

## ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

УДК 544.65; 546.261

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И АЛМАЗНЫЕ ПОДЛОЖКИ

Х. Б. Кушхов, М. Н. Адамокова, Ф. Ю. Кучмезова, Р. М. Мамхегова

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

В работе представлены исследования по электрохимическому получению покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на металлические и алмазные подложки. Механизм электровосстановления ионов вольфрама и молибдена изучали с использованием циклической вольтамперометрии, потенциостатического и гальваностатического электролиза. Установлен оптимальный состав электролита для электрохимического синтеза двойных карбидов вольфрама и молибдена в вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавах.

Investigations of electrochemical double molybdenum and tungsten carbides coatings obtaining on metal and diamond surfaces are presented. The mechanism of tungsten and molybdenum ions electroreduction was studied with the use of cycling voltammetry, potentiostatic and galvanostatic electrolysis. The optimal electrolyte composition for electrochemical synthesis of double tungsten and molybdenum carbides in tungstenate-molybdenate-carbonate melts was established.

Ключевые слова: электрохимия; расплавы; двойные карбиды; тугоплавкие покрытия.

Keywords: electrochemistry; melts; double carbides; refractory coatings.

#### Введение

Современная инструментальная промышленность требует получения материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Карбиды тугоплавких металлов являются основой твердосплавных материалов, а покрытия из карбидов тугоплавких металлов на металлические и неметаллические подложки являются основой инструментальной промышленности.

В настоящее время одним из перспективных методов получения покрытий из карбидов тугоплавких металлов является электрохимическое осаждение покрытий на различные металлические и неметаллические подложки.

Одной из первых работ по нанесению на поверхности металлических изделий покрытий карбидов тугоплавких металлов, обладающих высокой твердостью и износостойкостью является [1]. Нанесение производится путем электроосаждения из фторидного расплава (KF – LiF, NaF – KF, NaF – LiF, LiF – NaF – KF), содержащего (в %):  $K_2CO_3$  – 0.6–6.0,  $Na_2WO_4$  – 4.0 соединение тугоплавкого металла, растворимое во фторидном расплаве 1–10, температура 750–850°C, напряжение 0.1–2 (0.1–1.5) В.

В работе [2] приведены исследования по получению покрытий карбидов молибдена и вольфрама в галогенидно-оксидных расплавах.

Авторами [3, 4] проводились исследования по электроосаждению покрытий карбида молибдена из чисто оксидного расплава  $Na_2WO_4$  –  $Li_2MoO_4$  –  $Li_2CO_3$ . В этой системе достигается совместное электровосстановление ионов  $MoO_4^{2-}$  и  $CO_3^{2-}$ . Используемые расплавы устойчивы, нетоксичны, негигроскопичны, не требуют защитной атмосферы.

Авторами [5] исследовано высокотемпературное электрохимическое осаждение карбида молибдена из ионных расплавов в зависимости от температуры, катодной плотности тока и продолжительности процесса, а также взаимосвязь этих параметров со скоростью осаждения, прочностными и поверхностными свойствами абразивных материалов.

### Экспериментальная часть. Результаты и обсуждение

Исследование механизма совместного электровосстановления ионов вольфрама и молибдена проводили методом вольтамперометрии.

Исследования состава и структуры полученных образцов карбидов вольфрама и молибдена, а также их покрытий на различные подложки осуществляли методами рентгенофлуоресцентного элементного анализа и рентгенофазового анализа.

Фоновым электролитом был выбран вольфрамат натрия (рис. 1, кр. 1). Совместный электроразряд ионов вольфрама и молибдена в стационарном режиме возможен только в избытке ионов вольфрама. Поэтому мы исследовали вольтамперные зависимости совместного электровосстановления ионов вольфрама и молибдена в интервале концентрации вводимого молибдата лития в интервале 1.0–5.0 моль. %.

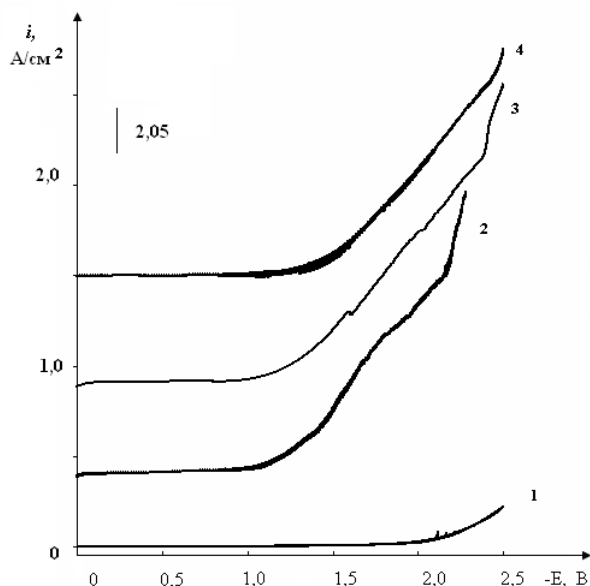
В наших исследованиях изучались более низкие скорости поляризации 0.1–0.2 В/с, так как нашей задачей было исследование механизма совместного электровосстановления ионов вольфрама, молибдена и углерода при получении покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена.

На рис. 1 представлена вольтамперограмма  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , содержащая молибдат лития 1.0–5.0 моль. %. На кривой 2 (рис. 1) виден один пик восстановления при потенциале  $-(1.6-1.8)\text{В}$  относительно платино-кислородного электрода сравнения. Увеличение концентрации  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  приводит к растяжению пика восстановления (кр. 4, рис. 1)  $-(1.6-2.0)\text{В}$ .

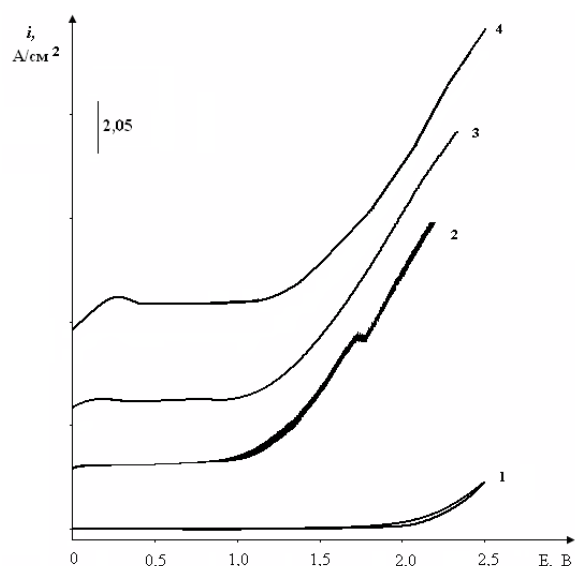
Анализ продуктов потенциостатического электролиза при содержании  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с концентрацией до 2.5 моль. % при потенциале  $-2.0\text{В}$  показал наличие только молибдена. При увеличении концентрации до 5.0 моль. % в катодных осадках обнаруживаются и вольфрам и молибден.

Из рис. 2 видно, что при более высокой скорости поляризации (0.2 В/с) при концентрации  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  равной 2.5 моль. % происходит слияние пиков восстановления ионов вольфрама и молибдена.

Таким образом, исследование вольтамперных зависимостей совместного электровосстановления ионов вольфрама и молибдена в оксидных расплавах и анализ катодных осадков, полученных потенциостатическим электролизом при соответствующих потенциалах, показал, что совместное электровосстановление ионов вольфрама и молибдена возможно при концентрации  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в интервале 2.5–5.0 моль. % при плотности тока 0.05–0.2 А/см<sup>2</sup>.



**Рис. 1.** Вольтамперограммы расплава  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (кривые 1–4), содержащего  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ : 1 – фон  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ; 2 –  $C(\text{Li}_2\text{MoO}_4) = 1.0$  моль. %; 3 –  $C(\text{Li}_2\text{MoO}_4) = 2.5$  моль. %; 4 –  $C(\text{Li}_2\text{MoO}_4) = 5.0$  моль. %. Скорость поляризации  $v = 0.1$  В/с. Температура  $T = 900^\circ\text{C}$ . Катод – Pt, электрод сравнения Pt/O



**Рис. 2.** Вольтамперограммы расплава  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (кривые 1–4), содержащего  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ : 1 – фон  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ; 2 –  $C(\text{Li}_2\text{MoO}_4) = 1.0$  моль. %; 3 –  $C(\text{Li}_2\text{MoO}_4) = 2.5$  моль. %; 4 –  $C(\text{Li}_2\text{MoO}_4) = 5.0$  моль. %. Скорость поляризации  $v = 0.2$  В/с. Температура  $T = 900^\circ\text{C}$ . Катод – Pt, электрод сравнения Pt/O

Далее мы проводили исследования по определению состава покрытий в зависимости от концентрации молибдата лития.

Для получения покрытий двойных карбидов молибдена и вольфрама электролизом из ионных расплавов использовали электролиты состава (моль. %):

$\text{Na}_2\text{WO}_4$  (47.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (47.0) –  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (1.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (5.0);

$\text{Na}_2\text{WO}_4$  (46.25) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (46.25) –  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (2.5) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (5.0);

$\text{Na}_2\text{WO}_4$  (45.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (45.0) –  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (5.0).

Катодом служили молибденовые, медные, стальные, никелевые пластинки, а также кристаллы природных алмазов, закрепляемые на токоподводе из никелевой проволоки, защищенной от окисления алундовой трубочкой.

Электролиз осуществляется в открытых ваннах в гальваническом режиме при плотности катодного тока  $0.06\text{--}0.075 \text{ А/см}^2$ , температуре  $900^\circ\text{C}$  с графитовым анодом. После электролиза катод отмывали от электролита горячей водой и сушили.

Покрытия  $\text{Mo}_2\text{C}$  –  $\text{W}_2\text{C}$  образуются, если концентрация молибдата лития в расплаве составляет 1–5 моль. %, концентрация  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 5 моль. % в графитовом тигле. В табл. 1 и 2 приведены условия проведения электрохимического осаждения двойных карбидов вольфрама и молибдена на металлические и алмазные подложки.

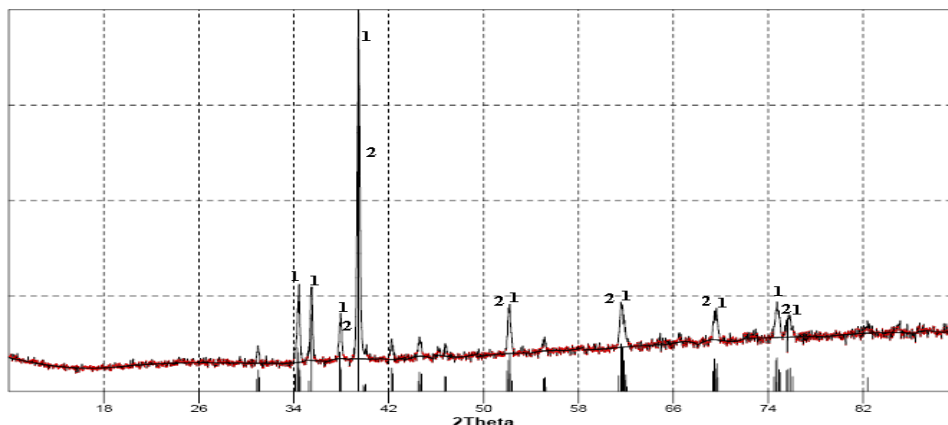
**Таблица 1.** Условия проведения электрохимического осаждения двойных карбидов вольфрама и молибдена на молибденовые, медные и никелевые подложки

| № п/п | Вид подложки | Концентрация $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , моль. % | Плотность тока, $i$ , $\text{А/см}^2$ | Анод                 |
|-------|--------------|--|---------------------------------------|----------------------|
| 1.    | Mo           | 1  | 0.075                                 | Графитовый тигель    |
| 2.    | Cu           | 1  | 0.075                                 | Графитовый тигель    |
| 3.    | Mo           | 2.5  | 0.075                                 | Графитовый тигель    |
| 4.    | Cu           | 2.5  | 0.075                                 | Графитовый тигель    |
| 5.    | Cu           | 5  | 0.075                                 | Графитовый тигель    |
| 6.    | Mo           | 5  | 0.06                                  | Графитовый тигель    |
| 7.    | Ni           | 5  | 0.075                                 | Графитовая пластинка |

**Таблица 2.** Условия проведения электрохимического осаждения двойных карбидов вольфрама и молибдена на алмазные подложки

| № п/п | Вид подложки | Концентрация $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , моль. % | Ток $I$ , А | Анод                 |
|-------|--------------|--|-------------|----------------------|
| 1.    | Алмазы       | 1  | 0.4         | Графитовый тигель    |
| 2.    | Алмазы       | 2.5  | 0.5         | Графитовый тигель    |
| 3.    | Алмазы       | 5  | 0.4         | Графитовый тигель    |
| 4.    | Алмазы       | 5  | 0.6         | Графитовая пластинка |

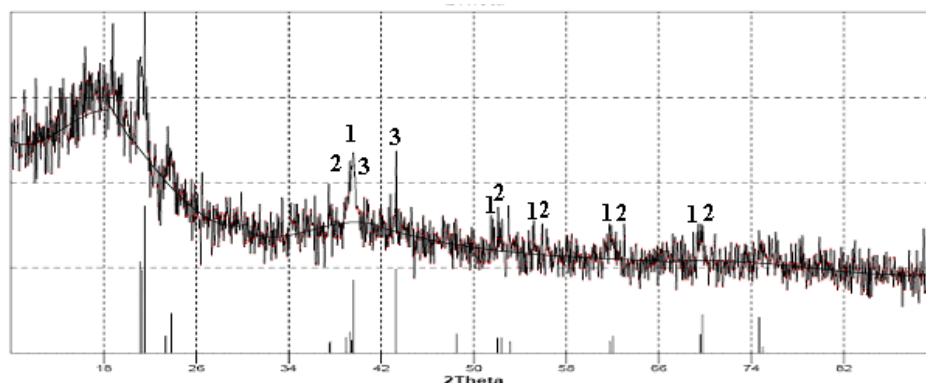
Также были проведены исследования по определению толщины получаемых покрытий карбидов вольфрама и молибдена на никелевой подложке.



**Рис. 3.** Рентгенограмма покрытия двойного карбида вольфрама и молибдена на стальной подложке:  
1 – стандартные линии  $\text{Mo}_2\text{C}$ ; 2 – стандартные линии  $\text{W}_2\text{C}$

Толщина покрытия двойного карбида вольфрама и молибдена, полученного при следующих условиях: состав электролита, моль. %:  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (47.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (47.0) –  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (1.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (5.0); плотность тока –  $0.075 \text{ A/cm}^2$ ; температура –  $900^\circ\text{C}$  составила 10–15 мкм.

Толщина покрытия двойного карбида вольфрама и молибдена, полученного при следующих условиях: состав электролита, моль. %:  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (45.0) –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (45.0) –  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (5.0) –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (5.0); плотность тока –  $0.075 \text{ A/cm}^2$ ; температура –  $900^\circ\text{C}$  составила 20–25 мкм.



**Рис. 4.** Рентгенограммы покрытий двойного карбида вольфрама и молибдена на алмазной подложке:  
1 – стандартные линии  $\text{W}_2\text{C}$ ; 2 – стандартные линии  $\text{Mo}_2\text{C}$ ; 3 – стандартные линии алмаза

Методом рентгенофазового анализа был исследован фазовый состав полученных покрытий на различных подложках (рис. 3, 4).

#### Выводы

1. В оксидных расплавах возможно реализовать совместное электровыделение вольфрама и молибдена в достаточно широком интервале потенциалов – (1.6–2.1)В.

2. Осуществлен электрохимический синтез двойных карбидов вольфрама и молибдена в вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавах и установлен оптимальный состав электролита для электрохимического синтеза.

3. Определены оптимальные условия электрохимического осаждения двойных карбидов вольфрама и молибдена в вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавах на различные металлические и неметаллические подложки.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» и проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, государственные контракты 16.552.11.7045 и 16.740.11.0523.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pat. 4430170 USA, МКИ<sup>4</sup> С 25 D 3/66. Electrodeposition of Refractory Metal Carbides / K.H. Stern. – Publ. 07.02.84.

2. Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Шаповал В.И. Электрохимическое осаждение покрытий карбида молибдена на электропроводящие и неэлектропроводящие материалы // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993. Т. 1, № 1. С. 50.

3. Особенности электровосстановления оксидных форм молибдена (VI) на фоне вольфраматного расплава / Х.Б. Кушхов, В.В. Малышев, В.И. Шаповал, А.Н. Барабошкин // Электрохимия. 1987. Т. 23, № 7. С. 942.

4. Осаждение карбида молибдена на поверхности алмазов электролизом ионных расплавов / В.В. Малышев, Х.Б. Кушхов, В.И. Шаповал, В.П. Маслов, В.Т. Весна // Порошковая металлургия. 1986. № 7. С. 43–45.

5. Осаждение покрытий карбида молибдена электролизом оксидных расплавов / В.И. Шаповал, Х.Б. Кушхов, В.В. Малышев, П.В. Назаренко, Н.П. Байдан // Авиационная промышленность. 1988.

№ 7. С. 6.

Поступила в редакцию 10.10.2011 г.  
Принята к печати 21.03.2013 г.