

УДК 541.135.3:546.77.74

В.В. Малишев<sup>(1,2)</sup>, професор, д.т.н.  
 Н.М. Ускова<sup>(1)</sup>, ст. наук. співр, к.х.н.  
 В.Г. Глушаков<sup>(1)</sup>, інженер  
 А.І. Габ<sup>(3)</sup>, ст. наук. співр, к.х.н.  
 Г.Ф. Нікуліна<sup>(2)</sup>, доцент, к.х.н.

## СПЛАВИ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДИ МОЛІБДЕНУ (ВОЛЬФРАМУ) З НІКЕЛЕМ (КОБАЛЬТОМ): ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВИВЧЕННЯ, ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

<sup>(1)</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ

<sup>(2)</sup> Університет «Україна», м. Київ

<sup>(3)</sup> Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Изучено электрохимическое поведение никеля и кобальта в вольфраматном расплаве и влияние условий электролиза на состав и структуру осадков никель (кобальт)- молибденовых (вольфрамовых) сплавов и интерметаллидов в оксидных вольфраматных расплавах. Показано, что при увеличении концентрации молибдена (вольфрама) и уменьшении концентрации никеля (кобальта) в расплаве фазовый состав катодных осадков изменяется от никеля через сплавы и интерметаллиды никель (кобальт)-молибден (вольфрам) различного состава к чистому молибдену (вольфраму).

Ключевые слова: молибден, вольфрам, никель, кобальт, электросинтез, сплавы, интерметаллиды

Досліджено електрохімічну поведінку нікелю та кобальту у вольфраматному розплаві та вплив умов електролізу на склад і структуру осадків нікель (кобальт)- молибденових (вольфрамових) сплавів та інтерметалідів в оксидних вольфраматних розплавах. Показано, що під час збільшення концентрації молибдену (вольфраму) та зменшення концентрації нікелю (кобальту) в розплаві фазовий склад катодних осадків змінюється від нікелю через сплави і інтерметаліди нікель (кобальт)-молибден (вольфрам) різного складу до чистого молибдену (вольфраму).

Ключові слова: молибден, вольфрам, нікель, кобальт, електрохімія, сплави, інтерметаліди

There is studied the electrochemical behaviour of nickel and cobalt in tungstate melt together with the impact of the electrolysis conditions on the composition and structure of the nickel (cobalt)-molybdenum (tungsten) alloys and intermetallides in oxide tungstate melts. It is shown that, with the increase of the molybdenum (tungsten) concentrations and with the decrease of the nickel (cobalt) concentrations in the melt, phase composition of cathode deposits varies from pure nickel through nickel (cobalt)-molybdenum (tungsten) alloys and intermetallides of different composition to pure molybdenum (tungsten).

Keywords: molybdenum, tungsten, nickel, cobalt, electrosynthesis, alloys, intermetallides.

*Вступ.* Під час катодного співосадження металів важливе значення мають відповідність їх кристалічних решіток і відмінність стандартних електродних потенціалів. Аналіз електрохімічного одержання сплавів, який виконано у роботі [1] показує, що «термодинамічний» режим їх одержання має місце за близьких потенціалів виділення компонентів ( $\leq 0,2$  В), а їх склад не залежить від щільності струму в широкому діапазоні їх значень. За більшої різниці потенціалів ( $> 0,2$  В) має місце «кінетичний» режим і склад сплаву слабо залежить від різниці потенціалів.

*Аналіз літератури.* У роботах [2,3] вивчено катодне співосадження молибдену та ренію у хлоридному розплаві, як металів з різнотипними кристалічними решітками і значною відмінністю стандартних електродних потенціалів (0,450 В у розплаві  $NaCl-KCl$  за температури 1073 К). По-

рушення зростання суцільних шарів сплаву автори роботи [4] приписують у цьому разі значним дифузійним ускладненням щодо доставляння іонів більш електропозитивного ренію до катода.

У роботі [2] вивчено катодне співосадження у хлоридному розплаві молибдену та вольфраму як металів з однотипними кристалічними решітками і незначною відмінністю стандартних електродних потенціалів (0,090 В у розплаві  $NaCl-KCl$  за температури 1073 К). У цьому разі порушення зростання суцільних шарів молибден-вольфрамових сплавів не виявлено. У роботах [5,6] вивчено катодне співосадження молибдену та срібла у вольфраматному розплаві, як металів з різними кристалічними решітками і значною відмінністю стандартних електродних потенціалів (0,5...0,6 В у розплаві  $Na_2WO_4$  за температури 1173 К). Внаслідок практичної нерозчинності молибдену в сріблі спостерігають незначний

вплив срібла на електроосадження покриттів молібдену та їх властивості.

У практичному аспекті важливим є вивчення особливостей електроосадження сплавів, компоненти яких мають різнотипні кристалічні решітки, але близькі електродні потенціали. Таким вимогам у розплаві  $NaCl-KCl$  відповідають молібден (вольфрам) і нікель. Відповідно до роботи [7] вони мають ОЦК- і ГЦК-решітки, а стандартні електродні потенціали розрізняються на 0,140 В у чисто галідно-хлоридному розплаві на основі  $NaCl-KCl$  за температури 1073 К [2] і на 0,150...0,350 В (залежно від основності розплаву) у галідно-оксидному розплаві  $NaCl-KCl-Na_2MoO_4-NiCl_2$  за температури 1023 К [7]. При цьому порівняно з нікелем потенціал молібдену (вольфраму) в обох розплавах є позитивнішим та автори відмічають одержання суцільних молібденових (вольфрамових), молібден (вольфрам)-нікелевих і нікелевих осадів різного складу залежно від складу електроліту й умов електролізу.

Оксидні вольфраматно-молібдатні розплави  $Na_2WO_4-MO_3$  (де  $M - Mo$  або  $W$ ) було використано раніше [8-10] для електроосадження молібденових (вольфрамових) покриттів. З практичної точки зору інтерес до одержання молібден (вольфрам)-нікель (кобальт) сплавів та інтерметалідів пов'язано з використанням конструкційних матеріалів на основі нікелю і кобальту під час електросинтезу порошків карбідів молібдену та вольфраму, а також значним підвищенням пластичності молібдену і вольфраму додаванням нікелю та кобальту [11].

**Постановка завдання.** Метою роботи було вивчення електрохімічної поведінки нікелю та кобальту в розплаві  $Na_2WO_4$  і можливості електроосадження молібден (вольфрам)-нікелевих (кобальтових) сплавів з цього розплаву.

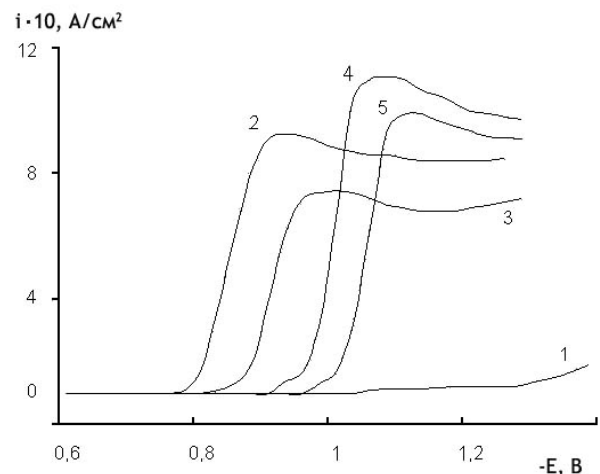
**Матеріали та методика вивчення.** Головною методикою досліджень була хроновольтамперометрія зі швидкостями розгортки потенціалу від  $5 \cdot 10^{-3}$  до 5,0 В/с. Експерименти виконували в кварцовому реакторі або реакторі з термостійкої нержавіючої сталі в атмосфері повітря. Анодом і контейнером для розплаву за хроновольтамперометричних вимірювань служив платиновий тигель, а в експериментах з осадження сплавів – алундовий тигель. Як індикаторні електроди використовували платиновий, нікелевий і кобальтовий електроди. Електродом порівняння служив платино-кисневий електрод –  $0,8Na_2WO_4-0,2WO_3/Pt$ , повітря [12,13]. Вольфрамат натрію мав кваліфікацію «осч», оксиди молібдену, вольфраму, нікелю та кобальту –

«хч». Реактиви перед використанням піддавали сушінню у вакуумі за температури 473...523 К протягом 1...12 год., а потім прожаренню за температури 673...723 К.

Діагностику й оцінку кінетичних параметрів електродного процесу виконували, ґрунтуючись на теорії стаціонарних і нестаціонарних електродних процесів [14-17].

Підкладками для електроосадження металів і сплавів служили пластинки з графіту МПГ-7, нікелю, міді, сталі 3 та 45 з площею поверхні 2,0...3,5 см<sup>2</sup>. Одержані осадки вивчали рентгенографічним [18], мікрорентгено-спектральним [19] і металографічним [20] методами з використанням приладів «ДРОН-4.0», «Сатеса» та «Neophot-21». Мікротвердість вимірювали приладом «ПМТ-3» [21].

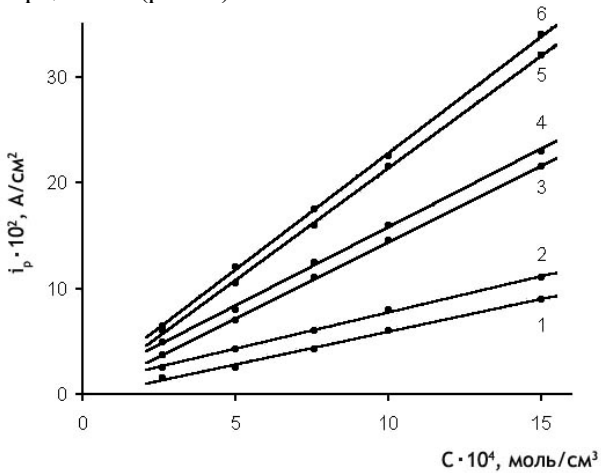
**Результати та їх обговорення.** Електрохімічна поведінка нікелю (II) та кобальту (II) на фоні вольфраматного розплаву. На вольтамперних залежностях у вольфраматному розплаві, що містить оксид нікелю (II) або оксид кобальту (II), спостерігали хвилю відновлення за потенціалів  $-(0,7...0,8)$  і  $-(0,8...0,9)$  В відповідно (рис. 1). Збільшення концентрації оксидів супроводжується підвищенням відповідної хвилі та її зміщенням у позитивному напрямі. Процес відновлення відбувається за одну стадію. Збільшення швидкості поляризації до 5,0 В/с не дозволяє виявити стадійність процесів. Потенціостатичний електроліз за потенціалів хвиль, що спостерігають, виявляє єдиний продукт – нікель або кобальт відповідно.



**Рисунок 1** – Вольт-амперограми розплаву  $Na_2WO_4$  (1), за додаванням  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>  $NiO$  (2),  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>  $CoO$  (3),  $7 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>  $MoO_3$  (4) і  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>  $WO_3$  (5)  $T - 1173$  К, катод -  $Pt$ , швидкість поляризації - 10 В/с.

Залежність піку струму від концентрації оксидів нікелю та кобальту під час варіювання

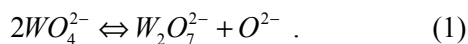
швидкості поляризації залишається прямо пропорційною (рис. 2).



**Рисунок 2** – Залежність піку струму від концентрації  $NiO$  (2,4,6) і  $CoO$  (1,3,5) за різної швидкості поляризації, В/с: (1,2) - 0.2; (3,4) - 1.0; (5,6) - 5.0;  $T$  - 1173 К

Значення співвідношення  $i_p/V^{1/2}$  в інтервалі швидкості поляризації від 0 до 2,0 В/с (рис. 3) є практично постійною. Константа масоперенесення  $i_p/n \cdot F \cdot C$ , що характеризує спосіб доставляння реагуючих речовин до поверхні електроду, дорівнює  $(2,3 \dots 2,9) \cdot 10^{-4}$  (за деполяризатора  $NiO$ ) та  $(2,1 \dots 2,7) \cdot 10^{-4}$  см/с (за деполяризатора  $CoO$ ), що узгоджується із дифузійним доставлянням. Прямо пропорційна залежність граничного струму від концентрації оксидів, постійність співвідношення  $i_p/V^{1/2}$  у широкому інтервалі швидкості поляризації та величина співвідношення  $i_p/n \cdot F \cdot C$  вказують на лімітацію електродного процесу дифузиею електроактивних часток до поверхні електроду. Отже, за таких режимів поляризації швидкість утворення електрохімічно активних часток не накладає обмежень на електродний процес.

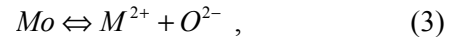
Механізм утворення електроактивних часток стає зрозумілим, якщо виходити з уявлення про існування кислотно-основної рівноваги у вольфраматних розплавах. У чисто вольфраматному розплаві існує рівновага



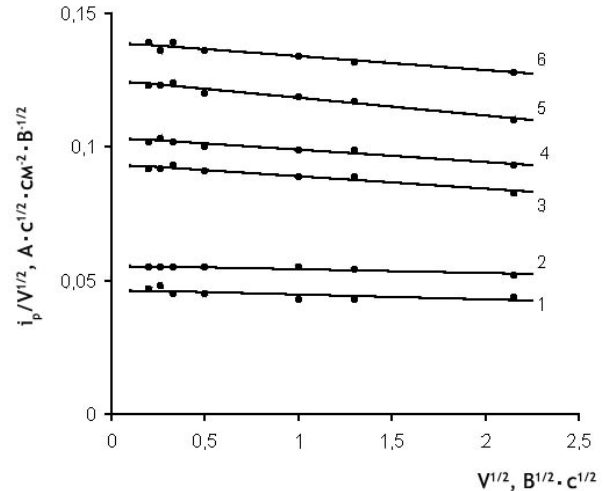
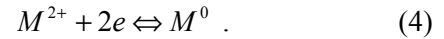
Константа стійкості  $K = [WO_4^{2-}]^2 / [O^{2-}][W_2O_7^{2-}]$  дорівнює  $10 \cdot 10^{-12}$ , а рівноважна концентрація іонів кисню складає  $[O^{2-}] = 10^{-5}$  [8,9,14,22].

Під час додавання оксидів нікелю та кобальту (II) активність іонів кисню збільшується, потенціал кисневого електроду знижується. По-

дібна залежність пояснюється протіканням реакції:



а електродний процес за таких умов можна подати таким чином:



**Рисунок 3** – Залежність  $i_p/V^{1/2} - V^{1/2}$  для процесу електровідновлення нікельвмісних (2,4,6) і кобальтвмісних (1,3,5) вольфраматних розплавів за  $C_{Mo} \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>: (1,2) - 10; (3,4) - 12.5; (5,6) - 15.0.  $T$  - 1173 К

Згідно залежностям рівноважних потенціалів нікелевого та кобальтового електродів від концентрації оксидів у розплаві вольфрамату натрію кількість електронів, що доводиться на одну електроактивну частку, складає 1,91...2,23 і 1,83...2,28 відповідно. Таким значенням і відповідає електродна реакція (4).

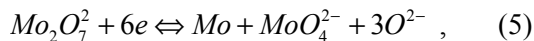
Для з'ясування характеру стадії перенесення заряду (4) та визначення кількості електронів, що переносять у електродному процесі, стаціонарні вольт-амперні залежності проаналізовано в напівлогарифмічній системі координат  $E - \lg(i/i_a - i)$ . Нахил цих залежностей для різних концентрацій  $NiO$  складає 107...127 мВ, а значення  $n = 1,8 \dots 2,1$  В, а для різних концентрацій  $CoO$  нахил складає 103...122 В, а значення  $n = 1,7 \dots 2,1$  В. Теоретичне значення нахилу для двох електронної оборотної реакції дорівнює 112 мВ. Збігання експериментально визначеного нахилу з теоретичним свідчить про оборотність стадії перенесення заряду, що підтверджується також наступними експериментальними фактами: потенціал виділення та потенціал півхвилі не залежать від швидкості зрушення поляризації аж до 0.2 В/с, а концентраційна залежність потенціалу рівноваги (4) добре описується рівнянням Нернста.

Кількість електронів, що бере участь в електродному процесі, визначено також за різницею потенціалів піку та напівпіку нестационарних вольт-амперних залежностей  $E_{p/2} - E_p = 2,2 R \cdot T/n \cdot F$ . Для різних концентрацій оксидів і швидкостей поляризації від 0,05 до 0,20 В/с і значенням  $n = 1,9 \dots 2,1$  (для  $NiO$ ) і  $1,7 \dots 2,0$  (для  $CoO$ ).

За швидкості поляризації вище ніж 0,5 В/с спостерігають перехід від оборотного електродного процесу до квазіоборотного. Це підтверджено також відхиленням залежності  $i_p = f(V^{1/2})$  від прямої пропорційності та виникненням залежності потенціалу піку та напівпіку від швидкості поляризації.

Таким чином, аналіз наведених експериментальних даних дозволяє зробити висновок, що у розплаві вольфрамату натрію можна реалізувати оборотні рівноваги та процеси за участі нікелю й кобальту (II).

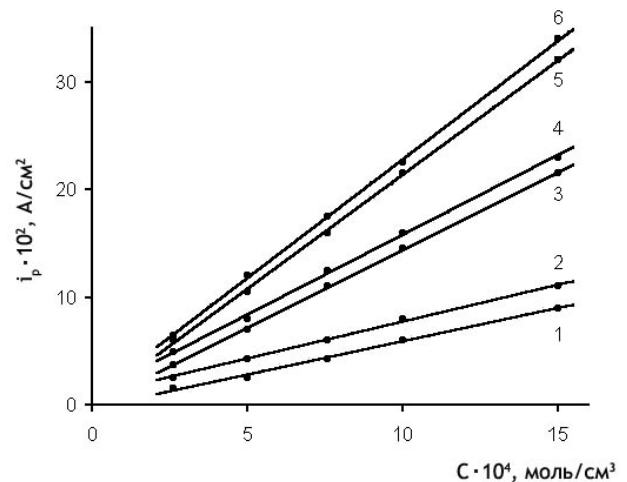
Спільне електровідновлення нікелю (кобальту) та оксидних форм молібдену (VI) з вольфраматного розплаву і синтез нікель(кобальт)-молібденових (вольфраматових) сплавів. Із збільшенням оксиду молібдену (VI) до нікельвмісного вольфраматного розплаву з'являється хвиля відновлення дімолібдат-іону:



яку раніше детально вивчено у роботах [10,14]. Різниця потенціалів виділення нікелю та молібдену при цьому складає 0,090...0,115 В за температури 1173 К, причому, на відміну від галідних і галідно-оксидних розплавів, нікель є благороднішим за молібден в оксидному розплаві.

Як базовий електроліт для осадження сплавів широкого складу було використано розплав  $Na_2WO_4$ -2,5 мол. %  $MoO_3$ . У цьому електроліті здійснювали електроосадження молібденових покриттів з молібденовим анодом у температурному інтервалі 1123...1173 К та катодній щільності струму від 0,02 до 0,15 А/см<sup>2</sup>. Було встановлено, що за щільності струму від 0,02 до 0,10 А/см<sup>2</sup> молібденові покриття мають стовпчасту структуру, а також товщину до 100...150 мкм за мікротвердості 180...190 кН/мм<sup>2</sup>. Концентраційні криві розподілу молібдену та нікелю між покриттям і нікелевою основою свідчать про взаємну дифузію елементів покриття й основи, що і забезпечує якісне зчеплення між ними (рис. 4).

Для здійснення катодного співосадження металів у сплав молібденовий анод замінювали на благородніший - нікелевий, а електроліз виконували за катодної щільності струму 0,05 і 0,1 А/см<sup>2</sup> у вже згаданому температурному інтервалі (1123...1173 К). Концентрацію  $MoO_3$  підтримували в інтервалі 1,0...2,5 мол. %, а концентрацію  $NiO$  змінювали від 0,1 до 1,0 мол. %, при цьому молярне відношення іонів молібдену та нікелю змінювали від 250 до 1. Результати дослідів подано у табл. 1. Підвищення концентрації  $NiO$  або температури та зниження катодної щільності струму супроводжуються підвищенням вмісту нікелю в осаді. З розплавів, які містять 0,1...1,0 мол. %  $NiO$ , за температури 1123...1173 К на катоді послідовно виділяються суцільні шари інтерметалідів  $MoNi$ ,  $MoNi_3$  та  $MoNi_4$ . Можливість створення таких інтерметалідів підтверджується даними діаграми стану  $Mo-Ni$  [23]. Усі вони мають дрібнокристалічну або шарувату структуру, а їх мікротвердість у зазначеному ряду зменшується з 70,1 до 338 кН/мм<sup>2</sup>. З розплавів, що не містять  $MoO_3$ , за щільності струму до 0,05 А/см<sup>2</sup> утворюються складні нікелеві шари блокової або стовпчасто-блокової структури товщиною до 40...50 мкм, які мають мікротвердість 11,3...11,8 кН/мм<sup>2</sup>. Під час подальшого нарощування нікелевих покриттів або збільшення щільності струму вище ніж 0,05 А/см<sup>2</sup> вони перероджуються на дендрит.



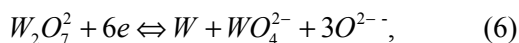
**Рисунок 4** – Слід шляху електронного зонду та концентраційні криві розподілу  $Mo$  і  $Ni$  між покриттям і нікелевою основою.  $[NiO] = 0,1$  мол. %,  $[MoO_3]/[NiO] = 22$ ,

$T = 1173$  К, щільність струму – 0,1 А/см<sup>2</sup>,  $t = 1$  год.

**Таблиця 1** – Вплив умов електролізу на склад і структуру молібден-нікелевих сплавів, осаджених з розплаву  $Na_2WO_4$ -(1,0...2,5) мол. %  $MoO_3$ -(0,01...1,0) мол. %  $NiO$

[NiO], мол. %	[MoO <sub>3</sub> ] [NiO]	Температура, К	Щільність струму, А/см <sup>2</sup>	Фазовий склад	H, кН/мм <sup>2</sup>	Структура
0,01	250	1123	0,100	Mo	16,7	стовпчаста
0,02	120	1173	0,100	Mo, MoNi	17,7	стовпчаста
0,10	22	1173	0,075	MoNi	70,1	шарувата
0,10	22	1173	0,100	MoNi, MoNi <sub>3</sub>	-	шарувата
0,50	4	1173	0,065	MoNi <sub>3</sub>	54,9	шарувата
0,60	8	1173	0,065	MoNi <sub>3</sub> , MoNi <sub>4</sub>	40,9	шарувата
0,70	2	1173	0,060	MoNi <sub>4</sub>	33,8	міллокристал.
1,00	1	1173	0,050	Ni	11,3	стовпчаста

Уведення оксиду вольфраму (VI) до нікельвмісного вольфраматного розплаву супроводжується хвилиною відновлення дівольфрамат-іона:



яке було детально вивчено у роботі [9]. Різниця у потенціалах виділення нікелю та вольфраму складає 0,130...0,160 В за температури

**Таблиця 2** - Вплив умов електролізу на склад і структуру вольфрам-нікелевих сплавів, осаджених з розплаву  $Na_2WO_4$ -(1,0...5,0) мол. %  $WO_3$ -(0,0...1,0) мол. %  $NiO$

[NiO], мол. %	[WO <sub>3</sub> ] [NiO]	Температура, К	Щільність струму, А/см <sup>2</sup>	Фазовий склад	H, кг/мм <sup>2</sup>	Структура
0,01	500	1123	0,100	W	37,3	стовпчаста
0,10	50	1173	0,075	WNi	90,2	шарувата
0,50	10	1173	0,065	WNi <sub>3</sub>	70,6	шарувата
0,70	6	1173	0,065	WNi <sub>3</sub> , WNi <sub>4</sub>	50,0	шарувата
0,80	6	1173	0,060	WNi <sub>4</sub>	41,2	шарувата
1,00	2	1173	0,050	Ni	11,8	стовпчаста

Додавання оксиду вольфраму (VI) до кобальтвмісного вольфраматного розплаву призводить до появи хвилі відновлення дівольфрамат-іона, що відповідає реакції (6), Різниця в потенціалах виділення кобальту та вольфраму при цьому складає 0,080...0,140 В за температури 1173 К і на відміну від галідних і галіднооксидних розплавів кобальт є благороднішим за вольфрам (молібден) в оксидному розплаві. Кобальт і вольфрам (молібден) мають різнотипні кристалічні решітки (гексагональну та кубічну відповідно), а також близькі значення електродних потенціалів ( $E_0 < 0,2$  В). У системах  $Co-W(Mo)$  є можливим існування двох проміжних фаз  $CoW(CoMo)$  і  $Co_3W(Co_3Mo)$  [23]. За базовий електроліт для осадження сплавів було використано розплав  $Na_2WO_4$ -1,5 мол. %  $WO_3$ . У цьому електроліті за щільності струму 0,04...0,12 А/см<sup>2</sup> утворюються вольфрамові покриття стовпчастої структури товщиною до 200 мкм. Їх мікротвердість складала 33,4...41,2 кН/мм<sup>2</sup>. Під час пере-

ходу до катодного співосадження металів вольфрамовий анод замінювали на кобальтовий. Експерименти виконували за катодної щільності струму 0,075...0,12 А/см<sup>2</sup> в інтервалі температури 1123...1173 К. Концентрацію  $WO_3$  підтримували в інтервалі 0,1...1,5 мол. %, а концентрацію  $CoO$  змінювали в інтервалі 0,01...1,0 мол. %, при цьому молярне співвідношення іонів вольфраму та кобальту змінювали від 250 до 1. Результати дослідів подано у табл. 3.

1173 К, причому у нікелю він є вищим. Методика осадження сплавів є аналогічною до описаної вище з тією лише різницею, що початковим служив розплав  $Na_2WO_4$ -5,0 мол. %  $WO_3$ . Результати досліджень подано у табл. 2. При цьому закономірності осадження сплавів є аналогічними  $Mo-Ni$ .

Збільшення концентрації  $CoO$ , підвищення температури та зниження катодної щільності струму призводять до зростання вмісту кобальту в осаді. З розплавів, що містять 0,1...1,0 мол. %, за температури 1123...1173 К на катоді послідовно виділяються суцільні шари інтерметалідів  $CoW$  і  $Co_3W$ . Інтерметаліди мають дрібнокристалічну або шарувату структуру. Їх мікротвердість перевищує мікротвердість окремих компонентів сплавів і складає 82,2 і 49,0 кН/мм<sup>2</sup>, відповідно. З розплавів, які не містять  $WO_3$ , за

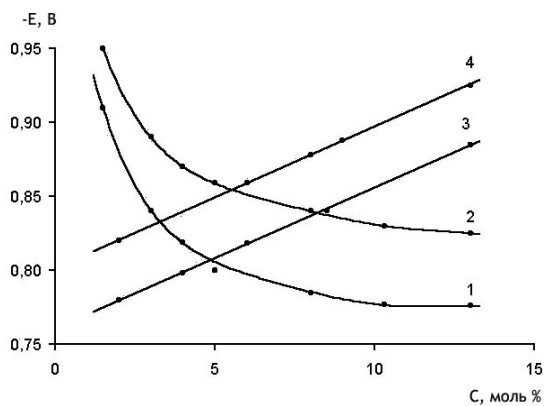
щільності струму до  $0,075 \text{ A/cm}^2$  утворюються суцільні кобальтові осади товщиною до 50 мкм, що мають мікротвердість  $14,7 \dots 17,6 \text{ кН/мм}^2$ . Під час подальшого нарощування кобальтових покриттів або збільшення щільності струму більше ніж  $0,05 \text{ A/cm}^2$  вони перероджуються на дендрит. Концентраційні криві розподілу вольфраму та кобальту між покриттям і нікелевою основою свідчать про взаємну дифузію елементів покриття й основи (рис. 5).

Додавання до кобальтвмісного вольфраматного розплаву оксиду молібдену (VI)  $\text{MoO}_3$  спричинює появу хвилі відновлення дімолібдат-

іона, що відповідає реакції (5). Різниця у потенціалах виділення кобальту та молібдену при цьому становить  $0,060 \dots 0,110 \text{ В}$  за температури  $1173 \text{ К}$ . При цьому кобальт також є благороднішим за молібден. Описані вище закономірності електроосадження вольфрам-кобальтових сплавів є характерними і для осаження молібден-кобальтових сплавів. Залежно від співвідношення концентрацій  $\text{MoO}_3$  і  $\text{CoO}$ , а також катодної щільності струму з розплаву  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-MoO}_3\text{-NiO}$ , можуть бути одержаними суцільні осади  $\text{Mo}$ ,  $\text{CoMo}$ ,  $\text{Co}_3\text{Mo}$  та  $\text{CO}$ .

**Таблиця 3** – Вплив умов електролізу на склад і структуру вольфрам-кобальтових сплавів, осаджених з розплаву  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-(0,01 \dots 1,0) мол. \% CoO-(0,1 \dots 1,5) мол. \% WO}_3$

[CoO], мол. %	[WO <sub>3</sub> ], мол. %	Температура, К	Щільність струму, А/см <sup>2</sup>	Фазовий склад	Н, кг/мм <sup>2</sup>	Структура
0,01	1,5	1123	0,12	W	36,5	стовпчаста
0,10	1,0	1123	0,10	W, CoW	40,3	
0,10	0,3	1173	0,12	CoW	80,7	шарувата
0,50	0,3	1173	0,085	CoW, Co <sub>3</sub> W	64,3	стовпчаста
0,70	0,2	1173	0,07	Co <sub>3</sub> W	49,9	шарувата
1,00	0,1	1173	0,05	Co <sub>i</sub>	15,3	стовпчаста



**Рисунок 5** – Слід шляху електронного зонду та концентраційні криві розподілу W, Co і Ni між покриттям і нікелевою основою. [CoO] - 0,7 мол. %, [WO<sub>3</sub>] - 0,2 мол. %,  $T$  - 1173 К, щільність струму -  $0,07 \text{ A/cm}^2$ ,  $t$  - 1,5 год.

Закономірності електроосадження сплавів та інтерметалідів кобальт-вольфрам (молібден)

зберігаються і під час використання вольфраму або молібдату кобальту як джерело кобальту під час синтезу. **Висновки.** Таким чином, молібден (вольфрам)-нікелеві (кобальтові) сплави та інтерметаліди можна виділяти на катоді з оксидних розплавів у вигляді суцільних шарів. Складом і структурою осаду можна управляти, змінюючи концентрації відповідних компонентів в розплаві, температуру та катодну щільність струму. Зростання вмісту нікелю (кобальту) у сплаві за збільшенням його концентрації в розплаві, а також зниження катодної щільності струму та підвищення температури електролізу пояснюється збільшенням долі загального струму, що витрачають на осаження нікелю (кобальту), та зменшенням дифузійного гальмування для іонів більш електрохімічно негативного компонента сплаву.

### Бібліографічний список

1. **Барабощкин, А. Н.** Электрoкpисталлизация металлов из расплавленных солей [Текст] / А. Н. Барабощкин. – М. : Наука, 1976. – 279 с. – Библиография в конце разделов. – 1300 экз.
2. **Барабощкин, А. Н.** Электрoосаждение сплошных слоев молибден-вольфрамовых сплавов из хлоридного расплава [Текст] / А. Н. Барабощкин, З. И. Валеев, М. И. Таланова, З. С. Мартемьянова // Труды института электрохимии УНЦ АН СССР. – 1976. – Вып. 23. – С. 52-59. – Библиогр.: с. 59.
3. **Степанов, Д. А.** Катодное соосаждение молибдена и рения в хлоридных расплавах [Текст] / Д. А. Степанов, С. Н. Школьников, А. М. Ерохина, А. Б. Бобошкин // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1985. – № 5. – С. 657-663. – Библиогр.: с. 663.

4. **Высокотемпературная электрохимия: электролиты. Кинетика.** Сборник научных трудов [Текст] / Урал. научн. центр АН СССР [Отв. ред. А. Н. Барабошкин]. – Свердловск : УНЦ АН СССР, 1986. – 132 с. – Библиогр. в конце разделов. – 300 экз.
5. **Малишев, В. В.** Электрохимическое осаждение покрытий карбид молибдена-серебро из оксидных расплавов [Текст] / В. В. Малышев, Х. Б. Кушхов, И. А. Новоселова, В. И. Шаповал // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, № 5. – С. 520-523. – Библиогр.: с. 523.
6. **Малишев, В. В.** Электрохимическое поведение серебра в вольфраматно-молибдатных расплавах и его влияние на электроосаждение покрытий карбида молибдена [Текст] / В. В. Малышев, А. Д. Писаненко, В. И. Шаповал // Украинский химический журнал. – 1996. – Т. 62, № 5. – С. 35-38. – Библиогр.: с. 38.
7. **Новоселова, И. А.** Высокотемпературный электрохимический синтез двух- и трехкомпонентных интерметаллических и тугоплавких соединений Mo и W с Co, Ni и C [Текст] / И. А. Новоселова, В. В. Малышев, В. И. Шаповал и др. // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70, № 8. – С. 1282-1288. – Библиогр.: с. 1288.
8. **Тарасова, К. П.** Состав и структура катодных осадков при электролизе расплавленных солей  $Li_2WO_4 - WO_3$ ,  $K_2WO_4 - WO_3$  [Текст] / К. П. Тарасова, Б. А. Назаров, Н. О. Есина // Труды института электрохимии УНЦ АН СССР. – 1974. – Вып. 21. – С. 61-65. – Библиогр.: с. 65.
9. **Барабошкин, А. Н.** Катодные процессы при электролизе вольфраматных расплавов [Текст] / А. Н. Барабошкин, К. П. Тарасова, Б. А. Назаров // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. – Свердловск : УНЦ АН СССР, 1973. – С. 38-41. – Библиогр.: с. 40-41.
10. **Малишев, В. В.** Электрохимическое осаждение молибдена и молибденовых покрытий из ионных расплавов [Текст] / В. В. Малышев, И. А. Новоселова, В. И. Шаповал // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69, № 8. – С. 1233-1247. – Библиогр.: с. 1247.
11. **Малишев, В. В.** Высокотемпературный электрохимический синтез – новый метод синтеза дисперсных порошков карбидов молибдена и вольфрама [Текст] / В. В. Малышев, И. А. Новоселова, Х. Б. Кушхов, В. И. Шаповал // Журнал неорганической химии. – 1997. – Т. 42, № 4. – С. 540-547. – Библиогр.: с. 547.
12. **Koichiro, K.** Electrodeposition of molybdenum in  $KF-Na_2B_4O_7-K_2MoO_4$  fused salts [Text] / K. Koichiro, H. Zasuhiro, O. Shinichiro // Trans. Jap. Inst. Metals. – 1984. – Vol. 25, No. 4. – P. 265-267. – Bibliog.: p. 267.
13. **Малишев, В. В.** Электрохимическое поведение платино-кислородного и молибденового электродов в вольфраматно-молибдатных расплавах [Текст] / В. В. Малышев, Х. Б. Кушхов // Рукопись № 23/9-Б88. – Деп. в ВИНТИ 24.03.88. – 12 с. – Библиография в конце рукописи.
14. **Шаповал, В. И.** Особенности электровосстановления оксидных форм молибдена (VI) на фоне вольфраматного расплава [Текст] / В. И. Шаповал, А. Н. Барабошкин, Х. Б. Кушхов, В. В. Малышев // Электрохимия. – 1987. – Т. 23, № 7. – С. 942-946. – Библиогр.: с. 946.
15. **Nicholson, R. S.** Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems [Text] / R. S. Nicholson, I. Shain // Anal. Chem. – 1964. – Vol. 36, No. 4. – P. 706-723. – Bibliog.: p. 722-723.
16. **Лопатин, Б. А.** Теоретические основы электрохимических методов анализа [Текст] / Б. А. Лопатин. – М. : Высшая школа, 1975. – 295 с. – Библиография в конце разделов. – 2500 экз.
17. **Хемс, Г.** Методы исследования быстрых реакций [Текст] / Г. Хемс. – М.: Мир, 1977. – 716 с. – Библиография в конце разделов. – 2700 экз.
18. **Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм** [Текст] : Справочное руководство / Под ред. Л. И. Миркина. – М. : Наука, 1981. – 496 с. – Библиография в конце разделов. – 2500 экз.
19. **Кальнер, В. Д.** Практика микрондовых методов исследования металлов и сплавов [Текст] / В. Д. Кальнер, А. Г. Зильберман. – М. : Металлургия, 1981. – 216 с. – Библиография в конце разделов. – 2200 экз.
20. **Геллер, Ю. А.** Материаловедение. Методы анализа, лабораторные работы и задачи [Текст] : учебное пособие / Ю. А. Геллер, А. Г. Рахштадт; общ. ред. А. Г. Рахштадта. – 5-е изд., доп. и перераб. – М. : Металлургия, 1984. – 384 с. – Библиография в конце разделов. – 4300 экз.
21. **Харитонов, Д. Г.** Определение микротвердости [Текст] / Д. Г. Харитонов. – М. : Металлургия, 1987. – 48 с. – Библиогр.: с. 46. – 100 экз.
22. **Gasselton, R. E. W.** The equilibrium diagram of the system molybdenum nickel [Text] / R. E. W. Gasselton, W. Hume Rothery // J. Less-Common Metals. – 1964. – Vol. 7, No. 3. – P. 212-221. – Bibliog.: p. 221.
23. **Хансен, М.** Структуры двойных сплавов [Текст] / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Металлургия, 1962. – Т. 1,2. – 1188 с. – Библиография в конце разделов. – 3750 экз.

Стаття надійшла до редакції 21.01.2016 р.  
Рецензент, проф. О.П. Крупа