

В.В. Малышев<sup>(1)</sup>, профессор, д.т.н.

А.И. Габ<sup>(2)</sup>, ст. научный сотрудник, к.х.н.

Л.В. Урсуляк<sup>(1)</sup>, ст. преподаватель

Н.Н. Ускова<sup>(2)</sup>, ст. научный сотрудник, к.х.н.

Г.Ф. Никулина<sup>(1)</sup>, доцент, к.т.н.

М. Гон-Эскар<sup>(3)</sup>, профессор

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СТРУКТУР КАТОДНЫХ ОСАДКОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВОЛЬФРАМА ИЗ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

<sup>(1)</sup>Открытый международный университет развития человека «Украина», г. Киев,

<sup>(2)</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАНУ, г. Киев,

<sup>(3)</sup>Институт промышленных термических систем Университета Прованс  
г. Марсель, Франция

Проведено огляд експериментальних робіт щодо електроосадження вольфраму з іонних розплавів. Електроліти, що застосовують, систематизовано залежно від структури осадів.

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

Теоретически вольфрам, электродный потенциал которого более электроотрицателен, чем потенциал водорода, не может быть выделен из водных растворов. Поэтому электрическое выделение вольфрама из водных и водно-органических растворов представляется весьма проблематичным. Вольфрам может быть осажден в виде тонких пленок, не растущих во времени, из фторидных электролитов. Обычно отмечается низкая коррозионная стойкость такого рода покрытий, в отличие от металлического вольфрама. В присутствии веществ типа фурфурола, ванилина, анисового альдегида удастся выделить вольфрам из водных растворов, содержащих двойной цианид осаждаемого металла и калия при избытке свободного цианида и добавок желатина и агар-агара. Отсутствие данных по химическому составу осадков и их свойствам не позволяет сделать заключение об этом металле. Известно только, что в полученных вольфрамовых осадках по мере удаления от подложки содержание металла резко уменьшается, осадок содержит кислород и водород. Обнаружена также слабо связанная вода, то есть это не индивидуальный металл, а скорее гидросубоксид.

Не удалось выделить вольфрам из растворов при высоких давлениях (14...19 МПа) и температурах (выше 573 К). При таких условиях вольфрамовая кислота, диспергированная в воде, также не восстанавливается до металла. При электролизе коллоидные частицы кислоты мигрируют к аноду и осаждаются на нем. Имеются данные по электровыделению вольфрама из водноорганических и органических электролитов  $\text{NaOH} - \text{WO}_3$  – глицерин, при температуре 363...423 К удастся получить очень незначительное количество блестящего осадка. Известен способ электроосаждения вольфрама с использованием смешанного раствора, состоящего из диметилформамида и воды. Для получения тонкого слоя вольфрама рекомендуют электролит, содержащий вольфрамат натрия, формамид и диметилформамид. После образования тонкого слоя вольфрама на катоде выделяется вольфрамовая синь [1].

Таким образом, поведение вольфрама весьма сходное как в водных, смешанных, так и в неводных растворах: получающееся покрытие тонкое, растет во времени до определенной толщины. Данные о составе осадков немногочисленны и противоречивы. Применение ионных расплавов для этих целей весьма перспективно, так как при выделении вольфрама из них нет ограничений. Электролитическое выделение вольфрама из ионных расплавов освещено в ряде обзорных работ и монографий [2-4]. В электролитическом способе получения вольфрама и его соединений электролизом расплавов исследователей привлекает возможность переработки руд с низким содержанием вольфрама, упрощение технологического процесса, малое содержание примесей в конечном продукте, а также сравнительная дешевизна.

Структура катодных осадков характеризуется тремя элементами: внешней формой, внутренним строением и кристаллографической ориентацией. По внешней форме осадки можно разделить на монокристаллы, дендриты, порошковые и сплошные (покрытия). Под внутренним строением подразумевают взаимное расположение, форму, 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.

1. *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  $Na_2MeO_4 - WO_3 - CuO$  ( $Me - Mo, W$ ) получены в работе [6]. На чужеродной молибденовой подложке монокристаллические осадки вольфрама из расплава  $Na_2WO_4 - WO_3$  получены в работе [7]. Для получения вольфрамовых бронз электролизу подвергают смесь стехиометрически заданного состава  $xM_2WO_4 \cdot yWO_3$ , а для двойных бронз –  $xM_2WO_4 \cdot yM_2WO_4 \cdot zWO_3$  ( $M$  – щелочной или щелочноземельный металл). Электропроводность монокристаллов бронз близка к металлической, при  $x$  менее 0,4 их электропроводность 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  $Na_2WO_4 - WO_3$  [8,9]. Состав, цвет и габитус кристаллов бронз зависит от концентрации  $WO_3$  в расплаве. При ее увеличении уменьшается содержание натрия в бронзе. На основе проведенных экспериментов [8] построены диаграммы состояния зависимости состава катодных продуктов от условий электролиза, которые позволили разграничить области осаждения вольфрамовых бронз и металлического вольфрама. Показано, что наибольшее влияние на фазовый состав и структуру получаемых бронз оказывает состав расплава и температура электролиза, влияние плотности тока менее существенно. Авторами работы [9] построены диаграммы зависимости состава катодных продуктов от условий электролиза для расплавов  $Li_2WO_4 - WO_3$  и  $K_2WO_4 - WO_3$ , разграничивающие области осаждения вольфрамовых бронз, металлического вольфрама и оксида вольфрама (IV).

В работе [10] изучены состав и структура продуктов электролиза расплавов  $Na_2WO_4 - WO_3 - MPO_3$  ( $M - Li, Na, K$ ) в широком интервале изменения их концентраций. На основе установленных температурных зависимостей равновесных потенциалов продуктов, данных химического и рентгеновского анализов, визуальных наблю-

дений поверхности торцевого микроэлектрода 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].

Барабоскин с сотрудниками [12] получили литий-натриевые бронзы при электролизе системы  $Li_2WO_4 - Na_2WO_4 - WO_3$ . 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]. В течение 20 минут при температуре 1573 К получены кристаллы соединения  $Sm_{0,09}WO_3 - WO_3$  длиной 5 мм из расплава  $SmCl_3 - WO_3$ .

2. *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 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].

**Таблица 1** – Электрохимические системы и условия осаждения монокристаллов вольфрама и его соединений из расплавленных солей

| Электролит-растворитель                         | Вольфрам-содержащий компонент | Концентрация компонента, % мас. | Температура, К | Атмосфера | Катод               | Анод    | Катодная плотность тока, А/см <sup>2</sup> | Состав монокристалла                   | Литература |
|-------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------------|-----------|---------------------|---------|--------------------------------------------|----------------------------------------|------------|
| $Na_2WO_4$                                      | $WO_3$                        | 2,5                             | 1173           | Воздух    | Монокр. $W$         | $W$     | 0,01...0,05                                | $W$                                    | [5]        |
| $Na_2WO_4 - Na_2MoO_4 - CuO$                    | $WO_3$                        | 15...20                         | 1098           | Воздух    | $W$                 | $W$     | 0,05                                       | $W$                                    | [6]        |
| $Na_2WO_4$                                      | $WO_3$                        | 10...20                         | 973...1173     | Воздух    | $Mo$                | $W$     | 0,05...0,10                                | $W$                                    | [7]        |
| Стехиометр. смеси $xM_2WO_4 - yWO_3$            | $WO_3$                        | 20...70                         | 973...1093     | Воздух    | $Cu, W$             | $W$     | 0,05...0,20                                | $W$ -бронзы                            | [5-7]      |
| Стехиометр. смеси $xM_2WO_4 - yM_2WO_4 - zWO_3$ | $WO_3$                        | 25...70                         | 973...1093     | Воздух    | $Cu, W$             | $W$     | 0,05...0,20                                | $W$ -бронзы                            | [8,9]      |
| $Na_2WO_4 - MPO_3$ ( $M-Li, K, Na$ )            | $WO_3$                        | 35...60                         | 1023...1273    | Воздух    | $Ni$                | $W$     | 0,01...0,50                                | $Li(Na, K)-W$ -бронзы                  | [10]       |
| $KCl - LiCl$                                    | $WO_3$                        | 9...21                          | 923            | Воздух    | $Pt, W$             | $Pt, W$ | 0,005...0,10                               | $Li_xWO_3$ -бронзы                     | [11]       |
| $Li_2WO_4 - Na_2WO_4$                           | $WO_3$                        | 45...70                         | 1073...1273    | Воздух    | $Ni$                | $W$     | 0,005...0,50                               | $Li(Na)-W$ -бронзы                     | [12]       |
| $SmCl_3(GdCl, TmCl_3)$                          | $WO_3$                        | 50-70                           | 1573           | Воздух    | $Ni - Cr, W, C, Pt$ | $Pt, W$ | 0,06                                       | $Sm_{0,09}WO_3$<br>( $Gd_{0,19}WO_3$ ) | [13]       |

**Таблица 2** – Электрохимические системы и условия осаждения дендритных осадков вольфрама из расплавленных солей

| Электро-<br>лит-растворитель  | Вольфрамсо-<br>жащий компо-<br>нент            | Концентрация<br>компонента,<br>% мас. | Температура,<br>К | Атмосфера  | Катод             | Анод      | Катодная<br>плотность<br>тока, А/см <sup>2</sup> | Литература |
|-------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|------------|-------------------|-----------|--------------------------------------------------|------------|
| $Na_2WO_4$ -<br>$Li_2WO_4$    | $WO_3$                                         | 30                                    | 1223...1273       | Воздух     | $W$               | $W$       | 0,1...0,3                                        | [14]       |
| $CaCl_2$ - $CaO$              | $WO_3$ (низ-<br>шие оксиды<br>$W$ , $CaWO_4$ ) | 10...30                               | 1323...1523       | Инерт. газ | $Ti$ , $W$ , $Mo$ | $W$       | 1,5...11,0                                       | [1]        |
| $NaCl$ - $NaF$ -<br>$KAlF_4$  | $W$ -концен-<br>трат                           | 5...20                                | 1073...1173       | Аргон      | $Mo$ , $W$        | $W$ , $C$ | 0,1...0,3                                        | [16]       |
| $KCl$ - $NaF$                 | $WCl_6$                                        | 5...20                                | 973...1073        | Аргон      | $C$               | $W$       | 0,6                                              | [17]       |
| $Na_4P_2O_7$ -<br>$NaCl$      | $WO_3$                                         | 10...30                               | 1073...1173       | Аргон      | $W$ , $C$         | $W$       | 0,1...0,3                                        | [17]       |
| $NaBF_4$ -<br>$Na_2O(BF_3)_4$ | $WO_3$                                         | 5...10                                | 1173              | Аргон      | $W$ , $C$         | $W$       | 0,05...0,25                                      | [18]       |
| $NaCl$ - $NaF$ -<br>$NaPO_3$  | $CaWO_4$                                       | 5...15                                | 1223...1323       | Аргон      | $Cu$ , $Ni$       | $W$       | 0,75                                             | [19]       |

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

Предложен способ получения крупнокристаллического дендритного осадка вольфрама с выходом по току до 100% и чистотой 99,8...99,99% из расплава  $\text{CaCl}_2 - \text{CaO} - \text{WO}_3$  (или низшие оксиды вольфрама, или  $\text{CaWO}_4$ ) [15]. Размер кристаллов может быть уменьшен путем введения в электролит боратов, фосфатов, карбонатов или силикатов, однако тогда вольфрам получается более загрязненным. Описанный способ можно использовать и для рафинирования вольфрама.

Разработана и испытана технология получения крупнокристаллического вольфрама из расплава  $\text{NaCl} - \text{NaF} - \text{KAlF}_4$ , в который вводят вольфрамовый концентрат. Полученный металл дешевле термически восстановленного [16]. Условия осаждения дендритов достигают также в рафинировочных ваннах, предложенных в работе [17]:  $\text{KCl} - \text{NaF} - \text{WCl}_6$  и  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{NaCl} - \text{WO}_3$ . При этом вольфрам очищается от алюминия, титана и хрома. Для осаждения крупнокристаллического вольфрама предложен фторборатный расплав  $\text{NaBF}_4 - \text{Na}_2\text{O}(\text{BF}_3)_4 - \text{WO}_3$  [18].

В работе [19] рассмотрены некоторые особенности получения вольфрама из расплава  $\text{NaCl} - \text{NaPO}_3 - \text{CaWO}_4$ . Добавление в расплав 5% мас.  $\text{NaF}$  позволяет увеличить растворимость  $\text{CaWO}_4$ , что способствует образованию мелких дендритов вольфрама при выходе по току 41%.

Исследования дендритных осадков в основном проводят 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 перенапряжения и фазового перенапряжения. При определенном перенапряжении скорость роста дендрита возрастает с ростом концентрации соединения осаждаемого металла.

3. *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 частицы. 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 щелочноземельных).

Порошковые вольфрамовые конгломераты на катоде – распространенный тип осадков. Обычно это осадки имеют место при электролизе в ваннах с нерастворимыми анодами. Губчатые осадки получают также в начальный период электролиза, когда электролит содержит еще значительное количество примесей. Причиной образо-

вания 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, 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 в боратных и пирофосфатных расплавах, содержащих  $(Fe,Mn)WO_4$  и  $WO_3$  [23]. Авторами установлено, что средний размер зерен уменьшается при увеличении плотности тока и понижении температуры и концентрации. Впоследствии эти закономерности подтверждены многими исследователями.

Вольфрам можно получить из хлоридных расплавов [24] электролизом хлорида вольфрама, растворенного в хлоридах щелочных или щелочноземельных металлов (табл. 3). Металл получают 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  $Na_4P_2O_7 - NaCl - Na_2B_4O_7$  [25]. Вольфрам вводят в ванну в виде  $WO_3$  или  $CaWO_4$ . Продукт получают более чистым при введении в электролит небольших количеств  $B_2O_3$ ,  $CaF_2$ ,  $ZnO$ . Размеры получаемых частиц металла несколько больше, чем это требуется для порошковой металлургии. Чистота вольфрама составляет 99,9% и более.

Порошковые осадки можно получать из минеральных солей  $CaWO_4$ ,  $MnWO_4$  и  $FeWO_4$  [40]. 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...3,0 А/см<sup>2</sup>. В получаемом металле содержится 99,5% вольфрама.

Согласно работе [27], способом двухстадийного электролиза (электролитического восстановления шеелитового концентрата во фторидном электролите и электрорафинирования продукта восстановления в хлоридно-фторидном электролите) получают чистый вольфрамовый порошок. Содержание примесей в металле, мас. %:  $Fe - 0,08$ ;  $Si -$  следы;  $Cu - 0,01$ ;  $Mn - 0,01$ ;  $Al - 0,01$ ;  $Cr - 0,01$  и остальные металлы – следы. Извлечение вольфрама составляет 78%.

Интересна идея получения дисперсных вольфрамовых порошков электровосстановлением труднорастворимых соединений в расплавах  $NaCl - CaCl_2 - WO_3$  [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, по крайней мере, в три стадии:

**Таблица 3** – Электрохимические системы и условия осаждения вольфрамовых порошков из расплавленных солей

| Электролит-растворитель                         | Вольфрамсодержащий компонент            | Концентрация компонента, % мас. | Температура, К | Атмосфера      | Катод       | Анод | Катодная плотность тока, А/см <sup>2</sup> | Литература |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|----------------|----------------|-------------|------|--------------------------------------------|------------|
| $MCl(MCl_2)$<br>(М-щелоч. или щел.-зем. металл) | $WCl_6$                                 | 2...10                          | 973            | Аргон          | $Ag, Fe$    | $W$  | 0,05...1,0                                 | [24]       |
| $Na_4P_2O_7 - NaCl - Na_2B_4O_7$                | $WO_3 (CaWO_4)$                         | 5...60                          | 1273           | Аргон          | $W, C, Fe$  | $W$  | 0,5...3,0                                  | [25]       |
| $MCl(MCl_2)$                                    | $CaWO_4$<br>( $MnWO_4$ ,<br>$FeWO_4$ ). | 5...15                          | 1023...1223    | Аргон          | $Cu, Ni$    | $W$  | 0,5...3,0                                  | [26]       |
| $MCl(MCl_2)$                                    | $CaWO_4$                                | 5...10                          | 1023...1123    | Аргон          | $Cu, Ni, W$ | $W$  | 0,5...2,5                                  | [27]       |
| $NaCl - CaCl_2$                                 | $WO_3$                                  | 1...3                           | 973...1073     | Воздух (аргон) | $Cu, Ni$    | $W$  | 0,1...0,15                                 | [28]       |



- 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 работах [3,4,21,29,30].

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

Первыми работами, в которых были получены сплошные недиффузионные осадки вольфрама, были работы Ван-Лимпта [5]. Электролизом расплава  $Na_2WO_4-WO_3$  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.

Меллорсом и Сендероффом [32] был предложен способ получения сплошных катодных осадков вольфрама электролизом фторидной ванны (табл. 4). В своих статьях [32-34] авторы указывают, что толщина осадка неограниченна, 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 работе [35]. Причиной нестабильности работы фторидных ванн является пассивация вольфрамовых анодов, вызванная пленкой труднорастворимых низших фторидов вольфрама.

Для получения покрытий вольфрама, как металла со сравнительно небольшим сродством к кислороду, используют также оксидные ванны. В работе [36] применяли поливольфраматно-метаборатную ванну. Позднее данная ванна была усовершенствована [37]. Заменив атмосферу азота аргоном и улучшив обезвоживание расплава, удалось сделать работу ванны устойчивой. Покрытие толщиной до 0,66 мм получено из электролита  $NaBO_2 - LiBO_2 - Na_2WO_4 - Li_2WO_4 - WO_3$  на вращающемся катоде.

Хлоридно-вольфраматно-карбонатная ванна для нанесения вольфрамовых покрытий была предложена в работе [38]. С целью уменьшения температуры электролиза и предотвращения образования бронз осаждение осуществляли из расплава  $NaCl - Na_2CO_3 - Na_2WO_4$ . Этими же авторами разработана хлоридно-перренатная ванна [39].

В работах [40,41] указывают на возможность получения вольфрамовых покрытий толщины 20...50 мкм из систем  $KCl - NaCl - Na_2WO_4$  и  $KCl - NaCl - NaPO_3 - Na_2WO_4$ . 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].

Возрастающая потребность в вольфрамовых покрытиях вызывает необходимость поиска более выгодных низкоплавких электролитов. Одним из них является расплавленный карбамид. Показано, что при электролизе системы  $CO(NH_2)_2 - Na_2WO_4 - NH_4Cl$  при температуре 413 К можно получить вольфрамовое покрытие [42]. Сплошные слои вольфрама можно получить электролизом хлоридных расплавов  $CsCl - WCl_6$  [43]. Установлено, что в этом расплаве определяющим фактором в развитии структуры осадка является температура. Предложен хлоридно-фторидный электролит вольфрамирания  $KCl - NaF - K_2WCl_6$  [44]. С целью снижения микротвердости покрытия использован электролит  $NaCl - KCl - BaWO_4 - WO_2$  [45]. Перспективен электролит  $NaCl - NaF - WO_3$  [46].

Серия работ по изучению влияния условий электролиза на структуру сплошных осадков вольфрама проведена Барабошкиным с сотрудниками [47-49]. В исследованиях [47] изучено осаждение вольфрамовых покрытий из хлоридно-вольфраматного расплава  $CaCl_2 - CaO - CaWO_4$ . При концентрации  $CaWO_4$  более 20 мас. % выделяется соль голубой бронзы  $Ca_3WO_6$ . Добавки  $CaO$  измельчают зерно и подавляют рост дендритов. Атмосфера диоксида углерода уменьшает толщину покрытий, повышая их хрупкость.

Согласно приведенных авторами [32-49] оптимальных условий для получения сплошных осадков (табл. 4) видно, что ряд параметров в среднем колеблется около определенных значений. Так, концентрация вольфрамового компонента составляет 2...20 мас. %, катодная плотность тока в основном находится в пределах 0,02...0,1 А/см<sup>2</sup> и составляет 20...40% от величины предельной плотности тока. Оптимальное соотношение температуры осаждения сплошных катодных осадков и температуры плавления вольфрама колеблется в пределах 0,12...0,37.

*Влияние условий электролиза на структуру сплошных осадков вольфрама.* Структура сплошных осадков вольфрама довольно разнообразна. Основными их типами являются: 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 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 различным анионным и катионным составом. Тем не менее, в литературе встречаются мнения о важности строгого соблюдения состава. Сендерофф и Меллорс [32-34], например, считают, что замена  $LiCl$  на  $NaCl$  при электроосаждении вольфрама и из ван-

ны  $LiCl - KCl - K_3WCl_6$  недопустима. Во фторидных расплавах эти же авторы считают необходимым условием очень малое содержание в ванне ионов хлора, брома и йода. В работе [48] 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  $CaCl_2 - CaWO_4 - CaO$  размеры зерен в осадке сильно уменьшаются с увеличением концентрации  $CaO$ , который, являясь донором ионов кислорода, связывает вольфрам в прочные малоподвижные комплексы  $WO_6^{3-}$ .

Большое 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, а в галогенидно-оксидных и оксидных – в высших валентных состояниях. 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 (менее 1 мас. %) применять нецелесообразно. При слишком высоких концентрациях (более 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 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 проводили с анодами из вольфрама. В этом случае увеличение поляризации анода, если он содержит электроположительные примеси, вызывает переход последних в расплав и на катод.

**Таблица 4** – Электрохимические системы и условия осаждения сплошных осадков вольфрама из расплавленных солей.

| Электролит-растворитель                 | Вольфрам-содержащий компонент | Концентрация компонента, % мас. | Температура, К | Атмосфера | Катод               | Анод   | Катодная плотность тока, А/см <sup>2</sup> | Литература |
|-----------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------------|-----------|---------------------|--------|--------------------------------------------|------------|
| $Na_2WO_4$                              | $WO_3$                        | 10                              | 1073...1173    | Воздух    | $Cu$                | $W$    | 0,05...0,2                                 | [12]       |
| $Na_2WO_4$                              | $WO_3$                        | 3...30                          | 1088...1173    | Воздух    | $Cu, Ni, C, Mo, W$  | $W$    | 0,01...0,1                                 | [15, 47]   |
| $LiF - KF - NaCl$                       | $WCl_6$                       | 5...10                          | 903...1193     | Аргон     | $Ag, Cu$            | $W$    | 0,02...1,0                                 | [48]       |
| $KF - NaF - LiF$                        | $WF_6$                        | 5                               | 903...1193     | Аргон     | $Ag, Cu$            | $W$    | 0,02...1,0                                 | [54, 15]   |
| $NaBO_2 - LiBO_2$                       | $WO_3$                        | 20...30                         | 1173           | Азот      | Вращающ. $W, C$     | $W$    | 0,03...0,06                                | [56]       |
| $NaBO_2 - LiBO_2 - Na_2WO_4 - Li_2WO_4$ | $WO_3$                        | 30...40                         | 1173           | Аргон     | Вращающ. $W, C, Fe$ | $W$    | 0,045...0,06                               | [57]       |
| $NaCl - Na_2CO_3$                       | $Na_2WO_4$                    | 20...21,5                       | 1073...1123    | Аргон     | $Cu$                | $W$    | 0,6...0,8                                  | [58]       |
| $KCl - NaCl - NaPO_3$                   | $Na_2WO_4$                    | 2...10                          | 973            | Воздух    | $C, Mo, Ni, Cu$     | $C, W$ | 0,05...0,25                                | [60-61]    |
| $KCl - NaCl$                            | $Na_3WO_3F_3$                 | 1...5                           | 973...1073     | Аргон     | $Cu, Ni$            | $W$    | 0,05...0,15                                | [62]       |
| $CO(NH)_2 - NH_4Cl$                     | $Na_2WO_4$                    | 2...5                           | 413            | Воздух    | $Ni, Cu$            | $W$    | 0,05...0,10                                | [63]       |
| $CsCl$                                  | $WCl_6$                       | 5...7                           | 1023...1233    | Аргон     | $C$                 | $W$    | 0,03...0,10                                | [64]       |
| $KCl - NaF$                             | $K_2WCl_6$                    | 2...20                          | 973...1173     | Аргон     | $W, Mo, C$          | $W$    | 0,05...0,60                                | [65]       |
| $NaCl - KCl - BaWO_4$                   | $WO_2$                        | 2...10                          | 973...1093     | Воздух    | $Mo, Ni$            | $W$    | 0,01...0,10                                | [66]       |
| $NaCl - NaF$                            | $WO_3$                        | 25                              | 1113...1193    | Воздух    | $Mo, Ni$            | $W$    | 0,01...0,10                                | [67]       |
| $CaCl_2 - CaO$                          | $CaWO_4$                      | 5...20                          | 1173...1273    | Воздух    | $Cu, C, Ni$         | $W$    | 0,05...0,40                                | [68, 69]   |

*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 температура составляет 1173...1223 К, из фторидных растворов – 1073...1123 К, из галогенидно-оксидных и оксидных – 973...1023 К. Ниже указанных 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 простирается на значительные толщины для осадков столбчатого типа [3,21,22]. При осаждении на собственной подложке, как впрочем, и на подложках из других материалов, значительную роль играет явление эпитаксии: начальное число зерен и их ориентация определяется структурой подложки. Эпитаксиальные осадки вольфрама получены электролизом вольфраматных расплавов  $Na_2WO_4 - WO_3$  на монокристаллических молибденовых подложках. При 0,01...0,1 А/см<sup>2</sup> получены эпитаксиальные осадки толщиной до 0,5 мм.

*Пассивирование.* В работе [51] изучено влияние осаждения кремния на структуру сплошных осадков вольфрама, полученных из хлоридной ванны. Установлено, что введение фторсиликата натрия в расплав до 10 мас. % позволяет получить даже при температуре 1173 К гладкий сплошной осадок толщиной 0,5 мм. В осадке содержалось 0,001...0,01 мас. % кремния.

Барабосин с сотрудниками [3] исследовали влияние атмосферы (воздух, аргон, углекислый газ и их смеси) над ванной для электроосаждения вольфрама из оксидных электролитов  $Na_2WO_4 - WO_3$ ,  $Na_2WO_4 - Li_2WO_4 - WO_3$ . Показано, что замена воздушной атмосферы на атмосферу инертного газа не влияет на структуру осадка, введение диоксида углерода приводит к уменьшению размера зерен. При достаточно большом давлении диоксида углерода получают порошкообразные осадки вольфрама с примесью углерода. Измельчение структуры осадков в атмосфере диоксида углерода позволяет получить сплошные осадки толщиной более 1,0 мм. Повышение температуры выше 1123 К при избыточном давлении угольной кислоты приводит к взаимодействию вольфрама и углерода и синтезу карбидов вольфрама.

Добавки ионов никеля или кобальта в расплав для электроосаждения вольфрама приводят к измельчению зерна осадка. При этом микротвердость осадков возрастает до 6,38...7,85 кН/мм<sup>2</sup> [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.* В работах [3,21,22,49,53] показана роль валентного состояния в получении сплошных осадков вольфрама. По их мнению, 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 [3], роль соотношения валентных форм сводится к изменению восстановительных свойств расплава и содержания в нем электроположительных примесей. 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.

*Специфические особенности электроосаждения вольфрама.* Попытки электроосаждения вольфрама из галогенидных ванн почти всегда оканчивались неудачей по причине высокого сродства галогенида вольфрама к кислороду (как к ионам  $O^{2-}$ , так и к элементарному). Это делает невозможным использование для расплава контейнеров из оксидных материалов. Единственным материалом, совместимым с хлоридными и фторидными, содержащими вольфрам расплавами, является углерод (да и то не всех марок, не содержащий примесей). Атмосфера инертного газа над расплавом должна быть очень чистой. Для извлечения катодов необходимо использование шлюзовой камеры. Несоблюдение этих условий ведет к соосаждению с вольфрамом его низших оксидов. Фторидная ванна позволяет получать удовлетворительные осадки при температурах на 150...200 К ниже, чем хлоридная. Однако она более агрессивна к конструкционным материалам и менее стабильна.

В отличие от галогенидных, галогено-оксидные и оксидные ванны не требуют защитной атмосферы. Эти расплавы хорошо растворяют оксиды металлов и характеризуются депассивирующим действием. В них нижний предел температуры осаждения вольфрама определяется не чистотой металла, а протеканием конкурирующего процесса: выделением оксида вольфрама (IV) или вольфрамовых бронз. Систематические исследования расплавленных вольфраматных систем позволили найти составы, из которых вольфрам осаждают даже при температуре 1013...1023 К. С вольфраматными расплавами в атмосфере воздуха хорошо совместимы изделия из чистого оксида алюминия (алунд, корунд). При этом как анод можно применять вольфрамовые прутки.

Недостаток вольфраматных ванн – высокая концентрация вольфрама в расплаве. В качестве разбавителей применяют либо оксидные расплавы, либо галогенидные. Среди первых более приемлемы бораты и фосфаты. Однако такие расплавы очень агрессивны, они не совместимы с оксидными материалами, требуют применения графитовых или никелевых контейнеров. Нестойкость контейнеров (а не расплавов) в атмосфере воздуха требует создание инертной атмосферы при электролизе. Хлоридно-оксидные ванны с отношением  $O/W > 4$  устойчивы на воздухе и совместимы с оксидом алюминия, что позволяет работать в открытых электролизерах.

Из галогенидных бескислородных, а иногда из кислородсодержащих электролитов, получают наиболее чистый металл (до 99,99%). Введение в электролит боратов, фосфатов, карбонатов, силикатов приводит обычно к загрязнениям продукции.\*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левинскас А. Л. Электроосаждение вольфрама из водноорганических электролитов / А. Л. Левинскас // Электрохимия. – 1965. – Т. 1. – С. 37-43.

---

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

2. Антонов С. П. Нанесение покрытий из тугоплавких металлов электролизом расплавленных солей / С. П. Антонов, Л. Е. Ивановский, С. С. Петенев // Защита металлов. – 1973. – Т. 9. – С. 567-571.
3. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А. Н. Барабошкин. – М.: Наука, 1976. – 380 с.
4. Малишев В. В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах / В. В. Малишев. – Київ: Видавництво ВМУРЛ «Україна», 2004. – 323 с.
5. Van Liempt J. A. Electrodeposition of tungsten from fused salts / J. A. Van Liempt // Electrochem. Angew. Phys. Chem. – 1925. – V. 31. – P. 249-256.
6. Заворохин Л. Н. Электроосаждение вольфрама из вольфраматных расплавов: автореф. дисс. на соискание научной степени канд. хим. наук: спец. 02.00.05 «Электрохимия» / Леонид Николаевич Заворохин. – 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: РИСО УНЦ. – 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 института 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 // Труды института электрохимии УНЦ АН СССР. – 1974. – Вып. 21. – С. 61-65.
10. Ракша В. Р. Изучение катодных продуктов электролиза вольфраматно-метофосфатных расплавов / В. Р. Ракша, К. А. Калиев, Р. К. Шурдумов // Высокотемпературная физическая химия и электрохимия. – Свердловск: – РИСО УНЦ АН СССР, 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 // Высокотемпературная физика химии и электрохимии: III Уральская конф.: тезисы докл. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 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. – V. 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 Института электрохимии УФАН СССР. – 1969. – Вып. 13. – С. 49-52.
15. Miller J. Obtaining Mode of Tungsten Big Crystalline Dendrite Deposit / J. Miller // Journal of Electrochemical Society. – 1969. – V. 116, № 9. – P. 815-818.
16. Михайлов В. В. Цветная металлургия США / В. В. Михайлов. – 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, M. Hito // Journal of Electrochemical Society. – 1975. – V. 122, № 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. – Т. 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. – V. 17. – P. 225.

21. Chemistry and Electrochemistry of Tungsten-Containing Ionic Melt / V. V. Malyshev, A. I. Gab, N. N. Uskova, V. V. Soloviev // Molten Salts. Bulletin. – 2004. – № 2. – P. 1-10.
22. Malyshev V. Molybdenum Electrometallurgical Processes in Ionic Melts / V. Malyshev, A. Gab, M. Gaune-Escard // Materials and Manufacturing Processes. – 2008. – V. 23, Issue 8. – P. 748-751.
23. Chuk-Ching Ma. Electrodeposition of tungsten from pyrosulfate melts / Ma. Chuk-Ching // Ind. Eng. Chem. – 1952. – V. 44. – P. 342-347.
24. Mellors G. W. The Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals / G. W. Mellors, S. Senderoff // Journal of Electrochemical Society. – 1966. – V. 113, № 1. – P. 60-66.
25. Baker D. H. Electrowinning molybdenum and tungsten / D. H. Baker // J. Met. – 1964. – V. 16. – P. 873-879.
26. Stern K. H. Electrodeposition of Tungsten Powders from Mineral-Salt Electrolyte / K. H. Stern, T. Stenly, S. T. Gadomsky // Journal of Electrochemical Society. – 1983. – V. 130, № 2. – P. 300-305.
27. Сучков А. Б. Электролитическое получение вольфрамового порошка / А. Б. Сучков, Г. В. Румянцева, А. Р. Демачев // Порошковая металлургия. – 1971. – Т. 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 // Доклады АН УССР. – 1963. – Т. 5. – С. 618-623.
29. Калиев К. А. Изучение начальной стадии электроосаждения кристаллов натрий-вольфрамовых бронз из вольфраматных расплавов / К. А. Калиев, А. Г. Аскентьев, А. Н. Барабошкин // Труды института электрохимии УНЦ АН СССР. – 1979. – Вып. 28. – С. 47-52.
30. Malyshev V. Initial stages of nucleation of molybdenum and tungsten carbide phases in tungstate-molybdate-carbonate melts / V. Malyshev, A. Gab, M. Gaune-Escard // Journal Applied. – Electrochemistry. – 2008. – V. 38. – P. 315-320.
31. Ивановский Л. Е. Нанесение покрытий из тугоплавких металлов электролизом расплавленных солей / Л. Е. Ивановский // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. РИСО УНЦ АН СССР. – Свердловск. – 1973. – С. 79-82.
32. Stern K. H. Tungsten Coatings from Molten Fluorides / K. H. Stern, M. L. Deanhardt // Journal of Thin Solid Films. – 1983. – V. 10, № 1. – P. 9-12.
33. Mellors G. W. The electroforming of refractory metals / G. W. Mellors, S. Senderoff // Plating. – 1964. – V. 51. – P. 972-976.
34. Senderoff S. Electrodeposition of coherent deposits of the refractory metals / S. Senderoff, G. W. Mellors // Science. – 1973. – V. 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 Института 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. – V. 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. – № 6454. – P. 3-64.
38. Чижиков Д. М. Хлоридно-карбонатный электролит для вольфрамирования / 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 // Цветные металлы. – 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. – Т. 12. – С. 726-729.
41. Шаповал В. И. Хлоридно-вольфраматный электролит для электроосаждения вольфрама / В. И. Шаповал, В. Ф. Грищенко, Н. И. Пархоменко // Украинский химический журнал. – 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. Структура сплошных слоев вольфрама, электроосажденных из хлоридного расплава / А. Н. Барабошкин, А. М. Молчанов, З. С. Мартемьянова, О. Н. Виноградов-Жабров // Труды Института 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 // Труды Института электрохимии УНЦ СССР. – 1977. – Вып. 24. – С. 33-37.
45. Белос С. Ф. Нанесения вольфрамовых покрытий на электроотрицательные металлы / С. Ф. Белос, С. Ф. Игумнов, В. А. Козлова // Расплавы. – 1981. – № 2. – Р. 20-25.
46. Балихин В. С. О нанесении вольфрамовых покрытий электролизом солевых расплавов / В. С. Балихин, В. С. Павловский // Цветные металлы. – 1975. – Т. 3. – С. 70-73.
47. Барабошкин А. Н. Структура вольфрамовых покрытий, полученных электролизом хлоридно-вольфраматных расплавов / А. Н. Барабошкин, В. К. Перевозкин, Е. С. Пономарева // Труды Института 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, Е. С. Мартемьянова, А. Ф. Шунайлов // Труды Института электрохимии УФАН СССР. – 1974. – Вып. 21. – С. 66-69.
49. Барабошкин А. Н. Электроосаждение вольфрама из хлоридновольфраматных расплавов / А. Н. Барабошкин, А. М. Молчанов, Е. С. Мартемьянова // Труды Института электрохимии УФАН СССР. – 1975. – Вып. 23. – С. 46-51.
50. Structure and Electrochemistry of Tungsten-Containing Ionic Melts / V. V. Malyshev, A. I. Gab, N. N. Uskova, V. V. Soloviev // Proceedings of International Symposium of Ionic Liquids in Honour of Marcelle Gaune-Escard. – Carry le Rouet, France, June 26-28, 2003. – P. 517-532.
51. Плаксин С. В. Электроосаждение вольфрама из вольфраматных расплавов различного состава / С. В. Плаксин, А. Н. Барабошкин // Электродные процессы в галогенидных и оксидных и оксидных электролитах. – 1981. – С. 22-26.
52. Малышев В. В. Электроосаждение и свойства гальванических покрытий молибден (вольфрам)–никель (кобальт) / В. В. Малышев, В. И. Пожуев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 2. – С. 94-101.
53. Электрохимическое поведение галогенидных димерных комплексов вольфрама в расплаве  $\text{KCl-NaCl-K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  / В. В. Малышев, Д.-М. Я. Брускова, А. И. Габ, Л. В. Урсуляк // Металургія (Наукові праці ЗДІА). – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2008. – Вип. 18. – С. 92-101

Стаття надійшла до редакції 04.09..2009 р.  
Рецензент, проф. В.П. Грицай