

УДК 544.65; 546.261

DOI 10.17073/1997-308X-2015-2-56-61

Электроосаждение покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов

© 2015 г. **Х.Б. Кушхов, Ф.Ю. Кучмезова, М.Н. Адамокова, А.М. Асанов**

Кабардино-Балкарский государственный университет (КБГУ) им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

Статья поступила в редакцию 18.05.14 г., доработана 09.07.14 г., подписана в печать 17.07.14 г.

Кушхов Х.Б. — докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой неорганической и физической химии КБГУ. (360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173). E-mail: hasbikushchov@yahoo.com.

Кучмезова Ф.Ю. — аспирантка той же кафедры. E-mail: fatima.kuchmezova.86@mail.ru.

Адамокова М.Н. — ст. преподаватель той же кафедры. E-mail: adamokovam1@yahoo.com.

Асанов А.М. — мл. науч. сотр. той же кафедры. E-mail: a-lim_asan@mail.ru.

Исследовано электрохимическое осаждение покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов. Состав полученных покрытий исследован методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Размеры кристаллов и толщина покрытий определены с использованием растровой электронной микроскопии. Установлены оптимальные параметры осаждения покрытий W_2C - Mo_2C : состав расплава Na_2WO_4 – (1,0÷4,0 мол.%) Li_2WO_4 – (1,0÷4,0 мол.%) Li_2MoO_4 – (1,0÷5,0 мол.%) Li_2CO_3 , катодная плотность тока 750–1500 А/м², температура процесса 1123–1173 К, продолжительность электролиза 4 ч.

Ключевые слова: двойные карбиды вольфрама и молибдена, ионные расплавы, электроосаждение.

The electrochemical deposition of coatings of double tungsten and molybdenum carbides from tungstate–molybdate–carbonate melts is investigated. The composition of fabricated coatings is investigated by X-ray fluorescent and X-ray phase analyses; crystal sizes and coating thicknesses are determined using scanning electron microscopy. Optimal deposition parameters of coatings W_2C – Mo_2C are established: the melt composition is Na_2WO_4 –(1,0÷4,0 mol.%) Li_2WO_4 –(1,0÷4,0 mol.%) Li_2MoO_4 –(1,0÷5,0 mol.%) Li_2CO_3 , the cathode current density is 750–1500 A/m², the process temperature is 1123–1173 K, and the electrolysis duration is 4 h.

Keywords: double tungsten and molybdenum carbides, ionic melts, electrodeposition.

Введение

Непосредственное применение тугоплавких металлов и их карбидов для изготовления различных деталей машин и механизмов часто ограничивается технологическими трудностями, значительной хрупкостью и высокой стоимостью этих материалов. Поэтому целесообразнее использовать их полезные свойства, применяя в качестве покрытий на прочных и пластичных основах. Создание таких покрытий позволяет упростить технологию, сократить расходы дорогостоящих и редких металлов без существенного изменения работоспособности деталей машин и механизмов, значительно повысить жаропрочность и коррозионную стойкость, а также увеличить срок службы и надежность работы.

В настоящее время для нанесения покрытий

тугоплавких металлов и их карбидов помимо методов металлотермического восстановления и газофазной технологии применяют диффузионное насыщение и различные способы напыления (газоплазменное, плазменное и детонационное). Все они принципиально отличаются один от другого физико-химическими процессами формирования пленок, что обеспечивает получение покрытий с различными свойствами и областями применения [1–3].

Одним из перспективных, но малоизученных способов осаждения покрытий металлоподобных тугоплавких соединений является электрохимический синтез, который позволяет получать чистые продукты из значительно загрязненных исходных и доступных веществ. Метод может быть

использован для нанесения равномерных беспористых защитных покрытий на различные материалы и изделия сложной конфигурации и не требует сложного и дорогостоящего оборудования. Первые работы в этом направлении были выполнены еще в 1987 г. [4—6]. Авторами запатентован расплав для электрохимического осаждения покрытий карбида вольфрама и карбида молибдена из оксидных и галогенидно-оксидных расплавов.

В работе [7] электроосаждение покрытий карбидов тугоплавких металлов осуществлялось из фторидных расплавов (KF—LiF , NaF—KF , NaF—LiF и LiF—NaF—KF), содержащих карбонат калия и вольфрамат натрия. Электролиз проводился в атмосфере инертного газа (Ar , N_2 и т.п.). Возможность совместного электровосстановления ионов вольфрама, молибдена и углерода показали авторы [8]. На основе этих процессов ими был реализован электрохимический синтез нанопорошков двойных карбидов вольфрама и молибдена из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов.

Из литературных данных нам не известны работы по электроосаждению покрытий $\text{Mo}_2\text{C} \cdot \text{W}_2\text{C}$. Поэтому целью настоящего исследования был поиск условий электроосаждения двойных карбидов вольфрама и молибдена на металлические подложки из ионных расплавов в виде сплошного осадка (покрытий).

Методика проведения экспериментов

Исходя из возможности совместного электроосаждения молибдена, вольфрама и углерода для получения покрытий двойных карбидов молибдена и вольфрама был выбран вольфраматно-молибдатно-карбонатный расплав. Для приготовления рабочего электролита использовались соли Na_2WO_4 (марки Ч), Li_2WO_4 (Ч), Li_2MoO_4 (ХЧ), Li_2CO_3 (ХЧ), которые предварительно осушались в вакуумном сушильном шкафу SPT-200 в течение 8—10 ч. Все операции взвешивания проводились на аналитических весах ВЛР-200.

В работе использовалась печь сопротивления шахтного типа, в которой автоматическое регулирование температуры осуществлялось с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Электролизер представлял собой реторту из нержавеющей стали, в которую помещался рас-

плав в графитовом тигле марки МПГ-7. Последний применялся в качестве анода и одновременно служил контейнером для рабочего электролита. В качестве катода использовались никелевые пластинки, токоподводом к ним служила никелевая проволока. Перед электролизом подложки подвергались полировке в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4$ [9].

Идентификацию и характеризацию полученных образцов покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена проводили с помощью комплекса современных методов исследований:

- элементный анализ (рентгенофлуоресцентный спектрометр Спектроскан МАКС-GV, Россия);
- рентгенофазовый анализ (порошковый дифрактометр D2 PHASER, Германия);
- металлографическое исследование (установка для приготовления металлографических шлифов ШЛИФ 2 M/V);
- сканирующая электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA3 LMN (Чехия) с EDX-микронзондом для химического анализа (Великобритания)).

Результаты и их обсуждение

Процесс нанесения покрытий из двойных карбидов молибдена и вольфрама включал в себя соосаждение Mo, W и C при одновременном восстановлении молибдат-, вольфрамат-, карбонат-ионов в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Li}_2\text{WO}_4\text{—Li}_2\text{MoO}_4\text{—Li}_2\text{CO}_3$ и взаимодействии элементов с формированием $\text{Mo}_2\text{C} \cdot \text{W}_2\text{C}$ с последующей электрокристаллизацией в виде сплошного осадка.

Было проведено исследование влияния концентраций молибдата, вольфрамата и карбоната лития, температуры и продолжительности электролиза, катодной плотности тока на состав и структуру катодных осадков. Установлено, что покрытия $\text{Mo}_2\text{C} \cdot \text{W}_2\text{C}$ образуются, если концентрация Li_2MoO_4 в расплаве составляет $1,0 \div 4,0$ мол.%, Li_2WO_4 — $1,0 \div 4,0$ мол.% и Li_2CO_3 — $1,0 \div 5,0$ мол.%. Сплошные осадки двойных карбидов молибдена и вольфрама получают при температуре 1123—1173 К, а порошковые — при $T < 1123$ К.

Поиск оптимального значения плотности тока электролиза (в пределах $j = 500 \div 2000$ А/м²) осу-

шестивали из электролита следующего состава, мол. %: $\text{Na}_2\text{WO}_4 - (1+4)\text{Li}_2\text{MoO}_4 - (1+4)\text{Li}_2\text{WO}_4 - (1+5)\text{Li}_2\text{CO}_3$. Выявлено, что при $j > 2000 \text{ A/m}^2$ формируются порошковые осадки, а при $j < 500 \text{ A/m}^2$ скорость коррозии подложки превышает скорость

осаждения карбида, поэтому покрытие не обладает хорошей адгезией с подложкой. Сплошные, хорошо сцепленные покрытия двойных карбидов молибдена и вольфрама получались при плотности тока $750\text{--}1500 \text{ A/m}^2$.

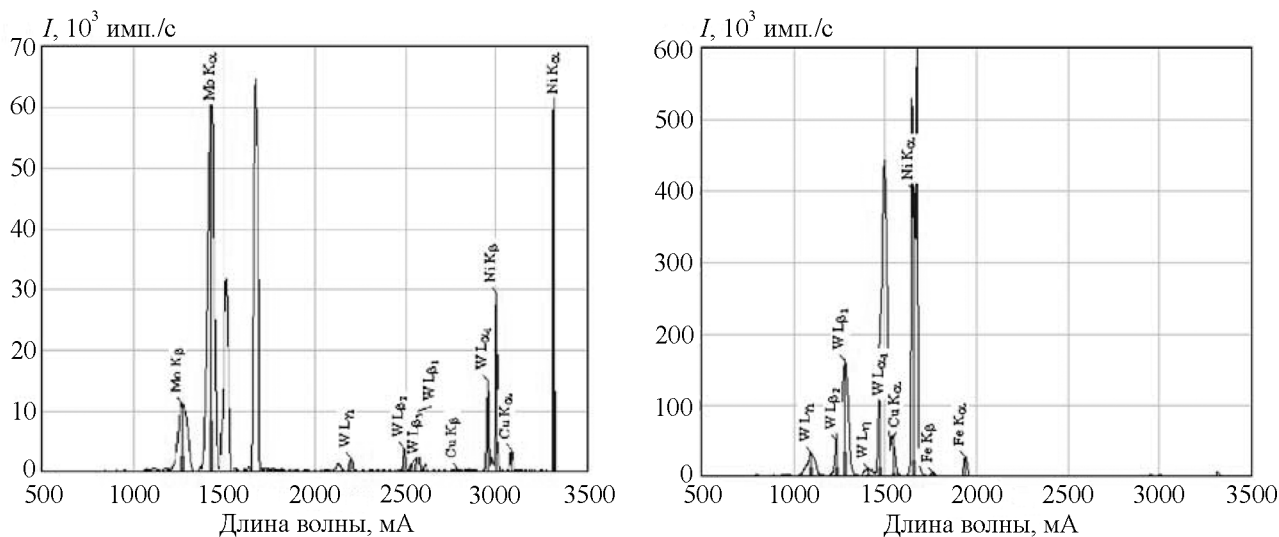


Рис. 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа покрытий $\text{Mo}_2\text{C} \cdot \text{W}_2\text{C}$ на никелевой подложке, полученных из расплава, мол. %: $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 4\text{Li}_2\text{WO}_4 - 1\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 2\text{Li}_2\text{CO}_3$
 $j = 750 \text{ A/m}^2$, $T = 1173 \text{ K}$

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

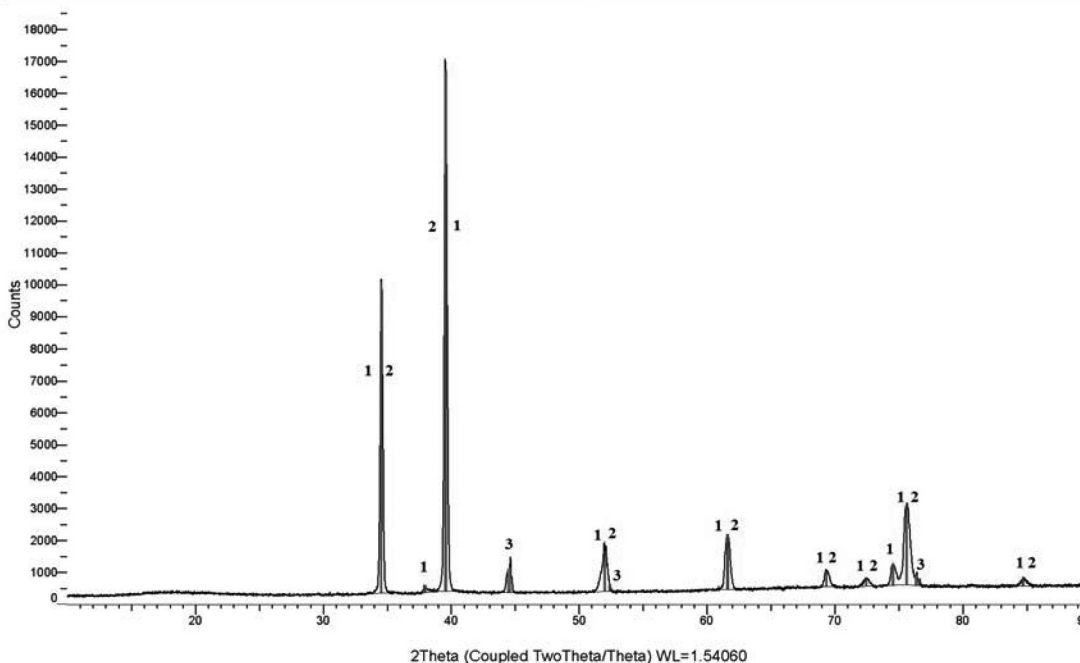


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа покрытий $\text{Mo}_2\text{C} \cdot \text{W}_2\text{C}$ на никелевой подложке, полученных из расплава, мол. %: $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 4\text{Li}_2\text{WO}_4 - 1\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 2\text{Li}_2\text{CO}_3$
 $j = 750 \text{ A/m}^2$, $T = 1173 \text{ K}$
 1 – стандартные линии W_2C , 2 – Mo_2C , 3 – Ni

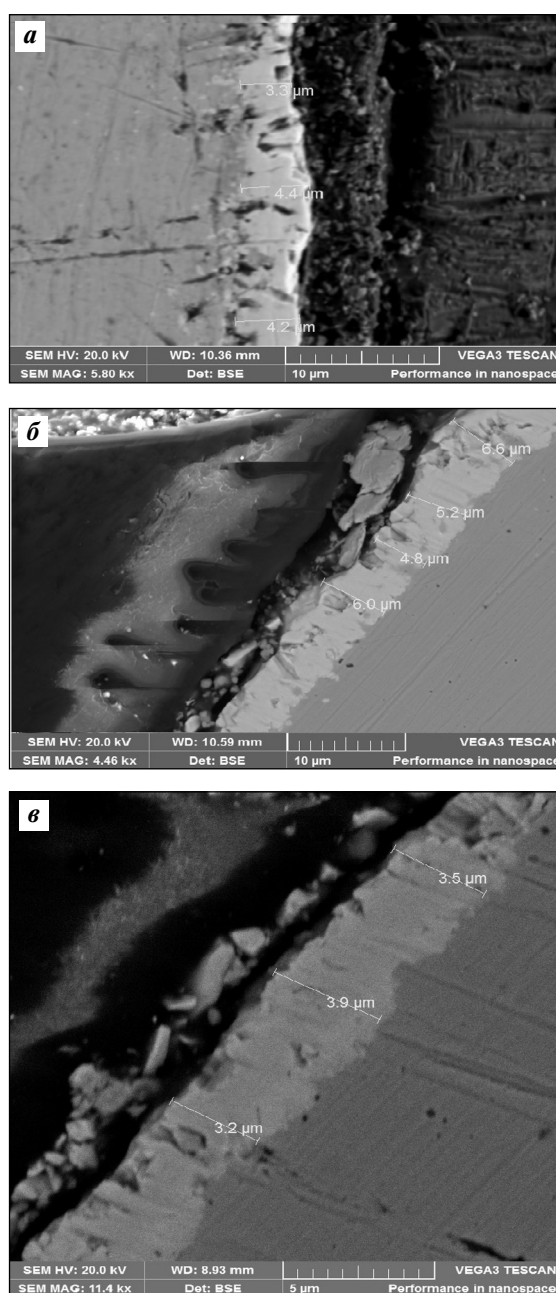


Рис. 3. Снимки срезов образцов покрытий $\text{Mo}_2\text{C} \cdot \text{W}_2\text{C}$ на никелевой подложке, полученных из расплава состава, мол. %:
 $\text{Na}_2\text{WO}_4 - (1 \div 4)\text{Li}_2\text{WO}_4 - (1 \div 4)\text{Li}_2\text{MoO}_4 - (1 \div 5)\text{Li}_2\text{CO}_3$
а – $j = 1000 \text{ A/cm}^2$ ($\tau = 2 \text{ ч}$), **б** – 1500 A/cm^2 (4 ч),
в – 1500 A/cm^2 (3 ч)

Элементный анализ катодных осадков, образованных в ходе электролиза расплава, мол. %: $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 4\text{Li}_2\text{WO}_4 - 1\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 2\text{Li}_2\text{CO}_3$ (рис. 1), свидетельствует о содержании в них молибдена и вольфрама.

Рентгенофазовый анализ этих же покрытий

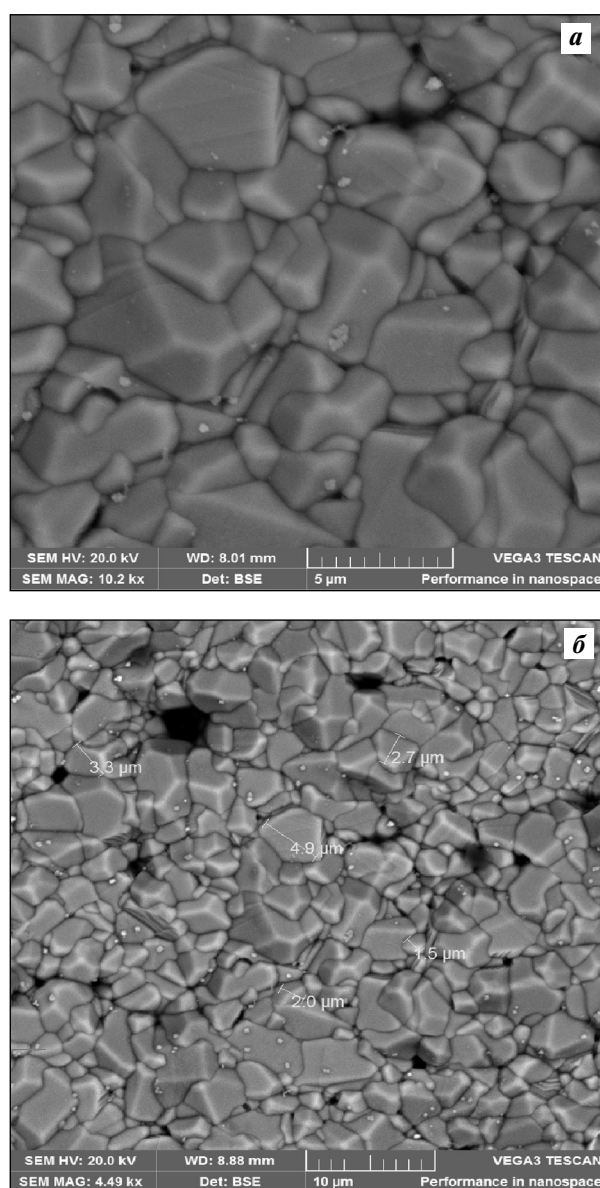


Рис. 4. Микроснимки покрытий $\text{Mo}_2\text{C} \cdot \text{W}_2\text{C}$
а – увеличение $10170\times$, **б** – $4490\times$

показал наличие интенсивных линий фаз двойных карбидов вольфрама и молибдена (рис. 2).

Микрошлифы покрытий $\text{Mo}_2\text{C} \cdot \text{W}_2\text{C}$ на никелевой подложке, приготовленные по методике [10], позволили оценить их толщину, которая в зависимости от плотности тока и продолжительности электролиза составила 3,2–6,6 мкм (рис. 3). А с помощью микроскопических исследований на сканирующем электронном микроскопе были определены размеры кристаллов, которые находятся в пределах 1,5–4,9 мкм (рис. 4).

Проведенный локальный химический анализ

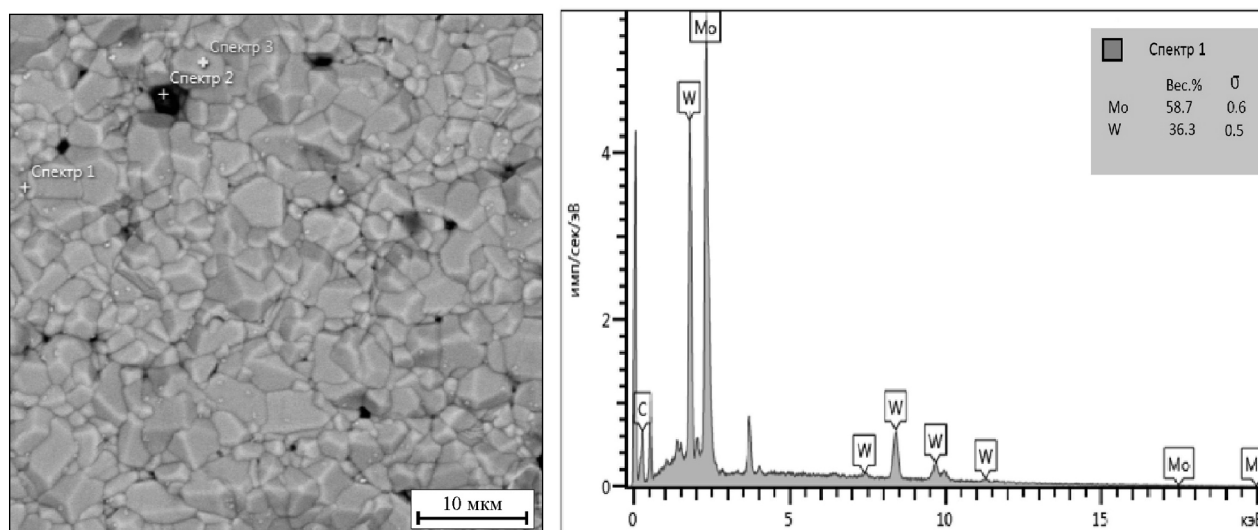


Рис. 5. Результаты локального элементного анализа покрытий $\text{Mo}_2\text{C} \cdot \text{W}_2\text{C}$, полученные на сканирующем электронном микроскопе
Увеличение 4490×

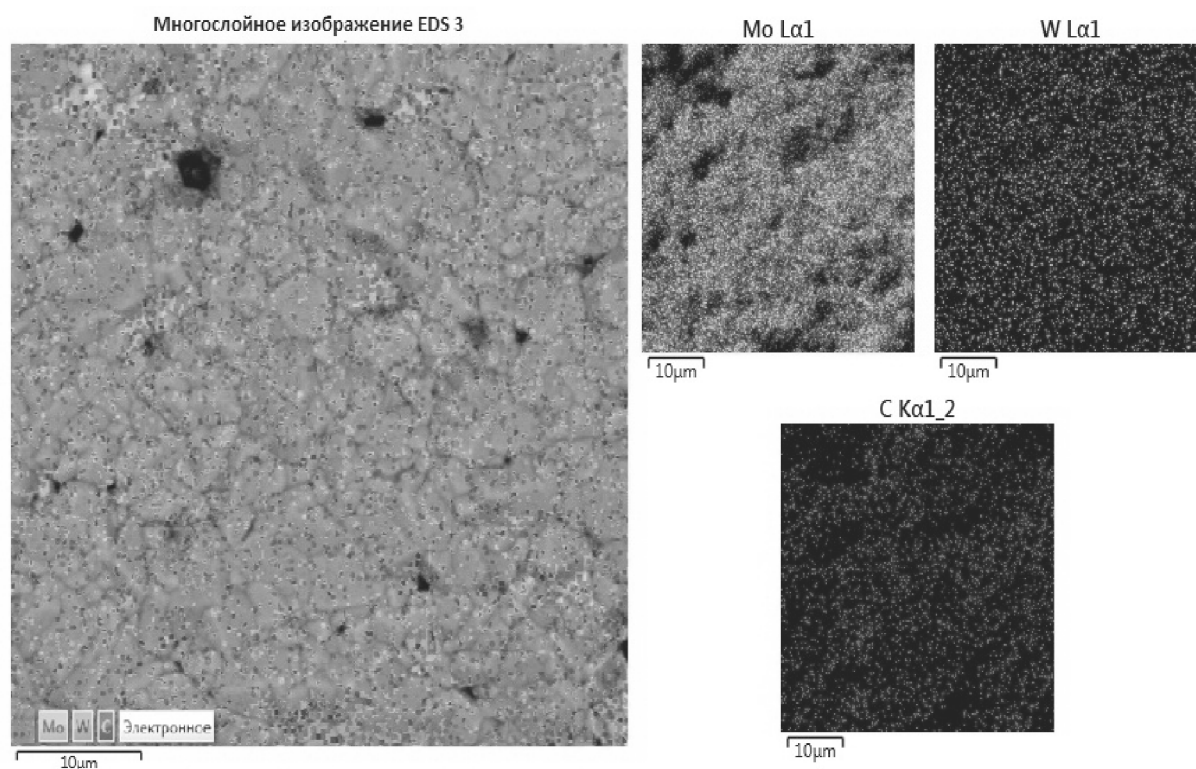


Рис. 6. Карты распределения элементов, полученная на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3LMN с EDX-микронзондом для химического анализа
Увеличение 4490×

исследуемых покрытий $\text{Mo}_2\text{C} \cdot \text{W}_2\text{C}$ показал, что суммарное содержание в них молибдена составляет 58,7 мас.%, а вольфрама — 36,3 мас.% (рис. 5).

Также было рассмотрено распределение элементов (W, Mo, C) на поверхности покрытия

$\text{Mo}_2\text{C} \cdot \text{W}_2\text{C}$ с помощью сканирующей электронной микроскопии. На многослойном изображении EDS участка образца (рис. 6) видно, что молибден и углерод распределены равномерно, а вольфрам сконцентрирован на участках с изломами.

Заключение

Найдены оптимальные условия электрохимического осаждения покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена: состав расплава Na_2WO_4 — (1,0÷4,0 мол.%) Li_2WO_4 — (1,0÷4,0 мол.%) Li_2MoO_4 — (1,0÷5,0 мол.%) Li_2CO_3 , катодная плотность тока 750—1500 А/м², температура процесса 1123—1173К, продолжительность электролиза 4 ч. По результатам рентгенофазового анализа полученных покрытий обнаружено наличие интенсивных линий фаз двойных карбидов вольфрама и молибдена. С помощью рентгенофлуоресцентного анализа изучен элементный состав покрытий, который подтверждает содержание в них молибдена и вольфрама. Микроскопические исследования позволили оценить толщину покрытий (3,2—6,6 мкм) и размеры кристаллов (в пределах 1,5—4,9 мкм).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № 2011/54, код 2263.

Литература

1. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия // М.: Металлургия, 1973.
2. Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 12. С. 1163—1175.
3. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 474.
4. Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Тищенко А.А. Электроосаждение карбида вольфрама и карбида молибдена из эвтектического расплава NaCl-LiF // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и электролитов. Ч. 2. Свердловск: УФ АН СССР, 1987. С. 21.
5. А.с. 1319631 (СССР). Электролит для нанесения покрытий из карбида молибдена / Х.Б. Кушхов., В.И. Шаповал, В.В. Малышев. Опубл. 22.02.1987.
6. Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Малышев В.В. Электроосаждение покрытий карбида молибдена из галогенидно-оксидных расплавов // Защита металлов. 1990. Т. 26, № 6. С. 1019.
7. Pat. 4430170 (USA). Electrodeposition of Refractory Metal Carbides / К.Н. Stern. Publ. 07.02.84.
8. Кушхов Х.Б., Карданов А.Л., Адамокова М.Н., Квашин В.А. Исследование совместного электровосстановления ионов вольфрама, молибдена и углерода в вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавах // Расплавы. 2010. № 6. С. 35.
9. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование // Л.: Машиностроение, 1987. С. 232.
10. Колмаков А.И. Методика приготовления металлографических шлифов металлических объектов, поступающих на экспертизу: Метод. рекоменд. // М.: ЭКЦ МВД России, 1996. С. 30.