

УДК 541.135.3.:546.77

Габ Ангеліна Іванівна⁽¹⁾, доцент, кандидат хімічних наук
Малишев Віктор Володимирович^(1,2), професор, доктор технічних наук
Шахнін Дмитро Борисович⁽¹⁾, доцент, кандидат хімічних наук
Брускова Д.-М. Ярославівна⁽¹⁾, доцент, кандидат хімічних наук
Воляр Роман Миколайович⁽³⁾, доцент кандидат технічних наук
Воденнікова Оксана Сергіївна⁽³⁾, доцент кандидат технічних наук
Карпенко Ганна Володимирівна⁽³⁾, асистент, кандидат технічних наук

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИВІВ МОЛІБДЕНУ, ВОЛЬФРАМУ ТА ЇХ КАРБІДІВ З ІОННИХ РОЗПЛАВІВ

⁽¹⁾ Університет «Україна», м. Київ

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

⁽³⁾ Запорізька державна інженерна академія

Вивчено фізико-хімічні (товщина, твердість, міцність зчеплення з основою, зносостійкість, абразивна стійкість, пористість, корозійна стійкість) властивості високотемпературних гальванічних покриттів молибдену, вольфраму та їх карбідів. Показано перспективність застосування гальванопокриттів молибдену, вольфраму та їх карбідів для підвищення поверхневої твердості, зносо-, абразивно- та корозійної стійкості різних конструкційних матеріалів.

Ключові слова: молибден, вольфрам, карбіди, йоні розплави, високотемпературні гальванічні покриття

Вступ. Безпосереднє використання тугоплавких металів та їх карбідів для виготовлення різних деталей машин і механізмів часто обмежується технологічними складнощами, значною крихкістю та вартістю. Тому набагато доцільніше використовувати їх корисні властивості, застосовуючи у формі покриттів на міцних і пластичних основах. Створення таких покриттів є ефективнішим, дозволяє спростити технологію, замінити коштовні та рідкісні метали без суттєвого змінювання працездатності конструкцій й агрегатів, збільшити термін служби та підвищити надійність роботи різноманітних деталей машин і механізмів, а також значно збільшити жаротривкість і корозійну стійкість виробів і агрегатів [1-4].

На сьогодні для нанесення покриттів тугоплавких металів і їх карбідів, окрім методів металотермічного відновлення, газофазного, електрохімічного синтезу, застосовують дифузійне насичення, напилення (газоплазмове, полум'яне та детонаційне). Всі ці методи принципово відрізняються один від одного фізико-хімічними процесами формування покриттів, що забезпечує різні властивості створених покриттів та різні області їх застосування [5-8].

Так, дифузійне насичення поверхні металів і сплавів різними металами та неметалами здійснюється під час нагрівання насичуваних деталей до температури 700...1200 °С, що, природно, обмежує їх коло. Поверхня металів насичується вуглецем газовим методом, або у твердому кар-

бідизаторі. Одержання дифузійних карбідних покриттів на сталях може бути здійснено двома способами: дифузійним насиченням сталей з достатньою кількістю вуглецю металами або нанесенням тугоплавкого металу з подальшою його карбідизацією. Особливістю дифузійних покриттів є їх 100 % щільність і добра адгезія з матеріалом основи.

Карбідні покриття, що одержують методами напилення (газоплазмового, плазмового та детонаційного), займають особливе місце. Широке застосування їх на практиці зумовлено перевагами методу: висока продуктивність напилення, незначна температура (не вище ніж 200...300 °С) нагрівання виробу, що покривають, універсальність у використанні матеріалів покриттів, відносна простота технології процесу напилення. Області застосування напилених покриттів обмежено трьома істотними недоліками: досить значна пористість (8...20 %), порівняно низька міцність зчеплення з основою (особливо для плазмових і газоплазмових покриттів), неможливість напилення покриттів на виробі складної конфігурації. Підвищення щільності й адгезії з основою, зменшення пористості напилених покриттів досягають додатковою обробкою.

Метод осадження з газової або парогазової фази відрізняється універсальністю, дозволяючи отримувати практично будь-які покриття на будь-яких основах. Карбіди можна осаджувати трьома способами: з газової фази, що містить легкий галогенід металу, водень і будь-який вуглеводень; піролізом металоорганічних сполук, що мають зв'язок «вуглець-метал»; термічним

розкладанням карбонілатів металів. Можливості методу обмежуються необхідністю нагрівання поверхонь, що покривають, до температури 900...1300 °С та складністю апаратури, яку використовують.

Порівняльний аналіз розглянутих методів отримання карбідів тугоплавких металів [1,3,7,8] показує, що електрохімічний синтез є маловивченим і значною мірою перспективним, особливо під час нанесення покривів. Електроліз розплавлених солей дозволяє одержувати чисті продукти синтезу за значно забруднених вихідних легкодоступних речовин. Цей метод може бути використано для безперервного процесу синтезу та нанесення рівномірних безпористих захисних покривів на різні матеріали й вироби складної конфігурації. Проведення процесу не потребує також складного та коштовного обладнання.

Метою дослідження було вивчення фізико-хімічних властивостей гальванічних покривів молібдену, вольфраму та їх карбідів, одержання яких було описано у роботі [9].

Постановка задачі. Завданням роботи стало визначення фізико-хімічних властивостей гальванічних покривів методами макро- та мікροструктурного, рентгенографічного, мікрорентгеноспектрального аналізу, вимірювань твердості, міцності зчеплення, випробувань зносо-, абразивної та корозійної стійкості.

Методика експерименту. Якість електролітичних покривів характеризується такими фізико-механічними та хімічними властивостями як товщина, твердість, міцність зчеплення з основою, зносостійкість, абразивна стійкість, пористість, корозійна стійкість. Для дослідження покривів використовували макро- і мікροструктурний аналіз. Мікροаналіз виконували за невеликих збільшень (до $\times 50$) без руйнування на мікроскопі МБС-9. Мікροаналіз покривів зразків і шліфів поперечних перерізів здійснювали на оптичних металографічних мікроскопах МІМ-8М, «Neophot-21» та «Епіквант» за збільшенням до $\times 400$.

Твердість визначали за допомогою вимірювання мікротвердості на приладі ПМТ-3. Для здійснення технологічного контролю й одержання якісних даних про геометрію поверхні виконували профілографічне вивчення покритих зразків на профілографі ПР-201. Рентгенографічний аналіз зразків різних матеріалів виконували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 на *Cu-K α* випромінюванні. Мікрорентгеноспектральний аналіз здійснювали на мікροаналізаторах «Самебах».

Міцність зчеплення електролітичних осадів з основою оцінювали якісними випробуваннями: листового матеріалу – шляхом перегинів до зламу, дроту – навиванням на стрижень, виробів – загартуванням за температури 1073...1123 К. Випробування на зносостійкість виконували на машині СМЦ-2 за питомим навантаженням 5 МПа у середовищі трансформаторного масла в широкому діапазоні швидкостей ковзання. Випробуванню піддавали зразки загартованої сталі 45 без покриву (б/п) і з різними видами зносостійких покривів. Контртілом служив зразок сплаву ВК-2. Детальному випробуванню на зносостійкість було піддано зразки сталі 45, що покрито молібденом, вольфрамом та їх карбідами. Для порівняння також наведено результати експериментальних вимірювань для покривів дибориду цирконію, синтезованих нами раніше [10]. Випробування на абразивну стійкість виконували за ГОСТ 23208-89. Абразивну стійкість оцінювали за зменшенням маси зразка.

Корозійні випробування титанових зразків з вольфрамовими покривами здійснювали вивченням його електрохімічної та корозійної поведінки в розбавленому розчині сірчаної кислоти.

Результати та їх обговорення. На шліфах поперечних перерізів покривів, що нанесено за оптимальних умов, чітко спостерігають їх суцільність. Сканограми поверхні покривів підтверджують стовпчасту структуру осадів. За лабораторних умов під час використання графітових тиглів як анодів і хімічно чистих вихідних компонентів одержано покриви з концентраціями металевих домішок за даними мікрорентгеноспектрального аналізу, включаючи *Al, Cr, Ni, Si, Fe*, близько $2 \cdot 10^{-2} \dots 6 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Такий вміст домішок помітно не впливає на структуру покривів.

Відсутність відшаровування покривів від основи під час їх якісних випробувань на зчеплення є непрямим критерієм високої міцності зчеплення.

Пористість покривів визначали накладанням фільтрувального паперу, просоченого розчином гексаціаноферату калію (*K $_3$ Fe(CN) $_6$* - 10 г/л, *NaCl* - 20 г/л), на поверхню зразків сталі 3, що випробують, з різними покривами. Середня кількість пор на 100 см² поверхні за оптимальних режимів нанесення становила зазвичай 5...9. За оціночними стандартами це є найвищим балом, який характеризується площею пор 0,0...0,1% [11]. Одержані результати свідчать про практичну безпористість покривів.

Мікротвердість молібдену становить 2,16...-

2,26 ГПа, вольфраму – 4,02...4,22 ГПа, карбіду вольфраму W_2C – 28,44...30,40 ГПа, дибориду цирконію – 33,34...34,32 ГПа. Шари основи, які прилегли до покриття, помітно зміцнюються, що свідчить про взаємну дифузію елементів покриття в основу (рис. 1). Підтверджується це і даними мікрорентгеноспектрального аналізу, що свідчать про наявність дифузійної зони глибиною до 5...10 мкм (рис. 2).

Випробуванню на зносостійкість піддавали зразки з різними гальванічними покриттями, а також з іонно-плазовими покриттями нітридів титану. На рис. 3 наведено гістограму залежності зносостійкості зразків від виду зміцнювальної технології. Найбільший ефект підвищення зносостійкості спостерігають для зразків з гальванічним покриттям дибориду цирконію та карбідів вольфраму й молібдену. Покриття вольфраму та молібдену значно поступаються за зносостійкістю йонно-плазовим покриттям нітриду титану.

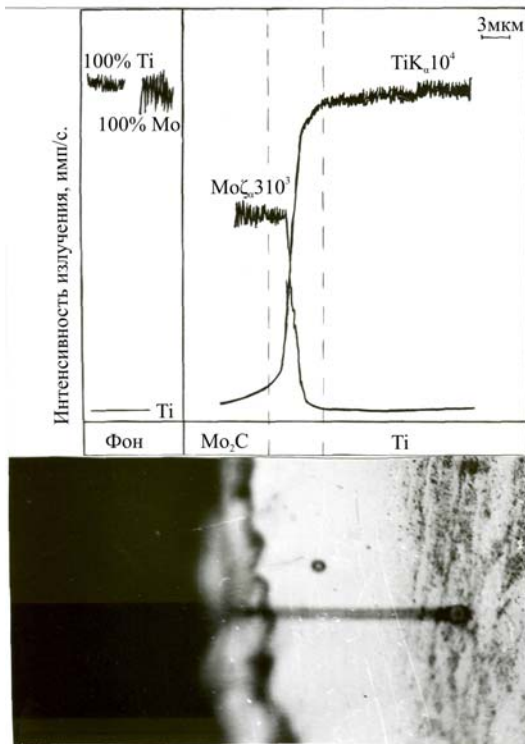


Рисунок 1 – Мікрофотографія шліфа поперечного перерізу зразка азотованого титану, покритого карбідом вольфраму та зміцнення мікротвердості від поверхні покриття вглиб зразка ($\times 800$). $T = 1173K$, $i_k = A/cm^2$, $\tau = 2$ год

У зв'язку з проблемою заміни благородних металів під час легування титану більш дешевими матеріалами вивчено електрохімічну та корозійну поведінку титану з гальванічним вольфрамовим покриттям.

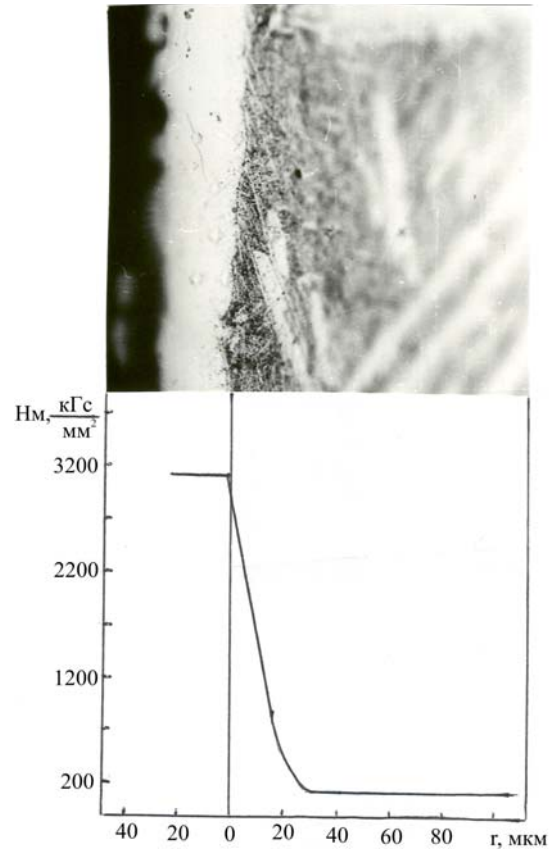


Рисунок 2 – Слід шляху електронного зонда та концентраційні криві розподілу титану і молібдену в дифузійній зоні між основою (азотований титан) та покриттям карбіду молібдену

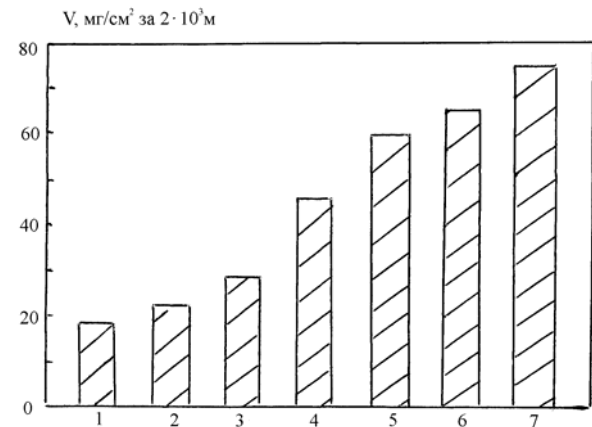


Рисунок 3 – Гістограма зносостійкості зразків сталі 45 (7), зміцненої різними покриттями: йонно-плазове напilenня нітриду титану на установці «Булаг-3Т» (1), гальванічні покриття дибориду цирконію (2), карбіду вольфраму (3), карбіду молібдену (4), вольфраму (5) та молібдену (6)

Детальному випробуванню на зносостійкість було піддано зразки сталі 45 з різними покриттями. В результаті нанесення покриттів дибориду цирконію зносостійкість збільшилася у 9...11 разів, карбіду вольфраму – в 7...9 разів,

карбіду молібдену – в 4...7 разів, вольфраму – в 3...5 разів, молібдену – в 1,5...3,0 разів.

Випробування зразків сталі 45 з різними покриттями (у тому числі, борованої з газової фази) на абразивну стійкість виконували в середовищі електрокорунду фракції 150 мкм за навантаженням $44,1 \pm 0,55$ Н. Гістограму абразивної стійкості наведено на рис. 4. В результаті нанесення покриттів дибориду цирконію, карбідів вольфраму та молібдену абразивна стійкість зразків сталі 45 збільшилася у 4...9 разів і не набагато поступається борованим зразкам. Проте зразки з покриттями вольфраму та молібдену значно поступаються борованим зразкам.

Нанесення вольфрамових покриттів на азотований титан здійснювали з галогенідно-оксидного електроліту. В результаті на поверхні титану одержали покриття товщиною 30...50 мкм. Корозійні випробування виконували в розчині 15 % H_2SO_4 за температури 100 °С. Одночасно реєстрували змінювання потенціалу та швидкості корозії. Для порівняння наведено дані для титану ВТ1-0 і вольфраму. Потенціал корозії титану після вольфрамівання істотно зростає з 0,63 до 0,37...0,39 В, переходячи у пасивно-активну область титану, при цьому, він практично досягав потенціалу корозії вольфраму.

Розрахована середня швидкість корозії зразків титану, покритих вольфрамом, становить 0,01...0,04 г/(м²/год.). Зазначений покриття, переводячи титан у пасивний стан, зменшує швидкість його корозії в розчині 15 % H_2SO_4 за тем-

ператури 100 °С у 500...2000 разів.

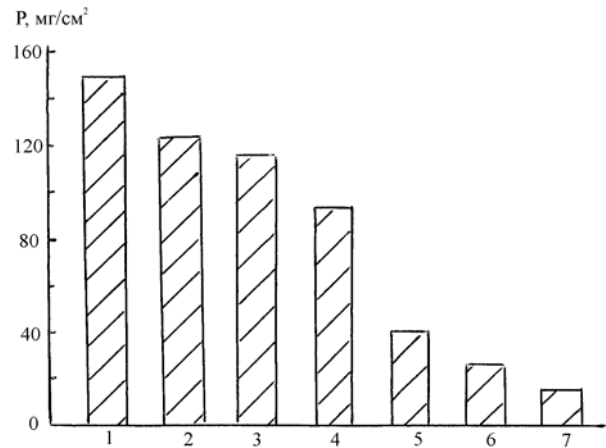


Рисунок 4 - Гістограма абразивної стійкості зразків сталі 45 (1) з різними видами зміцнювальних технологій: гальванопокриття молібдену (2), вольфраму (3), карбіду молібдену (5), карбіду вольфраму (6), дибориду титану (7), газофазне борування (4).

Висновки. 1. Вивчено фізико-хімічні властивості високотемпературних гальванічних покриттів молібдену, вольфраму і їх карбідів.

2. Показано перспективність застосування зазначених гальванопокриттів для підвищення поверхневої твердості, зносо-, абразивної та корозійної стійкості різних конструкційних матеріалів.

Бібліографічний список

1. **Taxil, P.** Electrodeposition of alloys or compounds in molten salts and applications [Text] / P. Taxil, P. Chamelot, L. Massot, C. Hamel // Journal of Mining and Metallurgy. – 2003. – Vol. 39, N1-2 B. – P. 177-200.
2. **Мальшев, В. В.** Защитные покрытия тугоплавкими соединениями металлов IV-VI A групп, нанесенные из ионных расплавов [Текст] / В. В. Мальшев // Защита металлов. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 584-600.
3. **Kuznetsov, S. A.** Electrochemistry of refractory metals in molten salts: application for the creation of new and functional materials [Text] / S. A. Kuznetsov // Pure Appl. Chem. – 2009. – Vol. 81, No. 8. – P. 1423-1439.
4. **Gu, Y.** Electrodeposition of alloys and compounds from high-temperature molten salts [Text] / Y. Gu, J. Liu, S. Qu etc. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 690, No. 5. – P. 228-238.
5. **Malyshev, V. V.** High-Temperature Electrochemical Synthesis of Carbides, Silicides and Borides of VI-A group metals in ionic melts. [Text] / V. V. Malyshev, H. B. Kushkov, V. I. Shapoval // J. Applied Electrochemistry. – 2002. – Vol. 32, No. 5. – P. 573-579.
6. **Malyshev, V. V.** Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-ohide and oxide melts [Text] / V. V. Malyshev, V. V. Soloviev, L. A. Chernenko, V. N. Rozhko // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology). – 2015. – Vol. 45, No. 11. – P. 67-72.
7. **Stulov, Yu. V.** Electrochemical methods for obtaining thin films of the refractory metal carbides in molten salts [Text] / Yu. V. Stulov, V. S. Dolmatov, A. R. Dubrovskiy, S. A. Kuznetsov // Int. J. Electrochem. Sci. – 2017. – Vol. 12. – P. 5174-5184.
8. **Hu, C.** New design for highly durable infrared-reflective coatings [Text] / C. Hu, J. Liu, J. Wang etc. // Light : Science and Application. – 2018. – Vol. 7. – P. 17175. – DOI: <https://doi.org/10.1038/lsa.2017.175>.
9. **Мальшев, В. В.** Высокотемпературные гальванические покрытия молибдена, вольфрама и их карбидов из ионных расплавов. I. Электроосаждение из галогенидно-оксидных и оксидных расплавов [Текст] / В. В. Мальшев, А. И. Габ // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 525-533.

10. **Малышев, В. В.** Физико-химические свойства гальванопокрытий на основе карбида вольфрама и диборида циркония на стальных материалах [Текст] / В. В. Малышев, А. И. Габ // Защита металлов. – 2007. – Т. 43, № 1. – С. 50-54.
11. **Makhlouf A. S. H.** Handbook of Smart Coatings for Materials Protection [Text] / A. S. H. Makhlouf. – Elsevier, 2014. – 656 p.

Габ Ангелина Ивановна, кандидат химических наук, доцент кафедры современной инженерии и нанотехнологий, университет «Украина» (Киев, Украина). E-mail: lina_gab@ukr.net

Малышев Виктор Владимирович, доктор технических наук, профессор, директор инженерно-технологического института, университет «Украина» (Киев, Украина). E-mail: victor.malyshev.igic@gmail.com

Шахнин Дмитрий Борисович, кандидат химических наук, доцент кафедры современной инженерии и нанотехнологий, университет «Украина» (Киев, Украина). E-mail: shakhnin@ukr.net

Брускова Диана-Мария Ярославовна, кандидат химических наук, доцент кафедры современной инженерии и нанотехнологий, университет «Украина» (Киев, Украина). E-mail: office@vmirol.com.ua

Воляр Роман Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: voron@meta.ua

Воденникова Оксана Сергеевна, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: oksana_vodennikova@ukr.net

Карпенко Анна Владимировна, кандидат технических наук, ассистент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: abkarpenko_77@meta.ua

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ИХ КАРБИДОВ ИЗ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

Изучены физико-химические (толщина, твердость, прочность сцепления с основой, износостойкость, абразивная стойкость, пористость, коррозионная стойкость) свойства высокотемпературных гальванических покрытий молибдена, вольфрама и их карбидов. Показана перспективность применения гальванопокрытий молибдена, вольфрама и их карбидов для повышения поверхностной твердости, износостойкости, абразивно- и коррозионной стойкости различных конструкционных материалов.

Ключевые слова: молибден, вольфрам, карбиды, ионные расплавы, высокотемпературные гальванические покрытия

Gab Angelina, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Modern Engineering and Nanotechnologies, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: lina_gab@ukr.net

Malyshev Viktor, Doctor of Technical Sciences, Professor, Director of Engineering-Technological Institute, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: victor.malyshev.igic@gmail.com

Shakhnin Dmitri, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Modern Engineering and Nanotechnologies, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: shakhnin@ukr.net

Bruskova Diana-Maria, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Modern Engineering and Nanotechnologies, University «Ukraine» (Kiev, Ukraine). E-mail: office@vmirol.com.ua

Volyar Roman, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: voron@meta.ua

Vodennikova Oksana, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: oksana_vodennikova@ukr.net

Karpenko Ann, Candidate of Technical Sciences, Assistant of Metallurgy Department (Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: abkarpenko_77@meta.ua

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE GALVANIC COATINGS OF MOLYBDENUM, TUNGSTEN AND ITS CARBIDES FROM IONIC MELTS

Physico-chemical (thickness, hardness, adhesion to substrate, wearing and corrosion resistance, porosity etc.) properties of high-temperature galvanic coatings of molybdenum, tungsten, and their carbides were investigated. The promising use of electroplating molybdenum, tungsten and their carbides to increase the surface hardness, wear, abrasive and corrosion resistance of various structural materials was shown.

Key words: molybdenum, tungsten, carbides, ionic melts, high-temperature galvanic coatings

Стаття надійшла до редакції 22.10.2018 р.

Рецензент, проф. О.П. Крупа