

УДК 621.357.1:546.261

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА СКЛАДУ ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛІБДАТНИХ РОЗПЛАВІВ НА МОРФОЛОГІЮ ЇХ ЕЛЕКТРОЛІЗНИХ ОСАДІВ

В. В. МАЛИШЕВ, Д. Б. ШАХНІН

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

Розроблено способи керування структурою молібденових і вольфрамових покривів шляхом зміни атмосфери над ванною та нестаціонарними струмовими режимами. Досліджено вплив умов і параметрів електролізу (матеріал основи, склад електроліту, температура, катодна густина струму, тривалість, реверсний режим осадження) на склад і структуру покривів.

Ключові слова: молібден, вольфрам, електроліз, покриви, атмосфера над ванною, режим електролізу.

Раніше встановлено, що молібденові і вольфрамові осади, отримані електролізом вольфраматно-молібдатних розплавів, мають великокристалічну структуру [1]. Внаслідок цього вже за товщини 100...200 μm осади стають шорсткими. Тоді спробували подрібнити зерна в осаді введенням вуглекислого газу в атмосферу над ванною.

Для прикладної електрохімії зручно користуватися дешевими, неагресивними, негігроскопічними розчинниками, якими є еквімолярні суміші KCl-NaCl і $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6$. Перевага цих ванн – тривкість на повітрі, порівняльна екологічна чистота, сумісність з оксидом алюмінію (алунд, корунд) і конструкційними матеріалами електролізера, що дає змогу працювати у відкритих електролізерах із розчинним вольфрамовим (молібденовим) анодом. Завдяки зв'язуванню важкоплавкого металу в міцні комплекси він стає менш благородним і зазвичай осаджується на графіт, мідь, нікель. На сталевих зразках із цих розплавів осідають незчеплені покриви.

Вольфраматні і молібдатні лужних та лужно-земельних металів – типові іонні рідини: термічно тривкі, мають порівняно невисокі температури плавлення (наприклад, для найвикористовуваниших у високотемпературній електрохімії вольфрамату і молібдату натрію вони становлять 971 і 960 К) і в'язкість (8,36 і 5,35 mN/cm^2 за 1000 К), досить високі густину (3,61...3,85 і 2,57...2,81 g/cm^3), питому електропровідність (0,84 і 0,71 $(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ за 1073 К) і потенціали розкладу (1,53 і 1,39 В за 1000 К) [2, 3]. Ці властивості згаданих електролітів важливі для електроосадження важкоплавких металів і їх сплавів. У праці [4] показано можливість електровиділення вольфраму з вольфраматних боро-, фосфоро- і сірко-вмісних розплавів. Із вивчених акцепторів кисневих йонів найтехнологічніші оксид бору, метафосфат і піросульфат натрію. Ці розплави мають усі переваги, що і галогенідно-оксидні. Крім цього, в них можливе нанесення покривів на різні сталі.

Показано [5, 6], що в галогенідно-оксидних $\text{KCl-NaCl-Na}_2\text{WO}_4\text{-NaPO}_3$, $\text{NaCl-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-(WO}_3)$ і оксидних розплавах $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-NaPO}_3$ і $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ можливі багатоелектронні рівноваги і процеси, а також електровиділення вольфраму з його димерних форм. Ці ж закономірності стосуються й аналогічних молібденовмісних розплавів і електровиділення молібдену. Особливо слід відзначити, що за певної основності розплаву існує електродна

рівновага за участю шести електронів між металевим вольфрамом (молібденом) і його димерними формами. Отримані раніше результати взяті за основу для розробки процесів електроосадження вольфрамових (молібденових) покривів. Отже, цікаво було порівняти вибрані галогенідно-оксидні і оксидні розплави за осадженням покривів.

Методика експерименту. Експерименти проводили в герметичному металевому електролізері. Електролітами служили розплавлені суміші Na_2WO_4 –3 mol.% MoO_3 , Na_2WO_4 –5 mol.% WO_3 , Na_2WO_4 – Li_2WO_4 (еквімольна суміш)–10 mol.% WO_3 . Осадження досліджували металографічно. Розміри зерен вимірювали за допомогою мікроскопів МІМ-8М і Hitachi 800 за шліфом поперечного перерізу на віддалі 40...50 μm від основи, а мікротвердість – приладом ПМТ-3 за навантаження на індентор 100 г. Текстуру осадів вивчали за допомогою рентгенівської установки ДРОН-4 і дифрактометра Rigacu гА. Ограновування їх поверхні визначали оптико-гоніометричним методом.

Результати та їх обговорення. Зміна складу атмосфери над електролітичною ванною. Заміна повітря на інертний газ (аргон) практично не впливає на структуру і розміри зерен осадів. В обох випадках осадки не текстуровані або мають дуже слабку текстуру <111>. Єдина відмінність – гладші грані зерен поверхні у ванні з інертним газом. Цю схожість структур можна пояснити так: у рівноважному з металевим молібденом (вольфрамом) розплаві важкоплавкий метал присутній у вигляді кисневмісних аніонів із найвищим ступенем окиснення і розчинність кисню у вольфраматно-молібдатних розплавах незначна. Тому заміна повітря на аргон не привносить у розплав нових компонентів і практично не впливає на вихід за струмом.

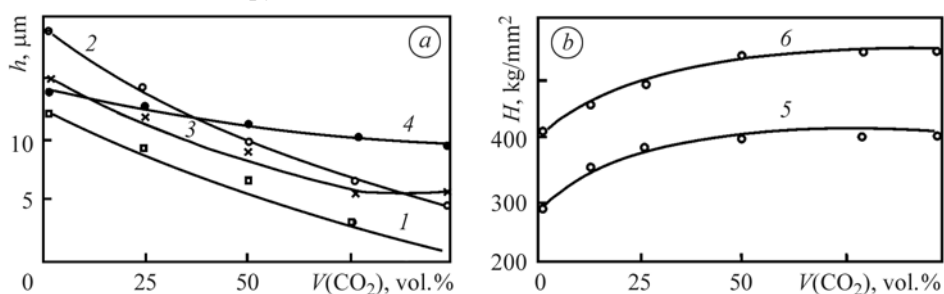


Рис. 1. Залежність розміру зерна (а) та мікротвердості (б) осадів молібдену і вольфраму від вмісту CO_2 над розплавом ($T = 1173 \text{ K}$): 1 – $\text{Li, Na} \mid \text{WO}_4$ –10 mol.% WO_3 ; $i = 0,05 \text{ A/cm}^2$; 2 – $\text{Li, Na} \mid \text{WO}_4$ –10 mol.% WO_3 ; $i = 0,10 \text{ A/cm}^2$; 3 – Na_2WO_4 –5 mol.% WO_3 ; $i = 0,10 \text{ A/cm}^2$; 4 – Na_2WO_4 –3 mol.% MoO_3 ; $i = 0,05 \text{ A/cm}^2$; 5 – Na_2WO_4 –3 mol.% MoO_3 ; $i = 0,05 \text{ A/cm}^2$; 6 – Na_2WO_4 –5 mol.% WO_3 ; $i = 0,05 \text{ A/cm}^2$.

Fig. 1. Dependence of grain size (a) and microhardness (b) in tungsten and molybdenum sediments on CO_2 content over the melt ($T = 1173 \text{ K}$): 1 – $\text{Li, Na} \mid \text{WO}_4$ –10 mol.% WO_3 ; $i = 0,05 \text{ A/cm}^2$; 2 – $\text{Li, Na} \mid \text{WO}_4$ –10 mol.% WO_3 ; $i = 0,10 \text{ A/cm}^2$; 3 – Na_2WO_4 –5 mol.% WO_3 ; $i = 0,10 \text{ A/cm}^2$; 4 – Na_2WO_4 –3 mol.% MoO_3 ; $i = 0,05 \text{ A/cm}^2$; 5 – Na_2WO_4 –3 mol.% MoO_3 ; $i = 0,05 \text{ A/cm}^2$; 6 – Na_2WO_4 –5 mol.% WO_3 ; $i = 0,05 \text{ A/cm}^2$.

Введення вуглекислого газу в атмосферу над ванною призводить до здрібнення зерен молібденових і вольфрамових осадів (табл. 1). Зерна в них стають значно дрібнішими (рис. 1а). Наприклад, в електролітах Na_2WO_4 –5 mol.% WO_3 та Li_2WO_4 – Na_2WO_4 –10 mol.% WO_3 за збільшення вмісту CO_2 від 0 до 100 vol.% розмір зерен осадів зменшується з 14,7 і 17,3 до 5,5 і 1,5 μm , відповідно. Підвищення парціального тиску CO_2 під час електролізу розплаву Na_2WO_4 – Li_2WO_4 –10 mol.% WO_3 за 1023 K призводить до переродження у вольфрамові порошкові осадки та співосадження порошків вуглецю на катоді.

Таблиця 1. Вплив умов електролізу на структуру осадів молібдену і вольфраму (товщина осадів 100...150 μm)

<i>T</i> , К	<i>i</i> _c , А/см ²	CO ₂ , vol.%	Текстура	Розмір зерна, μm	Характеристика осаду
Електроліт Na ₂ WO ₄ -3 mol.% MoO ₃					
1123	0,05	0	111	–	Дендрити на ребрах
--	--	25	Немає	–	Дендритні зростки
--	--	50	Немає	–	Порошок Мо і С
1173	--	0	111	14,3	Відсутність дендритів
--	--	25	111	12,6	Дендритні зростки
--	--	50	Немає	10,9	Порошок Мо і С
Електроліт Na ₂ WO ₄ -5 mol.% WO ₃					
1173	0,10	0	111	14,7	Дендритні зростки
--	--	25	Немає	12,3	Шишкуваті дендрити
--	--	50	100	10,1	Рівномірний осад
--	--	100	Немає	5,2	Рівномірний осад
Електроліт Li ₂ WO ₄ -NaWO ₄ -10 mol.% WO ₃					
1073	0,10	0	111	17,3	Дендрити на ребрах
--	--	25	Немає	13,6	Дендритні зростки
--	--	50	211	9,1	Рівномірний осад
--	--	100	Немає	2,5	Рівномірний осад
1173	0,05	0	Немає	13,3	Невеликі дендрити
--	--	25	100	9,6	Рівномірний осад
--	--	50	100	7,8	Рівномірний осад
--	--	100	100	1,5	Рівномірний осад

Підвищення температури знижує вплив CO₂ і за 1173 К суцільні осад молібдену і вольфраму отримали за атмосфери над ванною, що містить до 100 vol.% CO₂. Проте за цієї температури з розплаву Na₂WO₄-WO₃ вуглець на катоді (до 1 mass.%) виділяється за атмосфери з 25 vol.% вуглекислого газу. Імовірно, це пов'язано з більшою основністю розплаву, що містить вольфрамат натрію. Активність іонів кисню в ньому за однієї й тієї ж концентрації WO₃ вища, ніж у розплаві Na₂WO₄-Li₂WO₄.

Оскільки в реакції відновлення дивольфрамат-іона $W_2O_7^{2-} + 12e \rightarrow W + 7O^{2-}$ на один утворений іон O²⁻ витрачається 12/7 електрона, а в реакції відновлення вуглекислого газу $CO_2 + 4e \rightarrow C + 2O^{2-} - 2$ електрони, то підвищення активності іонів O²⁻ в розплаві викликає менший зсув потенціалу виділення вуглецю в негативну область, ніж потенціалу виділення вольфраму. Це, у свою чергу, сприяє осадженню вуглецю на катоді.

Суцільні осад молібдену (вольфраму) мають стовпчасту структуру (навіть за 60...70 vol.% CO₂ над ванною). Мікротвердість осадів зростає під час введення вуглекислого газу в атмосферу над ванною (рис. 1b).

У хлоридних розплавах пасиватором є не лише вуглець, але і O²⁻, утворюваний за відновлення CO₂. Він взаємодіє в розплаві з іонами важкоплавкого металу з утворенням оксикаціонів, які, відновлюючись на катоді до нижчих оксидів, разом із вуглецем включаються в катодний осад. Введення CO₂ в атмосферу над вольфраматно-молібдатними ваннами змінює структуру поверхні і текстуру осадів. Наприклад, за 1123 К (особливо це помітно за 1273 К) і 10...40 vol.% CO₂ зерна в осадах набувають переважно орієнтації з віссю <100>, перпендикулярною основі. Подрібнення структури осадів під дією вуглекислого газу дає змогу отримати осад молібдену або вольфраму завтовшки близько 1...1,5 mm (рис. 2).

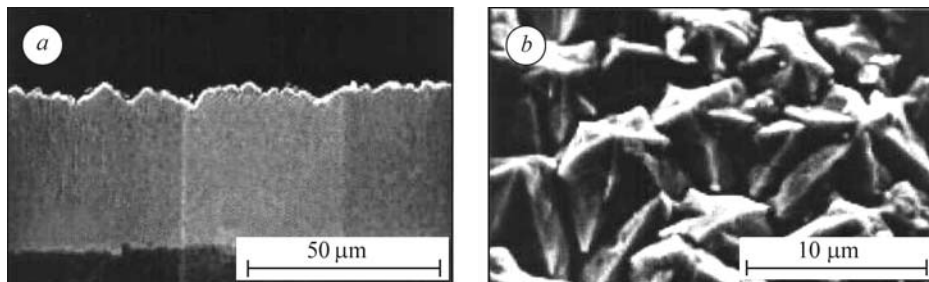


Рис. 2. Сканувальні електронні мікрофотографії поперечного перерізу (а) та поверхні (b) вольфрамового покриття: а – [CO₂] = 25 vol.%; τ = 1,0 h; б – [CO₂] = 50 vol.%; τ = 1,5 h. Електроліт – Na₂WO₄–Li₂WO₄–10 mol.% WO₃. T = 1173 K; i_c = 0,06 A/cm².

Fig. 2. Scanning electron micrographs of cross-section (a) and surface (b) of tungsten coating: a – [CO₂] = 25 vol.%; τ = 1.0 h; b – [CO₂] = 50 vol.%; τ = 1.5 h. Electrolyte – Na₂WO₄–Li₂WO₄–10 mol.% WO₃. T = 1173 K; i_c = 0.06 A/cm².

Застосування нестационарних струмових режимів. Одним із способів зменшення розмірів зерен є накладення імпульсів струму на початку електролізу або впродовж нього [7, 8]. Електроосадження здійснювали за 1173 K із розплавів Na₂WO₄–3 mol.% MoO₃ і Na₂WO₄–5 mol.% WO₃. Як основу застосовували нікелеві пластини. Імпульси струму задавали генератором прямокутних імпульсів АКТАКОМ АНР-1016. Катодна густина постійного струму в усіх експериментах становила $7,5 \cdot 10^{-2}$ A/cm².

Якщо електроліз починати з катодного імпульсу, в осаді утворюються дрібніші зерна. Наприклад, за амплітуди імпульсу 30 A/cm² і його тривалості 40...50 ms їх розмір зменшується з 10...14 μm до 3...5 μm. Цим пояснюється незначне збільшення мікротвердості осаду: з 220 до 280 kg/mm² для молібдену і з 380 до 440 kg/mm² для вольфраму.

Рентгенівські дослідження показали, що початкові імпульси до 30 A/cm² не впливають на орієнтацію осаду. Незалежно від початкового імпульсу молібденові і вольфрамові осади мали текстуру <110>. Під час накладення імпульсів струму до 30 A/cm² під час електролізу зростає лише дефектність шарів, зумовлена утворенням нових зародків металу на кожному зерні осаду. Під час накладення імпульсів струму з амплітудою понад 50 A/cm² осади перероджуються в губчасті і слабо зчеплені з основою. Це характерно для умов практично повного збіднення прикатодного шару електроліту димолібдат- і дивольфрамат-іонами. Тип осаду можна пояснити вторинним відновленням іонів M₂O₇²⁻ атомами натрію, що виділяються на катоді за первинною реакцією та дифундують від нього.

Вплив умов та параметрів електролізу на склад і структуру покриттів. Умови осадження покриттів на різноманітні основи. Умовою гарного зчеплення покриття з основою є позитивніший потенціал корозії порівняно з потенціалом осадження. Тому, щоб оцінити можливість нанесення вольфрамових покриттів на різні основи, виміряли стаціонарні потенціали міді, нікелю, сталі 3, нержавної сталі, титану в обраних електролітах відносно напівелементів KCl–NaCl–2,5 mol.% PbCl₂ | Pb, NaCl–5 mol.% Na₂WO₄ | O₂, Pt і Na₂WO₄–20 mol.% WO₃ | O₂, Pt (табл. 2).

Потенціал осадження вольфраму значно електронегативніший за потенціали корозії міді та нікелю в розплавах KCl–NaCl–Na₂WO₄–NaPO₃ і NaCl–Na₃AlF₆–Na₂WO₄, що обумовлює можливість успішного покривання. На сталях із цих розплавів осаджується незчеплений порошок. У розплавах Na₂WO₄–B₂O₃, Na₂WO₄–NaPO₃ і Na₂WO₄–Na₂S₂O₇ стаціонарні потенціали всіх електродів значно електропозитивніші за потенціал осадження вольфраму і на них утворюється зчеплений покриття. Ці ж закономірності стосуються аналогічних молібденовмісних розплавів і електроосадження молібдену.

Таблиця 2. Потенціали вільної корозії (E_{corr}) міді, нікелю, сталі 3, нержавної сталі та осадження вольфраму (E_d) в галогенідно-оксидних і оксидних розплавах

Склад розплаву осадження, mol.%	$E_{\text{corr}}, \text{V}$				E_d, V
	Cu	Ni	Ст.3	30ХГА	
KCl–NaCl–2,5Na ₂ WO ₄ –0,35NaPO ₃	–0,13...0,15	–0,25...0,27	–0,49...0,51	–0,55...0,57	–0,31...0,42
NaCl–Na ₃ AlF ₆ –10,0Na ₂ WO ₄	–0,49...0,54	–0,51...0,55	–0,78...0,81	–0,75...0,79	–0,65
Na ₂ WO ₄ –5,0B ₂ O ₃	–1,08...1,12	–1,17...1,22	–1,31...1,35	–1,30...1,31	–1,50
K ₂ WO ₄ –Na ₂ WO ₄ –5,0B ₂ O ₃	–0,99...1,03	–1,07...1,10	–1,24...1,26	–1,23...1,26	–1,40...1,65
Na ₂ WO ₄ –5,0NaPO ₃	–0,85...0,87	–0,89...0,91	–1,07...1,11	–1,02...1,05	–1,20...1,35
Na ₂ WO ₄ –7,5Na ₂ S ₂ O ₇	–1,09...1,11	–1,09...1,17	–1,30...1,34	–1,29...1,33	–1,50...1,75

Стационарні потенціали титану у всіх розплавах не встановлюються через інтенсивне розчинення кисню в поверхневому шарі електрода. Тому перед осадженням вольфраму поверхню титану міднили або нікелювали. Вольфрамові покриття електроосаджували з галогенідно-оксидних KCl–NaCl–Na₂WO₄–NaPO₃, NaCl–Na₃AlF₆–Na₂WO₄–(WO₃) і оксидних Na₂WO₄–B₂O₃, Na₂WO₄–NaPO₃, Na₂WO₄–Na₂S₂O₇ електролітів. Вивчили також вплив зміни концентрацій вольфраму, акцепторів кисневих іонів, температури, катодної густини струму, тривалості електролізу на склад і структуру катодних осадів та підібрали оптимальні параметри реверсивного режиму осадження. Електрод порівняння – KCl–NaCl–2,5 mol.% PbCl₂ | Pb і $T = 1023 \text{ K}$ у галогенідно-оксидних розплавах; Na₂WO₄–0,2WO₃ | O₂, Pt і $T = 1173 \text{ K}$ – в оксидних.

Вплив концентрації вольфраму і акцепторів кисневих іонів. Вольфрамові покриття в розплаві KCl–NaCl–Na₂WO₄–NaPO₃ утворюються, якщо виконується співвідношення $0,02 < [\text{PO}_3^-] / [\text{WO}_4^{2-}] < 0,18$. За концентрації Na₂WO₄ менше 1 mol.% у незчепленому осаді виявлено домішки фосфідів, а понад 10 mol.% – оксиди вольфраму на дифрактограмах. За концентрацій метафосфату $[\text{PO}_3^-] / [\text{WO}_4^{2-}] \geq 0,18$ виділяються вольфрам і його фосфіди, та зчеплений покрив не утворюється. Вольфрамові покриття в розплаві NaCl–Na₃AlF₆–Na₂WO₄ з'являються за концентрації вольфраму натрію 1...15 mol.%. За великих концентрацій починається осадження діоксиду вольфраму і вольфрамових бронз. З електроліту Na₂WO₄–B₂O₃ вольфрам осаджується, якщо концентрація оксиду бору не перевищує 10 mol.%. За більшої його концентрації на дифрактограмах виявили оксиди вольфраму і бронзи. Вольфрамові покриття в розплаві Na₂WO₄–NaPO₃ утворюються за концентрації метафосфату 0,5...15,0 mol.%. За великих концентрацій поряд із вольфрамом осаджуються його бронзи і осад швидко переростає в дендрити. З електроліту Na₂WO₄–Na₂S₂O₇ вольфрам осаджується, якщо концентрація Na₂S₂O₇ становить 2,5...12,5 mol.%. За великих концентрацій поряд з вольфрамом осаджуються його діоксид і сульфід.

Вплив температури електролізу. Суцільні вольфрамові покриття з галогенідно-оксидних електролітів отримали за температур 973...1073 K і густини струму до 0,25 A/cm². За вищої температури розплав стає термічно нетривким і леткішим. За температури нижче 973 K можна одержати шари вольфраму до 5 μm і осад швидко перероджується в порошок. За густини струму понад 0,25 A/cm² утворюються дисперсні вольфрамові порошки.

Суцільні вольфрамові покриття з оксидних електролітів отримали за температури 1023...1123 K і густини струму до 0,40 A/cm². За температури нижче 1023 K

можна одержати шари вольфраму до 15...20 μm . За густини струму понад 0,40 A/cm^2 утворюються високодисперсні порошкові осади вольфраму з питомою поверхнею до 40...50 m^2/g .

Вплив катодної густини струму і тривалості електролізу. Вивчали вплив катодної густини струму і тривалості електролізу та підбирали параметри реверсного режиму осадження для електролітів $\text{KCl}-\text{NaCl}-2,5 \text{ mol.}\% \text{ Na}_2\text{WO}_4-0,35 \text{ mol.}\% \text{ NaPO}_3$, $\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{AlF}_6-7,5 \text{ mol.}\% \text{ Na}_2\text{WO}_4$, $\text{Na}_2\text{WO}_4-5 \text{ mol.}\% \text{ NaPO}_3$ і $\text{Na}_2\text{WO}_4-5 \text{ mol.}\% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Зчеплені суцільні безпористі покриття з цих електролітів отримали за температур 923...1173 К та густини струму 0,01...0,15 і 0,03...0,25 A/cm^2 для галогенідно-оксидних і оксидних систем, відповідно. Розмір кристалітів у осаді зменшується зі збільшенням густини струму. Проте за густини струму понад 0,25 A/cm^2 спостерігають значне збільшення зерен, що супроводжується зростанням амплітуди шорсткості. Це призводить до переродження осаду в дендрити. За густини струму менше 0,025 A/cm^2 швидкість корозії основи перевищує швидкість осадження вольфраму і зчеплений покрив не утворюється. Швидкість осадження вольфраму в досліджуваному інтервалі густин струму 5...15 $\mu\text{m}/\text{h}$ для галогенідно-оксидних електролітів і 20...45 $\mu\text{m}/\text{h}$ для оксидних, вихід за струмом вольфраму як покриття становить відповідно до 60 і 95% (рис. 3). Залежності товщини покриття і виходу за струмом вольфраму від тривалості електролізу подані на рис. 4. Зі зростанням тривалості електролізу вихід за струмом зменшується.

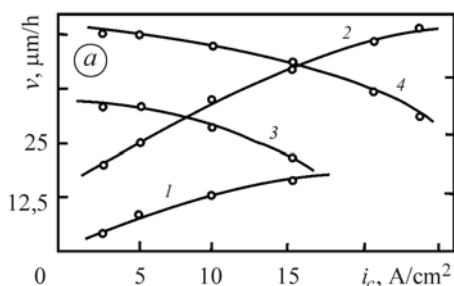


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Залежність швидкості осадження вольфрамового покриття (1, 2) і його виходу за струмом (3, 4) на зразках міді від густини струму: 1, 3 – галогенідно-оксидний електроліт $\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{AlF}_6-10 \text{ mol.}\% \text{ Na}_2\text{WO}_4$; 2, 4 – оксидний електроліт $\text{Na}_2\text{WO}_4-5 \text{ mol.}\% \text{ B}_2\text{O}_3$.

Fig. 3. Dependence of deposition rate of tungstate coating (1, 2) and its current yield (3, 4) on current density on copper substrates: 1, 3 – halide-oxide electrolyte $\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{AlF}_6-10 \text{ mol.}\% \text{ Na}_2\text{WO}_4$; 2, 4 – oxide electrolyte $\text{Na}_2\text{WO}_4-5 \text{ mol.}\% \text{ B}_2\text{O}_3$.

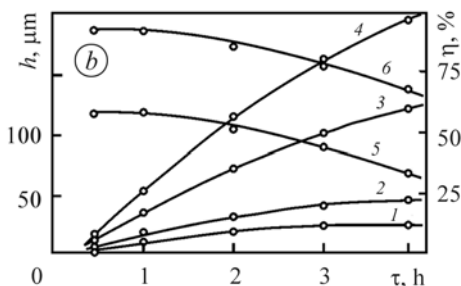


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Залежність товщини вольфрамового покриття (1-4) і його виходу за струмом (5, 6) на нікелевих зразках від тривалості електролізу: 1 – 0,025 A/cm^2 ; 2 – 0,075 A/cm^2 ; 3-6 – 0,15 A/cm^2 ; 1-3, 5 – галогенідно-оксидний електроліт $\text{NaCl}-\text{KCl}-2,5 \text{ mol.}\% \text{ Na}_2\text{WO}_4-0,35 \text{ mol.}\% \text{ NaPO}_3$; 4, 6 – оксидний електроліт $\text{Na}_2\text{WO}_4-7,5 \text{ mol.}\% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Fig. 4. Dependence of tungsten coating thickness (1-4) and its current yield (5, 6) on nickel substrates on electrolysis duration: 1 – 0.025 A/cm^2 ; 2 – 0.075 A/cm^2 ; 3-6 – 0.15 A/cm^2 ; 1-3, 5 – halide-oxide electrolyte $\text{NaCl}-\text{KCl}-2.5 \text{ mol.}\% \text{ Na}_2\text{WO}_4-0.35 \text{ mol.}\% \text{ NaPO}_3$; 4, 6 – oxide electrolyte $\text{Na}_2\text{WO}_4-7.5 \text{ mol.}\% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Вищенаведені особливості впливу концентрацій кисневмісної сполуки – джерела металу VI-V групи і акцепторів кисневих іонів, температури електролізу, катодної густини струму та тривалості осадження стосуються також і електроосадження молибденових покриттів.

З галогенідно-оксидного електроліту отримали зчеплені суцільні вольфрамові і молибденові покриття на нікелі, міді, графіті, вольфрамі, молибдені. В оксидних розплавах до цих основ додаються сталі Ст.3, 15X, Ст.45, 40X, 30 ХГА,

інструментальні сталі У7, У10, Р6М5, тверді сплави ВК6, ВК20, міднений та нікельований титан.

Керування структурою покривів реверсним режимом осадження. Профілометричні дослідження показали, що в міру потовщення осаду він із дрібнокристалічного рівномірного за розмірами зерен перетворюється на грубіший. Великокристалічну структуру спробували здрібнити, застосовуючи реверсний режим електролізу. Відношення тривалості катодного і анодного періодів змінювали в межах 15...50, тривалість анодного періоду – 0,5...3,0 s, густина його струму – 0,2...0,5 А/см². Для електроліту Na₂WO₄–5 mol.% NaPO₃ за 1173 К оптимальними є: $i_c = 0,15$ А/см², $i_a = 0,30$ А/см², $\tau_c = 25$ s; $\tau_a = 1,5$ s. В результаті на катоді отримали порівняно гладкі покриття завтовшки до 0,5 mm.

ВИСНОВКИ

Заміна повітря на інертний газ не впливає на структуру і розміри зерен осадів під час електролізу вольфраматно-молібдатних розплавів. Введення вуглекислого газу в атмосферу над цими розплавами призводить до здрібнення зерна осаду, переродження його в порошок і співосадження порошоків вуглецю з металом. Це дає змогу значно збільшити мікротвердість і товщину осаду.

Накладення катодних імпульсів струму до 30 А/см² під час електроосадження молибдену і вольфраму з вольфраматно-молібдатних розплавів на власну і чужорідну основи не порушує епітаксiального осадження. Умовою його виконання є неповне збiднення прикатодного шару димерними іонами. На чужорідній основі накладення початкового імпульсу призводить до зменшення розмірів зерен і деякого збільшення мікротвердості осаду.

Здійснено електроосадження вольфрамових і молибденових покривів із галогенідно-оксидних і оксидних розплавів та вивчено вплив умов електролізу на фізико-механічні властивості осадів. Реверсний режим осадження дає змогу отримувати покриття товщиною до 0,5 mm із дрібнішою структурою.

РЕЗЮМЕ. Разработаны способы управления структурой молибденовых и вольфрамовых покрытий путем изменения атмосферы над ванной и применения нестационарных токовых режимов. Исследовано влияние условий и параметров электролиза (материал основы, состав электролита, температура, катодная плотность тока, продолжительность, реверсный режим осаждения) на состав и структуру покрытий.

SUMMARY. Methods of checking the molybdenum and tungsten coatings structure by means of the atmosphere change above the electrolytic bath and application of non-stationary current regimes of electrolysis were developed. The influence of conditions and parameters of electrolysis (substrate material, electrolyte composition, temperature, cathode current density, duration, reverse deposition regime) on the composition and structure of coatings was investigated.

1. *Malyshev V. V., Novoselova I. A., Shapoval V. I.* High-temperature electrochemical synthesis of refractory metal and their compounds in ionic melts // *Molten Salts. Bulletin.* – 1997. – № 63. – P. 2–8.
2. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений* / Под ред. Т. Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
3. *Махасоев М. В., Алексеев Ф. Г., Луцык В. И.* Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. – Новосибирск: Наука, 1978. – 320 с.
4. *Малишев В. В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VIA груп і їх сполук в іонних розплавах. – К.: Вид-во Університету “Україна”, 2004. – 326 с.
5. *Chemistry and electrochemistry of tungsten-containing ionic melts* / V. V. Malyshev, A. I. Gab, N. N. Uskova, V. V. Soloviev // *Molten Salts. Bulletin.* – 2000. – № 2. – P. 1–10.
6. *Электрометаллургия вольфрама в ионных расплавах* / В. В. Малышев, С. Ю. Сарычев, В. И. Шаповал, Х. Б. Кушхов // *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия.* – 2000. – № 4. – С. 13–25.
7. *Барабощкин А. Н.* Электрoкpисталлизация металлов из расплавленных солей. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
8. *Lovering D. G.* *Molten Salt Technology.* – New York: Plenum press, 1982. – 530 p.

Одержано 10.05.2011