

**В. В. Малышев, Н. Н. Ускова, А. И. Габ, Д. Б. Шахнин,
Н. Ф. Куцевская***

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА ИЗ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ: РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ СТРУКТУР КАТОДНЫХ ОСАДКОВ

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

Ключевые слова: *вольфрам, электроосаждение, ионные расплавы, катодные осадки, структура, типы.*

Теоретически вольфрам, электродный потенциал которого более электроотрицателен, чем потенциал водорода, не может быть выделен из водных растворов. Поэтому электровыделение вольфрама из водных и водно-органических растворов представляется проблематичным [1]. Применение ионных расплавов для этих целей весьма перспективно, поскольку при выделении вольфрама из них нет ограничений. Электролитическое выделение вольфрама из ионных расплавов освещено в ряде обзорных работ и монографий [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 направление роста кристалла, направление определяемой оси в зернах осадка относительно подложки.

Монокристаллические осадки

Монокристаллы соединений вольфрама получают выращиванием изолированных монокристаллов на чужеродной подложке при электролизе расплавленных солей. Впервые реализовал получение монокристаллов вольфрама наращиванием монокристаллической затравки Ван-Лимпт [5] (табл. 1). Монокристаллические вольфрамовые нити из расплавов

* В. В. Малышев — доктор технических наук, профессор, директор Инженерно-технологического института Университета “Украина”, Киев; Н. Н. Ускова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев; А. И. Габ — кандидат химических наук, доцент Инженерно-технологического института Университета “Украина”, Киев; Д. Б. Шахнин — кандидат химических наук, доцент, там же; Н. Ф. Куцевская — доктор технических наук, профессор, зав. каф. современной инженерии и нанотехнологий Инженерно-технологического института Университета “Украина”, Киев.

Таблица 1. Электрохимические системы и условия осаждения монокристаллов вольфрама и его соединений из расплавленных солей на воздухе

Table 1. Electrochemical systems and conditions for the deposition of tungsten single crystals and its compounds from molten salts in the air

Электролит-растворитель	W-содержащий компонент	Концентрация компонента, (мас. %) %	T, K	Катод	Анод	Катодная плотность тока, A/cm ²	Состав монокристалла	Литература
Na ₂ WO ₄	WO ₃	2,5	1173	Монокр. W	W	0,01—0,05	W	[5]
Na ₂ WO ₄ —Na ₂ MoO ₄ —CuO	WO ₃	15—20	1098	W	W	0,05	W	[6]
Na ₂ WO ₄	WO ₃	10—20	973—1173	Mo	W	0,05—0,1	W	[7]
Стехиометр. смеси xM ₂ WO ₄ —yWO ₃ (M—щелочной или щелочно-земельный металл)	WO ₃	20—70	973—1093	Cu, W	W	0,05—0,2	W-бронзы	[5-7]
Стехиометр. смеси M ₂ WO ₄ —yM ₂ WO ₄ —zWO ₃	WO ₃	25—70	973—1093	Cu, W	W	0,05—0,2	W-бронзы	[8, 9]
Na ₂ WO ₄ —MPO ₃ (M—Li, K, Na)	WO ₃	35—60	1023—1273	Ni	W	0,01—0,5	Li(Na, K)—W-бронзы	[10]
KCl—LiCl	WO ₃	9—21	923	Pt, W	Pt, W	0,005—0,1	Li _x WO ₃ —W-бронзы	[11]
Li ₂ WO ₄ —Na ₂ WO ₄	WO ₃	45—70	1073—1273	Ni	W	0,005—0,5	Li(Na)—W-бронзы	[12]
SmCl ₃ (GdCl, TmCl ₃)	WO ₃	50—70	1573	Ni-Cr, W, C, Pt	Pt, W	0,06	Sm _{0,09} WO ₃ (Gd _{0,19} WO ₃)	[13]

$\text{Na}_2\text{MeO}_4\text{—WO}_3\text{—CuO}$ (Me — Mo, W) получены в работе [6], на чужеродной молибденовой подложке монокристаллические осадки вольфрама из расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—WO}_3$ — в работе [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 — смесь $x\text{M}_2\text{WO}_4\cdot y\text{M}_2\text{WO}_4\cdot z\text{WO}_3$ (M — щелочной или щелочно-земельный металл). Электропроводность монокристаллов бронз близка к металлической. При $x < 0,4$ электропроводность бронз соответствует электропроводности полупроводников. Моно- и дищелочные бронзы обладают высокой коррозионной устойчивостью в концентрированных и разбавленных растворах минеральных кислот, их смесей (царская водка) и щелочей.

Монокристаллы натрий-вольфрамовых бронз были 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 оказывают состав расплава и температура электролиза, влияние плотности тока менее существенно.

В работе [10] изучены состав и структура продуктов электролиза расплавов $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—WO}_3\text{—MPO}_3$ (M — Li, Na, K). Построены диаграммы областей выделения оксидных вольфрамовых бронз различных составов и структур, вольфрама и его диоксида. Литий-вольфрамовые бронзы типа Li_xWO_3 получены также из расплава KCl—LiCl—WO_3 [11]. Барабошкин с сотрудниками получили (Li—Na)-бронзы при электролизе системы $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{WO}_4\text{—WO}_3$ [12]. Отношение Li/Na в бронзе растет с увеличением этого отношения в расплаве и с возрастанием в нем концентрации WO_3 . Монокристаллы вольфрамовых бронз с редкоземельными элементами (самарием, гадолинием, тулием) выращены электролизом хлоридно-оксидного расплава [13].

Дендритные осадки

При электролизе вольфрамсодержащих расплавленных солей 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 тем позже, чем менее затруднена доставка вещества к катоду. Этому благоприятствует, например, интенсивное перемешивание. Дендриты, как и монокристаллы, растут в условиях слабого пассивирования, то есть 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 объемно-центрированной кристаллической решеткой, основной формой дендритов являются дендриты с направлением роста $\langle 111 \rangle$ [14]. Как правило, последние представляют собой двойниковые кристаллы с пересекающимися

Т а б л и ц а 2. Электрохимические системы и условия осаждения дендритных осадков вольфрама из расплавленных солей

Table 2. Electrochemical systems and conditions for the deposition of dendritic tungsten deposits from molten salts

Электролит-растворитель	W-содержащий компонент	Концентрация компонента, % (мас.)	T, K	Атмосфера	Катод	Анод	Катодная плотность тока, A/cm^2	Литература
Na_2WO_4 — Li_2WO_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]
$Na_4P_2O_7$ — NaCl	WO_3	10—30	1073— 1173	Ar	W, C	W	0,1— 0,3	[17]
$NaBF_4$ — $Na_2O(BF_3)_4$	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]

плоскостями двойникования $\langle 112 \rangle$. В огранке дендритов в зависимости от условий электролиза преобладают плоскости $\langle 110 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$.

Запатентован способ получения крупнокристаллического дендритного осадка вольфрама из расплава $CaCl_2$ —CaO— WO_3 (или низшие оксиды вольфрама, или $CaWO_4$) [15]. Размер кристаллов может быть уменьшен путем введения в электролит боратов, фосфатов, карбонатов или силикатов, однако тогда вольфрам более загрязнен.

В работе [16] описана технология получения крупнокристаллического вольфрама из расплава NaCl—NaF— $KAlF_4$, в который вводится вольфрамовый концентрат. Полученный металл дешевле термически восстановленного. Условия осаждения дендритов достигаются также в рафинировочных ваннах, предложенных в работе [17]: KCl—NaF— WCl_6 и $Na_4P_2O_7$ —NaCl— WO_3 . При этом вольфрам очищается от Al, Ti и Cr. Для осаждения крупнокристаллического вольфрама выбран фторборатный расплав $NaBF_4$ — $Na_2O(BF_3)_4$ — WO_3 [18]. В работе [19] рассмотрены некоторые особенности получения вольфрама из расплава NaCl—NaPO₃— $CaWO_4$.

Добавление в расплав 5% NaF позволяет увеличить растворимость CaWO_4 , что способствует образованию мелких дендритов вольфрама с выходом по току 41%.

Исследования дендритных осадков в основном проводятся в трех направлениях: изучение размеров кристаллов в зависимости от условий электролиза, морфологии и скорости роста. Анализ работ [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 ростом 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 или образуют слабо сцепленные конгломераты типа губки, которая при отмывке от электролита распадается на составляющие частички. Существует 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 щелочно-земельных).

Порошковые вольфрамовые конгломераты на катоде — распространенный тип осадков. Обычно это осадки при электролизе в ваннах с нерастворимыми анодами. Губчатые осадки получают также в начальный период электролиза, когда электролит содержит еще 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]. Обращает на себя внимание тот факт, что начальная плотность тока, при которой происходит переход от дендритных осадков к губчатым, как правило, выше предельной диффузионной [3, 22].

Основной характеристикой порошкового осадка является гранулометрический состав зерен. Систематические исследования зависимости гранулометрического состава зерен вольфрама от условий электролиза проведены для боратных и пирофосфатных расплавов, содержащих $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ и WO_3 [23]. Авторы установили, что средний размер зерен уменьшается при увеличении плотности тока и понижении

Т а б л и ц а 3. Электрохимические системы и условия осаждения порошковых осадков вольфрама из расплавленных солей

Table 3. Electrochemical systems and conditions for the deposition of powder tungsten deposits from molten salts

Электролит-растворитель	W-содержащий компонент	Концентрация компонента, % (мас.)	T, К	Атмосфера	Катод	Анод	Катодная плотность тока, А/см ²	Литература
MCl (MCl ₂) (M — щелочной или щелочно-земельный металл)	WCl ₆	2—10	973	Ar	Ag, Fe	W	0,05—1	[24]
Na ₄ P ₂ O ₇ —NaCl—Na ₂ B ₄ O 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]

температуры и концентрации. Впоследствии эти закономерности подтверждены многими исследователями.

Вольфрам можно получить из хлоридных расплавов [24] электролизом хлорида вольфрама, растворенного в хлоридах щелочных или щелочно-земельных 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 Na₄P₂O₇—NaCl—Na₂B₄O₇ [25]. Вольфрам вводится в ванну в виде WO₃ или CaWO₄. Образующийся продукт становится более чистым

при введении в электролит небольших количеств W_2O_3 , CaF_2 , ZnO . Чистота вольфрама — 99,9% и более.

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.

Согласно [27], способом двухстадийного электролиза (электролитического восстановления шеелитового концентрата во фторидном электролите и электрорафинирования продукта восстановления в хлоридно-фторидном электролите) получается чистый вольфрамовый порошок. Интересна идея получения дисперсных вольфрамовых порошков электровосстановлением труднорастворимых соединений в расплавах $\text{NaCl—CaCl}_2\text{—WO}_3$ [28].

Основные закономерности вторичного восстановления с получением порошков (в том числе и вольфрамовых) рассмотрены в работе [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 в три стадии:

- 1) зарождение отдельных кристаллов на подложке;
- 2) рост отдельных кристаллов до их слияния в сплошной слой;
- 3) 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 работах [3, 4, 21, 29, 30].

По мнению Ивановского, основное условие для получения покрытий — создание максимально возможного количества центров кристаллизации [31]. Это достигается формированием в электролите частиц тугоплавкого металла средней валентности, соответствующих состоянию равновесия. Анодная плотность тока обычно заметно ниже катодной для выдерживания средней валентности. Сплошь покрыть катод возможно только тогда, когда он более электроположителен, чем выделяемый металл.

Первыми работами, в которых получены сплошные недиффузионные осадки вольфрама, были работы Ван-Лимпта [5]. Электролизом расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—WO}_3$ при концентрации WO_3 от 3 до 30% (мол.) получены вольфрамовые покрытия [8]. Структура осадков, полученных на меди, никеле, графите, молибдене, вольфраме в значительной степени определяется структурой подложки.

В работе [32] предложен способ получения сплошных катодных осадков вольфрама электролизом фторидной ванны (табл. 4). В своих статьях и патентах [32—34] авторы указывают, что толщина осадка неограничена и эти ванны могут быть использованы для гальванопластики. Электроосаждение вольфрама из фторидных расплавов изучено также в работе [35]. Причиной нестабильности работы фторидных ванн является пассивация вольфрамовых анодов, вызванная наличием пленки труднорастворимых низших фторидов вольфрама.

Для получения покрытий вольфрама, как металла со сравнительно небольшим родством к кислороду, используются также оксидные ванны. В работе [36] применяли поливольфраматно-метаборатную ванну. 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 была предложена в работе [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].

В работах [40, 41] указано на возможность получения вольфрамовых покрытий из систем $\text{KCl—NaCl—Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{KCl—NaCl—NaPO}_3\text{—Na}_2\text{WO}_4$. При добавлении в электролит NaPO_3 он стабилизируется и может быть многократно использован. Для повышения пластичности и чистоты вольфрамового покрытия в качестве его источника предложено применять оксифторвольфрамат 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].

Возрастающая потребность в вольфрамовых покрытиях вызывает необходимость поиска более выгодных низкоплавких электролитов. Одним из них является расплавленный карбамид. Показано, что при электролизе системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—Na}_2\text{WO}_4\text{—NH}_4\text{Cl}$ при 413 К можно получить вольфрамовое покрытие [42]. Сплошные слои вольфрама — результат электролиза хлоридных расплавов CsCl—WCl_6 [43]. Установлено, что в этом расплаве определяющим фактором в развитии структуры осадка является температура. Предложен хлоридно-фторидный электролит вольфрамирания $\text{KCl—NaF—K}_2\text{WCl}_6$ [44]. С целью снижения микротвердости покрытия использован электролит $\text{NaCl—KCl—BaWO}_4\text{—WO}_2$ [45]. Перспективен электролит NaCl—NaF—WO_3 [46].

Серия работ по изучению влияния условий электролиза на структуру сплошных осадков вольфрама [47—49] проведена Барабошкиным с сотр. В исследованиях [47] изучено осаждение вольфрамовых покрытий из хлоридно-вольфраматного расплава $\text{CaCl}_2\text{—CaO—CaWO}_4$. При концентрации $\text{CaWO}_4 > 20\%$ (мас.) выделяется соль голубой бронзы Ca_3WO_6 . Добавки CaO измельчают зерно и подавляют рост дендритов. Атмосфера CO_2 уменьшает толщину покрытий, повышая их хрупкость.

Т а б л и ц а 4. Электрохимические системы и условия осаждения сплошных осадков вольфрама из расплавленных солей

Table 4. Electrochemical systems and conditions for the deposition of continuous tungsten deposits from molten salts

Электролит-растворитель	W-содержащий компонент	Концентрация компонента, % (мас.)	T, K	Атмосфера	Катод	Анод	Катодная плотность тока, А/см ²	Литература
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	Вращающ. W, 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	Вращающ. W, 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]

Согласно приведенным авторами работ [32—49] оптимальным условиям для получения сплошных осадков (табл. 4), ряд параметров в среднем колеблется около определенных значений. 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 сплошных катодных осадков к температуре плавления вольфрама колеблется в пределах 0,12—0,37.

Влияние условий электролиза на структуру сплошных осадков вольфрама

Структура сплошных осадков вольфрама довольно разнообразна. Основными ее типами являются: столбчатая, блочная, сферолитная, слоистая. 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 состояниях, 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.

Основными параметрами, влияющими на структуру сплошных вольфрамовых катодных осадков при электролизе, являются: 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 различными анионным и катионным составами. Тем не менее в литературе встречаются мнения о важности строгого соблюдения состава. Сендерофф и Меллорс, например, считают, что замена LiCl на NaCl при электроосаждении вольфрама из ванны LiCl—KCl—K₃WCl₆ недопустима [32—34]. Во фторидных расплавах эти же авторы считают необходимым условием очень малое содержание в ванне ионов хлора, брома, йода. В патенте [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, например, 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⁻.

Более важное значение при выборе состава расплава имеют технологические факторы: устойчивость расплава (малая летучесть), возможность подбора удобных конструкционных материалов для

электролизера и осаждения на заданную подложку. Эти требования заставляют, как правило, применять электролиты, в которых вольфрам связан в прочные комплексные группировки. В хлоридных расплавах вольфрам весьма электроположителен и может быть осажден лишь на графит, рений, металлы платиновой группы. При электролизе галогенидно-оксидных и оксидных расплавов, где вольфрам связан в очень прочные галогенидно-оксидные и димерные комплексы, круг подложек значительно расширяется: к ним добавляются никель, медь, молибден, различные стали [3, 4, 21, 22].

В галогенидных расплавах ионы вольфрама находятся в низших валентных состояниях, а в галогенидно-оксидных и оксидных — в высших. Поэтому при одной и той же плотности тока скорость осаждения в электролитах первого типа намного выше, чем у второго. Это делает галогенидные ванны более пригодными для гальванопластики.

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 плотности тока

Сплошные осадки образуются при первичном восстановлении ионов осаждаемого металла на катоде. Следовательно, катодная плотность тока должна быть ниже предельной диффузионной. Именно так определяют верхнюю границу плотности тока Сендерофф и Меллорс [32—34]. Однако реально применяемые величины плотности тока составляют 10—50% от предельной диффузионной. При более высоких плотностях тока 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, которая 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 уменьшает 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 снижает 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 впрочем и на подложках из других материалов, существенную роль играет явление эпитаксии: начальное число зерен и их ориентация определяются структурой подложки. Эпитаксиальные осадки вольфрама получены электролизом вольфраматных расплавов Na_2WO_4 — WO_3 на монокристаллических молибденовых подложках.

Пассивирование

В работе [51] изучено влияние осаждения кремния на структуру сплошных осадков вольфрама, полученных из хлоридной ванны. Авторы этой работы установили, что введение до 10% (мас.) фторсиликата натрия в расплав дает возможность получить даже при 1173 К гладкий сплошной осадок толщиной 0,5 мм. В осадке содержалось 0,001—0,01% (мас.) кремния.

Барабоскин с сотрудниками исследовали влияние атмосферы (воздух, аргон, углекислый газ и их смеси) над ванной для электроосаждения вольфрама из оксидных электролитов Na_2WO_4 — WO_3 , $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{Li}_2\text{WO}_4$ — WO_3 [3]. Показано, что замена воздушной атмосферы на инертный газ не влияет на структуру осадка, введение CO_2 приводит к уменьшению размера зерен. При достаточно большом давлении CO_2 получают порошкообразные осадки вольфрама с примесью углерода. Измельчение структуры осадков в атмосфере CO_2 позволяет получить сплошные осадки толщиной более 1 мм. Повышение температуры выше 1123 К при избыточном давлении углекислоты приводит к взаимодействию вольфрама и углерода и к синтезу карбидов вольфрама. Добавки ионов никеля или кобальта в расплав для электроосаждения вольфрама вызывают измельчение зерна осадка. При этом микротвердость осадков возрастает до 6374—7845 МПа [52]. Анализ приведенных данных показал, 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

В работах [3, 21, 22, 49, 53] показана роль валентного состояния в получении сплошных осадков вольфрама. По мнению авторов этих работ,

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.

По мнению Барабошкина с сотрудниками, 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 шлам 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.

РЕЗЮМЕ. Проведено огляд експериментальних робіт з електрохімічного осадження вольфраму з йонних розплавів. Застосовувані електроліти систематизовані залежно від структури катодних осадків.

Ключові слова: вольфрам, електроосадження, йонні розплави, катодні осади, структура, типи.

1. *Zoski C. G.* Handbook of Electrochemistry. — Elsevier, 2007. — 935 p. — ISBN: 978-0-444-51958-0.
2. *Abbott A. P.* Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals / A. P. Abbott, K. J. McKenzie // *Phys. Chem.* — 2006. — **37**, No. 8. — P. 4265—4279.
3. *Kuznetsov S. A.* Electrochemistry of refractory metals in molten salts // *Pure. Appl. Chem.* — 2009. — **81**, No. 8. — P. 1423—1439.
4. *Малишев В. В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV—VIA груп і їх сполук в йонних розплавах. — К. : Вид-во Університету “Україна”, 2004. — С. 293—323.
5. *VanLiempt J. A.* Electrodeposition of tungsten from fused salts // *Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* — 1925. — **31**. — P. 249—252.
6. *Заворохин Л. Н.* Электроосаждение вольфрама из вольфраматных расплавов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Свердловск, 1977. — 26 с.
7. *Плаксин С. В.* Электроосаждение монокристаллических осадков вольфрама из вольфраматных расплавов / С. В. Плаксин, А. Н. Барабошкин // *Электродные процессы в галогенидных и оксидных электролитах.* — Свердловск : РИСОУНЦ, 1981. — С. 22—26.
8. *Барабошкин А. Н.* Изучение состава и структуры катодных осадков при электролизе расплавленных смесей $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—WO}_3$ / А. Н. Барабошкин, К. П. Тарасова, В. А. Назаров // *Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР.* — 1973. — Вып. 19. — С. 44—47.
9. *Тарасова К. П.* Состав и структура катодных осадков при электролизе вольфраматных солей / К. П. Тарасова, В. А. Назаров, Н. О. Есина // Там же. — 1974. — Вып. 21. — С. 61—65.
10. *Ракша В. Р.* Изучение катодных продуктов электролиза вольфраматно-метафосфатных расплавов / В. Р. Ракша, К. А. Калиев, Р. К. Шурдумов // *Высокотемпературная физическая химия и электрохимия.* — Свердловск : РИСО УНЦ. — 1981. — Вып. 27. — С. 112—116.

11. Кукоз Ф. И. Электроосаждение литий-вольфрамовых бронз из хлоридно-вольфраматного расплава / Ф. И. Кукоз, В. И. Гончаров, М. Ю. Асфацадурьян // Тез. докл. III Уральской конф.: Высокотемпературная физ. химия и электрохимия. — Свердловск, 1981. — С. 95—96.
12. Барабошкин А. Н. Изучение катодных продуктов электролиза вольфраматных расплавов / А. Н. Барабошкин, К. А. Калиев, С. М. Захарьяш // Химия и технология молибдена и вольфрама. — 1973. — Вып. 4. — С. 130—132.
13. Collins C. V. Single crystal preparation of cubic rare-earth tungsten bronzes / C. V. Collins, W. Ostertag // J. Amer. Chem. Soc. — 1966. — **83**. — P. 3171—3176.
14. Барабошкин А. Н. Электроосаждение дендритных осадков вольфрама из вольфраматных расплавов / А. Н. Барабошкин, А. Б. Философова, Н. А. Салтыкова // Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР. — 1969. — Вып. 13. — С. 49—52.
15. Miller J. Obtaining mode of tungsten big crystalline dendrite deposit // J. of Electrochem. Soc. — 1969. — **116**, No. 9. — P. 815—818.
16. Михайлов В. В. Цветная металлургия США. — М.: Минцветмет СССР, 1972. — 496 с.
17. Балихин В. С. Рафинирование вольфрама в хлоридно-фторидных расплавах / В. С. Балихин, А. В. Резниченко // Цветные металлы. — 1979. — № 10. — С. 59—62.
18. Morita I. Fluoroborate electrolyte for tungsten electrodeposition / I. Morita, G. Marukawa // J. of Electrochem. Soc. — 1975. — **122**, No. 8. — P. 703—707.
19. Имамов Т. Х. Электрохимический метод получения молибдена и вольфрама из расплавленных сред / Т. Х. Имамов, Р. Н. Базаров, А. А. Кальков // Электрохимия. — 1974. — **10**. — С. 1223—1228.
20. White S. H. The chemistry and electrochemistry associated with the electroplating of group VIA transition metals / S. H. White, U. M. Twardoch // J. Appl. Electrochem. — 1987. — **17**. — P. 225—229.
21. Malyshev V. V. Chemistry and electrochemistry of tungsten-containing ionic melt / [V. V. Malyshev, A. I. Gab, N. N. Uskova, V. V. Soloviev] // Molten Salts Bulletin. — 2004. — No. 2. — P. 1—10.
22. Malyshev V. Molybdenum electrometallurgical processes in ionic melts / V. Malyshev, A. Gab, M. Gaune-Escard // Mater. and Manufacturing Processes. — 2008. — **23**, is. 8. — P. 748—751.
23. Chuk-Ching Ma. Electrodeposition of tungsten from pyrosulfate melts // Ind. Eng. Chem. — 1952. — **44**. — P. 342—347.
24. Mellors G. W. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals / G. W. Mellors, S. Senderoff // J. Electrochem. Soc. — 1966. — **113**. — P. 60—66.
25. Baker D. H. Electrowinning molybdenum and tungsten // J. Met. — 1964. — **16**. — P. 873—879.
26. Stern K. H. Electrodeposition of tungsten powders from mineral-salt electrolyte / K. H. Stern, T. Stenly, S. T. Gadomsky // J. of Electrochem. Soc. — 1983. — **130**. — P. 300—305.

27. Сучков А. Б. Электролитическое получение вольфрамового порошка / А. Б. Сучков, Г. В. Румянцева, А. Р. Демачев // Порошковая металлургия. — 1971. — **12**. — С. 1—3.
28. Чернобаев Я. П. Получение дисперсных металлических порошков электровосстановлением труднорастворимых соединений в расплавленных средах / Я. П. Чернобаев, Л. Н. Антишин, М. П. Лошкарев // Докл. АН УССР. — 1963. — **5**. — С. 618—623.
29. Малышев В. В. Начальные стадии зарождения кристаллов карбидных фаз в оксидных расплавах / В. В. Малышев, А. И. Габ // Кристаллография. — 2004. — **49**, № 5. — С. 947—951.
30. Malyshev V. Initial stages of nucleation of molybdenum and tungsten carbide phases in tungstate—molybdate—carbonatemelts / V. Malyshev, A. Gab, M. Gaune-Escard // J. Appl. Electrochem. — 2008. — **38**. — P. 315—320.
31. Ивановский Л. Е. Нанесение покрытий из тугоплавких металлов электролизом расплавленных солей // Физ. химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. — Свердловск : РИСО УНЦ АН СССР, 1973. — С. 79—82.
32. Stern K. H. Tungsten coatings from molten fluorides / K. H. Stern, M. L. Deanhardt // J. of Thin Solid Films. — 1983. — **10**. — P. 9—12.
33. Mellors G. W. The electroforming of refractory metals / G. W. Mellors, S. Senderoff // Plating. — 1964. — **51**. — P. 972—976.
34. Senderoff S. Electrodeposition of coherent deposits of the refractory metals / S. Senderoff, G. W. Mellors // Science. — 1973. — **153**. — P. 1475—1479.
35. Барабошкин А. Н. Электроосаждение вольфрама и его сплавов из фторидных расплавов / А. Н. Барабошкин, Н. А. Салтыкова, В. Г. Семенов // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. — 1976. — Вып. 24. — С. 28—32.
36. Davis G. L. Coatings electrodeposition from metaborate melts / G. L. Davis, C. H. R. Gentry // Metallurgia. — 1956. — **33**. — P. 3—9.
37. McCawley F. X. Polytungstate-metaborate melts for tungsten electrodeposition / F. X. McCawley, C. D. Kenahan, R. U. S. Schlain // Bur. Min. Rept. Invest. — 1964. — No. 6454. — P. 3—64.
38. Чижиков Д. М. Хлоридно-карбонатный электролит для вольфрамирания / Д. М. Чижиков, В. Г. Трусова, М. И. Пятакова // Цветные металлы. — 1965. — № 3. — С. 49—53.
39. Чижиков Д. М. Хлоридно-перренатный электролит для осаждения вольфрама / Д. М. Чижиков, В. Г. Трусова, М. И. Пятакова // Там же. — 1973. — № 4. — С. 46—51.
40. Делимарский Ю. К. Получение вольфрамовых покрытий электролизом оксихлоридных расплавов / Ю. К. Делимарский, Н. И. Пархоменко, В. Ф. Грищенко // Защита металлов. — 1976. — **12**. — С. 726—729.
41. Делимарский Ю. К. Хлоридно-вольфраматный электролит для электроосаждения вольфрама / Ю. К. Делимарский, Н. И. Пархоменко, В. Ф. Грищенко // Укр. хим. журн. — 1974. — № 6. — С. 26—31.
42. Туманова Н. Х. Гальванические покрытия из ионных расплавов / Н. Х. Туманова, Л. П. Барчук. — Киев : Техника, 1983. — 165 с.
43. Барабошкин А. Н. Структура сплошных слоев вольфрама, электроосажденных из хлоридного расплава / [А. Н. Барабошкин,

- А. М. Молчанов, З. С. Мартемьянова, О. Н. Виноградов-Жабров] // Труды Ин-та электрохимии УНЦ СССР. — 1976. — Вып. 23. — С. 46—51.
44. *Барабошкин А. Н.* Электролит для осаждения вольфрама из хлоридных расплавов / А. Н. Барабошкин, А. М. Молчанов // Там же. — 1977. — Вып. 24. — С. 33—37.
 45. *Белос С. Ф.* Нанесение вольфрамовых покрытий на электроотрицательные металлы / С. Ф. Белос, В. А. Игумнов, П. А. Козлова // Расплавы. — 1981. — № 2. — С. 20—25.
 46. *Балихин В. С.* О нанесении вольфрамовых покрытий электролизом солевых расплавов / В. С. Балихин, В. С. Павловский // Цветные металлы. — 1975. — 3. — С. 70—73.
 47. *Барабошкин А. Н.* Структура вольфрамовых покрытий, полученных электролизом хлоридно-вольфраматных расплавов / А. Н. Барабошкин, В. К. Перевозкин, Е. С. Понаморева // Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР. — 1968. — Вып. 11. — С. 45—49.
 48. *Барабошкин А. Н.* Структура сплошных осадков вольфрама, полученных электролизом расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—WO}_3$ / А. Н. Барабошкин, З. С. Мартемьянова, А. Ф. Шунайлов // Там же. — 1974. — Вып. 21. — С. 66—69.
 49. *Барабошкин А. Н.* Электроосаждение вольфрама из хлоридно-вольфраматных расплавов / А. Н. Барабошкин, А. М. Молчанов, З. С. Мартемьянова // Там же. — 1975. — Вып. 23. — С. 46—51.
 50. *Malyshev V. V.* Structure and electrochemistry of tungsten-containing ionic melts / [V. V. Malyshev, A. I. Gab, N. N. Uskova, V. V. Soloviev] // Proc. of Internat. Symposium of Ionic Liquids in Honour of Marcelle Gaune-Escard. — Carry le Rouet, France, June 26—28, 2003. — P. 517—532.
 51. *Мальшев В. В.* Электрометаллургия вольфрама в ионных расплавах / [В. В. Мальшев, С. Ю. Сарычев, В. И. Шаповал, Х. Б. Кушхов] // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2000. — № 4. — С. 13—25.
 52. *Мальшев В. В.* Электроосаждение и свойства гальванических покрытий молибден (вольфрам)—никель (кобальт) / В. В. Мальшев, В. И. Пожув // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2007. — № 2. — С. 94—101.
 53. *Мальшев В. В.* Электрохимическое поведение галогенидных димерных комплексов вольфрама в расплаве $\text{KCl—NaCl—K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ / [В. В. Мальшев, Д.-М. Я. Брускова, А. И. Габ, Л. В. Урсуляк] // Металургія : Зб. наук. праць. — Запоріжжя : ЗДІА, 2008. — Вип. 18. — С. 92—101.

Поступила 11.10.16

Malyshev V. V., Uskova N. M., Gab A. I., Shakhinin D. B., Kushchevskaya N. F.

Electrodeposition of tungsten from ionic melt: different types of structures of cathode deposits

The review of experimental work on electrochemical deposition of tungsten from ionic melts is carried out. Applicable electrolytes are systematized depending on the structure of cathode sediments.

Keywords: tungsten, electrodeposition, ionic melts, cathode sediments, structure, types.