

А.Г. Изваріна⁽¹⁾, ст. викладач

В.В. Малишев⁽²⁾, професор, д.т.н.

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ГАЛЬВАНОПОКРИВІВ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ І ДИБОРИДУ ЦИРКОНІЮ НА СТАЛЕВІ МАТЕРІАЛИ ТА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ*

⁽¹⁾ Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», м. Київ,

⁽²⁾ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ

Исследованы физико-химические и механические свойства гальванических покрытий (толщиной до 100 мкм) на основе карбида вольфрама и диборида циркония, полученные на стальных материалах электролизом ионных расплавов. Указанные покрытия повышают износостойкость стальных образцов в 6...9 и 8...9 раз соответственно, а абразивную стойкость – в 7...8 и 8...10 раз.

Досліджено фізико-хімічні та механічні властивості гальванічних покриттів (товщиною до 100 мкм) на основі карбіду вольфраму та дибориду цирконію, що одержано на сталевих матеріалах електролізом іонних розплавів. Зазначені покритви підвищують зносостійкість сталевих зразків у 6...9 та 8...9 разів відповідно, а абразивну стійкість – у 7...8 та 8...10 разів.

Вступ. Нанесення покриттів на основі тугоплавких сполук металів головних підгруп IV–VI груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва з вуглецем і бором є ефективним способом розв'язання складних технічних проблем [1,2]. Такі покритви є економічно рентабельними, бо дозволяють у ряді випадків спростити технологію, а також замінити дорогі та рідкісні метали менш дефіцитними без істотної втрати роботоздатності деталей, конструкцій та агрегатів. Зносо- та жаротривкі покритви збільшують термін служби та підвищують надійність деталей машин та інструментів. У роботі [3] описано перспективність покриттів карбідів і боридів металів (IV–VI) А груп як каталітично активних сполук або носіїв таких сполук.

Аналіз досягнень. Одним із ефективних методів нанесення покриттів на основі тугоплавких сполук є високотемпературний електрохімічний синтез (ВЕС) із іонних розплавів [2,4]. Раніше покритви карбіду молібдену наносили електролізом оксидних вольфраматно-молібдатно-карбонатних розплавів [5] та вивчали їх фізико-хімічні властивості на сталевих матеріалах [6]. Карбід вольфраму (W_2C) та диборид цирконію мають вищі мікротвердість (30 і 31,5 ГПа) і температуру плавлення (3068 і 3313 К) [7], ніж карбід молібдену, тому варто очікувати вищих значень фізико-механічних та експлуатаційних характеристик виробів, покритих сполуками W_2C і ZrB_2 проти виробів, покритих Mo_2C .

Постановка завдання. Завданням даної роботи була розробка способів нанесення покриттів W_2C і ZrB_2 електролізом іонних розплавів. Виходячи із закономірностей електроосадження вольфраму, цирконію, вуглецю та бору з розплавів, а також термодинамічного аналізу напруг розкладання відповідних сполук, технологічних особливостей процесу, для осадження карбіду вольфраму обрали

* Роботу частково фінансувало Міністерство науки і освіти України в рамках програми українсько-французького співробітництва «Дніпро»

розплав $NaCl-LiF-Na_2WO_4-Na_2CO_3$, а для дибориду цирконію – $NaCl-KCl-NaF-K_2ZrF_6-KBF_4$. Механізм ВЕС у таких розплавах детально вивчено раніше [8-10].

Матеріали та методика експерименту. Електроліз розплавів здійснювали у графітових контейнерах марки МПГ-7, які одночасно були анодами. Розплав готували з попередньо просушених реактивів $NaCl$, KCl і NaF марки ХЧ, а також K_2ZrF_6 , KBF_4 , Na_2WO_4 і Na_2CO_3 марки ЧДА. Електроліт очищували електролізом за катодної щільності струму 10...15 А/см² до суцільного осаду. Катодами слугували сталеві пластини розміром 1 × 2 см на нікелевому струмопідводі.

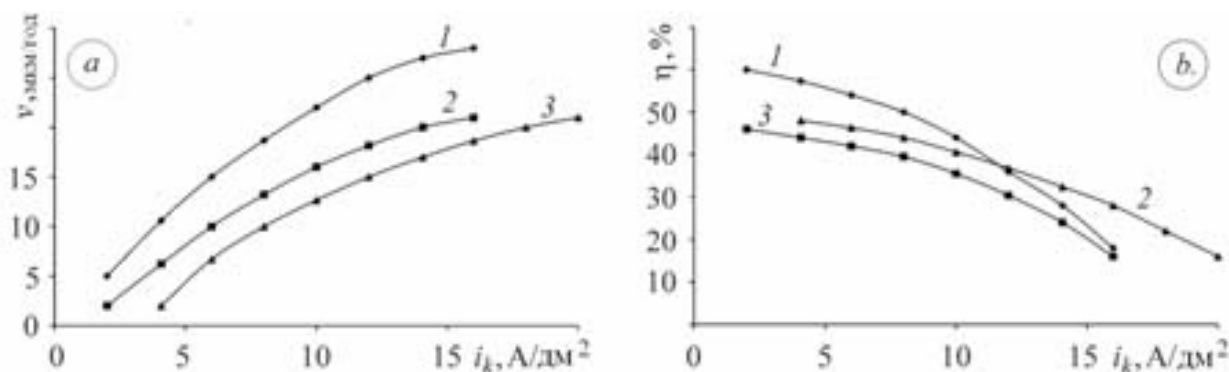
Осади досліджували рентгено- та металографічно. Товщину та швидкість осадження оцінювали гравіметрично, а також фіксували мікрометром ВТО-25 та індикатором 2ІГМ на плоскопаралельних пластинках. Мікротвердість на поперечному шліфі визначали за допомогою приладу ПМТ-3 за навантаженням 0,98 Н; параметри кристалічних решіток – дифрактометром ДРОН-4 у $Cu-K_\alpha$ -випромінюванні; товщину покривів – багатооборотним індикатором 2ІГМ, а в окремих випадках – металографічно. Стаціонарні та нестаціонарні струмові режими задавали потенціостатом ПІ-5848 із програматором ПР-8. Шліфи оцінювали на оптичних металографічних мікроскопах МІМ-8М та «Епіквант». Розподіл елементів між покривом та основою встановлювали мікрорентгеноспектральним аналізом (MS-46 «Самеса»).

Для визначення пористості покривів, нанесених на сталеву поверхню, застосовували розчин гексаціаноферату (ІІІ) калію ($K_3[Fe(CN)_6]$ – 10 г/л, $NaCl$ – 20 г/л). Тривалість випробування – 5 хвилин. Міцність зчеплення осадів з основою оцінювали під час якісних експериментів. Зносотривкість досліджували на машині СМЦ-2 за питомим навантаженням 5 МПа в трансформаторній оливі. Абразивну стійкість зразків зі сталі 45 з покриттям вивчали згідно з ДСТ 23208-89 у середовищі електрокорунду фракції 150 мкм під навантаженням 45 Н. Стійкість до загальної корозії визначали методом повного занурення в агресивне середовище. Методики випробувань, літературні посилання на них, а також фізико-хімічні властивості гальванопокривів Mo_2C (для порівняння з покриттями, одержаними у цій роботі) наведено в роботі [6].

Результати та їх обговорення. Вплив параметрів електролізу на склад і структуру покривів. У роботі [8] для розплаву $NaCl-LiF$ (3 : 1 мас. %) визначено області потенціалів виділення вольфраму, вуглецю та карбіду вольфраму. Вольфрам відновлюється з вольфрамат-іона за потенціалу на 100...150 мВ негативніше, ніж вуглець із карбонат-іона. Вольфрам і вуглець здатні утворювати два карбіди – WC і W_2C . Досягти кристалізації WC у вигляді суцільного осаду практично неможливо через деякий надлишок вільного вуглецю, який пасивує фронт зростання осадів під час електролізу [11,12]. Тому для кристалізації карбіду вольфраму у вигляді суцільного осаду необхідним є детальніший контроль електросинтезу за режимом одержання W_2C . Експерименти за температури 1173 К показали, що для осадження покривів карбіду вольфраму можна використовувати розплав, що містить 5 мас. % Na_2WO_4 . За вмістом Na_2CO_3 до 0,2 мас. % на катоді виділяються суцільні осади сплавів $W-W_2C$, склад яких також залежить від концентрації карбонату. За концентрації 0,2...0,5 мас. % формуються суцільні осади W_2C , за 0,5...1,0 мас. % – суцільні осади W_2C-WC , а за ще більших концентрацій – незчеплений осад W_2C-WC .

Для вивчення впливу інших параметрів електролізу на властивості та структуру покривів W_2C оптимальним є розплав $NaCl-LiF$ -5,0 мас. % Na_2WO_4 -0,4 мас. % Na_2CO_3 .

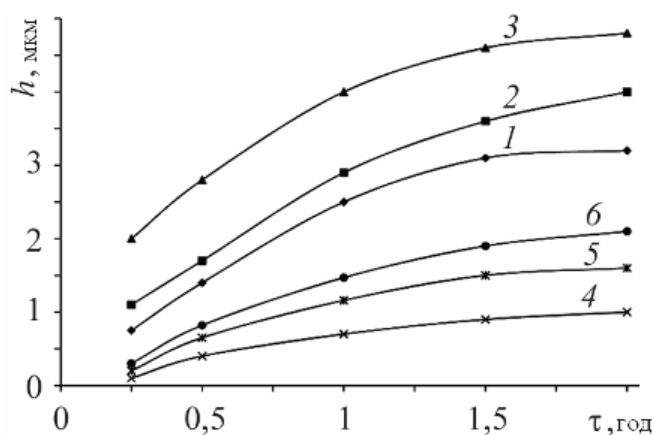
Суцільні осад одержано за температури 1073...1323 К. За нижчої температури разом з металом чи карбідом осаджуються оксиди вольфраму. Добре зчеплені рівномірні безпористі покриття сформовано за катодної густини струму 2...15 А/дм² і швидкості осадження 2...20 мкм/хв. (рис. 1). Вихід покриттів W_2C за струмом становить до 40...50 %, їх товщина – до 50 мкм. Незначний вихід покриття за струмом обумовлений порушенням фронту зростання осаду в результаті його пасивації оксидом літію, який утворюється під час електродної реакції. Надалі карбід осаджується у вигляді як покриття, так і порошку із загальним виходом, близьким до 100 %. Товщина покриттів не перевищує 50 мкм.



1 – покриття Mo_2C [5]; 2 – W_2C ; 3 – ZrB_2

Рисунок 1 – Залежність швидкості осадження покриттів (а) і виходу за струмом (б) на зразках сталі Ст 3 від щільності струму:

Крупнокристалічну структуру покриттів здрібнювали реверсним режимом електролізу (рис. 2). Відношення тривалості катодного й анодного імпульсів τ_1/τ_2 змінювали у межах 30...60, тривалість анодного періоду – 0,5...1,5 с, щільність струму – 15...50 А/дм². Так вдалося збільшити товщину карбідного покриття до 100 мкм. Оптимальні параметри реверсного режиму: $\tau_1 = 45$ с, $\tau_2 = 1,5$ с, $i_1 = 8...10$ А/дм², $i_2 = 20...30$ А/дм².



1-3 – постійний струм $i_1 = 6$ А/дм²; 4-6 – реверсний режим осадження;
1, 4 – покриття Mo_2C [5]; 2, 5 – W_2C ; 3, 6 – ZrB_2

Рисунок 2 – Залежність амплітуди шорсткості покриттів на зразках сталі Ст 3 від тривалості електролізу:

На основі хроновольтамперометричних досліджень [9] встановлено, що для забезпечення стійкого розряду спільних комплексів цирконію та бору в розплаві $KCl-NaCl$ необхідно підтримувати молярне співвідношення $[Zr(IV) + B(III)]:[F^-] > 1 : 4$ (за співвідношення $[Zr(IV)]:[B(III)] = 1 : 2$). При цьому ВЕС призводить до виникнення однорідної фази дибориду цирконію в широкому інтервалі щільності струму. Абсолютна сумарна концентрація $Zr(IV)$ і $B(III)$ в електроліті (в інтервалі 0,6...30 мас. %) не впливає на склад продукту та техніко-економічні показники процесу. Встановлено, що значення температурного порігу початку синтезу в досліджуваному розплаві складає 923...943 К, інтервал оптимальних температур для одержання покривів - 1073...1173 К за катодної густини струму 5...20 А/дм².

Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості покривів. Ззовні покриви є темно-сірими дрібнокристалічними осадами зі стовпчастою структурою (рис. 3). Концентрація металевих додатків за даними мікрорентгеноспектрального аналізу, включаючи алюміній, хром, нікель і залізо, становила $2 \cdot 10^{-2} \dots 5 \cdot 10^{-4}$ мас. %, що не впливає на структуру покривів. Відсутність оплавлень під час різних якісних випробувань є непрямим критерієм високої міцності зчеплення. Пористість покривів визначали, накладаючи на поверхню зразків сталей Ст 3 і 45 фільтрувальний папір, просочений розчином гексаціаноферату (III) калію. Середня кількість пор на 100 см² за оптимальних режимів нанесення покривів звичайно 4...7, що свідчить про їх практичну безпористість.

Мікротвердість покривів карбіду молібдену складає 18...19 [6], карбіду вольфраму – 29...31, дибориду цирконію – 31...32 ГПа. Дифузійна зона, що забезпечує адгезію покриття з основою, підтверджена якісним і напівкількісним мікрорентгеноспектральними аналізами шліфів поперечних перерізів на електронному зонді MS-46 «Са-меса». Покрив плавно переходить в основу, що підтверджують стереосканограми від-колів покритих зразків.

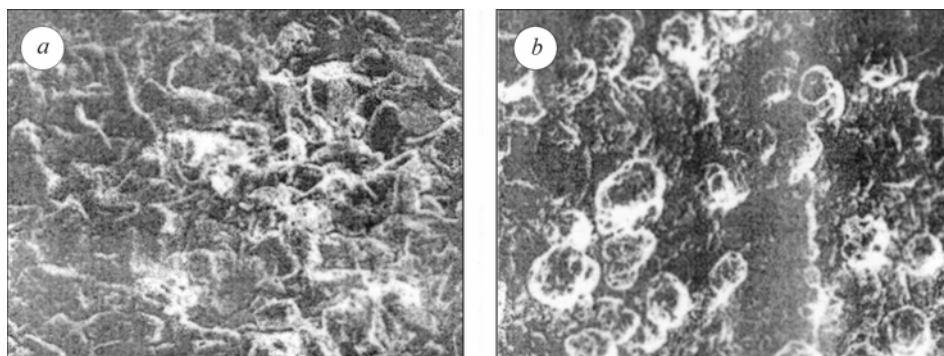


Рисунок 3 – Мікроструктура поверхні карбіду вольфраму (а) та дибориду цирконію (b), осаджених на сталеві зразки (×800)

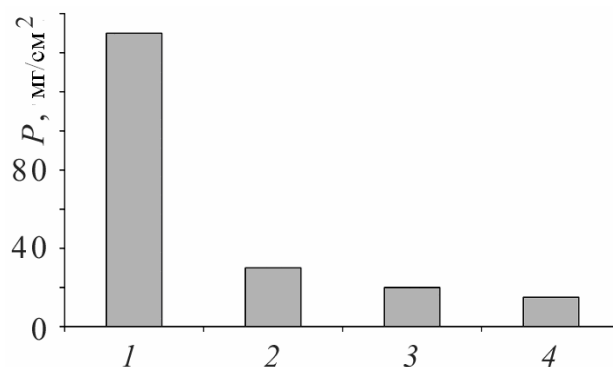
На зносо- й абразивну тривкість випробовували зразки сталі 45 з різними покриттями. Контртілом слугувала загартована сталь. Як результат нанесення карбід-молібденових покривів зносотривкість зразків збільшилася у 5...7 разів [5], карбід-вольфрамових – у 6...9, а диборид-цирконієвих – у 8...11 разів. Абразивна тривкість зразків сталі 45 з покриттями карбіду молібдену зросла в 4...6 разів [5], карбіду вольфраму – у 7...8, дибориду цирконію – у 8...10 разів (рис. 4)..

Таблиця 1 – Негативний показник змінювання маси (K'_m) та середня швидкість корозії (K'_v) основи із сталі Ст.3 та сталевих зразків з покриттями карбіду вольфраму (K''_m , K''_v)

Корозійне середовище	K'_m	K''_m	K'_v	K''_v	K'_m / K''_m	Група, бал
	г /(м ² ·год.)		мм/год.			
3% <i>NaCl</i>	0,58...0,66	0,047...0,056	0,65...0,750	0,045...0,054	12...16	стійкі, бал 4
Розчин <i>HCl</i> (9,5 мол. %), <i>T</i> = 70...80°C	599...689	0,78...1,15	571...657	0,74...1,09	520...882	знижена стійкість, бал 4
Розчин <i>H₂SO₄</i> (9,5 мол. %), <i>T</i> = 70...80 °C	265...282	0,25...0,27	297...317	0,24...0,25	1018...1128	стійкі, бал 5
Розчин <i>H₃PO₄</i> , <i>T</i> = 70...80 °C	530...571	0,25...0,27	542...594	0,24...0,26	1960...2290	стійкі, бал 5
<i>HCl</i> конц.	332...370	1,04...2,29	373...415	0,99...2,18	143...360	нестійкі, бал 8
<i>H₂SO₄</i> конц.	5,26...6,04	0,02...0,03	5,91...6,78	0,02...0,03	146...232	стійкі, бал 5
<i>H₃PO₄</i> конц.	13...15	0,10	15...17	0,09...0,15	85...150	стійкі, бал 5

Таблиця 2 – Негативний показник змінювання маси (K'_m) і середня швидкість корозії (K''_v) сталевих зразків з покриттями дибориду цирконію

Корозійне середовище	K'_m	K''_m	K'_v	K''_v	K'_m / K''_m	Група, бал
	г / (м ² ·год.)		мм/год.			
3% <i>NaCl</i>	0,58...0,66	0,042...0,050	0,65...0,750	0,041...0,049	13,2...17,6	стійкі, бал 4
Розчин <i>HCl</i> (9,5 мол. %), <i>T</i> = 70...80°C	599...689	0,700...1,040	571...657	0,670...0,980	572...970	знижена стійкість, бал 4
Розчин <i>H₂SO₄</i> (9,5 мол. %), <i>T</i> = 70...80 °C	265...282	0,240...0,260	297...317	0,230...0,240	1119...1241	стійкі, бал 5
Розчин <i>H₃PO₄</i> , <i>T</i> = 70...80 °C	530...571	0,230...0,240	542...594	0,220...0,230	2156...2519	стійкі, бал 5
<i>HCl</i> конц.	332...370	0,990...2,180	373...415	0,940...2,070	157...396	нестійкі, бал 8
<i>H₂SO₄</i> конц.	5,26...6,04	0,002...0,030	5,91...6,78	0,200...0,030	160...275	стійкі, бал 5
<i>H₃PO₄</i> конц.	13...15	0,100	15...17	0,090...0,140	93...165	стійкі, бал 5



1 - сталь 45; 2 - гальванопокрив Mo_2C [5]; 3 - W_2C ; 4 - ZrB_2

Рисунок 4 – Гістограма абразивної тривкості зразків:

Корозійну стійкість виробів зі сталі Ст 3, покритих W_2C і ZrB_2 , перевіряли у 3 %-му розчині хлориду натрію протягом 96 годин, у концентрованих соляній (38 мас. %), сірчаній (95,1 мас. %) та ортофосфорній (85,9 мас. %) кислотах за кімнатної температури впродовж 20 годин; нагрітих до температури 353 К і розведених до 9,5 мас. % розчинів цих же кислот протягом 8,5 годин. Швидкість корозії оцінювали за втратою маси. Результати корозійних випробувань з відповідними групами та балами стійкості наведено у табл. 1 і 2. Корозійна стійкість виробів зростає у 10...3000 разів порівняно з основою, а в певних середовищах покриті зразки практично не кородують.

Висновки

Для підвищення поверхневої твердості, зносо-, абразивної та корозійної стійкості сталевих матеріалів можна використати гальванопокриви карбіду вольфраму та дибориду цирконію, що нанесено електролізом іонних розплавів.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Самсонов Г. В. Тугоплавкие покрытия / Г. В. Самсонов, А. В. Епик. – М.: Металлургия, 1973. – 400 с.
2. Малишев В. В. Високотемпературний електрохімічний синтез покривів карбідів, боридів і силіцидів металів IV-VIA груп із іонних розплавів / В. В. Малишев, А. І. Габ // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – Т. 43. – № 3. – С. 71-75.
3. Электрохимический синтез на поверхности металлов структур, перспективных для применения в катализе / П. С. Гордиенко, В. С. Руднев, С. В. Гриценков, Т. П. Яровая // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68. – № 6. – С. 971-973.
4. Малишев В. В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах / В. В. Малишев. – Київ: Видавництво Університету «Україна», 2004. – 326 с.
5. Malyshev V. V. High-Temperature Electrochemical Synthesis of Carbides, Silicides and Borides of VI-A group metals in ionic melts / V. V. Malyshev, H. B. Kushkov, V. I. Sharoval // Journal of Applied Electrochemistry. – 2002. – V. 32. – № 5. – P. 573-579.
6. Малышев В. В. Электрохимический синтез защитных покрытий тугоплавкими соединениями металлов IV-VIA групп периодической системы элементов из ионных расплавов / В. В. Малышев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 3. – С. 20-27.
7. Lovering D. G. Molten Salt Technology / D. G. Lovering. – New York: Plenum Press, 1982. – 530 p.

8. *Малышев В. В.* Электрохимическое осаждение покрытий молибдена, вольфрама и их карбидов из галогенидно-оксидных расплавов / В. В. Малышев // *Расплавы*. – 1998. – № 4. – С. 86–91.
9. *Ускова Н. Н.* ВЭС диборида циркония в галогенидных расплавах / Н. Н. Ускова, В. В. Ма-лышев, В. И. Шаповал // *Журнал прикладной химии*. – 2000. – Т. 73. – № 9. – С. 1456–1461.
10. Electrochemical Surface Plating Based on Tungsten Carbide and Zirconium Diboride / *V. Malyshev, A. Gab, A. M. Popescu, V. Constantin* // *Rev. Roum. Chem.* – 2009. – V. 54. – № 4. – P. 295-301.
11. *Барабошкин А. Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А. Н. Ба-рабошкин. – М.: Наука, 1976. – 279 с.
12. Влияние атмосферы углекислого газа на структуру осадков вольфрама, полученных электролизом вольфраматных расплавов / *А. Н. Заворохин, А. Н. Барабошкин, С. В. Плаксин, Р. Т. Косихин* // *Труды института электрохимии УНЦ АН СССР*. – 1977. – Вып. 25. – С. 31-35.

Стаття надійшла до редакції

12.03.2010 р.

Рецензент, проф. В.П. Грицай