

УДК 541.135.3:548.5:669.2/8

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ РІЗНИХ ТИПІВ КАТОДНИХ ОСАДІВ ВОЛЬФРАМУ З ІОННИХ РОЗПЛАВІВ

В. В. МАЛИШЕВ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

Виконано огляд експериментальних досліджень з електрохімічного осадження вольфраму з іонних розплавів. Застосовувані електроліти систематизовані залежно від структури осадів.

Ключові слова: *вольфрам, електроосадження, структура, іонний розплав.*

Застосування іонних розплавів для електроосадження вольфраму досить перспективне, тому що під час виділення вольфраму з них немає обмежень. Електролітичне виділення вольфраму з іонних розплавів висвітлено в низці оглядових праць і монографій [1–3].

Монокристалічні осад. Одержання монокристалів нарощуванням монокристалічної затравки реалізовано в праці [4] (табл. 1). Монокристалічні вольфрамкові нитки з розплавів $\text{Na}_2\text{MeO}_4\text{-WO}_3\text{-CuO}$ (Me–Mo, W) – у праці [5]. На чужорідній молібденовій основі монокристалічні осад вольфраму з розплаву $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ – у праці [6]. Для отримання вольфрамкових бронз електролізу піддають суміш стехіометрично заданого складу $\text{M}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$, а для подвійних бронз – $\text{M}_2\text{WO}_4\cdot\text{M}_2\text{WO}_4\cdot z\text{WO}_3$ (M – лужний або лужноземельний метал). Показано [7, 8], що на фазовий склад і структуру бронз найбільше впливають склад розплаву і температура електролізу, а густина струму – не так відчутно. Вивчено [9] склад і структуру продуктів електролізу розплавів $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-MPO}_3$ (M – Li, Na, K), побудовані діаграми областей виділення оксидних вольфрамкових бронз різних складів та структур, вольфраму і його діоксиду. Літій-вольфрамкові бронзи типу Li_xWO_3 одержані також з розплаву KCl-LiCl-WO_3 [10], а (Li–Na)-бронзи – під час електролізу системи $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ [11]. Монокристали вольфрамкових бронз з рідкісноземельними елементами (самарієм, гадолінієм, тулієм) вирощені електролізом хлоридно-оксидного розплаву [12].

Дендритні осад. Виникнення дендритних осадів обумовлено втратою стійкості фронту росту окремого кристала чи зерна суцільного осаду по мірі їх збільшення і переходу до дифузійного (або омичного) контролю росту. Дендрити, як і монокристали, ростуть в умовах слабого пасивування, тобто за електролізу розплавів з малим вмістом нерозчинних в осаді домішок, які співосаджуються [1–3, 13] (табл. 2). Запатентований спосіб отримання дендритного осаду вольфраму $\text{CaCl}_2\text{-CaO-WO}_3$ (або нижчі оксиди вольфраму, або CaWO_4) [14]. Розроблена і випробувана технологія одержання великокристалічного вольфраму з розплаву NaCl-NaF-KAlF_4 , в який вводять вольфрамівий концентрат [15].

Умови осадження дендритів досягаються також у рафінувальних ваннах [16]: KCl-NaF-WCl_6 і $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-NaCl-WO}_3$. Для осадження великокристалічного вольфраму запропонований фторборатний розплав $\text{NaBF}_4\text{-Na}_2\text{O}(\text{BF}_3)_4\text{-WO}_3$ [17]. Розглянуті [18] деякі особливості одержання вольфраму з розплаву $\text{NaCl-NaPO}_3\text{-CaWO}_4$.

Контактна особа: В. В. МАЛИШЕВ, e-mail: victor_malyshev@mail.ru

Таблиця 1. Електрохімічні системи і умови осадження монокристалів вольфраму і його сполук з розплавлених солей

Електроліт-розчинник	W-вмісний компонент	Концентрація компонента, mass. %	T, К	Атмосфера	Катод	Анод	Катодна густина струму, А/см ²	Склад моно-кристала	Літера-тура
Na ₂ WO ₄	WO ₃	2,5	1173	Повітря	Монокр. W	W	0,01...0,05	W	[4]
Na ₂ WO ₄ - Na ₂ MoO ₄ - CuO	WO ₃	15...20	1098	Повітря	W	W	0,05	W	[5]
Na ₂ WO ₄	WO ₃	10...20	973...1173	Повітря	Mo	W	0,05...0,1	W	[6]
Стехіометр. суміші xM ₂ WO ₄ -yWO ₃ (M-лужний або л.з. метал)	WO ₃	20...70	973...1093	Повітря	Cu, W	W	0,05...0,2	W-бронзи	[7,8]
Стехіометр. суміші xM ₂ WO ₄ -yM ₂ WO ₄ -zWO ₃	WO ₃	25...70	973...1093	Повітря	Cu, W	W	0,05...0,2	W-бронзи	[7, 8]
Na ₂ WO ₄ -MPO ₃ (M - Li, K, Na)	WO ₃	35...60	1023...1273	Повітря	Ni	W	0,01...0,5	Li(Na, K)-W-бронзи	[9]
KCl-LiCl	WO ₃	9...21	923	Повітря	Pt, W	Pt, W	0,005...0,1	Li _x WO ₃ -бронзи	[10]
Li ₂ WO ₄ - Na ₂ WO ₄	WO ₃	45...70	1073...1273	Повітря	Ni	W	0,005...0,5	Li(Na)-W-бронзи	[11]
SmCl ₃ (GdCl, TmCl ₃)	WO ₃	50...70	1573	Повітря	Ni-Cr, W, C, Pt	Pt, W	0,06	Sm _{0,09} WO ₃ Gd _{0,19} WO ₃	[12]

Таблиця 2. Електрохімічні системи та умови осадження дендритних осадів вольфраму з розплавлених солей

Електроліт-розчинник	W-вмісний компонент	Концентрація компонента, mass. %	T, К	Атмосфера	Катод	Анод	Катодна густина струму, А/см ²	Література
Na ₂ WO ₄ -Li ₂ WO ₄	WO ₃	30	1223...1273	Повітря	W	W	0,1...0,3	[13, 14]
CaCl ₂ -CaO	WO ₃ (нижчі оксиди W, CaWO ₄)	10...30	1323...1523	Інертн. газ	Ti, W, Mo	W	1,5...11	[1, 13]
NaCl-NaF-KAlF ₄	W-концентрат	5...20	1073...1173	Ar	Mo, W	W, C	0,1...0,3	[15]
KCl-NaF	WCl ₆	5...20	973...1073	Ar	C	W	0,6	[16]
Na ₄ P ₂ O ₇ -NaCl	WO ₃	10...30	1073...1173	Ar	W, C	W	0,1...0,3	[16]
NaBF ₄ -Na ₂ O(BF ₃) ₄	WO ₃	5...10	1173	Ar	W, C	W	0,05...0,25	[17]
NaCl-NaF-NaPO ₃	CaWO ₄	5...15	1223...1323	Ar	Cu, Ni	W	0,75	[18]

Таблиця 3. Електрохімічні системи та умови осадження вольфрамових порошків з розплавлених солей

Електроліт-розчинник	W- вмісний компонент	Концентрація компонента, mass. %	T, К	Атмосфера	Катод	Анод	Катодна густина струму, А/см ²	Література
MCl(MCl ₂) (M – лужн. або лужн.-зем. метал)	WCl ₆	2...10	973	Ar	Ag, Fe	W	0,05...1	[23]
Na ₄ P ₂ O ₇ -NaCl-Na ₂ B ₄ O ₇	WO ₃ (CaWO ₄)	5...60	1273	Ar	W, C, Fe	W	0,5...3	[24]
MCl(MCl ₂)	CaWO ₄ (MnWO ₄ , FeWO ₄)	5...15	1023...1223	Ar	Cu, Ni	W	0,5...3	[25]
MCl(MCl ₂)	CaWO ₄	5...10	1023...1123	Ar	Cu, Ni, W	W	0,5...2,5	[26]
NaCl-CaCl ₂	WO ₃	1...3	973...1073	Повітря (Ar)	Cu, Ni	W	0,1...0,15	[27]

Аналіз праць [13–20] показав, що розміри дендритів і ступінь їх розгалуженості визначають концентрація сполуки осадженого металу, кількість електрики, витраченої на ріст осаду, і температура. Основним чинником, що зумовлює тип, форму і будову дендрита, є структура кристалічної ґратки.

Порошкові осади. Існує дві причини утворення порошкових осадів [1–3]: високий рівень пасивування кристалів, які ростуть, аж до повного блокування їх поверхні, і вторинне відновлення іонів металу, що осаджується, субіонами інших металів (найчастіше лужних та лужноземельних). Причиною виникнення порошкових осадів за електролізу ванн з розчинним анодом може бути співосадження неметалічних фаз, які виникають у результаті самого катодного процесу [1, 3, 19]. Привертає увагу, що початкова густина струму, за якої відбувається перехід від дендритних осадів до губчастих, як правило, вища від графічної дифузійної [2, 21]. Встановлено [22], що середній розмір зерен зменшується під час збільшення густини струму і зниження температури та концентрації.

Вольфрам можна отримати з хлоридних розплавів [23] електролізом хлориду вольфраму, розчиненого в хлоридах лужних або лужноземельних металів (табл. 3). Також в літературі описано спосіб одержання вольфраму з фосфатно-боратно-хлоридного електроліту $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--NaCl--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--CaWO}_4(\text{WO}_3)$ [24]. Порошкові осади можна отримувати з мінеральних солей CaWO_4 , MnWO_4 і FeWO_4 [25]. Згідно з працею [26], способом двостадійного електролізу (електролітичного відновлення шеєлітового концентрату у фторидному електроліті і електрорафінування продукту відновлення в хлоридно-фторидному електроліті) утворюється чистий вольфрамовий порошок. Цікава ідея одержання дисперсних порошоків електровідновленням важкорозчинних сполук у розплавах $\text{NaCl--CaCl}_2\text{--WO}_3$ [27].

Основні закономірності вторинного відновлення з отриманням порошоків розглянуто в працях [1, 2]. Показано, що це відновлення субіонами відбувається в товщі дифузійного шару на відстані від катода.

Суцільні осади. Отримання суцільних осадів вольфраму. Теоретичні питання термодинаміки і кінетики виникнення зародків кристалів та результати експериментальних досліджень з вимірювання фазової перенапруги, визначення кінетичних параметрів зародкоутворення подані в працях [2, 3, 28, 29]. Основна умова для отримання покривів – утворення максимально можливої кількості центрів кристалізації [30]. Це досягається формуванням у електроліті часток тугоплавкого металу середньої валентності, що відповідають стану рівноваги.

Суцільні недифузійні осади вольфраму одержані в праці [4]. Електролізом розплаву $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ отримані вольфрамові покриви [7]. Запропоновано [31] спосіб одержання суцільних катодних осадів вольфраму електролізом фторидної ванни (табл. 4). Вказано [31–33], що товщина осаду необмежена, і ці ванни можна використати для гальванопластики. Застосували [35] полівольфраматно-метаборатну ванну, яку пізніше вдосконалили [36].

Хлоридно-вольфраматно-карбонатна ванна для нанесення покривів запропонована в праці [37]. Ці ж автори розробили хлоридно-перренатну ванну [38]. Можливість отримання покривів завтовшки 20...50 μm зі систем $\text{KCl--NaCl--Na}_2\text{WO}_4$ і $\text{KCl--NaCl--NaPO}_3\text{--Na}_2\text{WO}_4$ вказана в працях [39–40].

Для гальванопластичного виготовлення виробів з вольфраму, наприклад, тиглів, спіралей, сопел, електролізу піддають розплав евтектики LiF--NaF--KF з масовою часткою вольфраму 5...10% [34].

Показано [41], що за електролізу низькоплавкої системи $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--NH}_4\text{Cl}$ при 413 К можна отримати вольфрамовий покрив. Суцільні шари вольфраму можна одержати електролізом хлоридних розплавів CsCl--WCl_6 [42]. Встановлено, що в них визначальним чинником у розвитку структури осаду є температура. Запропоновано хлоридно-фторидний електроліт вольфрамівання $\text{KCl--NaF--K}_2\text{WCl}_6$

Таблиця 4. Електрохімічні системи і умови осадження суцільних осадів вольфраму розплавлених солей

Електроліт-розчинник	W- вмісний компонент	Концентрація компонента, mass. %	T , К	Атмосфера	Катод	Анод	Катодна густина струму, А/см ²	Література
Na ₂ WO ₄	WO ₃	10	1073...1173	Повітря	Cu	W	0,05...0,2	[4]
Na ₂ WO ₄	WO ₃	3...30	1088...1173	Повітря	Cu, Ni, C, Mo, W	W	0,01...0,1	[7]
LiF–KF–NaCl	WCl ₆	5...10	903...1193	Ar	Ag, Cu	W	0,02...1	[31]
KF–NaF–LiF	WF ₆	5	903...1193	Ar	Ag, Cu	W	0,02...1	[7, 34]
NaBO ₂ –LiBO ₂	WO ₃	20...30	1173	N ₂	Оберт. W, C	W	0,03...0,06	[35]
NaBO ₂ –LiBO ₂ –Na ₂ WO ₄ –Li ₂ WO ₄	WO ₃	30...40	1173	Ar	Оберт. W, C, Fe	W	0,045...0,06	[36]
NaCl–Na ₂ CO ₃	Na ₂ WO ₄	20...21,5	1073...1123	Ar	Cu	W	0,6...0,8	[37]
KCl–NaCl–NaPO ₃	Na ₂ WO ₄	2...10	973	Повітря	C, Mo, Ni, Cu	C, W	0,05...0,25	[39, 40]
KCl–NaCl	Na ₃ WO ₃ F ₃	1...5	973...1073	Ar	Cu, Ni	W	0,05...0,15	[40]
CO(NH) ₂ –NH ₄ Cl	Na ₂ WO ₄	2...5	413	Повітря	Ni, Cu	W	0,05...0,1	[41]
CsCl	WCl ₆	5...7	1023...1233	Ar	C	W	0,03...0,1	[42]
KCl–NaF	K ₂ WCl ₆	2...20	973...1173	Ar	W, Mo, C	W	0,05...0,6	[43]
NaCl–KCl–BaWO ₄	WO ₂	2...10	973...1093	Повітря	Mo, Ni	W	0,01...0,1	[44]
NaCl–NaF	WO ₃	25	1113...1193	Повітря	Mo, Ni	W	0,01...0,1	[45]
CaCl ₂ –CaO	CaWO ₄	5...20	1173...1273	Повітря	Cu, C, Ni	W	0,05...0,4	[46–48]

[43]. З метою зниження мікротвердості покриття використано електроліт $\text{NaCl-KCl-BaWO}_4\text{-WO}_2$ [44]. Перспективний електроліт NaCl-NaF-WO_3 [45].

Слід зазначити серію праць з вивчення впливу умов електролізу на структуру суцільних осадів вольфраму [46–48]. У дослідженнях [46] вивчено осадження вольфрамових покриттів з хлоридно-вольфраматного розплаву $\text{CaCl}_2\text{-CaO-CaWO}_4$. За концентрації $\text{CaWO}_4 > 20 \text{ mass.}\%$ виділяється сіль блакитної бронзи Ca_3WO_6 . Додавки CaO подрібнюють зерно і пригнічують ріст дендритів. Атмосфера CO_2 зменшує товщину покриттів, підвищуючи їх крихкість.

Відповідно до наведених оптимальних [31–48] умов для отримання суцільних осадів (табл. 4) видно, що низка параметрів, у середньому, коливається навколо певних значень. Так, концентрація вольфрамового компонента 2...20 mass.%, катодна густина струму в основному лежить в межах 0,02...0,1 A/cm^2 і становить 20...40% від граничної густини струму. Оптимальне відношення температури осадження суцільних катодних осадів до температури плавлення вольфраму коливається в межах 0,12...0,37.

Вплив умов електролізу на структуру суцільних осадів вольфраму. *Склад розплаву.* Склад розплаву не є критичним параметром для одержання суцільних осадів (табл. 4). Їх можна отримати з розплавів з різним аніонним і катіонним складом. Проте в літературі зустрічаються думки про важливість чіткого дотримання складу. Зазначено [31–33], що заміна LiCl на NaCl за електроосадження вольфраму з ванни $\text{LiCl-KCl-K}_3\text{WCl}_6$ неприпустима. У фторидних розплавах вважають необхідною умовою дуже малий вміст у ванні іонів хлору, бром, йоду. У патенті [31] висувають вимогу щодо наявності у розплаві хоча б одного з фторидів лужних металів з великим катіонним радіусом (KF , RbF , CsF). Істотною є зміна розмірів кристалітів під час зв'язування іонів вольфраму в комплексні іони з фтором або киснем [20, 21, 33].

Важливіше значення під час вибору складу розплаву мають технологічні фактори: стійкість розплаву (мала леткість), можливість підбору зручних конструкційних матеріалів для електролізера і осадження на задану основу. Ці вимоги змушують, як правило, застосовувати електроліти, в яких вольфрам зв'язаний у міцні комплексні угруповання. У хлоридних розплавах вольфрам досить електропозитивний і може бути осаджений лише на графіт, реній, метали платинової групи. Під час електролізу галогенідно-оксидних і оксидних розплавів, де вольфрам зв'язаний у дуже міцні галогенідно-оксидні й димерні комплекси, коло основ значно розширюється: до них додаються нікель, мідь, молібден, різні сталі [2, 3, 20, 21].

У галогенідних розплавах іони вольфраму знаходяться в нижчих валентних станах, а в галогенідно-оксидних і оксидних – у вищих. Тому за однієї і тієї ж густини струму швидкість осадження в електролітах першого типу набагато вища.

Концентрація осаджуваного металу. Граничну густину струму електролізу визначають концентрацією металу, який осаджується. Тому занадто малі концентрації ($< 1 \text{ mass.}\%$) застосовувати недоцільно. За дуже високих концентрацій ($> 10 \text{ mass.}\%$) погіршуються розсіювальні властивості ванни та мікророзподілення струму на енергетично неоднорідних поверхнях [9], збільшується пружність пари сполук осаджуваного металу над ванною. Тому переважно оптимальна концентрація становить 2...10 mass.%.

Катодна й анодна густина струму. Суцільні осадки отримують під час первинного відновлення іонів осаджуваного металу на катоді. Отже, катодна густина струму повинна бути нижче граничної дифузійної. Саме так визначають верхню межу густини струму [31–33]. Однак густини струму, які реально застосовуються, становлять 10...50% від граничної дифузійної. За більш високих густин струму різко зростає шорсткість осаду. В осадах стовпчастого типу можливе керуван-

ня розміром кристалітів реверсним режимом ведення електролізу [33] або накладанням імпульсів струму [49].

Температура електролізу. Температура впливає на всі стадії формування суцільного осаду. Від температури залежить швидкість дифузії вольфраму в основу, що визначає міцність зчеплення та нижню межу отримання зчепленого осаду. Підвищення температури полегшує перенос речовини і всі стадії електрохімічного процесу, що призводить до зародження меншого числа кристалів на катоді і їх збільшення [2, 3, 20, 21, 50]. Із зниженням температури зменшується розчинність проміжних продуктів електродних реакцій, продуктів побічних реакцій домішок, які співосаджуються, у розплаві та в осаді. Нижня межа температури тут залежить від чистоти розплаву, конструкційних матеріалів, атмосфери над ванною.

Матеріал і структура основи. Вплив основи може сягати на значні товщини для осадів стовпчастого типу [51, 52]. Під час осадження на власній основі, як і на основах з інших матеріалів, значну роль відіграє явище епітаксії: початкове число зерен і їх орієнтацію визначає структура підкладки.

Пасивування. Вивчено [2] вплив осадження кремнію на структуру суцільних осадів вольфраму, одержаних з хлоридної ванни. Встановлено, що введення фторсилікату натрію в розплав до 10 mass.% дає можливість отримати навіть при 1173 К гладкий суцільний осад товщиною 0,5 mm. В осаді містилося 0,001...0,01 mass.% кремнію.

Досліджували [2] вплив атмосфери (повітря, аргон, вуглекислий газ та їх суміші) над ванною на електроосадження вольфраму з оксидних електролітів $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$. Показано, що заміна повітряної атмосфери на атмосферу інертного газу не впливає на структуру осаду, а введення CO_2 призводить до зменшення розміру зерен.

Добавки іонів нікелю або кобальту в розплав для електроосадження вольфраму призводять до подрібнення зерна осаду. При цьому мікротвердість осадів зростає до 650...800 kg/mm² [51].

Аналіз наведених результатів показує, що ступінь впливу добавок залежить від їх температури і природи. Сама добавка впливає лише в тому випадку, коли, осідаючи, утворює частинки самостійної фази.

Валентний стан іонів осаджуваного металу. Показано [1–3] роль валентного стану в отриманні суцільних осадів вольфраму. Суцільні осади можуть бути одержані лише тоді, коли співвідношення концентрацій вищої та нижчої валентних форм іонів відповідатиме рівновазі з металом у галогенідних розплавах. У галогенідно-оксидних і оксидних розплавах вищій валентній формі повинна відповідати рівновага з металом.

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

SUMMARY. A review of the experimental investigations on electrochemical deposition of tungsten from ionic melts is done. The used electrolytes are classified depending on the deposit structure.

Виконання роботи частково фінансовано Міністерством освіти і науки України за науково-дослідницьким проектом французько-української програми “Дніпро” (договір № М/91 – 2009).

1. Антонов С. П., Ивановский Л. Е., Петенев С. С. Нанесение покрытий из тугоплавких металлов электролизом расплавленных солей // Защита металлов. – 1973. – 9. – С. 567–571.
2. Барбошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. – М.: Наука, 1976. – 380 с.

3. *Малишев В. В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VIA груп і їх сполук в іонних розплавах. – К.: Вид-во ВМУРОЛ “Україна”, 2004. – 323 с.
4. *Van Liempt J. A.* Electrodeposition of tungsten from fused salts // *Electrochem. Angew. Phys. Chem.* – 1925. – **31**. – P. 249–256.
5. *Заворохин Л. Н.* Электроосаждение вольфрама из вольфраматных расплавов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Свердловск, 1977. – 26 с.
6. *Плаксин С. В., Барабошкин А. Н.* Электроосаждение монокристаллических осадков вольфрама из вольфраматных расплавов // *Электродные процессы в галогенидных и оксидных электролитах.* – Свердловск: РИСО УНЦ, 1981. – С. 22–26.
7. *Барабошкин А. Н., Тарасова К. П., Назаров В. А.* Изучение состава и структуры катодных осадков при электролизе расплавленных смесей $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ // *Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР.* – 1973. – Вып. 19. – С. 44–47.
8. *Тарасова К. П., Назаров В. А., Есина Н. О.* Состав и структура катодных осадков при электролизе вольфраматных солей // *Там же.* – 1974. – Вып. 21. – С. 61–65.
9. *Ракша В. Р., Калиев К. А., Шурдумов Р. К.* Изучение катодных продуктов электролиза вольфраматно-метофосфатных расплавов // *Высокотемпературная физическая химия и электрохимия.* – Свердловск: РИСО УНЦ, 1981. – Вып. 27. – С. 112–116.
10. *Кукоз Ф. И., Гончаров В. И., Асфацадурьян М. Ю.* Электроосаждение литий-вольфрамовых бронз из хлоридно-вольфраматного расплава // *Тез. докл. III Уральск. конф. “Высокотемпературная физ. химия и электрохимия”.* – Свердловск, 1981. – С. 95–96.
11. *Барабошкин А. Н., Калиев К. А., Захарьяш С. М.* Изучение катодных продуктов электролиза вольфраматных расплавов // *Химия и технология молибдена и вольфрама.* – 1973. – Вып. 4. – С. 130–132.
12. *Collins C. V. and Ostertag W.* Single crystal preparation of cubic rare-earth tungsten bronzes // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1966. – **83**. – P. 3171–3176.
13. *Барабошкин А. Н., Философова А. Б., Салтыкова Н. А.* Электроосаждение дендритных осадков вольфрама из вольфраматных расплавов // *Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР.* – 1969. – Вып. 13. – С. 49–52.
14. *Miller J.* Obtaining Mode of Tungsten Big Crystalline Dendrite Deposit // *J. of Electrochem. Soc.* – 1969. – **116**, № 9. – P. 815–818.
15. *Михайлов В. В.* Цветная металлургия США. – М.: Минцвермет СССР, 1972. – 496 с.
16. *Балихин В. С., Резниченко А. В.* Рафинирование вольфрама в хлоридно-фторидных расплавах // *Цветные металлы.* – 1979. – № 10. – С. 59–62.
17. *Morita I., Marukawa G., and Hito M.* Fluoroborate Electrolyte for Tungsten Electrodeposition // *J. of Electrochem. Soc.* – 1975. – **122**, № 8. – P. 703–707.
18. *Имамов Т. Х., Базаров Р. Н., Кальков А. А.* Электрохимический метод получения молибдена и вольфрама из расплавленных сред // *Электрохимия.* – 1974. – **10**. – С. 1223–1228.
19. *White S. H. and Twardoch U. M.* The chemistry and electrochemistry associated with the electroplating of group VIA transition metals // *J. Appl. Electrochem.* – 1987. – **17**. – P. 225.
20. *Chemistry and Electrochemistry of Tungsten-Containing Ionic Melt / V. V. Malyshev, A. I. Gab, N. N. Uskova, and V. V. Soloviev // Molten Salts. Bulletin.* – 2004. – № 2. – P. 1–10.
21. *Malyshev V., Gab A., and Gaune-Escard M.* Molybdenum Electrometallurgical Processes in Ionic Melts // *Materials and Manufacturing Processes.* – 2008. – **23**, № 8. – P. 748–751.
22. *Chuk-Ching Ma.* Electrodeposition of tungsten from pyrosulfate melts // *Ind. Eng. Chem.* – 1952. – **44**. – P. 342–347.
23. *Mellors G. W. and Senderoff S.* The Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals // *J. of Electrochem. Soc.* – 1966. – **113**, № 1. – P. 60–66.
24. *Baker D. H.* Electrowinning molybdenum and tungsten // *J. Met.* – 1964. – **16**. – P. 873–879.
25. *Stern K. H., Stenly T., and Gadomsky S. T.* Electrodeposition of Tungsten Powders from Mineral-Salt Electrolyte // *J. of Electrochem. Soc.* – 1983. – **130**, № 2. – P. 300–305.
26. *Сучков А. Б., Румянцева Г. В., Демачев А. Р.* Электролитическое получение вольфрамового порошка // *Порошковая металлургия.* – 1971. – **12**. – С. 1–3.
27. *Чернобаев Я. П., Антишин Л. Н., Лошкарев М. П.* Получение дисперсных металлических порошков электровосстановлением труднорастворимых соединений в расплавленных средах // *Докл. АН УССР.* – 1963. – **5**. – С. 618–623.
28. *Калиев К. А., Аскентьев А. Г., Барабошкин А. Н.* Изучение начальной стадии электроосаждения кристаллов натрий-вольфрамовых бронз из вольфраматных расплавов // *Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР.* – 1979. – Вып. 28. – С. 47–52.

29. *Malyshev V., Gab A., and Gaune-Escard M.* Initial stages of nucleation of molybdenum and tungsten carbide phases in tungstate-molybdate-carbonate melts // *J. Applied. Electrochemistry*. – 2008. – **38**. – P. 315–320.
30. *Ивановский Л. Е.* Нанесение покрытий из тугоплавких металлов электролизом расплавленных солей // *Физ. химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов*. – Свердловск: РИСО УНЦ АН СССР, 1973. – С. 79–82.
31. *Stern K. H., Deanhardt M. L.* Tungsten Coatings from Molten Fluorides // *J. of Thin Solid Films*. – 1983. – **10**, № 1. – P. 9–12.
32. *Mellors G. W. and Senderoff S.* The electroforming of refractory metals // *Plating*. – 1964. – **51**. – P. 972–976.
33. *Senderoff S. and Mellors G. W.* Electrodeposition of coherent deposits of the refractory metals // *Science*. – 1973. – **153**. – P. 1475–1479.
34. *Барабощкин А. Н., Салтыкова Н. А., Семенов В. Г.* Электроосаждение вольфрама и его сплавов из фторидных расплавов // *Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР*. – 1976. – Вып. 24. – С. 28–32.
35. *Davis G. L. and Gentry C. H. R.* Coatings electrodeposition from metaborate melts // *Metallurgia*. – 1956. – **33**. – P. 3–9.
36. *McCawley F. X., Kenahan C. D., and Schlain R. U. S.* Polytungstate – Metaborate Melts for Tungsten Electrodeposition // *Bur. Min. Rept. Invest.* – 1964. – № 6454. – P. 3–64.
37. *Чижиков Д. М., Трусова В. Г., Пятакова М. И.* Хлоридно-карбонатный электролит для вольфрамирания // *Цветные металлы*. – 1965. – № 3. – P. 49–53.
38. *Чижиков Д. М., Трусова В. Г., Пятакова М. И.* Хлоридно-перренатный электролит для осаждения вольфрама // Там же. – 1973. – № 4. – P. 46–51.
39. *Делимарский Ю. К., Пархоменко Н. И., Грищенко В. Ф.* Получение вольфрамовых покрытий электролизом оксихлоридных расплавов // *Защита металлов*. – 1976. – **12**. – С. 726–729.
40. *Шаповал В. И., Грищенко В. Ф., Пархоменко Н. И.* Хлоридно-вольфраматный электролит для электроосаждения вольфрама // *Укр. хим. журн.* – 1974. – № 6. – С. 26–31.
41. *Туманова Н. Х., Барчук Л. П.* Гальванические покрытия из ионных расплавов – К.: Техника, 1983. – 165 с.
42. *Структура сплошных слоев вольфрама, электроосажденных из хлоридного расплава / А. Н. Барабощкин, А. М. Молчанов, З. С. Мартемьянова, О. Н. Виноградов-Жабров // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ СССР. – 1976. – Вып. 23. – С. 46–51.*
43. *Барабощкин А. Н., Молчанов А. М.* Электролит для осаждения вольфрама из хлоридных расплавов // Там же. – 1977. – Вып. 24. – С. 33–37.
44. *Белос С. Ф., Игумнов С. Ф., Козлова В. А.* Нанесения вольфрамовых покрытий на электроотрицательные металлы // *Расплавы*. – 1981. – № 2. – P. 20–25.
45. *Балихин В. С., Павловский В. С.* О нанесении вольфрамовых покрытий электролизом солевых расплавов // *Цветные металлы*. – 1975. – **3**. – С. 70–73.
46. *Барабощкин А. Н., Перевозкин В. К., Пономарева Е. С.* Структура вольфрамовых покрытий, полученных электролизом хлоридно-вольфраматных расплавов // *Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР*. – 1968. – Вып. 11. – С. 45–49.
47. *Барабощкин А. Н., Мартемьянова Е. С., Шунайлов А. Ф.* Структура сплошных осадков вольфрама, полученных электролизом расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ // Там же. – 1974. – Вып. 21. – С. 66–69.
48. *Барабощкин А. Н., Молчанов А. М., Мартемьянова Е. С.* Электроосаждение вольфрама из хлоридновольфраматных расплавов // Там же. – 1975. – Вып. 23. – С. 46–51.
49. *Structure and Electrochemistry of Tungsten-Containing Ionic Melts / V. V. Malyshev, A. I. Gab, N. N. Uskova, V. V. Soloviev // Proc. of Int. Symp. of Ionic Liquids in Honour of Marcelle Gaune-Escard (June 26–28). – France: Carry le Rouet, 2003. – P. 517–532.*
50. *Плаксин С. В., Барабощкин А. Н.* Электроосаждение вольфрама из вольфраматных расплавов различного состава // *Электродные процессы в галогенидных и оксидных электролитах*. – 1981. – С. 22–26.
51. *Малышев В. В., Пожуев В. И.* Электроосаждение и свойства гальванических покрытий молибден (вольфрам)–никель (кобальт) // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2007. – № 2. – С. 94–101.
52. *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. Урсуньяк // Metallurgia. – 2008. – Вып. 18. – С. 92–101.*

Одержано 12.01.2010