

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

Малышев В.В., Ускова Н.Н., Шахнин Д.Б., Захарченко А.В.⁽¹⁾, Косенко В.А.⁽¹⁾

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
пр. Палладина 32/34, г. Киев 03142, Украина, victor_malyshev@mail.ru

⁽¹⁾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 M_2C образуются при концентрации Li_2MoO_4 в расплаве 2,5-7,5%, а Li_2CO_3 - 2,5-10 мол. %. Сплошные осадки получают при $T = 1073\text{-}1223\text{ K}$, при $T < 1073\text{ K}$ образуются порошкообразные осадки. Катодная плотность тока i_k находилась в диапазоне $(1\text{-}10)\cdot 10^{-2}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Скорость осаждения покрытий Mo_2C в применяемом интервале i_k составляла $5\text{-}20\text{ мкм}\cdot\text{ч}^{-1}$, выход в виде покрытия по току - до 60%, толщина - до 50 мкм. Для осаждения покрытий карбидов вольфрама использовали расплав, содержащий 5 мас% Na_2WO_4 . При содержании Na_2CO_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 W_2C , при 0,5-1,0 масс. % - сплошные осадки $\text{W}_2\text{C-WC}$, а при еще больших концентрациях - несцепленный осадок 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 $220 \div 230\text{ кг/мм}^2$, карбида вольфрама W_2C - $2900 \div 3000$. 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 $44,1 \pm 0,25\text{ Н}$. 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 W_2C , 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°C , 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. % AgCl в расплав эвтектики LiCl-KCl , содержащий K_2CO_3 и K_2WO_4 , приводит к получению при $i_k = (2\text{-}50) \cdot 10^2\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ гексагональных кристаллов карбидов W_2C и WC вместо нитей и дендритов (без добавки AgCl).