

обработанной поверхности при доводочном шлифовании (шероховатость  $R_a$  в 2 раза ниже шероховатости серийных аналогов).

Разработанные композиционные материалы на основе смеси стекол с различной температурой трансформации в системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  и  $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с дисперсными тугоплавкими наполнителями  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  широко применяются как керамические связки абразивного инструмента из cBN при высокопроизводительной обработке стальных изделий различного функционального назначения, а также как стеклопокрытия шлифпорошков cBN с высокими эксплуатационными свойствами для изготовления инструментов на полимерной связке.

### Литература

1. Шило А. Е. Стеклопокрытия для порошков сверхтвердых материалов. – К.: Наук. думка, 1988. – 208 с.
2. Кухаренко С. А., Шило А. Е. Упрочнение абразивсодержащих стеклокомпозиционных материалов дисперсными тугоплавкими наполнителями // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – 2009. – Вып. 12. – С. 455–459.
3. Кухаренко С. А., Шило А. Е., Иценко П. И. Взаимодействие кубического  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного добавкой  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , с расплавами легкоплавких оксидных стекол // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. (Сер. Материаловедение) / Отв. ред. Н. В. Новиков. – К., 2010. – С. 155–163.

Поступила 31.05.10

УДК 621.922.02

**Т. М. Дуда**, канд. техн. наук; **С. А. Кухаренко**, канд. техн. наук;  
**В. В. Шатохин**, **А. Г. Довгань**, **Л. Д. Хрипкова**

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

### ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ СПЛАВОВ НА АЛМАЗАХ

*The analysis of theoretical foundations of electrochemical separation of refractory elements (tungsten and molybdenum) from aqueous solutions of electrolytes and practical production of refractory alloys (nickel-tungsten and nickel-molybdenum) for diamond grit's metal coatings is shown. The influence of current load on the metallization degree and alloy output current is established. The structure of the surface coatings, their composition and effect of composition on the dynamic strength of coated diamond powders are defined. The areas for further work on granulation of high-strength metal-coated diamond grits and the creation of heterogeneous wear-resistant metal-diamond structures are identified.*

### Введение

Получение покрытий для порошков абразивных сверхтвердых материалов (СТМ) с новыми физико-механическими свойствами является актуальной задачей в совершенствовании технологических процессов изготовления инструментов, обработки различных конструкционных материалов, природных и искусственных строительных материалов, бурения горных пород и т. д. [1; 2]. Используемые в таких инструментах высокопрочные алмазные порошки размером 0,4–0,5 мм подвергаются большим циклическим нагрузкам и интенсив-

ному гидроабразивному воздействию на рабочий слой продуктами обработки, что приводит к преждевременной потере алмазными зернами режущей способности за счет термоокислительного и механического разрушения.

Полезный ресурс использования алмазов можно существенно повысить путем их металлизации покрытиями, содержащими тугоплавкие карбидообразующие металлы.

Такие сверхтугоплавкие металлы, как титан, вольфрам и молибден, наиболее перспективны как конструкционные материалы. К их электрохимическому выделению из водных растворов проявляется большой практический интерес.

Цель настоящей работы – провести теоретический анализ и предварительные экспериментальные исследования возможности получения тугоплавких покрытий для металлизации высокопрочных алмазных порошков.

#### **Методика исследований**

Для электрохимического осаждения сплава никель–вольфрам первоначально использовали электролит следующего состава (г/л):

никель серноокислый – 24  
вольфрамат натрия – 90  
натрий лимоннокислый – 200  
аммоний хлористый – 250  
рН = 8,0–8,5  
Т = 70–80 °С.

Для осаждения сплава никель–молибден применяли электролит следующего состава (г/л):

никель серноокислый – 24  
молибдат аммония – 75  
натрий лимоннокислый – 200  
аммоний хлористый – 250  
рН = 4,0–5,2  
Т = 60–70 °С.

Выход сплава по току рассчитывали на основании экспериментальных данных, полученных в рабочей ячейке и медном кулонометре, по формуле

$$\zeta = \frac{M_{\text{спл}}}{M_{\text{Cu}}} \cdot 100 \% ,$$

где  $M_{\text{спл}}$  – масса фактически выделенного на катоде сплава, г;  $M_{\text{Cu}}$  – масса осажденной на катоде меди в кулонометре, г.

Для изучения поверхностной структуры и состава тугоплавких сплавов использовали метод растровой электронной микроскопии и рентгеноспектральный микроанализ с программно-цифровой обработкой изображения на микроскопе ZEISS ULTRA-SS (разрешение – 1 нм), модернизированного аналогового микроскопа BS-390 [ 3 ].

Прочность исходных и металлизированных алмазов определяли в динамическом режиме фрайтестером DIAMOND GRIT TESTER.

#### **Результаты и их обсуждение**

В соединениях вольфрама и молибдена известны следующие валентные состояния:

молибден 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6;  
вольфрам 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6.

Вследствие большого разнообразия валентных состояний кислотнo-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений вольфрама и молибдена изменяются в очень широком диапазоне.

Соответствующие валентностям ионизационные потенциалы, приведенные в табл. 1, показывают, что наибольшее значение первых потенциалов ионизации имеет вольфрам. Это свидетельствует о большой ковалентности связей этого металла с лигандами. Ионы вольфрама легко подвержены гидролизу. Этот металл склонен к образованию координационных соединений и полимеризации в большей степени, чем молибден.

В растворах умеренной кислотности W и Mo находятся в анионной форме и имеют высокое сродство с кислородом и другими металлами.

Таблица 1. Ионизационные потенциалы тугоплавких элементов [4]

Элемент	Значение потенциала по валентности					
	1	2	3	4	5	6
Молибден	7,13	15,72	29,6	46,4	61,2	67,0
Вольфрам	7,98	17,7	24,0	35,0	48,0	67,7

С основными особенностями химических свойств тугоплавких металлов связано многообразие форм ионов в электролитах и множество возможных твердофазных отложений на электродах. При этом весьма вероятен ступенчатый разряд на катоде многозарядных ионов [5].

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы W и Mo, рассчитанные по термодинамическим данным относительно нормального водородного электрода, приведены в табл. 2 [6].

Результаты анализа приведенных потенциалов показывают, что для выделения элементарных металлов из щелочной среды необходимы отрицательные потенциалы, а в кислой среде потенциалы близки нулю. Таким образом, ни вольфрам, ни молибден не выделяются из водного раствора электролитов. На катоде превалирует менее энергоемкий процесс разряда и выделения водорода, а потенциал выделения тугоплавкого металла не достигается.

Электрохимическое выделение вольфрама и молибдена возможно в присутствии других металлов, особенно подгруппы железа. Процесс сплавообразования реализуется вследствие образования на катоде пленки из частично восстановленных и не изменившихся ионов. Создаваемый посредством такой пленки с электронно-ионной проводимостью энергетический барьер позволяет пространственно разделить процесс восстановления ионов разных металлов и разряда ионов водорода.

Таблица 2. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы молибдена и вольфрама

Тугоплавкий металл	Электродная реакция	$\Psi_0$ , В
Молибден	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1,050
	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Mo}$	-0,200
	$\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,000
	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,000
	$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,154
	$\text{MoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,320
	$\text{MoO}_2^{2+} + \text{e}^- = \text{MoO}_2^+$	0,484
	$\text{Mo}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- = \text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$	0,725
Вольфрам	$\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{WO}_2 + 4\text{OH}^-$	-1,259
	$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1,074
	$\text{WO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{W} + 4\text{OH}^-$	-0,982
	$\text{WO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,119
	$\text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,090
	$\text{W}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,031
	$2\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{W}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	-0,029
	$\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,037
	$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{W} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,049

Состав электролитов для осаждения сплавов никель–вольфрам и никель–молибден подбирали с учетом их экономичности, доступности компонентов и возможности их реализации для металлизации алмазных порошков. Температуру электроосаждения поддерживали термостатированием. Теоретически состав используемых электролитов и соотношение основных металлосодержащих компонентов должны обеспечивать получение сплавов с содержа-

ем вольфрама и молибдена 35–45 масс. %. Как свидетельствуют литературные источники [6; 7], максимально возможный выход по току сплава никель–вольфрам можно составляет 17–18 %, сплава никель–молибден – 28–30 % при таком содержании в сплаве тугоплавких элементов. В экспериментальной части определяли влияние токовой нагрузки (плотности тока) на привес (степень металлизации) и выход по току тугоплавких сплавов на алмазных образцах.

С увеличением силы тока прирост массы осаждаемых сплавов и, следовательно, степень металлизации повышаются (рис. 1). В одних и тех же условиях прирост массы в единицу времени больше у сплава никель–вольфрам. При силе тока 6 А для сплава никель–молибден получили 15 масс. %, сплава никель–вольфрам – 35,1 масс. %.

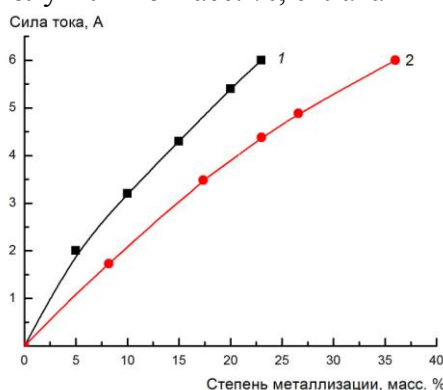


Рис. 1. Зависимости влияния силы тока на степень металлизации алмазов тугоплавкими сплавами: 1 – Ni–Mo; 2 – Ni–W

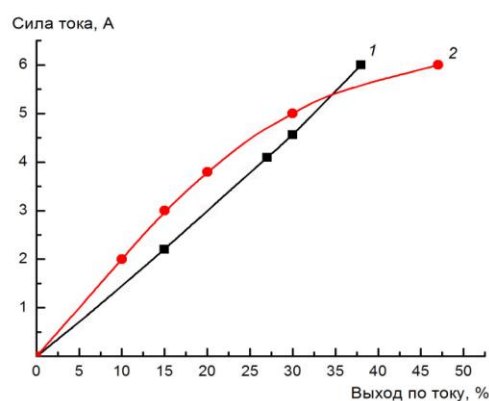


Рис. 2. Зависимости выхода сплавов по току от силы тока: 1 – Ni–Mo; 2 – Ni–W

Выход по току (рис. 2) повышается с увеличением силы тока и максимального значения достигает при 6 А: для сплава никель–вольфрам – 46,1 %, для сплава никель–молибден – 35,5 %.

Отклонение практически полученных данных от теоретических значений выхода сплава по току свидетельствует о следующем:

условия разряда ионов тугоплавких металлов и водорода в стационарных условиях и на подвижном катоде, где постоянно изменяется площадь покрываемой поверхности при перемешивании алмазов, резко различаются;

более высокие значения выхода по току сплавов свидетельствуют о том, что содержание тугоплавких элементов вольфрама и молибдена в них должно быть меньше теоретического.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа покрытий на состав подтвердили эти предположения. Усредненные значения состава покрытий, полученные в различных точках зондирования приведены в табл. 3.

Таблица 3. Элементный состав тугоплавких сплавов, полученных на алмазах методом электроосаждения

Слав	Сила тока, А	Элементный состав сплава, %					
		О	Р	Ni	Mo	W	Mn
Никель–молибден	2	2,70	4,57	34,84	0,40	–	–
	4	2,50	5,07	42,52	0,66	–	–
	5	3,05	5,24	32,66	0,54	–	–
	6	6,18	4,95	28,75	0,53	–	0,52
Никель–вольфрам	2	3,52	–	78,90	–	3,21	0,62
	4	1,50	–	82,98	–	4,69	–
	5	2,22	–	82,84	–	3,15	–
	6	6,06	–	75,56	–	2,14	–

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при металлизации алмазных порошков процесс полимеризации и ступенчатого разряда на катоде многозарядных ионов вольфрама и молибдена существенно замедляется из-за разряда и формирования на катоде кислородсодержащих твердофазных отложений. На это указывает высокое содержание кислорода в катодном осадке. Тугоплавкие металлы с кислородом образуют на катоде нестехиометрические соединения переменного состава типов  $Mo_nO_{2n-1}$  и  $W_nO_{3n-1}$ .

Из двух тугоплавких элементов в условиях металлизации алмазов способность к полимеризации у вольфрама выше и его содержится в покрытиях больше, чем молибдена.

Для увеличения содержания в покрытиях тугоплавких элементов изменили состав электролитов и режимы электроосаждения на подвижном катоде.

Состав электролитов следующий (г/л):

молибдат аммония – 90  
 никель серноокислый – 25  
 натрий лимоннокислый – 200  
 лимонная кислота – 70  
 аммоний хлористый – 250  
 калий-натрий виннокислый – 150  
 рН = 4,0–5,5  
 $T = 30–60$  °С.

Для осаждения сплава никель–вольфрам состав следующий (г/л):

вольфрамат натрия – 90  
 никель серноокислый – 25  
 натрий лимоннокислый – 200  
 лимонная кислота – 70  
 аммоний хлористый – 250  
 рН = 8,0–8,5  
 $T = 70–80$  °С.

Анализ состава полученных покрытий на содержание тугоплавких элементов и расчетные значения выхода сплава по току приведены в табл. 4.

Таблица 4. Содержание тугоплавких элементов в сплавах

Сплав	Сила тока, А	Содержание тугоплавкого элемента (W, Mo), масс. %	Выход по току, %
Ni–Mo	2	15,4	26,6
	4	20,2	20,4
	6	22,6	16,6
Ni–W	2	22,0	27,2
	4	29,0	25,9
	6	37,9	17,5

Увеличение содержания вольфрама или молибдена в покрытиях приводит к закономерному снижению выхода сплава по току.

Образцы алмазов, металлизированных сплавами никель–молибден и никель–вольфрам, показаны соответственно на рис. 3 и 4. Отметим, что сплаву никель–вольфрам больше характерна ячеистая структура поверхности покрытия. У сплава никель–молибден структура поверхности ближе к глобулярной, хотя одновременно наблюдается ячеистый характер формирования осадка. Формирование определенного типа структуры поверхности покрытия зависит от степени развитости поверхности исходного зерна и токовой нагрузки [2].

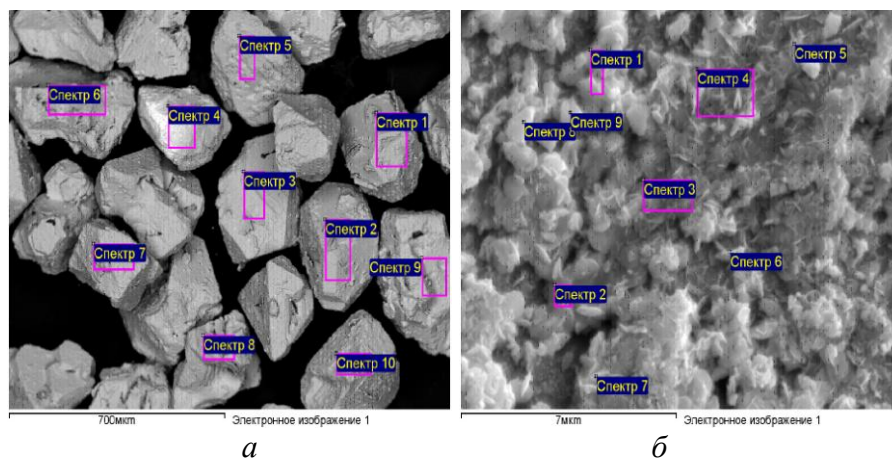


Рис. 3. Общий вид алмазов, металлизированных сплавом никель–молибден (а), и фрагмент поверхности покрытия (б)

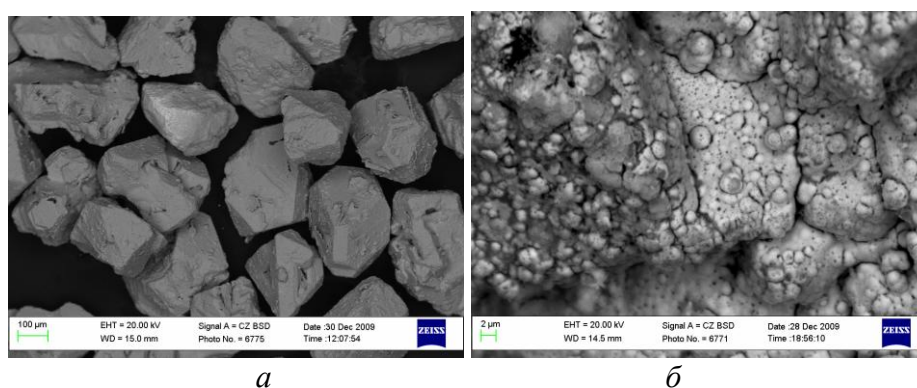


Рис. 4. Общий вид алмазов, металлизированных сплавом никель–вольфрам (а), и фрагмент поверхности покрытия (б)

Далее исследовали влияние металлизации алмазов тугоплавкими покрытиями на их динамическую прочность. Результаты испытаний показали, что по прочностным характеристикам металлизированные порошки выгодно отличаются от исходных (рис. 5). Чем больше тугоплавкого элемента содержится в покрытии, тем выше динамическая прочность. Лучшие результаты получили для алмазов, металлизированных сплавом никель–вольфрам.

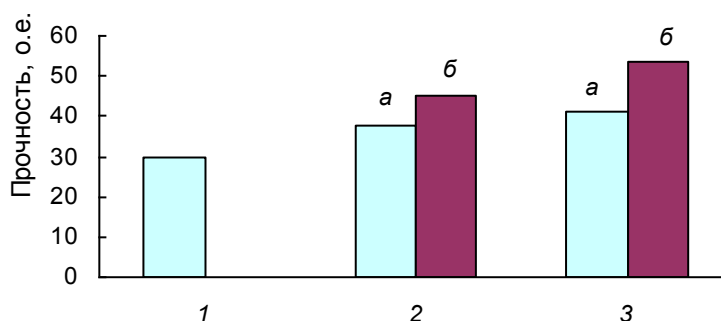


Рис. 5. Диаграмма влияния металлизации алмазов тугоплавкими покрытиями на их динамическую прочность: 1 – исходный; 2 – Ni–Mo; 3 – Ni–W (а – 2 А; б – 6 А)

### Выводы

Результаты теоретического анализа и экспериментальных исследований показали возможность получения качественных тугоплавких покрытий на алмазных порошках методом электроосаждения.

Покрытия высокопрочных алмазов металлами и сплавами, содержащими карбидообразующие тугоплавкие металлы, перспективны для последующего гранулирования единич-

ного зерна в композиционной капсуле толщиной  $\geq 50$  мкм в целях создания высокопрочных металл-алмазных гетерогенных структур инструментального назначения.

### Литература

1. Дуда Т. М. Металлизированные никелем, медью и титаном алмазные и кубонитовые шлиф- и микропорошки // Инструмент. світ. – 1999. – № 4–5. – С. 28–29.
2. Дуда Т. М. Эффективные покрытия для порошков алмаза и КНБ, их структурные особенности и области промышленного применения // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 86–95.
3. Ткач С. В. Особливості використання растрової електронної мікроскопії при дослідженні композитних надтвердих матеріалів та багатошарових плівкових покриттів // Сверхтвердые материалы. – 2001. – № 3. – С. 54–61.
4. Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. – К.: Наук. думка, 1977. – 172 с.
5. Кришталик М. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. – М.: Наука, 1979. – 224 с.
6. Васько В. Т. Электрохимия тугоплавких металлов. – К.: Техника, 1983. – 160 с.
7. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник: В 2-х т. / Под ред. М. А. Шлугера, Л. Д. Тока. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 2. – 248 с.

Поступила 07.07.10

УДК 621.793

**В. И. Зеленин<sup>1</sup>**, канд. техн. наук; **М. А. Полещук<sup>1</sup>**, **Е. В. Зеленин<sup>1</sup>**, **П. М. Кавуненко<sup>1</sup>**,  
**И. М. Попович<sup>1</sup>**, **А. Л. Майстренко<sup>2</sup>**, д-р техн. наук; **В. А. Лукаш<sup>2</sup>**, **Н. М. Прокопів<sup>2</sup>**, кан-  
дидаты технических наук; **О. В. Харченко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, г. Киев

<sup>2</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЛИТ МЕДНЫХ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ СТАЛИ МЕТОДОМ НАПЛАВКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

*The paper presents the design of the tool and materials, hard tungsten-containing alloys of VK type, for manufacture of the work tool for the process of friction stir welding (FSW).*

В сталеплавильном производстве при непрерывной разливке стали используют кристаллизаторы из меди, имеющей высокую теплопроводность и обеспечивающей быстрое образование корки металла на поверхности слитка. При движении слитка через кристаллизатор в зоне взаимодействия его поверхности со стенкой из меди, наблюдается значительный абразивный износ меди. Это приводит к нарушению начальной геометрии кристаллизатора, выходу его из строя и значительным материальным потерям. В этой связи требуется их частое восстановление. Однако обычными методами сварки и наплавки плавлением восстановить кристаллизаторы трудно, вследствие снижения их теплопроводности и коробления. С этой целью исследовали возможность использования нового процесса сварки в твердой фазе методом трения с перемешиванием (СТП) [1;2].

Этот процесс (разработанный Британским институтом сварки в 1991 году), представляет собой сварку в твердой фазе и выгодно отличается от традиционных методов сварки. В этой связи области его применения постоянно расширяются. Только в Японии разрабатываются технологии СТП для таких отраслей, как вагоно-, автомобиле-, авиа- и судостроение.