

УДК 669.1+669.2/8

**УПРАВЛЕНИЕ СОСТАВОМ КАТОДНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ МОЛИБДЕН-, ВОЛЬФРАМ- И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ И ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ****В. В. Малышев**Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины  
просп. академика Палладина, 32/34, г. Киев, 03680, Украина**В. В. Соловьев, Л. А. Черненко**Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка  
просп. Первомайский, 24, г. Полтава, 36011, Украина. E-mail: Schernenko@mail.ru**А. И. Габ**

Открытый международный университет развития человека «Украина», г. Киев, Украина

**М. Гон-Эскар**

Институт промышленных термических систем университета Прованс, г. Марсель, Франция

Изучен состав катодных продуктов галогенидно-оксидных и оксидных карбонатосодержащих расплавов и осуществлен высокотемпературный электрометаллургический синтез покрытий карбидов молибдена и вольфрама. Установлено, что фазовый состав продуктов электролиза определяется концентрацией карбоната в расплаве. Определены условия нанесения гальванопокрытий карбидов молибдена и вольфрама на углеродные, никелевые и медные материалы. Установлены области электровыделения молибдена, вольфрама, их бронз и карбидов, углерода.

**Ключевые слова:** интерметаллиды металлов, высокотемпературный электрохимический синтез, гальванопокрытия карбидов молибдена и вольфрама.

**КЕРУВАННЯ СКЛАДОМ КАТОДНИХ ПРОДУКТІВ ПРИ ЕЛЕКТРОЛІЗІ МОЛІБДЕН-, ВОЛЬФРАМ- І ВУГЛЕЦЕВІСНИХ ГАЛОГЕНІДНО-ОКСИДНИХ І ОКСИДНИХ РОЗПЛАВІВ****В. В. Малишев**Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України  
просп. ім. академіка Палладіна, 32/34, м. Київ 142, 03680, Україна**В. В. Соловійов, Л. А. Черненко**Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка  
просп. Першотравневий, 24, м. Полтава, 36011, Україна. E-mail: Schernenko@mail.ru**А. І. Габ**

Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», м. Київ, Україна

**М. Гон-Ескар**

Інститут промислових термічних систем університету Прованс, м. Марсель, Франція

Досліджено склад катодних продуктів галогенідно-оксидних і оксидних карбонатомісних розплавів та здійснено високотемпературний електрометалургійний синтез покриттів карбідів молібдену і вольфраму. Встановлено, що фазовий склад продуктів електролізу визначається концентрацією карбонату в розплаві. Визначені умови нанесення гальванопокриттів карбідів молібдену та вольфраму на вуглецеві, нікелеві та мідні матеріали. Установлені області електровиділення молібдену, вольфраму, їх бронз і карбідів, вуглецю.

**Ключові слова:** інтерметаліди металів, високотемпературний електрохімічний синтез, гальванопокриття карбідів молібдену і вольфраму.

**АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ.** Повышенный интерес к вопросам разработки новых эффективных методов получения тугоплавких соединений – карбидов, боридов, силицидов, сплавов и интерметаллидов металлов IV–VI В групп – продиктован их использованием для нужд современной техники. Сравнительный анализ существующих методов синтеза металлоподобных тугоплавких соединений показал, что одним из наиболее перспективных, но пока малоизученным является метод высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) [1–3].

В его основе лежат многоэлектронные процессы электровыделения металлов и неметаллов из ионных расплавов. Отсутствие информации о теоретических основах и принципах управления как многоэлектронными процессами, так и процессами ВЭС, не давало возможности осуществлять электрометаллургический синтез на практике. Однако накоплен-

ные на рубеже веков систематические данные по многоэлектронным процессам электровыделения тугоплавких металлов и неметаллов послужили научной основой и толчком к возрождению интереса к проблемам ВЭС.

В связи с этим изучение состава катодных продуктов галогенидно-оксидных и оксидных углеродсодержащих расплавов и осуществление на основе его результатов высокотемпературного электрометаллургического синтеза карбидов молибдена и вольфрама являются актуальной проблемой современного материаловедения.

Целью данного исследования являлось изучение состава катодных продуктов углеродсодержащих расплавов на основе эвтектической смеси хлорида натрия и фторида лития и расплавов на основе вольфрамата натрия в зависимости от условий осу-

ществления электролиза и реализация ВЭС гальванопокрытий карбидов молибдена и вольфрама.

**МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.** Для практического применения галогенидно-оксидных и оксидных карбонатосодержащих расплавов необходимы систематические исследования определения областей электровыделения различных продуктов электролиза.

Для получения покрытий карбидов молибдена и вольфрама нами предложены электролиты на основе эвтектической смеси хлорида натрия и фторида лития [4] или на основе вольфрамата натрия [5–9], в которых растворяются оксиды молибдена или вольфрама (VI), молибдат, вольфрамат и карбонат лития или натрия.

Как и в случае изучения состава катодных продуктов оксидных вольфраматно-молибдатных расплавов [5–9], результаты исследований удобнее представлять в виде диаграмм состава катодных продуктов. Электролиз расплавов  $\text{NaCl-LiF-Na}_2\text{MoO}_4(\text{Na}_2\text{WO}_4)\text{-Na}_2\text{CO}_3$  проводили в графитовых контейнерах марки МПГ-7. Расплав готовили из предварительно просушенных реактивов  $\text{NaCl}$  и  $\text{LiF}$  марки «хч»,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  марки «чда». Электролит очищали от примесей электролизом при катодной плотности тока  $10 \dots 15 \text{ A/дм}^2$  до устойчивого получения сплошного осадка. Катоды – никелевые, медные; стальные пластины  $1 \times 2 \text{ см}$  на никелевом токоподводе.

Осадки исследовали рентгено- и металлографически. Микротвердость на поперечном шлифе определяли прибором ПМТ-3 при нагрузке 100 Гс; параметры решетки – дифрактометром ДРОН-3 в  $\text{Cu-K}_\alpha$  – излучении; толщину покрытий – многооборотным индикатором 2ИГМ, в отдельных случаях – металлографически.

*Галогенидно-оксидные расплавы.* Диаграммы состава катодных продуктов исследуемых систем представлены на рис. 1 и 2.

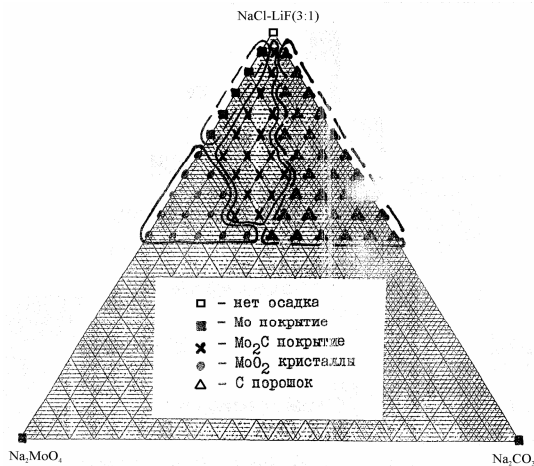


Рисунок 1 – Диаграмма составов катодных продуктов системы  $\text{NaCl-LiF (3:1)-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ :  
 $T = 1173 \text{ K}$ ; катод –  $\text{C, Ni, Cu}$ ; анод – графит;  
 $i_k = (5,0\text{--}7,5) \cdot 10^{-2} \text{ A/см}^2$

Волна восстановления молибдена из молибдат-иона на фоне эвтектического расплава  $\text{NaCl-LiF}$  на  $0,2 \text{ В}$  положительнее волны восстановления вольфрама из вольфрамат-иона и находится практически при тех же потенциалах, что и волна восстановления углерода из карбонат-иона [4]. Это обстоятельство, а также существование карбида молибдена только состава  $\text{Mo}_2\text{C}$ , позволяет легче создавать условия кристаллизации карбида молибдена в виде сплошного осадка. Вольфрам и углерод образуют два карбида –  $\text{WC}$  и  $\text{W}_2\text{C}$ .

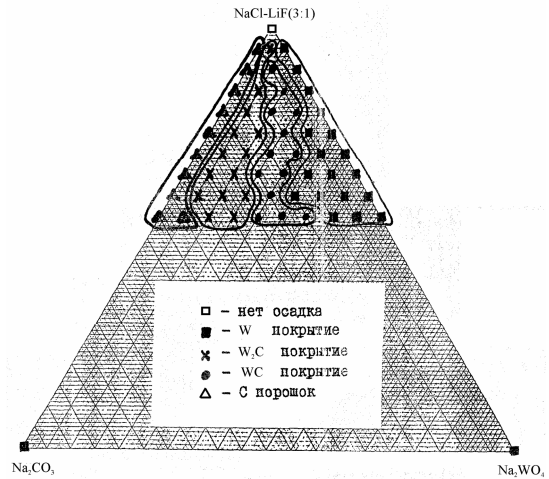


Рисунок 2 – Диаграмма составов катодных продуктов системы  $\text{NaCl-LiF (3:1)-Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ :  
 $T = 1173 \text{ K}$ ; катод –  $\text{C, Ni, Cu}$ ; анод – графит;  
 $i_k = (5,0 \dots 7,5) \cdot 10^{-2} \text{ A/см}^2$

Добиться кристаллизации  $\text{WC}$  в виде сплошного осадка практически невозможно, поскольку  $\text{WC}$  образуется при некотором избытке свободного углерода, а как известно, углерод является пассиватором фронта роста электролитических осадков. Поэтому для кристаллизации карбида вольфрама в виде сплошного осадка необходим более тонкий контроль процесса электросинтеза, и вести его нужно в режиме получения  $\text{W}_2\text{C}$  [10].

Эксперименты при  $1173 \text{ K}$  и катодной плотности тока  $8 \text{ A/дм}^2$  показали, что при концентрации  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  в расплаве не более  $15 \text{ мас. \%}$  на катоде выделяются сплошные осадки молибдена. При большей концентрации молибдата, наряду с молибденом, осаждаются его оксиды.

Для осаждения покрытий  $\text{Mo}_2\text{C}$  использовали расплав, содержащий  $5 \text{ мас. \%}$   $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . При концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до  $2 \text{ мас. \%}$  на катоде выделяются сплошные осадки сплавов  $\text{Mo-Mo}_2\text{C}$ , состав которых зависит от концентрации карбоната; при  $2\text{--}4 \text{ мас. \%}$  имеем сплошные осадки  $\text{Mo}_2\text{C}$ ; а при еще больших концентрациях покрытие разрыхляется выделяющимся в избытке углеродом.

Сплошные осадки вольфрама получены при концентрации  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в расплаве не более 20 мас. %, при большей концентрации также сосаждаются оксиды вольфрама. Из расплавов, содержащих только карбонат, выделяется аморфный порошок углерода.

Для осаждения покрытий карбидов вольфрама использовали расплав, содержащий 5 мас. %  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , при содержании  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до 0,2 мас. % на катоде выделяются сплошные осадки сплавов  $\text{W}-\text{W}_2\text{C}$ , состав которых также зависит от концентрации карбоната; при концентрации 0,2...0,5 мас. % появляются сплошные осадки  $\text{W}_2\text{C}$ , при 0,5...1,0 мас. % – сплошные осадки  $\text{W}_2\text{C}-\text{WC}$ ; а при еще больших концентрациях – несцепленный осадок  $\text{WC}-\text{C}$ .

Для изучения влияния других параметров электролиза на свойства и структуру покрытий  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$  выбраны следующие оптимальные расплавы:  $\text{NaCl}-\text{LiF}$  – 5 мас. %  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ),  $\text{NaCl}-\text{NaF}$  – 5 мас. %  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  – 2 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaCl}-\text{LiF}$  – 5 мас. %  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – 0,4 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Сплошные осадки получены при 1073–1323 К. При меньших температурах наряду с металлом или карбидом осаждаются оксиды металла. Хорошо сцепленные равномерные беспористые покрытия получены при плотности тока 2...15 А/дм<sup>2</sup> и скорости осаждения 2...20 мкм/ч. Выход карбидных покрытий по току – до 40...50 %, их толщина – до 30 мкм. Низкий выход по току в случае карбидных покрытий обусловлен нарушением фронта роста осадка в результате его пассивации оксидом лития, образующимся при электродной реакции [11]. В дальнейшем карбиды осаждаются в виде порошка. Суммарный выход по току карбидов в виде покрытия и порошка близок к 100%.

Крупнокристаллическую структуру образующихся покрытий измельчали применением реверсного режима ведения электролиза. Отношение длительности катодного и анодного импульсов  $\tau_k/\tau_a$  меняли в пределах 30...60, длительность анодного периода составляла 0,5...1,5 с, плотность его тока была равна 15...50 А/дм<sup>2</sup>.

В результате удалось увеличить толщину металлических покрытий до 200 мкм, а карбидных – до 100 мкм. Оптимальные параметры реверсного режима:  $\tau_k = 45$  с,  $\tau_a = 1,5$  с,  $i_k = 8...10$  А/дм<sup>2</sup>,  $i_a = 20...30$  А/дм<sup>2</sup>.

*Оксидные расплавы.* Помимо галогенидно-оксидных карбонатосодержащих расплавов для электроосаждения молибдена, вольфрама и их карбидов нами использованы и оксидные вольфраматно-молибдатно-карбонатные расплавы. Диаграммы состава катодных продуктов исследуемых систем в зависимости от условий электролиза представлены на рис. 3–6.

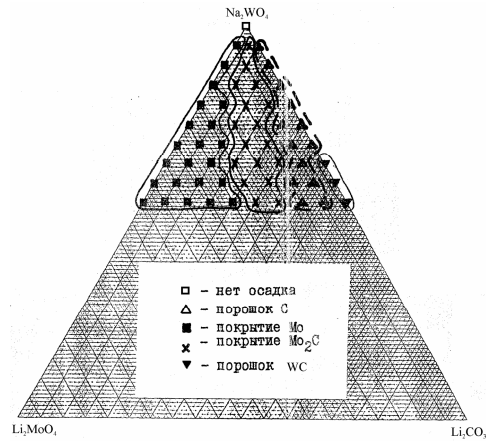


Рисунок 3 – Диаграмма составов катодных продуктов системы  $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{CO}_3$ :  $T = 1173$  К; катод –  $\text{C}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ; анод – графит;  $i_k = (5,0...7,5) \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>

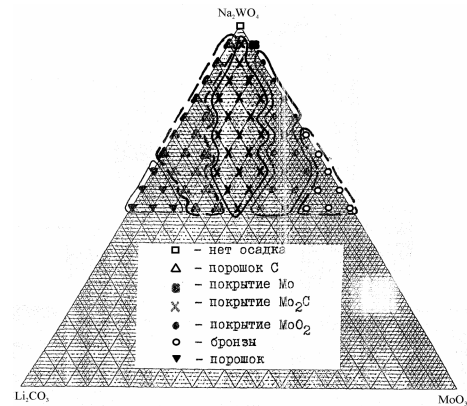


Рисунок 4 – Диаграмма составов катодных продуктов системы  $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{MoO}_3-\text{Li}_2\text{CO}_3$ :  $T = 1173$  К; катод –  $\text{C}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ; анод – графит;  $i_k = (5,0...7,5) \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>

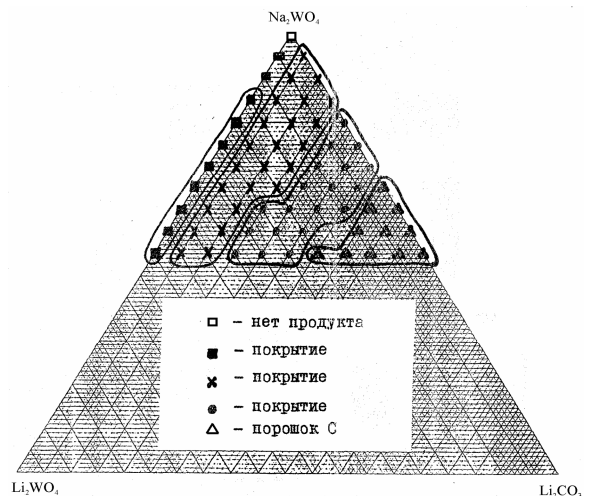


Рисунок 5 – Диаграмма составов катодных продуктов системы  $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{Li}_2\text{CO}_3$ :  $T = 1173$  К; катод –  $\text{C}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ; анод – графит;  $i_k = (5,0...7,5) \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>

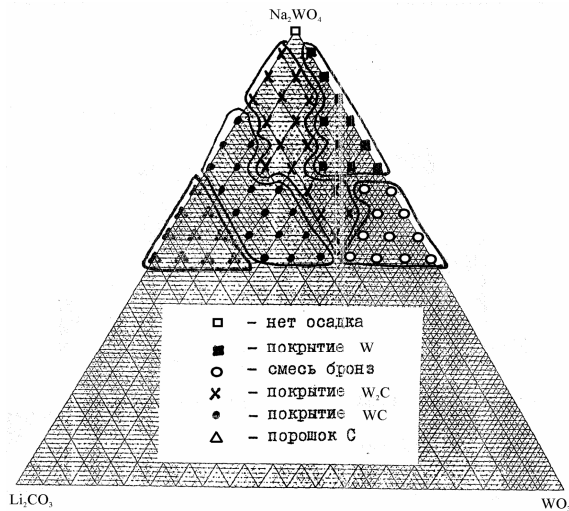


Рисунок 6 – Діаграма складу катодних продуктів системи  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\text{WO}_3\text{--}\text{Li}_2\text{CO}_3$ :

$T = 1173 \text{ K}$ ; катод –  $\text{C, Ni, Cu}$ ; анод – графіт;  
 $i_k = (5,0 \dots 7,5) \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$

Покриття карбіда молибдена з електроліта  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Li}_2\text{CO}_3$  осаджуються при рівності (в межах 2,5 мол. %) концентрацій молибдату і карбонату літія. При цьому їх концентрації не повинні перевищувати 10 мол. %.

При менших концентраціях молибдату в осадку виявляються вуглець, молибден, карбід молибдена, при більших – оксиди молибдена.

При менших концентраціях карбонату в осадку переважає молибден, при більших – виділяється, в основному, вільний вуглець.

Більш доступним промисловим реагентом – джерелом молибдена є його оксид. При його використанні в цьому якості необхідно приблизно в два рази більше карбонату, ніж при використанні молибдату літія (рис. 4).

Сплошні покриття карбіда молибдена отримані при 1073–1223 К і щільностях струму вище 0,5 А/см<sup>2</sup>. При температурі нижче 1073 К і щільностях струму вище 0,5 А/см<sup>2</sup> отримані високодисперсні порошки карбіда молибдена з удільною поверхнею до 30 м<sup>2</sup>/г. Добре зчеплені рівномірні сплошні абсолютно безпористі покриття з електроліта  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 5 \text{ мол. \% MoO}_3 - 10 \text{ мол. \% Li}_2\text{CO}_3$  при 1173 К отримані при щільностях струму від 0,01 до 0,10 А/см<sup>2</sup>. Швидкість осадження покриттів в досліджуваному інтервалі щільності струму становить 5...25 мкм/ч, вихід по струму карбіда молибдена в вигляді покриття – до 80 %. Максимальна товщина покриттів до 100 мкм.

Застосування реверсного режиму ведення електролізу дозволяло зменшити крупнокристалічну структуру і збільшити товщину покриттів до 200 мкм. Оптимальними параметрами є наступні: відношення  $\tau_k/\tau_a = 20 \dots 40$ , тривалість анодного періоду – 0,5–2,0 с, щільність його струму – 0,15–0,50 А/см<sup>2</sup>.

Покриття карбіда вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  з електроліта  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$  осаджуються при концентраціях  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  до 15 мол. %. При більших значеннях концентрації  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  осаджуються покриття карбіда вольфрама  $\text{WC}$ . Порошок вільного вуглецю виділяється при концентраціях  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  більше 30 мол. %. В відсутності карбіда літія при концентраціях  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  вище 10 мол. % осаджуються вольфрамові покриття (рис. 5).

При використанні в якості джерела вольфрама його оксиду спостережувані закономірності приблизно аналогічні. Тільки при концентраціях  $\text{WO}_3$  більше 30 мол. % спостерігається область виділення натрій вольфрамових бронз (рис. 6).

Результати досліджень складу катодних продуктів розплавлених систем  $\text{NaCl--LiF--Na}_2\text{MoO}_4$  ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )– $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ( $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ )– $\text{Li}_2\text{CO}_3$  показали, що для нанесення гальванопокриттів методом ВЭС можуть бути запропоновані вказані вище електроліти. Визначені області електровиділення молибдена, вольфрама, їх бронз і карбідів, вуглецю. Дані рис. 1–6 показують, що фазовий склад продуктів електролізу і характеристики катодних осадків визначаються концентрацією джерела вуглецю в розплаві – карбонатів літія і натрія.

#### ВИВОДИ

1. Показано, що катодними продуктами електролізу розплавів на основі евтектичної суміші хлориду натрія і фториду літія і розплавів на основі вольфрамату натрія, в яких розчинені оксиди молибдена (VI) або вольфрама (VI), молибдат, вольфрамат і карбонат літія або натрія є молибден, вольфрам, їх бронзи і карбіди, вуглець.

2. Встановлено, що фазовий склад продуктів електролізу визначається концентрацією карбонату в розплаві.

3. Визначені умови нанесення гальванопокриттів карбідів молибдена і вольфрама на вуглецеві, нікелеві і мідні матеріали.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гурін В.Н. Методи синтезу тугоплавких сполучень перехідних елементів і перспективи їх розвитку // Успіхи хімії. – 1972. – Т. 41, № 4. – С. 616–647.
2. Lovering D.G. Molten Salt Technology. – New York: Plenum Press, 1982. – 530 p.
3. Малишев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VIA груп і їх сполук в іонних розплавах. – Київ: Видавництво ВМУРоЛ «Україна», 2004. – 323 с.
4. Електрохімічне осадження покриттів молибдена, вольфрама і їх карбідів з галогенідно-оксидних розплавів / В.В. Мальшев, В.І. Шаповал // Розплави. – 1998. – № 4. – С. 86–91.

5. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. – М.: Наука, 1976. – 380 с.

6. Изучение состава и продуктов электролиза вольфраматного расплава методом ЭДС / А.Ю. Хватов, А.Н. Барабошкин, К.П. Тарасова // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – С. 1657–1660.

7. Равновесные электродные потенциалы вольфрама в расплавах системы  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$  / В.К. Афоничкин, В.Н. Леонтьев, В.Е. Комаров // Электрохимия. – 1993. – Т. 29. – С. 341–347.

8. Электрометаллургия вольфрама в ионных расплавах / В.В. Малышев, С.Ю. Сарычев, В.И. Шаповал, Х.Б. Кушхов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2000. – № 4. – С. 13–25.

9. Малышев В.В. Электрометаллургия молибдена в расплавах // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2002. – № 5. – С. 22–38.

10. Косолапова Т.Я. Карбиды. – Москва: Металлургия, 1986. – 300 с.

11. Initial Stages of Nucleation of Molybdenum and Tungsten Carbide Phases in Tungstate-Molybdate-Carbonate Melts / V. Malyshev, A. Gab, M. Gaune-Escard // Journal of Applied Electrochemistry. – 2008. – Vol. 38. – PP. 315–320.

## COMPOSITION CONTROL OF CATHODIC PRODUCTS DURING THE ELECTROLYSIS OF MOLYBDENUM, TUNGSTEN, CARBON-HALIDE-OXIDE, AND OXIDE MELTS

**V. Malyshev**

Institute of General & Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prospekt Palladina, 32–34, 03680, Kyiv 142, Ukraine

**V. Soloviev, L. Chernenko**

Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University  
Pershotravnevyi prospekt 24, Poltava, 36011, Ukraine. E-mail: schernenko@mail.ru

**A. Gab**

Open International University of Human Development "Ukraine", Kiev, Ukraine

**M. Hon Escar**

Institute for Industrial Thermal Management University of Provence, Marseille, France

The authors have studied the composition of the cathode products of halide-oxide and oxide carbonate melts and implemented a high-temperature synthesis of electrical metallurgical coatings of molybdenum and tungsten carbides. It was found that phase composition of the electrolysis products is determined by the carbonate concentration in the melt. It is shown that cathode products of electrolysis of the melts based on an eutectic mixture of sodium chloride and lithium fluoride as well as the melts based on sodium tungstate, where there are dissolved oxides of molybdenum (VI) or tungsten (VI), molybdate, tungstate and lithium or sodium carbonate, are molybdenum, tungsten, bronze, their carbides, and carbon. The conditions of electroplating of carbon, nickel and copper materials with molybdenum and tungsten carbides are determined. In general, electrowinning of molybdenum, tungsten, bronzes, their carbides, and carbon were defined.

**Key words:** metal intermetallics, high-temperature electrochemical synthesis, plating of molybdenum and tungsten carbides.

## REFERENCES

1. Gurin, V.N. (1972), "Synthesis Methods of refractory compounds of transition elements and prospects", no. 4, pp. 616–647, *Uspechi khimii*, Moscow, Russia.

2. Lovering, D.G. (1982), *Molten Salt Technology*, Plenum Press, New York, USA.

3. Malyshev, V.V. (2004), *Vysokotemperaturna elektrokimiya ta elektroosadzhennya metaliv IV-VIA hrup i yikh spoluk v ionnykh rozplavakh* [High temperature electrochemistry and electrodeposition of metals IV-VIA groups and their compounds in ionic melts], VMURoL Ukrayina, Kyiv, Ukraine.

4. Malyshev, V.V. and Shapoval V.I. (1998), "Electrochemical deposition of coatings of molybdenum wolfram, and carbides of the halide-oxide melts", *Rasplavy*, no. 4., pp. 86–91, Yekaterinburg, Russia.

5. Baraboshkin, A.N. (1976), *Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennyykh soley* [Electrocrystallization of metals from molten salts], Nauka, Moscow, Russia.

6. Chvatov, A. YU., Baraboshkin, A.N. and Tarasova, K.P. (1985), "Study of composition and electrolysis products of the tungstate melt by EMF", *Elektrokimiya*, vol. 21, pp. 1657–1660, Moscow, Russia.

7. Afonichkin, V.K., Leontiev, V.N., and Komarov, V.E. (1993), "Equilibrium electrode potentials of tungsten melts of  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ ", *Elektrokimiya*, vol. 29, pp. 341–347, Moscow, Russia.

8. Malyshev, V.V., Sarychev, S.J., Shapoval, V.I. and Kushkhov, H.B. (2000), "Electrometallurgy tungsten in ionic melts", *Izvestiya VUZov, Tsvetnaya metallurgiya*, no. 4, pp. 13–25, Moscow, Russia.

9. Malyshev, V.V. (2002), "Electrometallurgy molybdenum melts", *Izvestiya VUZov, Tsvetnaya metallurgiya*, no. 5, pp. 22–38, Moscow, Russia.

10. Kosolapova, T.J. (1986), *Karbidy* [Carbides], Metallurgiya, Moscow, Russia.

11. Malyshev, V., Gab, A., and Gaune-Escard, M. (2008), "Initial Stages of Nucleation of Molybdenum and Tungsten Carbide Phases in Tungstate-Molybdate-Carbonate Melts", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 38, pp. 315–320, London, UK.

Стаття надійшла 13.04.2013.