

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ МОЛИБДЕНА (ВОЛЬФРАМА) С ДРУГИМИ МЕТАЛЛАМИ ИЗ ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛИБДАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Малышев В.В., Ускова Н.Н., Шахнин Д.Б., Грабчиков С.С.⁽¹⁾

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
пр. Палладина 32/34, г. Киев 03142, Украина, victor_malyshev@mail.ru

⁽¹⁾ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»
ул. П. Бровки 19, г. Минск 220072, Республика Беларусь

При катодном соосаждении металлов с молибденом (вольфрамом) в оксидных вольфраматно-молибдатных расплавах определяющими факторами являются следующие: разница стандартных электродных потенциалов компонентов сплава (ΔE^0); подобие их кристаллических решеток; скорость взаимной диффузии атомов компонентов сплава. При близких значениях стандартных электродных потенциалов ($\Delta E^0 < 0,2\text{В}$) соосаждаемых металлов и их однотипных кристаллических решетках (случай Mo-W) катодный процесс протекает в условиях, близких к равновесным. В этом случае возможно получение сплошных осадков сплавов компонентов во всем диапазоне составов. При $\Delta E^0 > 0,2\text{В}$ и разнотипных кристаллических решетках (случаи Mo(W)-Ag(Cu)) катодный процесс происходит в условиях, значительно удаленных от равновесных. В этом случае возможно образование осадков трех типов: губчатых, одного компонента, проросшего дендритами другого компонента, и игольчатых. При $\Delta E^0 < 0,2\text{В}$ и их разнотипных кристаллических решетках (случаи Mo(W)-Ni(Co)) катодный процесс, как и в первом случае, протекает в близких к равновесным условиям. В этом случае возможно получение сплошных осадков интерметаллидов. При $\Delta E^0 > 0,2\text{В}$ и однотипных кристаллических решетках (случай Mo(W)-Re) катодный процесс протекает в условиях, значительно удаленных от равновесных. В этом случае обычно образуются несцепленные порошковые осадки. При образовании сплавов малая скорость взаимной диффузии при температурах электролиза (например, тугоплавких молибдена (вольфрама) и рения) способствует слабому сцеплению между собой кристаллов фаз и образованию порошковых осадков. Для более легкоплавких систем (молибден(вольфрам) – никель(кобальт)) увеличение взаимной диффузии может приводить к более прочному сцеплению кристаллов фаз в осадках и образованию

сплошного слоя. Соосаждение молибдена (вольфрама) и никеля в оксидных вольфраматно-молибдатных расплавах – типичный случай электроосаждения сплавов, компоненты которых обладают разнотипными кристаллическими решетками и имеют близкие значения электродных потенциалов. Прибавление к никельсодержащему вольфраматному расплаву оксида молибдена (VI) обнаруживает волну восстановления димолибдатеона. Различие в потенциалах выделения никеля и молибдена при этом составляет 0,090-0,115 В при 1173 К. Электроосаждение осуществляли при катодных плотностях тока 0,05-0,1 А/см² в интервале температур 1123-1173 К. Концентрации MoO₃ и NiO изменяли в интервалах 0,025-1,0 и 0,05-1,5 моль.% соответственно. При различных соотношениях концентраций MoO₃ и NiO возможно выделение сплошных слоев интерметаллидов MoNi, MoNi₃ и MoNi₄. Слои характеризуются мелкокристаллической или слоистой структурой. Микротвердость осадков при переходе от первого интерметаллида к третьему уменьшается с 715 до 345 кг/мм². Из расплавов, не содержащих MoO₃, при плотностях тока до 0,05 А/см² образуются никелевые слои блочной или столбчато-блочной структуры толщиной до 40-50 мкм, имеющие микротвердость 115-120 кг/мм². При наращивании никелевых покрытий или увеличении плотности тока выше 0,05 А/см² они перерождаются в дендриты. Описанные закономерности характерны и для осаждения вольфрам-никелевых сплавов. В зависимости от соотношения концентраций WO₃ и NiO, температуры и катодной плотности тока из расплава Na₂WO₄ – WO₃ – NiO получены сложные слои вольфрама, WNi, WNi₃, WNi₄ и никеля различного состава. Один из основных факторов образования осадков в виде покрытий – близость электродных потенциалов соосаждаемых металлов. При этом катодный процесс протекает в условиях, близких к равновесным.