

В. В. Малышев, А. И. Габ, Д. Б. Шахнин, Н. Н. Ускова, З. Устундаг*

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ИЗ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Изучены электроосаждение покрытий из карбида вольфрама и диборида циркония, их физико-химические и механические свойства на стальных материалах. Покрытия повышают износостойкость стальных образцов в 6—11 раз, а абразивную стойкость — в 7—10 раз. Это позволяет рекомендовать нанесение покрытий карбида вольфрама и диборида циркония из ионных расплавов для повышения поверхностной твердости, износостойкости, абразивной и коррозионной стойкости стальных материалов.

***Ключевые слова:** молибден, вольфрам, карбиды, ионные расплавы, электроосаждение, физико-химические свойства.*

Нанесение покрытий на основе тугоплавких соединений металлов IV—VIb групп с углеродом, бором и кремнием является в ряде случаев наиболее эффективным, а иногда и единственно возможным средством решения сложных технических проблем [1—3]. Эти покрытия отличаются и другой важной особенностью — они экономически рентабельны, поскольку их применение позволяет в ряде случаев упростить технологию, а также заменить дорогостоящие и редкие металлы менее дефицитными без существенного изменения работоспособности деталей, конструкций и агрегатов. Износо- и жаростойкие покрытия позволяют увеличить срок службы и повысить надежность работы деталей машин и инструментов. В работе [4] отмечается перспективность нанесения покрытий из карбидов и боридов металлов IV—VIb подгрупп на носители катализаторов в качестве промежуточных или активных соединений или каталитических слоев.

Одним из перспективных методов нанесения покрытий на основе тугоплавких соединений является высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС) из ионных расплавов [2, 3]. Ранее нами было осуществлено нанесение покрытий из карбида молибдена путем электролиза оксидных вольфрамат-молибдат-карбонатных расплавов [5] и изучены их физико-химические свойства на сталях [6]. Карбид вольфрама W_2C и диборид циркония ZrB_2 имеют более высокую микротвердость (30 и 31,5 ГПа) и температуру плавления (2795 и 3040 °С), чем карбид молибдена Mo_2C [7], что позволяет ожидать повышенных физико-механических и эксплуатационных характеристик изделий с такими покрытиями.

* В. В. Малышев — доктор технических наук, профессор, директор Инженерно-технологического института Университета “Украина”, Киев; А. И. Габ — кандидат химических наук, доцент, там же; Д. Б. Шахнин — кандидат химических наук, доцент, там же; Н. Н. Ускова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев; З. Устундаг — PhD, доцент Университета Думлупинар.

Нами разработаны способы электролитического нанесения покрытий W_2C [8] и ZrB_2 [9] из ионных расплавов. С учетом закономерностей электроосаждения вольфрама, циркония, углерода и бора из расплавов, термодинамических данных о напряжениях разложения соответствующих соединений и технологических особенностей осаждения покрытий из карбида вольфрама нами выбран галогенидно-оксидный расплав $NaCl—LiF—Na_2WO_4—Na_2CO_3$, а для покрытий из диборида циркония — галогенидный расплав $NaCl—KCl—NaF—K_2ZrF_6—KBF_4$. Механизм высокотемпературного электрохимического синтеза в этих расплавах детально изучен в работе [10].

Методика исследования и материалы

Электролиз расплавов осуществляли в графитовых контейнерах марки МПГ-7, которые одновременно служили анодами. Расплав готовили из предварительно просушенных реактивов $NaCl$, KCl и NaF марки ХЧ, а также K_2ZrF_6 , KBF_4 , Na_2WO_4 и Na_2CO_3 марки ЧДА. Электролит очищали электролизом при катодной плотности тока $10—15$ А/дм² до достижения устойчивого осаждения сплошного покрытия. Катоды — стальные пластины размерами 1×2 см на никелевом токоподводе. Осадки подвергали рентгено- и металлографическому анализу. Толщину покрытия и скорость осаждения оценивали гравиметрически, а также микрометром ВТО-25 и индикатором 2ИГМ на плоскопараллельных пластинках. Микротвердость на поперечном шлифе определяли прибором ПМТ-3 при нагрузке 1 Н; параметры решетки — дифрактометром ДРОН-4 в CuK_α -излучении; толщину покрытий — индикатором 2ИГМ, а в отдельных случаях — металлографически. Стационарные и нестационарные токовые режимы задавали потенциостатом ПИ-50.1. Микроанализ шлифов проводили на оптических металлографических микроскопах МИМ-8М и Эпиквант. Распределение элементов между покрытием и основой выявляли микрорентгеноспектральным анализом на анализаторе MS-46 Camesa.

Для определения пористости покрытий, нанесенных на стальную поверхность, применяли раствор феррицианида калия ($K_3[Fe(CN)_6]$ — 10 г/л, $NaCl$ — 20 г/л). Продолжительность испытания — 5 мин. Прочность сцепления осадков с основой оценивали в процессе испытаний на износостойкость на машине СМЦ-2 при удельной нагрузке 5 МПа в среде трансформаторного масла. Испытания на абразивную стойкость образцов стали 45 с покрытиями выполняли в соответствии с ГОСТ 23208-89 в среде электрокорунда фракции 150 мкм при твердости 45 МПа. Стойкость против общей коррозии изучали при полном погружении в агрессивную среду. Методики испытаний, литературные ссылки на них, а также физико-химические свойства гальванопокрытий Mo_2C (для сравнения с покрытиями настоящей работы) приведены в работе [6].

Результаты исследований и их обсуждение

Влияние параметров электролиза на состав и структуру покрытий

В работе [8] для расплава $NaCl—LiF$ (3 : 1) (% (мас.)) определены области потенциалов выделения вольфрама, углерода и карбида вольфрама.

Вольфрам восстанавливается из вольфрамат-иона при потенциалах на 100—150 мВ отрицательнее, чем углерод из карбонат-иона. При концентрациях, соответствующих составу расплавов для осуществления синтеза, электровосстановление вольфрамат- и карбонат-ионов происходит одновременно в достаточно узком интервале потенциалов (рис. 1). Вольфрам и углерод способны образовывать два карбида — WC и W₂C. Добиться кристаллизации WC в виде сплошного осадка практически невозможно, поскольку WC образуется при некотором избытке свободного углерода, а углерод, как известно, пассивирует фронт роста электролитических осадков [8]. Поэтому для кристаллизации карбида вольфрама в виде сплошного осадка необходим более точный контроль процесса электросинтеза и проводить его необходимо в режиме получения W₂C. Эксперименты при 1173 К показали, что для осаждения покрытий карбида вольфрама можно использовать расплав, содержащий 5% (мас.) Na₂WO₄. При содержании Na₂CO₃ до 0,2% (мас.) на катоде выделяются

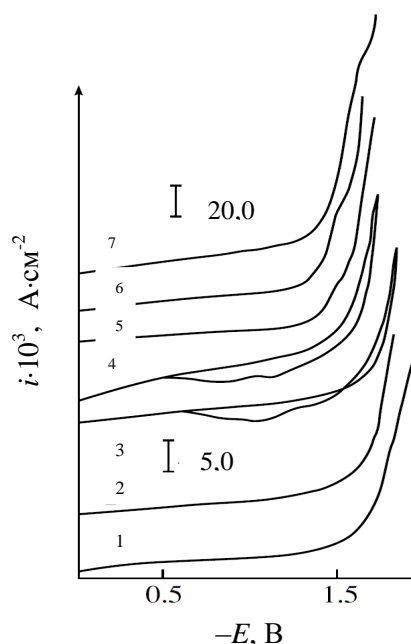


Рис. 1. Вольтамперограммы расплава NaCl—LiF (3 : 1 (% мас.)) (1) при последовательном добавлении Na₂WO₄ (2—4) и Na₂CO₃ (5—7), моль/см³: 2 — 1,1·10⁻⁴; 3 — 1,6·10⁻⁴; 4 — 2,8·10⁻⁴; 5 — 0,6·10⁻⁴; 6 — 1,3·10⁻⁴; 7 — 3,2·10⁻⁴. T = 1123 К, катод — Pt, скорость поляризации — 0,1 В/с

Fig. 1. Voltammograms of melt NaCl—LiF (3 : 1 (% wt.)) (1) with successive addition of Na₂WO₄ (2—4) and Na₂CO₃ (5—7), mol/cm³: 2 — 1,1·10⁻⁴; 3 — 1,6·10⁻⁴; 4 — 2,8·10⁻⁴; 5 — 0,6·10⁻⁴; 6 — 1,3·10⁻⁴; 7 — 3,2·10⁻⁴. T = 123 К, cathode — Pt, polarization rate — 0,1 V/s

сплошные осадки сплавов W—W₂C, состав которых также зависит от концентрации карбоната. При концентрации 0,2—0,5% (мас.) Na₂CO₃ появляются сплошные осадки W₂C, при 0,5—1,0% (мас.) — сплошные осадки W₂C—WC, а при еще больших концентрациях — несцепленный осадок W₂C—WC.

Для изучения влияния других параметров электролиза на свойства и структуру покрытий W₂C выбран оптимальный расплав NaCl—LiF—5Na₂WO₄—0,4 Na₂CO₃ (% (мас.)). Сплошные осадки получены при 1073—1173 К. При меньшей температуре наряду с металлом или карбидом осаждаются оксиды вольфрама. Хорошо сцепленные равномерные и беспористые покрытия получены при катодной плотности тока 2—15 А/дм² и скорости осаждения 2—20 мкм/ч (рис. 2). Выход покрытий W₂C по току — до 40—50%, их толщина — до 50 мкм. Низкий выход покрытия по току обусловлен нарушением роста осадка в результате его пассивации образующимся при электродной реакции оксидом лития. В дальнейшем карбид осаждается в виде покрытия и главным образом порошка, в результате толщина покрытий не превышает 50 мкм.

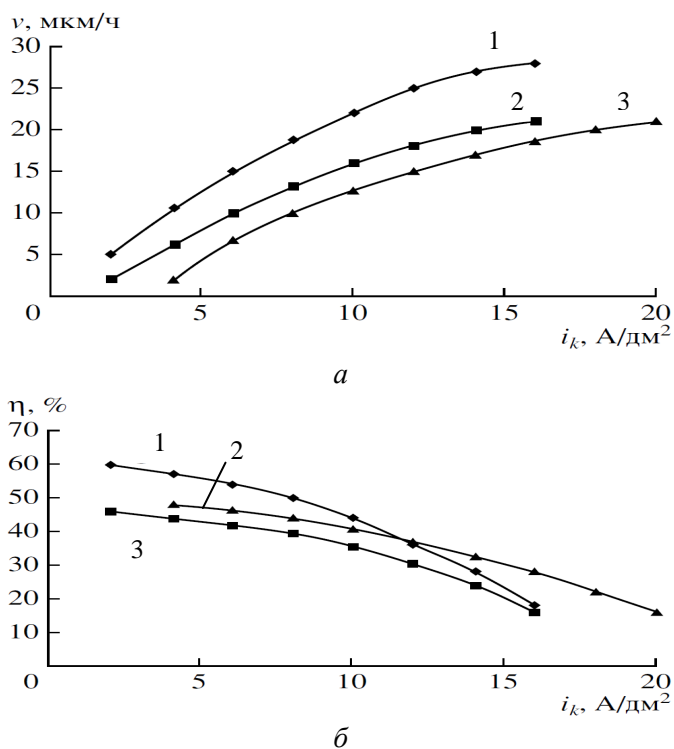


Рис. 2. Зависимости скорости осаждения покрытий (а) и выхода по току (б) на образцах Ст. 3 от плотности тока. Покрытия — Mo₂C (1) [5], W₂C (2), ZrB₂ (3)

Fig. 2. Dependence of deposition rate of coatings (a) and current output (b) onto the St. 3 samples from the current density. Coating — Mo₂C (1) [5], W₂C (2), ZrB₂ (3)

Размер зерна покрытий уменьшали, применяя реверсивный режим электролиза (рис. 3). Отношение длительности катодного импульса к анодному τ_k/τ_a , изменяли в пределах 30—60, длительность анодного периода составляла 0,5—1,5 с при плотности тока 15—50 А/дм². В результате удалось увеличить толщину карбидного покрытия до 100 мкм. Оптимальные параметры реверсного режима: $\tau_k = 45$ с, $\tau_a = 1,5$ с, $i_k = 8—10$ А/дм², $i_a = 20—30$ А/дм².

Посредством хроновольтамперметрических исследований [9] установлено, что обеспечить устойчивый разряд совместных комплексов циркония и бора можно, если поддерживать в расплаве KCl—NaCl молярное соотношение $[\text{Zr(IV)} + \text{B(III)}] : [\text{F}^-] > 1 : 4$ (при соотношении $[\text{Zr(IV)}] : [\text{B(III)}] = 1 : 2$). При этих условиях вместо парциальных волн электровосстановления комплексов циркония и бора на вольтамперограммах появляется волна электровосстановления хлоридно-фторидных гетероядерных комплексов циркония и бора (рис. 4). Однородная фаза диборида циркония при этом образуется в широком интервале плотностей тока. Абсолютная величина суммарной концентрации Zr(IV) и B(III) в электролите (в интервале 0,6—30% (мас.)) не оказывает существенного влияния на состав продукта и технико-экономические показатели процесса. Исследования показали, что температурный порог начала синтеза в изучаемом расплаве находится в интервале 923—943 К. Оптимальны для получения покрытий интервал 1073—1173 К при катодной плотности тока 5—20 А/дм².

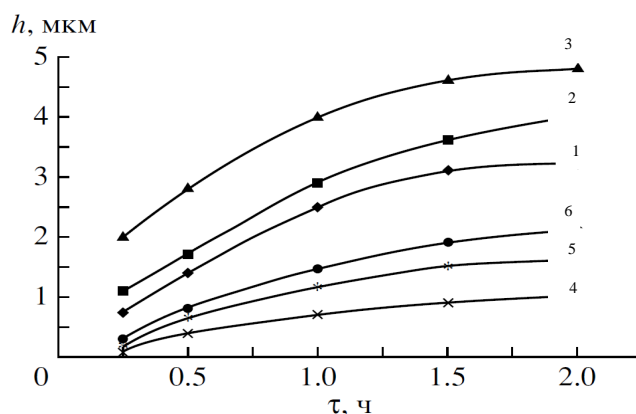


Рис. 3. Зависимости амплитуды шероховатости покрытий на образцах Ст. 3 от продолжительности электролиза: 1—3 — постоянный ток $i_k = 6$ А/дм²; 4—6 — реверсивный режим осаждения. Покрытия — Mo₂C (1, 4) [5]; W₂C (2, 5); ZrB₂ (3, 6)

Fig. 3. Dependences of the coatings roughness amplitude at St. 3 samples from the electrolysis duration: 1—3 — constant current $i_k = 6$ А/дм²; 4—6 — reverse mode of precipitation. Coating — Mo₂C (1, 4) [5]; W₂C (2, 5); ZrB₂ (3, 6)

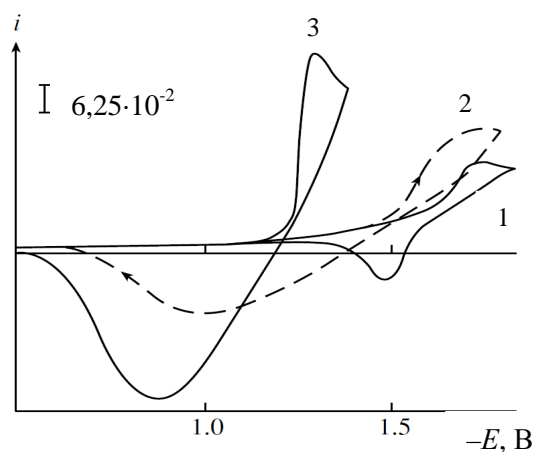


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы: 1 — электровосстановление комплексов циркония в расплаве $\text{KCl—NaCl—NaF—K}_2\text{ZrF}_6$ $\{C_{\text{Zr}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/ cm^3 , $[\text{Zr(IV)}] : [\text{F}^-] = 1 : 15\}$; 2 — электровосстановление комплексов бора в расплаве KCl—NaCl—KBF_4 $\{C_{\text{B}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/ cm^3 , $[\text{B(III)}] : [\text{F}^-] = 1 : 15\}$; 3 — синтез диборида циркония в расплаве $\text{KCl—NaCl—NaF—K}_2\text{ZrF}_6\text{—KBF}_4$ $\{[\text{Zr(IV)}] + \text{B(III)}] : [\text{F}^-] = 1 : 15\}$

Fig. 4. Cyclic voltammograms: 1 — electroreduction of zirconium complexes in the melt of $\text{KCl—NaCl—NaF—K}_2\text{ZrF}_6$ $\{C_{\text{Zr}} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/ cm^3 , $[\text{Zr(IV)}] : [\text{F}^-] = 1 : 15\}$; 2 — electroreduction of boron complexes in the melt KCl—NaCl—KBF_4 $\{C_{\text{B}} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/ cm^3 , $[\text{B(III)}] : [\text{F}^-] = 1 : 15\}$; 3 — synthesis of zirconium diboride in the melt $\text{KCl—NaCl—NaF—K}_2\text{ZrF}_6\text{—KBF}_4$ $\{[\text{Zr(IV)}] + \text{B(III)}] : [\text{F}^-] = 1 : 15\}$

Физико-химические и эксплуатационные свойства покрытий

Внешне покрытия представляют собой темно-серые мелкокристаллические осадки со столбчатой структурой (рис. 5). Концентрация металлических примесей, по данным микрорентгеноспектрального анализа, включая Al, Cr, Ni и Fe, составляла $2 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-4}\%$ (мас.). При таком содержании они не влияют заметно на структуру покрытий. Отсутствие отслаивания покрытий при различных вариантах испытания косвенно подтверждает высокую прочность сцепления. Пористость покрытий определяли, накладывая на испытуемую поверхность покрытых образцов стальной 3 и 45 фильтровальную бумагу, пропитанную раствором феррицианида калия. Среднее число пор на 100 cm^2 при оптимальных режимах нанесения покрытий не превышает 4—7, что равносильно беспористости.

Микротвердость покрытий карбида молибдена составляет 18—19 [6], карбида вольфрама — 29—31, диборида циркония — 31—32 ГПа. Качественный и полуколичественный микрорентгеноспектральный анализы шлифов поперечных сечений на электронном зонде MS-46 Самеса показали наличие диффузионной зоны, обеспечивающей адгезию покрытия к основе. Непрерывность перехода покрытия в основу подтверждается стереосканограммами сколов покрытых образцов.

Испытанию на износо- и абразивную стойкость подвергали образцы стали 45 с различными покрытиями. Контртело — закаленная сталь 45. В результате нанесения карбидомолибденовых покрытий износостойкость образцов увеличилась в 5—7 раз [5], карбидовольфрамовых — в 6—9 раз, диборидоциркониевых — в 8—11 раз. Абразивная стойкость образцов

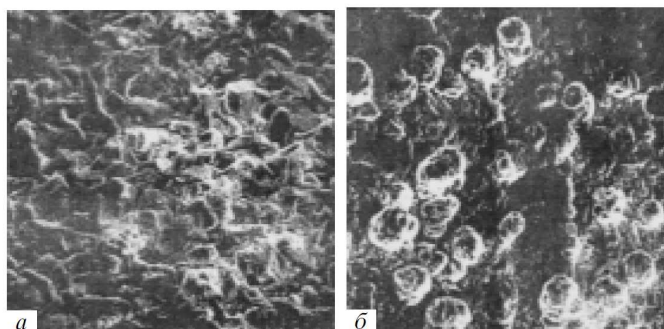


Рис. 5. Микроструктуры поверхностей карбида вольфрама (а) и диборида циркония (б), осажденных на стальные образцы

Fig. 5. Microstructures of the surfaces of tungsten carbide (a) and zirconium diboride (b) deposited onto steel samples

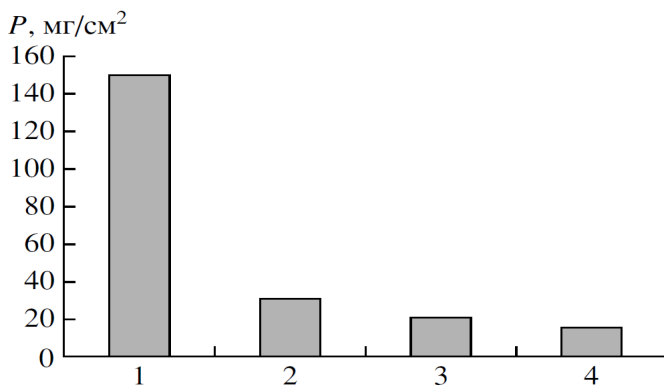


Рис. 6. Гистограмма абразивной стойкости образцов стали 45 (1) и гальванопокрытий Mo₂C (2) [5], W₂C (3) и ZrB₂ (4)

Fig. 6. Histogram of the abrasion resistance of the samples: 1 — steel 45; 2 — electroplating of Mo₂C [5]; 3 — electroplating W₂C; 4 — electroplating ZrB₂

стали 45 с карбидомолибденовыми покрытиями увеличилась в 4—6 раз [5], карбидовольфрамовыми — в 7—8 раз, диборидоциркониевыми — в 8—10 раз (рис. 6).

Коррозионную стойкость изделий из стали 3, покрытых W_2C и ZrB_2 , проверяли в 3%-ном растворе хлорида натрия в течение 96 ч, в концентрированных растворах HCl (38% (мас.)), H_2SO_4 (95,1% (мас.)) и H_3PO_4 (85,9% (мас.)) при комнатной температуре в течение 20 ч и в нагретых до 80 °С, но разбавленных до концентрации 9,5% (мас.) этих же кислот в течение 8,5 ч. Скорость коррозии оценивали по убыли массы. Результаты коррозионных испытаний с соответствующими группами и баллами стойкости представлены в табл. 1 и 2. Коррозионная стойкость изделий возрастает в 10—3000 раз по сравнению с основой, а в отдельных средах покрытые образцы практически не корродируют.

Т а б л и ц а 1. Отрицательный показатель изменения массы K_m^I и средняя скорость коррозии K_V^I основы из стали 3 и ее образцов с покрытиями из карбида вольфрама K_m^{II} , K_V^{II}

Table 1. Negative mass change index K_m^I and average corrosion rate K_V^I of the steel 3 substrate and its samples with tungsten carbide coatings K_m^{II} , K_V^{II}

Коррозионная среда	K_m^I	K_V^I	K_m^{II}	K_V^{II}	K_m^{II}/K_m^I	Группа, балл
	г/(м ² ·ч)		мм/ч			
3%-ный раствор NaCl	0,58—0,66	0,047—0,056	0,65—0,75	0,045—0,054	12—16	Устойчивые, балл 4
Раствор HCl (9,5 мол. доля), T = 70—80 °C	599—689	0,78—1,15	571—657	0,74—1,09	520—882	Снижена устойчивость, балл 4
Раствор H ₂ SO ₄ (9,5 мол. доля), T = 70—80 °C	265—282	0,25—0,27	297—317	0,24—0,25	1018—1128	Устойчивые, балл 5
Раствор H ₃ PO ₄ , T = 70—80 °C	530—571	0,25—0,27	542—594	0,24—0,26	1960—2290	Устойчивые, балл 5
HCl конц.	332—370	1,04—2,29	373—415	0,99—2,18	143—360	Малоустойчивые, балл 8
H ₂ SO ₄ конц.	5,26—6,04	0,02—0,03	5,91—6,78	0,02—0,03	146—232	Устойчивые, балл 5
H ₃ PO ₄ конц.	13—15	0,10	15—17	0,09—0,15	85—150	Устойчивые, балл 5

Т а б л и ц а 2. Отрицательный показатель изменения массы K_m^I и средняя скорость коррозии K_v^I основы из стали 3 и ее образцов с покрытиями из диборида циркония K_m^{II} , K_v^{II}

Table 2. Negative mass change index K_m^I and average corrosion rate K_v^I of the steel 3 substrate and its samples with zirconium diboride coatings K_m^{II} , K_v^{II}

Коррозионная среда	K_m^I	K_v^I	K_m^{II}	K_v^{II}	K_m^{II}/K_m^I	Группа, балл
	г/(м ² ·ч)		мм/ч			
3%-ный раствор NaCl	0,58—0,66	0,031—0,043	0,65—0,75	0,041—0,048	13—21	Устойчивые, балл 4
Раствор HCl (9,5 мол. доля), T = 70—80 °C	599—689	0,063—0,081	571—657	0,061—0,082	7395—10936	Устойчивые, балл 4
Раствор H ₂ SO ₄ (9,5 мол. доля), T = 70—80 °C	265—282	0,19—0,23	297—317	0,21—0,22	1152—1484	Устойчивые, балл 5
Раствор H ₃ PO ₄ , T = 70—80 °C	530—571	0,15—0,19	542—594	0,19—0,21	2789—3806	Устойчивые, балл 5
HCl конц.	332—370	0,96—1,56	373—415	0,83—1,56	213—385	Малоустойчивые, балл 7
H ₂ SO ₄ конц.	5,26—6,04	0,01—0,03	5,91—6,78	0,01—0,02	175—604	Устойчивые, балл 5
H ₃ PO ₄ конц.	13—15	0,06—0,09	15—17	0,08—0,11	144—250	Устойчивые, балл 5

Выводы

Для повышения поверхностной твердости, износостойкости, абразивной и коррозионной стойкости стальных материалов могут быть рекомендованы гальванопокрытия из карбида вольфрама и диборида циркония, нанесенные из ионных расплавов методом высокотемпературного электрохимического синтеза.

РЕЗЮМЕ. Вивчено електроосадження покриттів з карбиду вольфраму і дибориду цирконію, їх фізико-хімічні та механічні властивості на сталевих матеріалах. Покриття підвищують зносостійкість сталевих зразків в 6—11 разів, а абразивну стійкість — в 7—10 разів. Це дозволяє рекомендувати нанесення покриттів карбиду вольфраму і дибориду цирконію з йонних розплавів для підвищення поверхневої твердості, зносостійкості, абразивної та корозійної стійкості сталевих матеріалів.

Ключові слова: молибден, вольфрам, карбіди, іонні розплави, електроосадження, фізико-хімічні властивості.

1. Самсонов Г. В. Тугоплавкие покрытия / Г. В. Самсонов, А. В. Эпик. — М. : Металлургия, 1973. — 400 с.
2. Шаповал В. И. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV—VIA групп / [В. И. Шаповал, В. В. Малышев, И. А. Новоселова, Х. Б. Кушхов] // Успехи химии. — 1995. — 64, № 2. — С. 133—141.

3. *Мальшев В. В.* Успехи высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах на рубеже веков / В. В. Мальшев, Х. Б. Кушхов // Журн. общ. химии. — 2004. — **74**, вып. 8. — С. 1233—1240.
4. *Гордиенко П. С.* Электрохимический синтез на поверхности металлов структур, перспективных для применения в катализе / [П. С. Гордиенко, В. С. Руднев, С. В. Гнеденков и др.] // Журн. прикладной химии. — 1995. — **68**, вып. 6. — С. 971—974.
5. *Onischenko V. A.* Acidic-basic interactions on tungstate melts based on tungsten electroplating out of them / [V. A. Onischenko, V. V. Soloviev, L. A. Chernenko, V. V. Malyshev] // Mater. und Werkstofftechnik (Mater. Sci. and Engineering Technology). — 2015. — **45**, No. 11. — P. 1030—1038.
6. *Malyshev V. V.* Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-oxide and oxide melts / [V. V. Malyshev, V. V. Soloviev, L. A. Chernenko, V. N. Rozhko] // Ibid. — 2015. — **45**, No. 11. — P. 67—72.
7. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений* / Под ред. Т. Я. Косолаповой. — М.: Металлургия, 1986. — 928 с.
8. *Malyshev V.* Chapter 4.9. galvanic coatings of molybdenum and tungsten carbides from oxide melts: Electrodeposition and initial stages of nucleation / [V. Malyshev, D. Shakhnin, A. Gab et al.] // Molten Salts Chemistry and Technology (Eds.: M. Gaune-Escard, G. M. Haarberg). — Wiley, 2014. — P. 303—317.
9. *Malyshev V.* Chapter 4.8. Effect of electrolysis parameters on the coatings composition and properties during electrodeposition of tungsten carbides and zirconium diborides / [V. Malyshev, D. Shakhnin, A. Gab et al.] // Ibid. — Wiley, 2014. — P. 295—301.
10. *Заруцкий И. В.* Электрохимия галогенидных комплексов бора во фторидно-хлоридных расплавах / И. В. Заруцкий, В. В. Мальшев, В. И. Шаповал // Расплавы. — 1999. — № 4. — С. 83—91.

Поступила 10.12.17

Malyshev V. V., Gab A. I., Shakhnin D. B., Uskova N. N., Ustundag Z.

Electrodeposition of molybdenum and tungsten carbides coatings from ionic melts and their physico-chemical properties

The electrodeposition of tungsten carbide and zirconium diboride coatings on steel-based materials has been studied, as well as their physico-chemical and mechanical properties. These coatings increase the wear resistance of steel samples by 6—11 times, as well as the abrasion resistance — by 7—10 times. This allows us to recommend the tungsten carbide and zirconium diboride coatings deposition from ionic melts to increase the surface hardness, wear resistance, abrasion and corrosion resistance of steel materials.

Keywords: *molybdenum, tungsten, carbides, ionic melts, electro-deposition, physico-chemical properties.*