

# ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА: УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ, КОРРОЗИОННАЯ, АБРАЗИВНАЯ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ

**Малышев В.В., Ускова Н.Н., Шахнин Д.Б., Захарченко А.В.<sup>(1)</sup>, Косенко В.А.<sup>(1)</sup>**

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины  
пр. Палладина 32/34, г. Киев 03142, Украина, [victor\\_malyshev@mail.ru](mailto:victor_malyshev@mail.ru)

<sup>(1)</sup>Университет «Украина», ул. Хорива 1г, Киев 04071, Украина

Одним из преимуществ высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) по сравнению с другими методами синтеза является возможность получения покрытий на различных материалах и изделиях (включая и изделия сложной конфигурации). Электроосаждение гальванопокрытий карбида молибдена осуществляли из оксидного расплава  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ . Покрытия  $\text{M}_2\text{C}$  образуются при концентрации  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в расплаве 2,5-7,5%, а  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - 2,5-10 мол. %. Сплошные осадки получают при  $T = 1073\text{-}1223$  К, при  $T < 1073$  К образуются порошкообразные осадки. Катодная плотность тока  $i_k$  находилась в диапазоне  $(1\text{-}10) \cdot 10^{-2}$  А·см<sup>-2</sup>. Скорость осаждения покрытий  $\text{Mo}_2\text{C}$  в применяемом интервале  $i_k$  составляла 5-20 мкм·ч<sup>-1</sup>, выход в виде покрытия по току - до 60%, толщина - до 50 мкм. Для осаждения покрытий карбидов вольфрама использовали расплав, содержащий 5 мас%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . При содержании  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до 0,2 масс. % на катоде выделяются сплошные осадки сплавов  $\text{W-W}_2\text{C}$ , состав которых также зависит от концентрации карбоната, при концентрации 0,2-0,5 масс. % появляются сплошные осадки  $\text{W}_2\text{C}$ , при 0,5-1,0 масс. % - сплошные осадки  $\text{W}_2\text{C-WC}$ , а при еще больших концентрациях - несцепленный осадок  $\text{WC-C}$ . Внешне покрытия представляют собой светло-серые мелкокристаллические осадки, имеющие столбчатую структуру. Концентрация металлических примесей, включая Al, Cr, Ni и Fe, по данным микрорентгеноспектрального анализа, имела порядок  $2 \cdot 10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-4}$  масс.%. Такое содержание примесей не имеет заметного влияния на структуру покрытий. Отсутствие отслаивания покрытий при различных качественных испытаниях является косвенным критерием высокой прочности сцепления. Микротвердость покрытий карбида молибдена составляет  $220 \div 230$  кг/мм<sup>2</sup>, карбида вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  -  $2900 \div 3000$ . Наличие диффузионной зоны, обеспечивающей адгезию покрытия с основой, подтверждено качественным и количествен-

ным микро-рентгеноспектральным анализом шлифов попе-речных сечений с помощью электронного зонда MS-46 "Самеса". Непрерывность перехода покрытия в основу подтверждается стереоскано-граммами сколов покрытых образцов. Испытанию на износостойкость были подвергнуты образцы стали 45 с различными покрытиями. Контртело - закаленная сталь 45. В результате нанесения молибденовых покрытий износостойкость образцов увеличивалась в 2-3 раза, вольфрамовых - в 3-4 раза, карбид-молибденовых - в 5-7 раз, карбид-вольфрамовых - в 6-9.

Оценку абразивной устойчивости проводили по ГОСТ 23208-89 в среде электрокорунда фракции 150 мкм при нагрузке  $44,1 \pm 0,25$  Н. В результате нанесения карбид-молибденовых и карбид-вольфрамовых покрытий абразивная стойкость образцов стали 45 увеличивалась в 4-6 и 7-8 раз. Коррозионную стойкость изделий из стали 3, покрытых карбидом вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$ , проверяли в 3%-ном растворе хлорида натрия в течение 96 ч, в концентрированных соляной (38 масс. %), серной (95,1 масс. %) и фосфорной (85,9 масс. %) кислотах комнатной температуры в течение 20 ч, и в нагретых до 80 °С, разбавленных до 9,5 м.д. растворов этих же кислот в течение 8,5 ч. Коррозионная стойкость изделий возрастает в 10-2000 раз по сравнению с коррозионной стойкостью самой подложки, а в отдельных средах покрытые образцы практически не корродируют.

С точки зрения управления структурой покрытий карбида вольфрама, осажденных из галогенидно-оксидных расплавов, интересно было изучить влияние ионов серебра на электроосаждение. Было установлено, что добавка  $10^{-3}$  мол. %  $\text{AgCl}$  в расплав эвтектики  $\text{LiCl-KCl}$ , содержащий  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4$ , приводит к получению при  $i_k = (2\text{-}50) \cdot 10^2$  А·м<sup>-2</sup> гексагональных кристаллов карбидов  $\text{W}_2\text{C}$  и  $\text{WC}$  вместо нитей и дендритов (без добавки  $\text{AgCl}$ ).