

них утворюється зчеплене покриття. Ці ж закономірності повною мірою стосуються аналогічних молібденовмісних розплавів і електроосадження молібдену.

Стационарні потенціали титану у всіх розплавах не встановлюються через інтенсивне розчинення кисню в поверхневому шарі електрода. Тому перед осадженням вольфраму поверхню титану міднили або нікелювали. Вольфрамові покриття електроосаджували з галогенідно-оксидних  $KCl-NaCl-Na_2WO_4-NaPO_3$ ,  $NaCl-Na_3AlF_6-Na_2WO_4-(WO_3)$  і оксидних  $Na_2WO_4-B_2O_3$ ,  $Na_2WO_4-NaPO_3$  та  $Na_2WO_4-Na_2S_2O_7$  електролітів. Ми підібрали оптимальні параметри реверсивного режиму осадження. Електрод порівняння –  $KCl-NaCl-2,5$  моль.  $PbCl_2|Pb$  і  $T = 1023$  К в галогенідно-оксидних розплавах;  $Na_2WO_4-0,2WO_3|O_2$ , Pt і  $T = 1173$  К – у оксидних розплавах.

Вольфрамові покриття в розплаві  $KCl-NaCl-Na_2WO_4-NaPO_3$  утворюються, якщо виконується співвідношення  $0,02 < [PO_3^-]/[WO_4^{2-}] < 0,18$ . За концентрації  $Na_2WO_4$  менше 1 мол. % у незчепленому осаді виявлено домішки фосфідів, за концентрацій понад 10 мол. % на дифрактограмах виявлено оксиди вольфраму. За концентрацій метафосфату, що перевищують  $[PO_3^-]/[WO_4^{2-}] \geq 0,18$  виділяються вольфрам і його фосфіди і зчепленого покриття не утворюється. Вольфрамові покриття в розплаві  $NaCl-Na_3AlF_6-Na_2WO_4$  утворюються за концентрації вольфраму натрію 1...15 мол. %. За великих концентрацій починається осадження диоксиду вольфраму і вольфрамових бронз. З електроліту  $Na_2WO_4-B_2O_3$  вольфрам осаджується, якщо концентрація оксиду бору не перевищує 10 мол. %. При більшій його концентрації на дифрактограмах виявлено оксиди вольфраму і бронзи. Вольфрамові покриття в розплаві  $Na_2WO_4-NaPO_3$  утворюються за концентрації метафосфату 0,5...15,0 мол. %. За великих концентрацій поряд з вольфрамом осаджуються його бронзи і осад швидко переростає в дендрити. З електроліту  $Na_2WO_4-Na_2S_2O_7$  вольфрам осаджується, якщо концентрація  $Na_2S_2O_7$  становить 2,5...12,5 мол. %. За великих концентрацій поряд з вольфрамом осаджуються його диоксид і сульфід.

**Вацішин М.П., Лисенко Є.М., Габ А.І., Малишев В.В.**

*(Університет «Україна», м. Київ)*

**КЕРУВАННЯ СТРУКТУРОЮ ПОКРИТТІВ ЗМІНОЮ СКЛАДУ АТМОСФЕРИ  
ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛІБДАТНИХ РОЗПЛАВІВ**

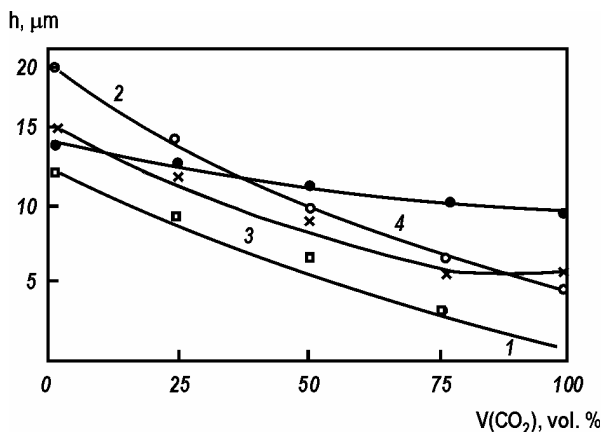
**E-mail:** viktor.malyshev.igic@gmail.com

Експерименти проводили в герметичному металевому електролізері. Електролітами служили розплавлені суміші  $Na_2WO_4-3$  мол. %  $MoO_3$ ,  $Na_2WO_4-5$  мол. %  $WO_3$ ,  $Na_2WO_4-Li_2WO_4-10$  мол. %  $WO_3$ .

Введення вуглекислого газу в атмосферу над ванною призводить до зменшення зерен молібденових і вольфрамових осадів з 17...20 мкм до 7,5...3,0 мкм (рис. 1). Підвищення парціального тиску  $\text{CO}_2$  при електролізі розплаву  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4 - 10$  мол. %  $\text{WO}_3$  за 1023 К призводить до переродження у вольфрамові порошкові осад та співосадження порошків вуглецю на катоді.

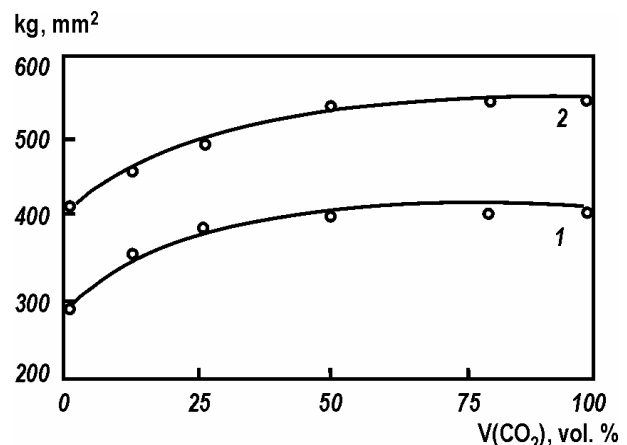
Підвищення температури знижує вплив  $\text{CO}_2$  і за 1173 К суцільні осад молібдену і вольфраму були отримані за атмосфери над ванною, що містить до 100 % об.  $\text{CO}_2$ . Проте, за цієї температури з розплаву  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$  вуглець на катоді (до 1 мас. %) виділяється за атмосфери, що містить 25 об.% вуглекислого газу. Імовірно, це пов'язано з більшою «основністю» розплаву, що містить вольфрамат натрію. Активність іонів кисню в ньому за однієї й тієї ж концентрації  $\text{WO}_3$  вище, ніж в розплаві  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ .

Співосаджуваний вуглець виступає як пасиватор, блокуючи ріст зерен і здрібнення осаду. Суцільні осад молібдену (вольфраму) мають стовпчасту структуру (навіть за 60-70 об.%  $\text{CO}_2$  над ванною). Мікротвердість осадів зростає при введенні вуглекислого газу в атмосферу над ванною (рис. 2).



1 –  $\text{Li, Na} | \text{WO}_4 - 10$  моль.%  $\text{WO}_3$ ;  $T = 1173$  К;  $i = 0,05$  А/см<sup>2</sup>; 2 –  $\text{Li, Na} | \text{WO}_4 - 10$  моль.%  $\text{WO}_3$ ;  $T = 1173$  К;  $i = 0,10$  А/см<sup>2</sup>; 3 –  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 5$  мол. %  $\text{WO}_3$ ;  $T = 1173$  К;  $i = 0,10$  А/см<sup>2</sup>; 4 –  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 3$  моль. %  $\text{MoO}_3$ ;  $T = 1173$  К;  $i = 0,05$  А/см<sup>2</sup>

Рис. 1. Залежність розміру зерна осадів молібдену і вольфраму від вмісту  $\text{CO}_2$  над розплавом



1 –  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 3$  моль. %  $\text{MoO}_3$ ;  $T = 1173$  К;  $i = 0,05$  А/см<sup>2</sup>; 2 –  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 5$  моль. %  $\text{WO}_3$ ;  $T = 1173$  К;  $i = 0,05$  А/см<sup>2</sup>

Рис. 2. Залежність мікротвердості осадів молібдену і вольфраму від вмісту  $\text{CO}_2$  над розплавом

У хлоридних розплавах пасиватором є не лише вуглець, але і  $\text{O}^{2-}$ , утворений за відновлення  $\text{CO}_2$ . Він взаємодіє в розплаві з іонами важкоплавкого металу з утворенням оксикатіонів, які, відновлюючись на катоді до нижчих оксидів, разом з вуглецем включаються в катодний осад.

Введення CO<sub>2</sub> в атмосферу над вольфраматно-молібдатними ваннами змінює структуру поверхні та текстуру осадів. Наприклад, за 1123 К (особливо це помітно за 1273 К) і 10...40 об. % CO<sub>2</sub> зерна в осадах набувають переважно орієнтації з віссю <100>, перпендикулярною основі. Здрібнення структури осадів під дією атмосфери вуглекислого газу дозволяє отримати осади молібдену або вольфраму завтовшки близько 1,0...1,5 мм.

**Гайнулін Р.В., Малорот М.О., Габ А.І., Малишев В.В.**

*(Університет «Україна», м. Київ)*

### **ОДЕРЖАННЯ НАНОПОРОШКІВ НА ОСНОВІ ВОЛЬФРАМУ КОМБІНОВАНИМ ХІМІКО-МЕТАЛУРГІЙНИМ МЕТОДОМ**

**E-mail:** viktor.malyshev.igic@gmail.com

Метою даної роботи є розробка низькотемпературних методів, що дозволяють у ході виготовлення нанопорошків регулювати структуру та властивості одержаних кінцевих матеріалів.

У роботі для синтезу нанопорошків заданого складу на основі вольфраму використовували комбінований хіміко-металургійний метод, що поєднує осадження гідроксидів металів із розчинів відповідних солей з наступним водневим відновленням одержаного проміжного продукту. Початковими матеріалами для одержання проміжного продукту були: вольфраматна кислота, хлориди заліза, кобальту та нікелю.

Визначено умови взаємодії твердої вольфраматної кислоти з розчинами солей заліза, нікелю та кобальту. Встановлено, що найточніші результати щодо хімічного складу наноконпозицій на основі вольфраму можна одержати, якщо концентрації розчинів знаходяться в інтервалі 5...75 г/л. У табл. 1 подано результати рентгенофазового аналізу одержаного продукту.

Таблиця 1. Фазовий склад проміжного продукту на основі вольфраму

| Фаза         | WO <sub>3</sub> | W <sub>20</sub> O <sub>58</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | NiO  | FeWO <sub>4</sub> | WOCl <sub>3</sub> |
|--------------|-----------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|-------------------|
| Вміст, об. % | 64,12           | 21,98                           | 3,72                           | 3,36                             | 2,54                           | 2,02 | 1,92              | 0,34              |

З термогравіметричних даних щодо проміжного продукту, одержаних у двох середовищах: водні та гелії, слідує, що металізація хімічної суміші відбувається у декілька етапів і в різних температурних інтервалах. Проте температурні інтервали та температурні максимуми, що характеризують відновлення як ферумової, нікелевої та кобальтової, так і вольфрамової складових у суміші, зміщено у більш низькотемпературну область. Зниження температури металізації оксидів феруму, нікелю, кобальту пов'язано, можливо, зі зме-