
**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ**

УДК 541.135.3:548.5:669.1+669.2/8

**РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ СТРУКТУР КАТОДНЫХ ОСАДКОВ
ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ВОЛЬФРАМА ИЗ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ**

© 2013 г. В. В. Малышев

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины, Киев**E-mail: victor_malyshev@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.03.2011 г.

Проведен анализ экспериментальных работ по электрохимическому осаждению вольфрама из ионных расплавов. Применяемые электролиты систематизированы в зависимости от структуры осадков.

DOI: 10.7868/S0023476113010104

ВВЕДЕНИЕ

Теоретически вольфрам, электродный потенциал которого электроотрицательнее, чем у водорода, не может быть выделен из водных растворов. Поэтому электровыделение вольфрама из водных и водно-органических растворов представляется весьма проблематичным. Поведение вольфрама весьма сходно в водных, смешанных и неводных растворах. Получающееся покрытие тонкое, растет во времени до определенной толщины. Данные о составе осадков немногочисленны и противоречивы [1].

Применение ионных расплавов для этих целей весьма перспективно, так как при выделении из них вольфрама нет ограничений. Электролитическое выделение вольфрама из ионных расплавов освещено в [2–4]. Структура катодных осадков характеризуется тремя параметрами: внешней формой, внутренним строением и кристаллографической ориентацией. По внешней форме осадки можно разделить на монокристаллы, дендриты, порошковые и сплошные покрытия. Под внутренним строением подразумевается взаимное расположение, форма, размеры и сцепление зерен в осадке, наличие различных дефектов и включений, фазовый состав осадка. Кристаллографическая ориентация характеризует направления роста кристалла и определяемой оси в зернах осадка относительно подложки.

МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОСАДКИ

Монокристаллы соединений вольфрама получают выращиванием изолированных монокристаллов на чужеродной подложке при электролизе расплавленных солей. Ван-Лимпт [5] впервые реализовал получение монокристаллов вольфрама наращиванием монокристаллической затравки (табл. 1). Монокристаллические вольфрамовые нити из расплавов $\text{Na}_2\text{MeO}_4\text{—WO}_3\text{—CuO}$

(*Me* – Mo, W) получены в [6], на чужеродной молибденовой подложке монокристаллические осадки вольфрама из расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—WO}_3$ – в [7]. Для получения вольфрамовых бронз электролизу подвергают смесь стехиометрически заданного состава $x\text{M}_2\text{WO}_4 \cdot y\text{WO}_3$, а для двойных бронз – $x\text{M}_2\text{WO}_4 \cdot y\text{M}_2\text{WO}_4 \cdot z\text{WO}_3$ (*M* – щелочной или щелочноземельный металл).

Монокристаллы натриево-вольфрамовых бронз выращены на катоде из расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—WO}_3$ [8, 9]. Состав, цвет и габитус кристаллов бронз зависит от концентрации WO_3 в расплаве. С ее увеличением уменьшается содержание натрия в бронзе. Показано, что наибольшее влияние на фазовый состав и структуру получаемых бронз оказывает состав расплава и температура электролиза, влияние плотности тока менее существенно. Авторами [9] построены диаграммы зависимости состава катодных продуктов от условий электролиза для расплавов $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{—WO}_3$ и $\text{K}_2\text{WO}_4\text{—WO}_3$, разграничивающие области осаждения вольфрамовых бронз, металлического вольфрама и оксида вольфрама (IV).

В [10] показана возможность получения оксидных вольфрамовых бронз различных составов и структур, вольфрама и его диоксида электролизом расплавов $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—WO}_3\text{—MPO}_3$ (*M* – Li, Na, K) в широком интервале изменения их концентраций. Литий-вольфрамовые бронзы типа Li_xWO_3 получены также из расплава KCl—LiCl—WO_3 [11], (Li-Na)-бронзы при электролизе системы $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{WO}_4\text{—WO}_3$ – в [12]. Отношение Li/Na в бронзе растет с увеличением этого отношения в расплаве и с ростом в нем концентрации WO_3 . Монокристаллы вольфрамовых бронз с редкоземельными элементами (самарием, гадолинием, тулием) выращены электролизом хлоридно-оксидного расплава [13]. За 20 мин при 1573 К полу-

Таблица 1. Электрохимические системы и условия осаждения монокристаллов вольфрама и его соединений из расплавленных солей на воздухе при различной концентрации компонента (*x*) и катодной плотности тока (*K*)

Электролит-растворитель	<i>x</i> , мас. %	<i>T</i> , К	Катод	Анод	<i>K</i> , А/см ²	Состав монокристалла	Литература
Na ₂ WO ₄	2.5	1173	W	W	0.01–0.05	W	[5]
Na ₂ WO ₄ –Na ₂ MoO ₄ –CuO	15–20	1098	W	W	0.05	W	[6]
Na ₂ WO ₄	10–20	973–1173	Mo	W	0.05–0.1	W	[7]
<i>xM</i> ₂ WO ₄ – <i>y</i> WO ₃ *	20–70	973–1093	Cu, W	W	0.05–0.2	W-бронзы	[5–7]
<i>xM</i> ₂ WO ₄ – <i>yM</i> ₂ WO ₄ – <i>z</i> WO ₃ *	25–70	973–1093	Cu, W	W	0.05–0.2	W-бронзы	[8, 9]
Na ₂ WO ₄ –MPO ₃ (<i>M</i> – Li, K, Na)	35–60	1023–1273	Ni	W	0.01–0.5	Li(Na, K)–W-бронзы	[10]
KCl–LiCl	9–21	923	Pt, W	Pt, W	0.005–0.1	Li _x WO ₃ -бронзы	[11]
Li ₂ WO ₄ –Na ₂ WO ₄	45–70	1073–1273	Ni	W	0.005–0.5	Li(Na)–W-бронзы	[12]
SmCl ₃ (GdCl, TmCl ₃)	50–70	1573	Ni–Cr, W, C, Pt	Pt, W	0.06	Sm _{0.09} WO ₃ (Gd _{0.19} WO ₃)	[13]

Примечание. W-содержащий компонент WO₃.

* Стехиометрические смеси.

чены кристаллы соединения Sm_{0,09}WO₃–WO₃ длиной 5 мм из расплава SmCl₃–WO₃.

ДЕНДРИТНЫЕ ОСАДКИ

При электролизе вольфрамсодержащих расплавленных солей весьма часто образуются дендритные осадки (табл. 2). Их возникновение обусловлено потерей устойчивости фронта роста отдельного кристалла или зерна сплошного осадка по мере их укрупнения и перехода к диффузионному (или омическому) контролю роста. Перерастание кристаллов в дендриты будет происходить позже, если доставка вещества к катоду не затруднена. Этому благоприятствует, например, интенсивное перемешивание. Дендриты, как и монокристаллы, растут в условиях слабого пассивирования, т.е. при электролизе расплавов с малым содержанием соосаждающихся нерастворимых в осадке примесей. Такие условия обычно

реализуются в рафинировочных ваннах с растворимыми анодами из осаждаемого металла [3].

Для вольфрама как металла с ОЦК-решеткой основной формой дендритов являются дендриты с направлением роста <111> [14]. Как правило, последние представляют собой двойниковые кристаллы с пересекающимися плоскостями двойникования <112>. В огранке дендритов в зависимости от условий электролиза преобладают плоскости <110> и <112>.

Запатентован способ получения крупнокристаллического дендритного осадка вольфрама из расплава CaCl₂–CaO–WO₃ (или низшие оксиды вольфрама, или CaWO₄) [15]. Размер кристаллов может быть уменьшен путем введения в электролит боратов, фосфатов, карбонатов или силикатов, однако вольфрам получается более загрязненным.

В [16] предложена технология получения крупно-кристаллического вольфрама из расплава

Таблица 2. Электрохимические системы и условия осаждения дендритных осадков вольфрама из расплавленных солей при различной концентрации (*x*) и катодной плотности тока (*K*)

Электролит-растворитель	W-содержащий компонент	<i>x</i> , мас. %	<i>T</i> , К	Атмосфера	Катод	Анод	<i>K</i> , А/см ²	Литература
Na ₂ WO ₄ –Li ₂ WO ₄	WO ₃	30	1223–1273	Воздух	W	W	0.1–0.3	[14]
CaCl ₂ –CaO	WO ₃ (низшие оксиды W, CaWO ₄)	10–30	1323–1523	Инертный газ	Ti, W, Mo	W	1.5–11	[1]
NaCl–NaF–KAlF ₄	W-концентрат	5–20	1073–1173	Ar	Mo, W	W, C	0.1–0.3	[16]
KCl–NaF	WCl ₆	5–20	973–1073	Ar	C	W	0.6	[17]
Na ₄ P ₂ O ₇ –NaCl	WO ₃	10–30	1073–1173	Ar	W, C	W	0.1–0.3	[17]
NaBF ₄ –Na ₂ O(BF ₃) ₄	WO ₃	5–10	1173	Ar	W, C	W	0.05–0.25	[18]
NaCl–NaF–NaPO ₃	CaWO ₄	5–15	1223–1323	Ar	Cu, Ni	W	0.75	[19]

Таблица 3. Электрохимические системы и условия осаждения вольфрамовых порошков из расплавленных солей при различной концентрации (x) и катодной плотности тока (K)

Электролит-растворитель	W-содержащий компонент	x , мас. %	T , К	Атмосфера	Катод	Анод	K , А/см ²	Литература
$MCl(MCl_2)$	WCl_6	2–10	973	Ar	Ag, Fe	W	0.05–1	[24]
$Na_4P_2O_7-NaCl-Na_2B_4O_7$	$WO_3 (CaWO_4)$	5–60	1273	Ar	W, C, Fe	W	0.5–3.0	[25]
$MCl(MCl_2)$	$CaWO_4 (MnWO_4, FeWO_4)$	5–15	1023–1223	Ar	Cu, Ni	W	0.5–3.0	[26]
$MCl(MCl_2)$	$CaWO_4$	5–10	1023–1123	Ar	Cu, Ni, W	W	0.5–2.5	[27]
$NaCl-CaCl_2$	WO_3	1–3	973–1073	Воздух (Ar)	Cu, Ni	W	0.1–0.15	[28]

$NaCl-NaF-KAlF_4$, в который вводится вольфрамовый концентрат. Условия осаждения дендритов достигаются в рафинировочных ваннах [17]: $KCl-NaF-WCl_6$ и $Na_4P_2O_7-NaCl-WO_3$. При этом вольфрам очищается от Al, Ti и Sr. Для осаждения крупнокристаллического вольфрама предложен фторборатный расплав $NaBF_4-Na_2O(BF_3)_4-WO_3$ [18]. Некоторые особенности получения вольфрама из расплава $NaCl-NaPO_3-CaWO_4$ рассмотрены в [19]. Добавление в расплав 5% NaF позволяет увеличить растворимость $CaWO_4$, что способствует образованию мелких дендритов.

Исследования дендритных осадков в основном проводятся в трех направлениях: изучение размеров кристаллов в зависимости от условий электролиза, морфологии и скорости роста. Анализ [14–22] показал, что размеры дендритов и степень их разветвленности определяются концентрацией соединения осажденного металла, количеством электричества, затраченного на рост осадка, и температурой. Увеличение концентрации соединения осаждаемого металла и повышение температуры электролиза вызывают укрупнение дендритов (утолщение ствола и ветвей дендрита, увеличение расстояния между ветвями). Изменение температуры часто влияет и на форму дендритов. Основным фактором, определяющим тип, форму и строение дендрита, является структура кристаллической решетки. Скорость роста дендрита возрастает при увеличении перенапряжения, складывающегося из перенапряжений переноса вещества, активационного и фазового перенапряжений. При определенном перенапряжении скорость роста дендрита возрастает с увеличением концентрации соединения осаждаемого металла.

ПОРОШКОВЫЕ ОСАДКИ

Порошковые осадки состоят из мелких частиц в основном неправильной (иногда дендритной) формы. Они либо совсем не сцеплены с катодом и между собой, либо образуют слабо сцепленные конгломераты типа губки, которая при отмывке

от электролита распадается на составляющие частички. Существуют две причины образования таких осадков [3]: высокий уровень пассивирования растущих кристаллов вплоть до полного блокирования их поверхности и вторичное восстановление ионов осаждаемого металла субионами других металлов (чаще всего щелочных и щелочноземельных).

Порошковые вольфрамовые конгломераты на катоде – распространенный тип осадков. Обычно они образуются при электролизе в ваннах с нерастворимыми анодами. Губчатые осадки получают в начальный период электролиза, когда электролит еще содержит значительное количество примесей. Причиной образования порошковых осадков при электролизе ванн с растворимым анодом может быть соосаждение неметаллических фаз, которые возникают в результате самого катодного процесса [20]. Отметим, что начальная плотность тока, при которой происходит переход от дендритных осадков к губчатым, как правило, выше предельной диффузионной [3, 22].

Основная характеристика порошкового осадка – гранулометрический состав зерен. Систематические исследования зависимости гранулометрического состава зерен вольфрама от условий электролиза проведены в боратных и пирофосфатных расплавах, содержащих $(Fe, Mn)WO_4$ и WO_3 [23]. Установлено, что средний размер зерен уменьшается при увеличении плотности тока и понижении температуры и концентрации [23]. Впоследствии эти закономерности подтвердили многие исследователи.

Вольфрам можно получить из хлоридных расплавов [24] электролизом хлорида вольфрама, растворенного в хлоридах щелочных или щелочноземельных металлов (табл. 3). Металл получается в виде губки с последующей очисткой от солей отгонкой галогенидов в вакууме, удалением солей с помощью органических растворителей, растворением солей в дистиллированной воде. Губчатый вольфрам брикетируют и переплавляют в слитки в среде аргона.

Описано получение вольфрама из фосфатно-боратно-хлоридного электролита $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--NaCl--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [25]. Вольфрам вводится в ванну в виде WO_3 или CaWO_4 . Продукт получается чище при введении в электролит небольших количеств B_2O_3 , CaF_2 , ZnO . Размеры получаемых частиц металла несколько больше, чем это требуется для порошковой металлургии. Порошковые осадки можно получать из минеральных солей CaWO_4 , MnWO_4 и FeWO_4 [26]. Предварительно декантацией отделяют металлосодержащую верхнюю галогенидную фазу от содержащей примеси нижней силикатной фазы. Галогенидную фазу подвергают электролизу при температуре 1023–1223 К и катодной плотности тока 0.5–3 А/см².

Согласно [27], способом двухстадийного электролиза (электролитического восстановления шеелитового концентрата во фторидном электролите и электрорафинирования продукта восстановления в хлоридно-фторидном электролите) возможно получение вольфрамового порошка. Получение дисперсных вольфрамовых порошков электровосстановлением труднорастворимых соединений в расплавах $\text{NaCl--CaCl}_2\text{--WO}_3$ предложено в [28].

Основные закономерности вторичного восстановления с получением порошков, в том числе вольфрамовых, рассмотрены в [3]. Показано, что вторичное восстановление субионами происходит в толще диффузионного слоя на расстоянии от катода. При этом зона восстановления тем ближе к катоду, чем ниже катодная плотность тока, и тем вероятнее попадание образовавшейся частички металла на катод.

СПЛОШНЫЕ ОСАДКИ

Получение сплошных осадков вольфрама.

Сплошные поликристаллические осадки – наиболее сложные структуры. При осаждении на чужеродной подложке их развитие осуществляется, по крайней мере, в три стадии:

- зарождение отдельных кристаллов на подложке;
- рост отдельных кристаллов до их слияния в сплошной слой;
- коллективный рост кристаллов в сплошном осадке.

Реализация этих стадий зависит от условий и режимов электролиза. Теоретические вопросы термодинамики и кинетики образования зародышей кристаллов и результаты экспериментальных исследований по измерению фазового перенапряжения, определению кинетических параметров зародышеобразования представлены в [3, 4, 21, 29, 30].

По мнению Ивановского, основное условие для получения покрытий – создание максималь-

но возможного количества центров кристаллизации [31]. Это достигается формированием в электролите частиц тугоплавкого металла и их средней валентности, соответствующих состоянию равновесия. Анодная плотность тока заметно ниже катодной для выдерживания средней валентности. Сплошь покрыть катод возможно только тогда, когда он более электроположителен, чем выделяемый металл.

Ван-Лимпт первым получил сплошные недиффузионные осадки вольфрама [5]. Электролизом расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ получены вольфрамовые покрытия [8]. Структура осадков, полученных на меди, никеле, графите, молибдене, вольфраме в значительной степени определяется структурой подложки.

В [32] предложен способ получения сплошных катодных осадков вольфрама электролизом фторидной ванны (табл. 4). В [32–34] указано, что толщина осадка неограничена, и эти ванны могут быть использованы для гальванопластики.

Отмечается также наибольшая мелкокристалличность вольфрамовых осадков по сравнению с другими тугоплавкими металлами. Электроосаждение вольфрама из фторидных расплавов изучено также в [35]. Причина нестабильности работы фторидных ванн – пассивация вольфрамовых анодов, вызванная пленкой труднорастворимых низших фторидов вольфрама.

Для получения покрытий вольфрама как металла со сравнительно небольшим сродством к кислороду используются оксидные ванны. Кроме того, применяли и поливольфраматно-метаборатную ванну [36]. Позднее эта ванна была усовершенствована [37]. Заменяв атмосферу азота на аргон, улучшив обезвоживание расплава, удалось сделать работу ванны устойчивой.

Хлоридно-вольфраматно-карбонатная ванна для нанесения вольфрамовых покрытий предложена в [38]. С целью уменьшения температуры электролиза и предотвращения образования бронз осаждение вели из расплава $\text{NaCl--Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{WO}_4$. Этими же авторами разработана хлоридно-перренатная ванна [39].

О возможности получения вольфрамовых покрытий из систем $\text{KCl--NaCl--Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{KCl--NaCl--NaPO}_3\text{--Na}_2\text{WO}_4$ сказано в [40, 41]. При добавлении в электролит NaPO_3 он стабилизируется и может быть многократно использован. С целью повышения пластичности и чистоты вольфрамового покрытия в качестве его источника предложено использование оксифторвольфрамата щелочного металла.

Для гальванопластического изготовления изделий из вольфрама, например тиглей, спиралей, сопел, электролизу подвергают расплав эвтектики LiF--NaF--KF с массовой долей вольфрама 5–10%. В качестве матрицы используют медь [35].

Таблица 4. Электрохимические системы и условия осаждения сплошных осадков вольфрама из расплавленных солей при различной концентрации (x) и катодной плотности тока (K)

Электролит-рас- творитель	W-содер- жащий компонент	x , мас. %	T , К	Атмо- сфера	Катод	Анод	K , А/см ²	Литера- тура
Na ₂ WO ₄	WO ₃	10	1073–1173	Воздух	Cu	W	0.05–0.2	[5]
Na ₂ WO ₄	WO ₃	3–30	1088–1173	Воздух	Cu, Ni, C, Mo, W	W	0.01–0.1	[8]
LiF–KF–NaCl	WCl ₆	5–10	903–1193	Ar	Ag, Cu	W	0.02–1.0	[32]
KF–NaF–LiF	WF ₆	5	903–1193	Ar	Ag, Cu	W	0.02–1.0	[8, 35]
NaBO ₂ –LiBO ₂	WO ₃	20–30	1173	N ₂	W _{вр} , C	W	0.03–0.06	[36]
NaBO ₂ –LiBO ₂ – Na ₂ WO ₄ –Li ₂ WO ₄	WO ₃	30–40	1173	Ar	W _{вр} , C, Fe	W	0.045–0.06	[37]
NaCl–Na ₂ CO ₃	Na ₂ WO ₄	20–21.5	1073–1123	Ar	Cu	W	0.6–0.8	[38]
KCl–NaCl–NaPO ₃	Na ₂ WO ₄	2–10	973	Воздух	C, Mo, Ni, Cu	C, W	0.05–0.25	[40, 41]
KCl–NaCl	Na ₃ WO ₃ F ₃	1–5	973–1073	Ar	Cu, Ni	W	0.05–0.15	[40, 41]
CO(NH) ₂ –NH ₄ Cl	Na ₂ WO ₄	2–5	413	Воздух	Ni, Cu	W	0.05–0.1	[42]
CsCl	WCl ₆	5–7	1023–1233	Ar	C	W	0.03–0.1	[43]
KCl–NaF	K ₂ WCl ₆	2–20	973–1173	Ar	W, Mo, C	W	0.05–0.6	[44]
NaCl–KCl–BaWO ₄	WO ₂	2–10	973–1093	Воздух	Mo, Ni	W	0.01–0.1	[45]
NaCl–NaF	WO ₃	25	1113–1193	Воздух	Mo, Ni	W	0.01–0.1	[46]
CaCl ₂ –CaO	CaWO ₄	5–20	1173–1273	Воздух	Cu, C, Ni	W	0.05–0.4	[47–49]

Авторы [42] показали, что вольфрамовое покрытие можно получить при электролизе системы CO(NH₂)₂–Na₂WO₄–NH₄Cl при 413 К, сплошные слои вольфрама – электролизом хлоридных расплавов CsCl–WCl₆ [43]. Установлено, что в этом расплаве определяющий фактор в развитии структуры осадка – температура. Предложен хлоридно-фторидный электролит вольфрамирания KCl–NaF–K₂WCl₆ [44]. С целью снижения микротвердости покрытия использован электролит NaCl–KCl–BaWO₄–WO₂ [45]. Перспективен электролит NaCl–NaF–WO₃ [46].

Проведена серия работ по изучению влияния условий электролиза на структуру сплошных осадков вольфрама [47–49]. В [47] изучено осаждение вольфрамовых покрытий из хлоридно-вольфраматного расплава CaCl₂–CaO–CaWO₄. При концентрации CaWO₄ > 20 мас. % выделяется соль голубой бронзы Ca₃WO₆. Добавки CaO измельчают зерно и подавляют рост дендритов. Атмосфера CO₂ уменьшает толщину покрытий, повышая их хрупкость.

Согласно оптимальным условиям для получения сплошных осадков (табл. 4), видно, что ряд параметров в среднем колеблется около определенных значений [32–49]. Так, концентрация вольфрамового компонента составляет 2–20 мас. %, катодная плотность тока в основном лежит в пределах 0.02–0.1 А/см² и составляет 20–40% от величины предельной плотности тока. Оптимальное отношение температуры осаждения сплош-

ных катодных осадков к температуре плавления вольфрама колеблется в пределах 0.12–0.37.

Влияние условий электролиза на структуру сплошных осадков вольфрама. Структуры сплошных осадков вольфрама довольно разнообразны. Основные их типы: столбчатые, блочные, сферолитные, слоистые. Столбчатые структуры, при которых зерна возникают лишь на подложке и укрупняются в направлении роста осадка, являются основным типом сплошного осадка. Осадки блочного типа, характеризующиеся постоянством числа зерен во всех параллельных подложке направлениях, близки по структуре к столбчатым. При ингибировании роста осадка примесями образуются осадки сферолитной структуры, состоящие из отдельных блоков конической формы. При очень высоких концентрациях примесей и низких температурах образуются слоистые осадки.

Основные параметры, влияющие на структуру сплошных вольфрамовых катодных осадков при электролизе: состав расплава, концентрация осаждаемого металла, катодная и анодная плотности тока, температура, материал и структура подложки, пассивирование, валентное состояние ионов осаждаемого металла.

Состав расплава. Состав расплава не является критическим параметром для получения сплошных осадков (табл. 4). Они могут быть получены из расплавов с различным анионным и катионным составом. Тем не менее в литературе встреча-

ются мнения о важности строгого соблюдения состава. Например, авторы [32–34] считают, что замена LiCl на NaCl при электроосаждении вольфрама и из ванны LiCl–KCl–K₃WCl₆ недопустима; во фторидных расплавах необходимое условие – очень малое содержание в ванне ионов хлора, брома, йода. В [32] выдвигается требование наличия в расплаве хотя бы одного из фторидов щелочных металлов с большим катионным радиусом (KF, RbF, CsF).

Существенно изменение размеров кристаллитов при связывании ионов вольфрама в комплексные ионы со фтором или кислородом [21, 22, 34]. Так, при осаждении вольфрама из расплава CaCl₂–CaWO₄–CaO размеры зерен в осадке сильно уменьшаются с увеличением концентрации CaO, который, являясь донором ионов кислорода, связывает вольфрам в прочные малоподвижные комплексы WO₆³⁻.

Концентрация осаждаемого металла. Предельная плотность тока электролиза определяется концентрацией осаждаемого металла. Поэтому слишком малые концентрации (<1 мас. %) применять нецелесообразно. При слишком высоких концентрациях (>10 мас. %) ухудшаются рассеивающие свойства ванны и микрораспределение тока на энергетически неоднородных поверхностях [3, 9, 21, 22], увеличивается упругость пара соединений осаждаемого металла над ванной. Поэтому в большинстве случаев оптимальная концентрация составляет 2–10 мас. %.

Катодная и анодная плотность тока. Сплошные осадки получают при первичном восстановлении ионов осаждаемого металла на катоде. Следовательно, катодная плотность тока должна быть ниже предельной диффузионной. Именно так определяют верхнюю границу плотности тока в [32–34]. Однако реально применяемые величины плотности тока составляют 10–50% от предельной диффузионной; при более высоких плотностях резко возрастает шероховатость осадка. От плотности тока зависят и размеры зерен в осадке. Чем она выше, тем мельче кристаллиты в осадке. В осадках столбчатого типа возможно управление размером кристаллитов реверсным режимом ведения электролиза [3, 21, 22, 34] или наложением импульсов тока [3, 50].

Все работы по получению сплошных катодных осадков проводились с анодами из вольфрама. В этом случае увеличение поляризации анода, если он содержит электроположительные примеси, вызывает переход последних в расплав и на катод.

Температура электролиза. Это один из важнейших параметров электрокристаллизации. Он оказывает влияние на все стадии формирования сплошного осадка. От температуры зависит скорость диффузии вольфрама в подложку, что определяет прочность сцепления и нижнюю границу

получения сцепленного осадка. Так, при осаждении вольфрама из хлоридных расплавов она составляет 1173–1223 К, из фторидных – 1073–1123 К, из галогенидно-оксидных и оксидных – 973–1023 К. Ниже этих температур обычно образуются порошковые осадки.

Повышение температуры, уменьшая затруднения переноса вещества и всех стадий электрохимического процесса, приводит к зарождению меньшего числа кристаллов на катоде и их укрупнению [3, 4, 21, 22, 51]. Понижение температуры уменьшает растворимость промежуточных продуктов электродных реакций, продуктов побочных реакций и соосаждающихся примесей в расплаве и осадке. Нижняя граница температуры в этом случае зависит от чистоты расплава, конструкционных материалов, атмосферы над ванной.

Материал и структура подложки. Действие подложки может простираться на значительные толщины для осадков столбчатого типа [3, 21, 22]. При осаждении на собственной подложке, как и на подложках из других материалов, значительную роль играет явление эпитаксии: начальное число зерен и их ориентация определяются структурой подложки. Эпитаксиальные осадки вольфрама получены электролизом вольфраматных расплавов Na₂WO₄–WO₃ на монокристаллических молибденовых подложках. При 0.01–0.1 А/см² получены эпитаксиальные осадки толщиной до 0.5 мм.

Пассивирование. Влияние осаждения кремния на структуру сплошных осадков вольфрама, полученных из хлоридной ванны, изучено в [51]. Установлено, что введение фторсиликата натрия в расплав до 10 мас. % дает возможность получить даже при 1173 К гладкий сплошной осадок толщиной 0.5 мм. В осадке содержалось 0.001–0.01 мас. % кремния.

В [3] исследовано влияние атмосферы (воздух, аргон, углекислый газ и их смеси) над ванной для электроосаждения вольфрама из оксидных электролитов Na₂WO₄–WO₃, Na₂WO₄–Li₂WO₄–WO₃. Показано, что замена воздушной атмосферы на атмосферу инертного газа не влияет на структуру осадка, введение CO₂ приводит к уменьшению размера зерен. При достаточно большом давлении CO₂ получают порошкообразные осадки вольфрама с примесью углерода. Измельчение структуры осадков в атмосфере CO₂ позволяет получить сплошные осадки толщиной более 1 мм. Повышение температуры выше 1123 К при избыточном давлении углекислоты приводит к взаимодействию вольфрама и углерода и синтезу карбидов вольфрама.

Добавки ионов никеля или кобальта в расплав для электроосаждения вольфрама приводят к из-

мельчению зерна осадка. При этом микротвердость осадков возрастает до 650–800 кГ/мм² [52].

Анализ приведенных данных показывает, что степень воздействия добавок зависит от температуры и природы добавки. Сама добавка оказывает влияние лишь в том случае, если она, осаждаясь, образует частички самостоятельной фазы.

Валентное состояние ионов осаждаемого металла. Роль валентного состояния в получении сплошных осадков вольфрама показана в [3, 21, 22, 49, 53]. По мнению авторов, сплошные осадки могут быть получены лишь тогда, когда соотношение концентраций высшей и низшей валентных форм ионов отвечает равновесию с металлом в галогенидных расплавах. В галогенидно-оксидных и оксидных расплавах высшей валентной форме должно соответствовать равновесие с металлом.

Роль соотношения валентных форм сводится к изменению восстановительных свойств расплава и содержания в нем электроположительных примесей [3]. В расплаве, равновесном с металлом, все более электроположительные примеси восстанавливаются самим расплавом, выпадают в шлак и не попадают в катодный осадок. Поэтому в таких расплавах степень пассивирования минимальная, и в зависимости от условий электролиза (главным образом, температуры) получают дендритные, сплошные или монокристаллические осадки.

Выполнение работы частично финансировано Министерством науки и образования Украины в рамках научно-исследовательского проекта француско-украинской программы «Дніпро» (договор № М/91 – 2009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левинкас А.Л. // Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 37.
2. Антонов С.П., Ивановский Л.Е., Петенев С.С. // Защита металлов. 1973. Т. 9. С. 567.
3. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. 380 с.
4. Малышев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах. Київ: Видавництво ВМУРоЛ “Україна”, 2004. 323 с.
5. Van Liempt J.A. // Electrochem. Angew. Phys. Chem. 1925. V. 31. P. 249.
6. Заворохин Л.Н. Дис. “Электроосаждение вольфрама из вольфраматных расплавов” канд-та хим. наук. Свердловск, Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, 1977.
7. Плаксин С.В., Барабошкин А.Н. // Электродные процессы в галогенидных и оксидных электролитах. Свердловск: РИСО УНЦ, 1981. С. 22.
8. Барабошкин А.Н., Тарасова К.П., Назаров В.А. // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1973. Вып. 19. С. 44.
9. Тарасова К.П., Назаров В.А., Есина Н.О. // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР, 1974. Вып. 21. С. 61.
10. Ракиша В.Р., Калиев К.А., Шурдумов Р.К. // Высокотемпературная физическая химия и электрохимия. Свердловск: РИСО УНЦ, 1981. Вып. 27. С. 112.
11. Кукоз Ф.И., Гончаров В.И., Асфацадурьян М.Ю. // Высокотемпературная физ. химии и электрохимии: III Уральская конференция. 1981. Свердловск. С. 95.
12. Барабошкин А.Н., Калиев К.А., Захарьяш С.М. // Химия и технология молибдена и вольфрама. 1973. Вып. 4. С. 130.
13. Collins C.V., Ostertag W. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 83. P. 3171.
14. Барабошкин А.Н., Филофорова А.Б., Салтыкова Н.А. // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. 1969. Вып. 13. С. 49.
15. Miller J. // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 9. P. 815.
16. Михайлов В.В. Цветная металлургия США. М.: Минцветмет СССР, 1972. 496 с.
17. Бакихин В.С., Резниченко А.В. // Цветные металлы. 1979. № 10. С. 59.
18. Morita I., Marukawa G., Hito M. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. № 8. P. 703.
19. Иمامов Т.Х., Базаров Р.Н., Кальков А.А. // Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 1223.
20. White S.H., Twardoch U.M. // J. Appl. Electrochem. 1987. V. 17. P. 225.
21. Malyshev V.V., Gab A.I., Uskova N.N., Soloviev V.V. // Molten Salts Bulletin. 2004. № 2. P. 1.
22. Malyshev V., Gab A., Gaune-Escard M. // Mater. Manuf. Proc. 2008. V. 23. № 8. P. 748.
23. Chuk-Ching Ma. // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. P. 342.
24. Mellors G.W., Senderoff S. // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. № 1. P. 60.
25. Baker D.H. // J. Metals. 1964. V. 16. P. 873.
26. Stern K.H., Stenly T., Gadomsky S.T. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 2. P. 300.
27. Сучков А.Б., Румянцева Г.В., Демачев А.Р. // Порошковая металлургия. 1971. Т. 12. С. 1.
28. Чернобаев Я.П., Антишин Л.Н., Лошкарев М.П. // Докл. АН УССР. 1963. Т. 5. С. 618.
29. Калиев К.А., Аскентьев А.Г., Барабошкин А.Н. // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1979. Вып. 28. С. 47.
30. Malyshev V., Gab A., Gaune-Escard M. // J. Appl. Electrochem. 2008. V. 38. P. 315.
31. Ивановский Л.Е. // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Свердловск: РИСО УНЦ АН СССР, 1973. С. 79.
32. Stern K.H., Deanhardt M.L. // J. Thin Solid Films. 1983. V. 10. № 1. P. 9.
33. Mellors G.W., Senderoff S. // Plating. 1964. V. 51. P. 972.

34. *Senderoff S., Mellors G.W.* // Science. 1973. V. 153. P. 1475.
35. *Барабошкин А.Н., Салтыкова Н.А., Семенов В.Г.* // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1976. Вып. 24. С. 28.
36. *Davis G.L., Gentry C.H.R.* // Metallurgia. 1956. V. 33. P. 3.
37. *McCawley F.X., Kenahan C.D., Schlain R.U.S.* // Bur. Min. Rept. Invest. 1964. № 6454. P. 3.
38. *Чижиков Д.М., Трусова В.Г., Пятакова М.И.* // Цветные металлы. 1965. № 3. С. 49.
39. *Чижиков Д.М., Трусова В.Г., Пятакова М.И.* // Цветные металлы. 1973. № 4. С. 46.
40. *Делимарский Ю.К., Пархоменко Н.И., Грищенко В.Ф.* // Защита металлов. 1976. Т. 12. С. 726.
41. *Шаповал В.И., Пархоменко Н.И., Грищенко В.Ф.* // Укр. хим. журн. 1974. № 6. С. 26.
42. *Туманова Н.Х., Барчук Л.П.* Гальванические покрытия из ионных расплавов. Киев: Техника, 1983. 165 с.
43. *Барабошкин А.Н., Молчанов А.М., Мартемьянова З.С., Виноградов-Жабров О.Н.* // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ СССР. 1976. Вып. 23. С. 46.
44. *Барабошкин А.Н., Молчанов А.М.* // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ СССР. 1977. Вып. 24. С. 33.
45. *Белос С.Ф., Игумнов В.А., Козлова П.А.* // Расплавы. 1981. № 2. P. 20.
46. *Балихин В.С., Павловский В.С.* // Цветные металлы. 1975. Т. 3. С. 70.
47. *Барабошкин А.Н., Первозкин В.К., Пономарева Е.С.* // Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР. 1968. Вып. 11. С. 45.
48. *Барабошкин А.Н., Мартемьянова З.С., Шунайлов А.Ф.* // Тр. Ин-та электрохимии УФАИ СССР. 1974. Вып. 21. С. 66.
49. *Барабошкин А.Н., Молчанов А.М., Мартемьянова З.С.* // Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР. 1975. Вып. 23. С. 46.
50. *Malyshev V.V., Gab A.I., Uskova N.N., Soloviev V.V.* // Proc. Int. Symp. of Ionic Liquids in Honour of Marcelle Gaune-Escard. Carry le Rouet, France, June 26–28, 2003. P. 517.
51. *Плаксин С.В., Барабошкин А.Н.* // Электродные процессы в галогенидных и оксидных и оксидных электролитах». Свердловск: РИСО УНЦ АН СССР, 1981. С. 22.
52. *Малышев В.В., Пожуев В.И.* // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2007. № 2. С. 94.
53. *Малышев В.В., Брускова Д.-М.Я., Габ А.И., Урсуляк Л.В.* // Металургія. Збірник наукових праць. Запоріжжя: ЗДІА, 2008. Вип. 18. С. 92.