985)
- K.H.Stern. *Chem. Tech.*, **14**, 749 (1984)
- G.W.Mellors, S.Senderoff. *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 266 (1965); **112**, 556 (1965)
- S.Senderoff, G.W.Mellors. *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 556 (1967)
- S.Senderoff, G.W.Mellors. *Science*, **153**, 1475 (1966)
- K.H.Stern. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 439 (1989)
- D.Elewell, R.S.Feigelson, M.M.Simkins. *Mater. Res. Bull.*, **17**, 697 (1982)
- M.Doderio. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **17**, 545 (1950)
- Р.В.Чернов, А.П.Низов, Ю.К.Делимарский. *Укр. хим. журн.*, **37**, 413 (1971); **37**, 422 (1971)
- Пат. 4662998 США; *РЖХим.*, 7Л 553П (1988)
- K.H.Stern, C.E.Williams. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2157 (1986)
- L.Andrieux. *Ann. Chim.*, **1**, 422 (1929)
- L.Andrieux, D.Barletty. *C. R. Acad. Sci.*, **194**, 1573 (1932)
- G.Weiss, L.Andrieux. *Ann. Chim.*, **12**, 446 (1946)
- Препаративные методы в химии твердого тела*. (Под ред. П.Хагенмюллера). Мир, Москва, 1976
- Пат. 3697390 США; *РЖХим.*, 18Л 302П (1973)
- Пат. 3827954 США; *РЖХим.*, 19Л 74П (1975)
- D.Schlain, F.X.McCawley, Ch.Wyche. *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1227 (1969)
- D.Schlain, F.X.McCawley, G.R.Smith. *Rept. Invest. Bur. Mines US Dep. Int.*, **22**, 8146 (1976)
- Пат. 54-5776 Япония; *РЖХим.*, 12Л 134П (1980)
- Пат. 2936268 США; *РЖХим.*, 14Л 217П (1961)
- Пат. 3880729 США; *РЖХим.*, 5Л 469П (1976)
- Пат. 538548 Швейцария; *РЖХим.*, 7Л 286П (1974)
- I.Ramen. *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **8**, 59 (1971)
- Г.А.Мерсон, М.П.Смирнов. *Химия редких элементов*, **2**, 130 (1955)
- Пат. 3775271 США; *РЖХим.*, 20Л 310П (1974)
- I.Gomes, K.Uchida, M.Wong. *Rept. Invest. Bur. Mines. US Dep. Int.*, **14**, 8053 (1975)

66. Пат. 3713993 США; *РЖХим.*, 3Л 410П (1974)
67. K.E.Genthony, B.I.Welch. *Aust. J. Chem.*, **22**, 1593 (1969)
68. S.Aleonard. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4**, 653 (1960)
69. В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, И.А.Новоселова. *Укр. хим. журн.*, **48**, 738 (1982)
70. Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал, И.А.Новоселова. *Термодинамическое обоснование электрохимического синтеза металлоподобных тугоплавких соединений*. Москва; деп. в ВИНТИ № 7147 (1986)
71. H.E.Bartlett, K.E.Johnson. *Can. J. Chem.*, **44**, 2119 (1966)
72. H.E.Bartlett, K.E.Johnson. *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 457 (1967)
73. Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев, В.И.Шаповал, С.Г.Гасвиани. *Укр. хим. журн.*, **57**, 375 (1991)
74. Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал, И.А.Новоселова. *Электрохимия*, **24**, 1496 (1988)
75. В.И.Шаповал, А.Н.Барабошкин, Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев. *Электрохимия*, **23**, 942 (1987)
76. Х.Б.Кушхов, И.А.Новоселова, В.И.Шаповал, А.А.Тищенко. *Электрохимия*, **28**, 779 (1992)
77. Х.Б.Кушхов, И.А.Новоселова, Д.Г.Супаташвили, В.И.Шаповал. *Электрохимия*, **26**, 48 (1990)
78. В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, И.А.Новоселова. *Журн. прикл. химии*, **58**, 1027 (1985)
79. В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев. *Укр. хим. журн.*, **54**, 1155 (1988)
80. О.Н.Григорьев, Х.Б.Кушхов, А.М.Шатохин, А.А.Тищенко. *Порошковая металлургия*, (8), 1 (1991)
81. В.И.Шаповал, Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев. *Защита металлов*, **22**, 564 (1986)
82. Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев, В.И.Шаповал. *Защита металлов*, **26**, 1019 (1990)
83. Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев, В.И.Шаповал. *Гальванотехника и обработка поверхности*, **1**, 50 (1993)
84. N.Yabe, K.Ema, Y.Ito. *Electrochim. Acta*, **35**, 187 (1990)
85. В.В.Малышев, Х.Б.Кушхов, С.Г.Гасвиани, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **59**, 739 (1993)
86. Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев, В.И.Шаповал, С.Г.Гасвиани. *Укр. хим. журн.*, **57**, 375 (1991)
87. Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал, С.Г.Гасвиани, А.А.Тищенко. *Электрохимия*, **28**, 152 (1992)
88. Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев, С.Г.Гасвиани, В.И.Шаповал. *Укр. хим. журн.*, **57**, 1097 (1991)
89. В.В.Малышев, Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал, С.Г.Гасвиани. *Порошковая металлургия*, (1), 11 (1994)
90. В.В.Малышев, Х.Б.Кушхов, А.А.Тищенко, В.И.Шаповал. *Порошковая металлургия*, (1), 8 (1993)
91. В.И.Тараненко, В.А.Биденко, И.В.Заруцкий, С.В.Девяткин. В кн. *Бориды*. ИПМ АНУ, Киев, 1990. С.55
92. V.I.Taranenko, I.V.Zarutski, V.I.Shapoval, M.Makuta, K.Matiasovsky. *Electrochim. Acta*, **37**, 263 (1992)
93. С.А.Кузнецов, С.В.Девяткин, А.Л.Глаголевская, В.И.Тараненко, П.Т.Стангрит, В.И.Шаповал. *Расплавы*, **2**, 67 (1992)
94. В.И.Тараненко, С.В.Девяткин, В.И.Шаповал. В кн. *Тез. докл. IV Всесоюз. семинара по проблеме «Электровосстановление поливалентных металлов в ионных расплавах»*. Мицниереба, Тбилиси, 1990. С.38
95. С.В.Девяткин, В.И.Тараненко, Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал. *Расплавы*, **2**, 71 (1992)
96. М.Ш.Хуцишвили, Н.А.Гасвиани, Ш.Г.Джапаридзе. В кн. *Тез. докл. VII Кольского семинара по электрохимии ред. и цвет. металлов*. Ин-т химии и технологии редкого и минер. сырья КФРАН, Апатиты, 1992. С.120
97. Пат. 47-13731 Япония; *РЖХим.*, 11Л 108П (1977)
98. В.В.Малышев, Н.Н.Ускова, А.Н.Романенко, Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал. *Порошковая металлургия*, в печати
99. О.А.Берх, Б.Я.Казначей, Ю.М.Полукарев. В кн. *Электрохимия. Т.23. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1986. С.3
100. Х.Б.Кушхов, И.А.Новоселова, Д.Г.Супаташвили, В.И.Шаповал. *Электрохимия*, **26**, 720 (1990)
101. Х.Б.Кушхов, Д.Г.Супаташвили, В.И.Шаповал, И.А.Новоселова, Н.А.Гасвиани. *Электрохимия*, **26**, 300 (1990)
102. Х.Б.Кушхов, Д.Г.Супаташвили, И.А.Новоселова, В.И.Шаповал. *Электрохимия*, **26**, 722 (1990)
103. Х.Б.Кушхов, В.И.Шаповал, И.А.Новоселова. *Электрохимия*, **23**, 952 (1987)

MODERN PROBLEMS OF THE HIGH-TEMPERATURE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF THE TRANSITION METAL COMPOUNDS OF THE IV – VI GROUPS

V.I.Shapoval, V.V.Malyshev, I.A.Novoselova, Kh.B.Kushkhov

Institute of General and Inorganic Chemistry Ukrainian National Academy of Sciences

32/34, Prosp. Palladina, 252680 Kiev, Ukraine, Fax +7(044)444–3070

Kabardino-Balkaria State University

34, Ul. Lenina, 260017 Nal'chik, Russian Federation, Fax +7(866)222–1585

The analysis of the modern studies in the field of high-temperature electrochemical synthesis of the carbides, borides, and silicides of the IV – VI group metals in the ionic melts is given. Modern problems of the electrochemical synthesis and directions of the development are discussed. Results of the studies in high-temperature electrochemical synthesis are given.

Bibliography — 103 references.

Received 7th July 1994