

В.В. Мальшев<sup>(1)</sup>, профессор, д.т.н.

А.И. Габ<sup>(1)</sup>, доцент, к.х.н.

М. Амброва<sup>(2)</sup>, доцент, к.т.н.

В. Данелик<sup>(2)</sup>, доцент, к.т.н.

П. Феллнер<sup>(2)</sup>, профессор, д.т.н.

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КАТОДНЫХ ПРОДУКТОВ В ВОЛЬФРАМАТНЫХ, МОЛИБДАТНЫХ И ВОЛЬФРАМАТНО- МОЛИБДАТНЫХ РАСПЛАВАХ

<sup>(1)</sup> *Институт общей и неорганической химии НАН Украины, г. Киев, Украина,*

<sup>(2)</sup> *Словацкий технологический университет, г. Братислава, Словакия*

Показано, що у вольфраматно-молібдатних розплавах механізм і кінцевий продукт електровідновлення молібдену та вольфраму залежать від кислотно-основних властивостей розплаву. Розмежовано області виділення металів, їх сплавів, двооксидів і бронз. Вивчено вплив атмосфери двооксиду вуглецю та накладення імпульсів струму на структуру молібденових і вольфрамових осадів.

Показано, что в вольфраматно-молибдатных расплавах механизм и конечный продукт электровосстановления молибдена и вольфрама зависят от кислотно-основных свойств расплава. Разграничены области выделения металлов, их сплавов, диоксидов и бронз. Изучено влияние атмосферы диоксида углерода и наложения импульсов тока на структуру молибденовых и вольфрамовых осадков.

*Введение.* Важной областью применения молибдена, вольфрама и их соединений служит производство материалов с заданными свойствами: жаропрочностью, износостойкостью, твердостью, коррозионной стойкостью, каталитической активностью. Исходные компоненты (80% цветных и редких металлов) для многих видов продукции завозят в Украину из других стран и республик бывшего СССР. В то же время в ее недрах сосредоточены значительные запасы руд цветных и редких металлов в промышленных количествах [1].

*Анализ публикаций.* Электроосаждение молибдена, вольфрама и их соединений из водных, водно-органических и органических растворов не нашло практического применения [2-5]. Поэтому их получение из расплавов – перспективное направление в электрометаллургии.

Расплавы систем  $Me_2MO_4-MO_3$  (где  $Me - Li, Na, K; M - Mo, W$ ) изучали и ранее [2, 6-13]. Было установлено, что на катоде могут выделяться тугоплавкие металлы, их диоксиды и соединения со щелочными металлами и кислородом различного состава – бронзы. Однако концентрационные и температурные области получения данных продуктов практически не были определены или требовали уточнения.

*Постановка задачи.* В связи с этим является целесообразным осуществление комплекса исследований по изучению состава и структуры катодных продуктов при электролизе вольфраматных, молибдатных и вольфраматно-молибдатных расплавов в зависимости от условий его реализации.

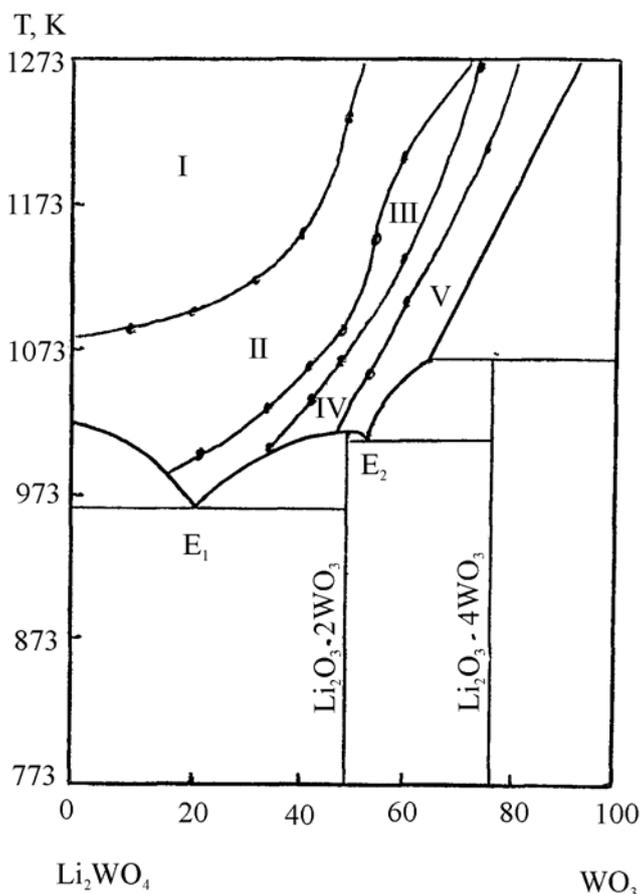
*Методика исследований.* Электролиз проводили в алуновом тиглях в атмосфере воздуха. В качестве катодов применяли пластинки из никеля, меди, молибдена, вольфрама и графита, площадь которых составляла 2...4 см<sup>2</sup>. Анодами служили пластины из молибдена или вольфрама. Токоподводы к электродам защищали от окисления алуно-

выми трубочками.

Расплав готовили из предварительно просушенных реактивов  $Na_2WO_4$ ,  $Na_2MoO_4$ ,  $Li_2WO_4$ ,  $Li_2MoO_4$ ,  $K_2MoO_4$ ,  $K_2WO_4$ ,  $WO_3$  и  $MoO_3$  марки ЧДА. Электролит очищали от примесей при катодной плотности тока  $10...15 \text{ A/дм}^2$  до устойчивого получения сплошного осадка. Параметры решетки осадков исследовали рентгенографически на дифрактометре ДРОН-4 в  $Cu-K_\alpha$ -излучении. Микротвердость осадков измеряли на шлифе поперечного сечения образца прибором ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г.

#### Результаты и их обсуждение

*Система  $Li_2WO_4 - WO_3$ .* Результаты исследований представлены в форме диаграммы, совмещенной с соответствующей диаграммой плавкости [14], на которой разграничены области выделения на катоде металлического вольфрама, его диоксида и бронз (рис. 1). С увеличением содержания оксида вольфрама (VI) [ $WO_3$ ] в расплаве содержание лития в бронзах уменьшается. При небольших концентрациях вольфрамового ангидрида (до 10 мол. %) происходит электроосаждение оксида вольфрама (IV) [ $WO_2$ ].



I - металлический вольфрам; II -  $WO_2$ ; III -  $Li_{0.5}WO_3$ ;  
IV -  $Li_{0.38}WO_3$ ; V -  $Li_{0.3}WO_3$

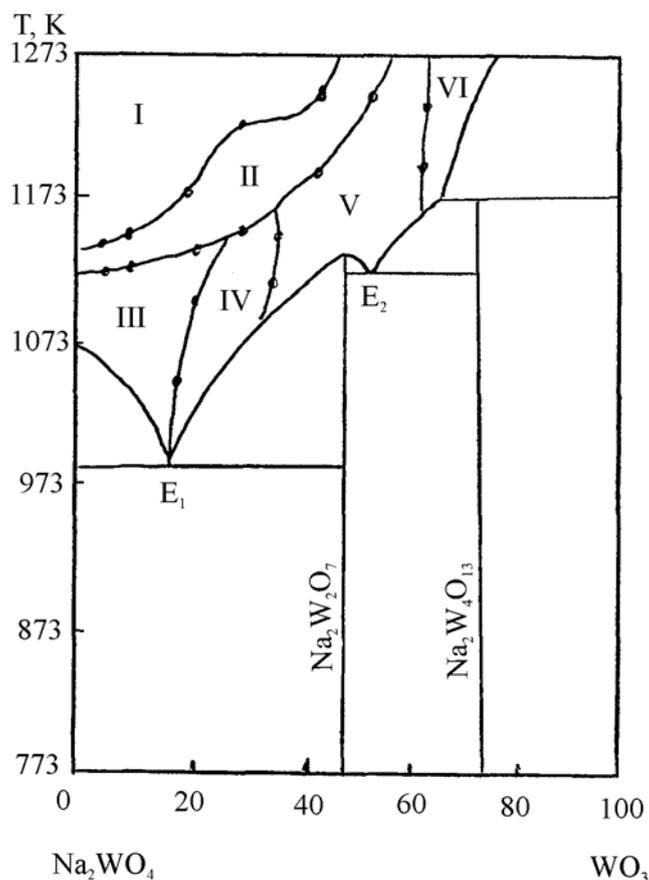
**Рисунок 1** — Диаграмма состава осадков в зависимости от условий электролиза в системе  $Li_2WO_4 - WO_3$

Увеличение температуры электролиза в интервале  $1123...1273 \text{ K}$  при одинаковом составе электролита и плотности тока  $5 \cdot 10^{-2} \text{ A/см}^2$  приводит к незначительному укрупнению кристаллов и повышению содержания лития в бронзах.

При концентрации оксида вольфрама (VI) ниже 40 мол. % с повышением тем-

пературы электролиза начинает осаждаться металлический вольфрам. При этом, чем ниже концентрация оксида вольфрама (VI), тем ниже температура начала осаждения металла. При концентрациях оксида вольфрама (VI) выше 40 мол. % осаждаются оксид вольфрама (IV) или бронзы.

*Система  $Na_2WO_4 - WO_3$ .* Из диаграммы состава продуктов электролиза данной системы (рис. 2), видно, что область осаждения бронз в ней значительно шире, чем в системе  $Li_2WO_4 - WO_3$ , и сдвинута в сторону меньших концентраций оксида вольфрама (VI). Область выделения металлического вольфрама сдвинута в сторону низких температур и больших концентраций оксида вольфрама (VI). Как и в случае расплавленной системы  $Li_2WO_4 - WO_3$ , при электролизе расплавов системы  $Na_2WO_4 - WO_3$  наблюдают более глубокое восстановление вольфрама с уменьшением концентрации оксида вольфрама (VI) в расплаве. Содержание натрия в бронзе при этом увеличивается. Однако, при  $x > 0,93$  натрий-вольфрамовые бронзы состава  $Na_xWO_3$  неустойчивы из-за сильного сжатия кристаллической решетки [2].

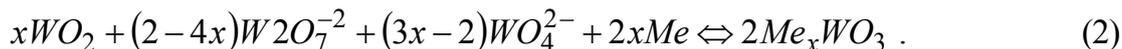
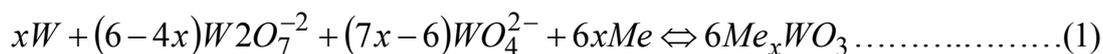


I - металлический вольфрам; II - смесь вольфрама и бронз; III -  $Na_{0.93}WO_3$ ;  
IV -  $Na_{0.82}WO_3$ ; V -  $Na_{0.65}WO_3$ ; VI -  $Na_{0.28}WO_3$

**Рисунок 2** – Диаграмма состава осадков в зависимости от условий электролиза в системе  $Na_2WO_4 - WO_3$

Поэтому при электролизе системы  $Na_2WO_4 - WO_3$  ( $< 40$  мол. %) дивольфрамат-ионы восстанавливаются не до бронз, а до оксида вольфрама (IV).

Изменение устойчивости металла и бронз от концентрации оксида вольфрама (VI) объясняется строением [2,5,11,12] и электрохимическим поведением [2,5,13] данных расплавов. В случае осаждения на катоде вольфрама или его оксида (IV) реакции их взаимодействия с расплавом имеют следующий вид:

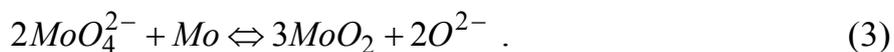


Согласно уравнениям (1) и (2) вероятность осаждения металлического вольфрама и его оксида (IV) увеличивается с возрастанием концентрации вольфрамат-ионов  $WO_4^{2-}$ , а осаждения бронзы – с возрастанием концентрации дивольфрамат-ионов  $W_2O_7^{2-}$ .

*Система  $K_2WO_4 - WO_3$ .* Как и в растворителе  $Li_2WO_4 - WO_3$  и  $Na_2WO_4 - WO_3$ , более глубокое восстановление катодных продуктов достигается с уменьшением содержания оксида вольфрама (VI) и повышением температуры электролиза. Согласно работе [1] область составов калий-вольфрамовых бронз  $K_xWO_3$  ограничена  $x < 0,6$ . Поэтому при  $WO_3 < 30$  мол. % бронзы вообще не образуются. В отличие от предыдущих систем  $WO_2$  на катоде не выделяется. Во всех исследованных температурных интервалах выделяется металлический вольфрам.

*Системы  $Me_2MO_4 - MoO_3$ .* Нами изучено влияние концентрации оксида молибдена (VI) и катионного состава расплава на состав катодных осадков. Эксперименты проводили с расплавами  $Me_2WO_4$  (где  $Me - Li, Na, K, Rb$ ) при температуре 1173 К и катодной плотности тока 0,05 А/см<sup>2</sup>. Установлено, что при высоких концентрациях  $MoO_3$  в расплаве на катоде вместо металла выделяется оксид молибдена (IV). Граничная концентрация, при которой это происходит, возрастает с 2,0 до 8,5 мол. % при переходе от  $Li_2WO_4$  к  $Na_2WO_4, K_2WO_4, Rb_2WO_4$  (то есть при увеличении радиуса катиона щелочного металла).

Подобная зависимость может быть объяснена равновесием между молибденовым электродом и расплавом в области соосаждения молибдена и его диоксида:

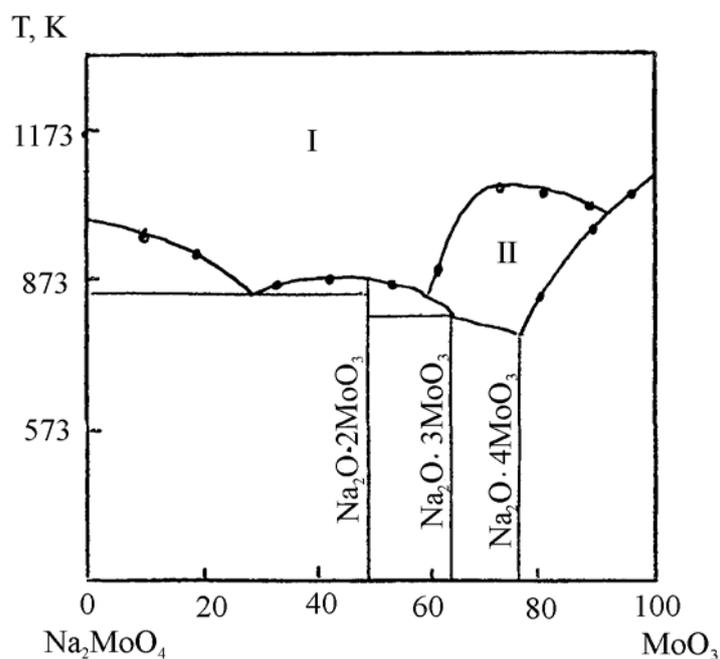


Как видно из уравнения (3), вероятность осаждения металла тем выше, чем выше активность ионов  $O^{2-}$  (то есть в расплавах с большим радиусом катиона). Независимо от катионного состава расплава при концентрации  $MoO_3$  ниже 1,0 мол. % на катоде выделяются сплавы  $Mo - W$  (с содержанием 1,0...5,0 ат. % вольфрама), при более высоких (но ниже граничной) концентрациях осаждается металлический молибден. Таким образом, в расплаве на основе  $Li_2WO_4$  интервал концентраций для получения молибдена составляет 1,0...2,0 мол. %, в расплаве  $Na_2WO_4 - 1,0...4,5$  мол. %, в расплаве  $K_2WO_4 - 1,0...7,0$  мол. %, в расплаве  $Rb_2WO_4 - 1,0...8,5$  мол. %.

*Системы  $Na_2MoO_4 - MoO_3$  и  $Na_2MoO_4 - Na_2WO_4 - MoO_3$ .* В отличие от описанных выше систем в молибдатных расплавах не происходит электровыделение молибдена (рис. 3). Как видно из диаграммы состава продуктов, в широкой области составов расплавов на катоде осаждается оксид молибдена (IV). Область выделения натрий-молибденовых бронз невелика. Перечисленные особенности характерны и для расплавов систем  $Li_2MoO_4 - MoO_3$  и  $K_2MoO_4 - MoO_3$ .

Потенциал выделения катодных продуктов определяли из вольтамперных кривых (потенциал, соответствующий точке перегиба). Потенциостатический электролиз осуществляли при потенциале на 50...75 мВ более отрицательном по отношению к потенциалу выделения. Из составов продуктов электролиза видно (табл. 1), что в широкой области составов расплавов  $Na_2MoO_4 - MoO_3$  и

$Na_2MoO_4 - Na_2WO_4 - MoO_3$  на катоде осаждается диоксид молибдена. Молибден выделяется лишь в расплавах  $Na_2MoO_4 - Na_2WO_4$ , содержащих четыре и менее мол. % оксида молибдена (VI)  $[MoO_3]$ . Сплошные покрытия молибдена получены при температуре 1073...1223 К и плотности тока до  $0,5 \text{ A/cm}^2$ .



I -  $MoO_2$ ; II - область выделения натрий-вольфрамовых бронз

**Рисунок 3** – Диаграмма состава осадков в зависимости от условий электролиза в системе  $Na_2MoO_4 - MoO_3$

Однако при температуре 1073 К можно получить лишь тонкие (до 5 мкм) слои молибдена, при этом ухудшается прочность сцепления осадка с подложкой. Хорошо сцепленные равномерные беспористые покрытия получены при температуре 1173 К и плотности тока  $0,01...0,15 \text{ A/cm}^2$ . Скорость осаждения молибдена в исследуемом интервале плотностей тока составляет  $10...45 \text{ мкм/ч}$ , выход молибдена по току в виде покрытия – до 98%. Покрытия, хорошо сцепленные с основой, получены на графите, никеле, меди, молибдене, вольфраме, а также различных сталях.

*вольфрамовых осадков.* Ранее нами было определено [13,15], что молибденовые и вольфрамовые осадки, полученные электролизом вольфраматно-молибдатных расплавов, имеют крупнокристаллическую структуру. Вследствие этого уже при толщинах  $100...200 \text{ мкм}$  осадки становятся шероховатыми. Нами была предпринята попытка измельчить зерна в осадке введением в атмосферу над ванной диоксида углерода.

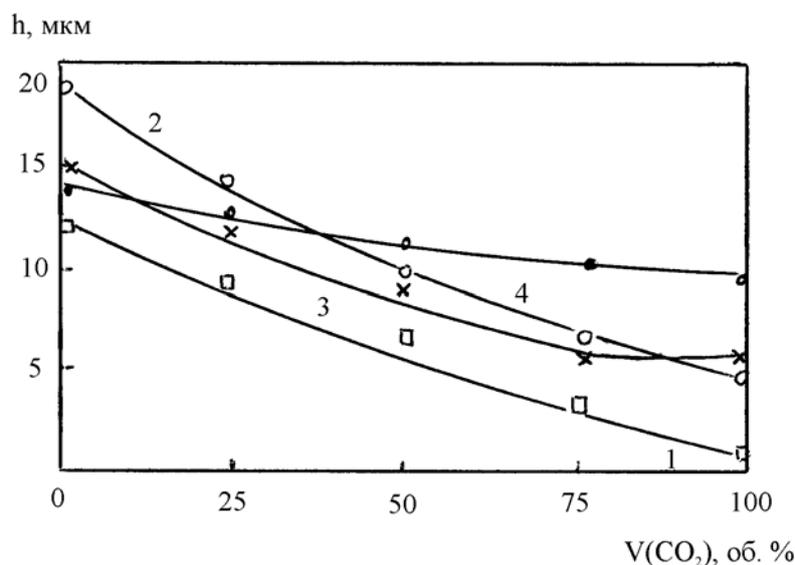
Эксперименты проводили в герметичном металлическом электролизере. Электролитами служили расплавленные смеси  $Na_2WO_4 - 3 \text{ мол. \% } MoO_3$ ,  $Na_2WO_4 - 5 \text{ мол. \% } WO_3$ ,  $Na_2WO_4 - Li_2WO_4 - 10 \text{ мол. \% } WO_3$ . Осадки исследовали металлографическим методом. Размеры зерен изучали при помощи микроскопов МИМ-8М и «Hitachi 800» по шлифу поперечного сечения на удалении  $40...50 \text{ мкм}$  от подложки. Микротвердость измеряли также на шлифе поперечного сечения прибором ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г. Текстуру осадков изучали при помощи рентгеновской установки ДРОН-4 и дифрактометра «Rigacu rA». Огранку их поверхности определяли оптико-гонометрическим методом.

**Таблица 1** – Характеристика катодных продуктов электролиза систем  $Na_2MoO_4 - MoO_3$  и  $Na_2WO_4 - Na_2MoO_4 - MoO_3$

$MoO_3$ , мол. %	T, K	$i_k$ , A/cm <sup>2</sup>	Состав продукта	Цвет, форма, сцепление
Расплав-фон - $Na_2MoO_4$				
5	1023...1073	0,10	$MoO_2$	плохо сцепленные темно-коричневые кристаллы
5	1073...1123	0,10	$MoO_2$	темно-коричневые иглы
5	1123...1173	0,10	$MoO_2$	темно-коричневые дендриты
20	1073...1173	0,10	бронзы состава $Na_x-Mo_yO_z$	черно-фиолетовые пластинки
Расплав-фон - $Na_2WO_4 - Na_2MoO_4$				
4	1023...1123	0,15	$Mo$	несцепленный черный порошок
4	1123...1173	0,02...0,20	$Mo$	сцепленные покрытия
10	1023...1173	0,10	$MoO_2$	темно-коричневые иглы и дендриты
25	1023...1173	0,05...0,20	бронзы состава $Na_x-Mo_yO_z$	черно-фиолетовые пластинки

*Влияние атмосферы диоксида углерода на структуру молибденовых и*

Замена воздушной атмосферы на инертную (аргон) практически не влияет на структуру и размеры зерен осадков. В обоих случаях осадки не текстурированные либо обладают очень слабой текстурой <111>. Единственным различием являлись более гладкие грани вершин зерен поверхности в ванне с атмосферой инертного газа.



- 1 -  $Li, Na | WO_4 - 10$  мол. %  $WO_3$ ;  $T = 1173$  K;  $i = 0,05$  A/cm<sup>2</sup>;
- 2 -  $Li, Na | WO_4 - 10$  мол. %  $WO_3$ ;  $T = 1173$  K;  $i = 0,10$  A/cm<sup>2</sup>;
- 3 -  $Na_2WO_4 - 5$  мол. %  $WO_3$ ;  $T = 1173$  K;  $i = 0,10$  A/cm<sup>2</sup>;
- 4 -  $Na_2WO_4 - 3$  мол. %  $MoO_3$ ;  $T = 1173$  K;  $i = 0,05$  A/cm<sup>2</sup>

**Рисунок 4** – Зависимость размера зерна осадков молибдена и вольфрама от содержания диоксида углерода над расплавом

Это сходство структур, по-видимому, можно объяснить тем, что в равновесном с металлическим молибденом (вольфрамом) расплаве тугоплавкий металл присутст-

вует в виде кислородосодержащих анионов с наивысшей степенью окисления и растворимость кислорода в вольфраматно-молибдатных расплавах мала. Поэтому замена воздуха на аргон не привносит в расплав новых компонентов и практически не влияет на выход по току.

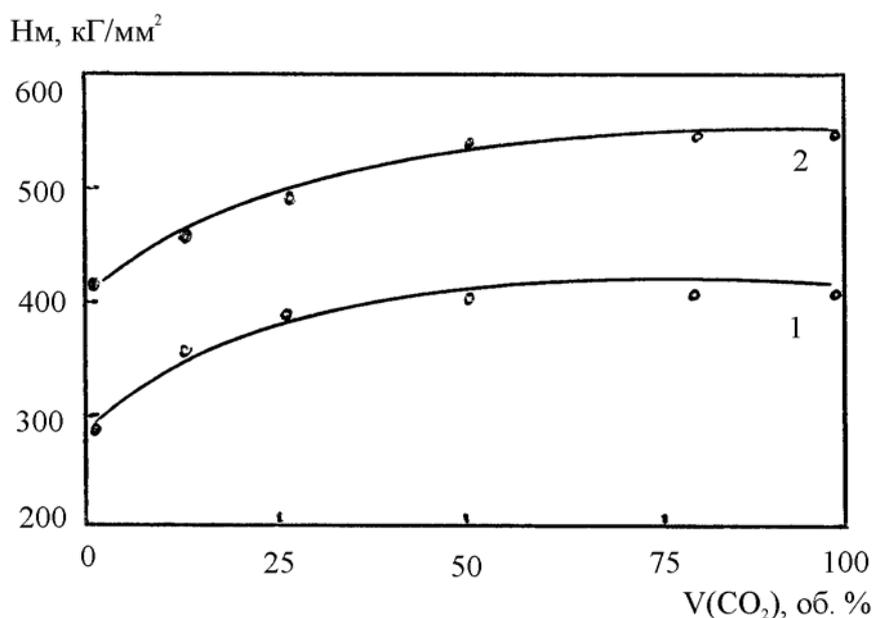
Введение в атмосферу над ванной диоксида углерода существенно влияет на структуру молибденовых и вольфрамовых осадков (табл. 2). Зерна в них становятся значительно мельче (рис. 4). Повышение парциального давления диоксида углерода при электролизе расплава  $Na_2WO_4 - Li_2WO_4 - 10$  мол. %  $WO_3$  при температуре 1023 К приводит к перерождению в порошковые вольфрамовые осадки и соосаждению на катоде порошков углерода.

Повышение температуры снижает влияние диоксида углерода и при температуре 1173 К сплошные осадки молибдена и вольфрама были получены с атмосферой над ванной, содержащей вплоть до 100% об.  $CO_2$ . Однако при этой же температуре из расплава  $Na_2WO_4 - WO_3$  углерод на катоде (до 1,0 мас. %) выделяется уже при атмосфере, содержащей 25% об. диоксида углерода. По-видимому, это связано с большей «основностью» расплава, содержащего вольфрамат натрия.

**Таблица 2** – Влияние условий электролиза на структуру осадков молибдена и вольфрама (толщина осадков 100...150 мкм)

$T, K$	$i_k, A/cm^2$	$CO_2, об. \%$	Текстура	Размер зерна, мкм	Характеристика осадка
Электролит $Na_2WO_4 - 3$ мол. % $MoO_3$					
1123	0,05	0	111	—	дендриты на ребрах
1123	0,05	25	нет	—	дендритные сrostки
1123	0,05	50	нет	—	порошок молибдена и углерода
1173	0,05	0	111	14,3	отсутствие дендритов
1173	0,05	25	111	12,6	дендритные сrostки
1173	0,05	50	нет	10,9	порошок молибдена и углерода
Электролит $Na_2WO_4 - 5$ мол. % $WO_3$					
1173	0,10	0	111	14,7	дендритные сrostки
1173	0,10	25	нет	12,3	шишковатые дендриты
1173	0,10	50	100	10,1	равномерный осадок
1173	0,10	100	Нет	5,2	равномерный осадок
Электролит $LiNaWO_4 - 10$ мол. % $WO_3$					
1073	0,10	0	111	17,3	дендриты на ребрах
1073	0,10	25	нет	13,6	дендритные сrostки
1073	0,10	50	211	9,1	равномерный осадок
1073	0,10	100	нет	2,5	равномерный осадок
1173	0,05	0	нет	13,3	небольшие дендриты
1173	0,05	25	100	9,6	равномерный осадок
1173	0,05	50	100	7,8	равномерный осадок
1173	0,05	100	100	1,5	равномерный осадок

В свою очередь, это благоприятствует осаждению углерода на катоде. Соосаждающийся углерод выступает как пассиватор, блокируя рост зерен и измельчая осадок. Сплошные осадки осаждаемого молибдена (вольфрама) сохраняют столбчатую структуру (даже при 60...70% об.  $CO_2$  над ванной). Микротвердость осадков возрастает при введении в атмосферу диоксида углерода (рис. 5).



1 -  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 3$  мол. %  $\text{MoO}_3$ ;  $T = 1173$  К;  $i = 0,05$  А/см<sup>2</sup>;  
 2 -  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 5$  мол. %  $\text{WO}_3$ ;  $T = 1173$  К;  $i = 0,05$  А/см<sup>2</sup>

**Рисунок 5** – Зависимость микротвердости осадков молибдена и вольфрама от содержания диоксида углерода над расплавом

Введение диоксида углерода в атмосферу над вольфраматно-молибдатными ваннами изменяет структуру поверхности и текстуру осадков. Например, при температуре 1123 К (особенно это заметно при температуре 1273 К) и 10...40% об.  $\text{CO}_2$  зерна в осадке приобретают преимущественно ориентацию с осью  $\langle 100 \rangle$ , перпендикулярной подложке. Измельчение структуры осадков под действием атмосферы диоксида углерода позволяет получить осадки молибдена или вольфрама толщиной около 1,0...1,5 мм.

Электроосаждение молибдена и вольфрама при наложении импульсов тока. Помимо создания атмосферы углекислого газа над электролизной ванной одним из способов уменьшения размеров зерен является наложение импульсов тока в начале электролиза либо в течение его осуществления. Электроосаждение осуществляли при температуре 1173 К из расплавов  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 3$  мол. %  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 5$  мол. %  $\text{WO}_3$ . В качестве подложки применяли никелевые пластины. Импульсы тока задавали специальным генератором прямоугольных импульсов. Катодная плотность постоянного тока составляла  $7,5 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>.

При начале электролиза с катодного импульса тока зерна в осадке становятся мельче. Например, при амплитуде импульса 30 А/см<sup>2</sup> и его продолжительности 40...50 мс их размер уменьшается с 10...14 мкм до 3...5 мкм. Уменьшением размера зерен, по-видимому, объясняется незначительное увеличение микротвердости осадка: от 2158 до 2747 Н/мм<sup>2</sup> для молибдена и с 3728 до 4316 Н/мм<sup>2</sup> для вольфрама.

Рентгеновские исследования показали, что начальные импульсы до 30 А/см<sup>2</sup> не влияют на ориентацию осадка. Независимо от начального импульса молибденовый и вольфрамовый осадки имели текстуру  $\langle 110 \rangle$ . При наложении импульсов тока до 30 А/см<sup>2</sup> во время электролиза увеличивается лишь дефектность слоев, объясняемая образованием новых зародышей металла на каждом зерне осадка. При наложении импульсов тока с амплитудой более 50 А/см<sup>2</sup> осадок перерождается в губчатый и слабо сцеплен с подложкой. По-видимому, это ха-

рактенно для условий практически полного обеднения прикатодного слоя электролита димолибдат- и дивольфрамат-ионами. Тип осадка может объясняться вторичным восстановлением ионов  $M_2O_7^{2-}$  атомами натрия, выделяющимися на катоде по первичной реакции, и диффундирующими от него.

#### *Выводы*

1. Анализ приведенных экспериментальных данных позволяет заключить, что в вольфраматно-молибдатных расплавах можно реализовать обратимые многоэлектронные равновесия с участием оксидных форм молибдена и вольфрама (VI). Механизм и конечный продукт их электровосстановления зависят от кислотно-основных свойств расплава. Разграничены области выделения молибдена, вольфрама, их сплавов, диоксидов и бронз, в зависимости от условий электролиза.

2. Замена воздушной атмосферы на инертную не влияет на структуру и размеры зерен осадков при электролизе вольфраматно-молибдатных ванн. Введение диоксида углерода приводит к измельчению зерна осадка, перерождению осадка в порошковый вид и соосаждению порошков углерода с металлом. Измельчение структуры осадков под действием атмосферы диоксида углерода позволяет значительно увеличить микротвердость и толщину осадка.

3. Наложение катодных импульсов тока до  $30 \text{ А/см}^2$  при электроосаждении молибдена и вольфрама из вольфраматно-молибдатных расплавов на собственную и чужеродную подложки не нарушает эпитаксиального осаждения. На чужеродной подложке наложение начального импульса приводит к уменьшению размеров зерен и некоторому увеличению микротвердости осадка.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Козин Л. Ф.* Редкометалльная промышленность Украины. Проблемы и перспективы / Л. Ф. Козин, В. И. Трефилов. – Киев: Изд-во НАН Украины, 1977. – 74 с.
2. *Барабошкин А. Н.* Электrokристаллизация металлов из расплавленных солей / А. Н. Барабошкин. – Москва: Наука, 1976. – 380 с.
3. *White S. H.* Electrodeposition of Refractory VI A Group Metals From Molten Salts Electrolysis / S. H. White, U. M. Twardoch // Journal of Applied Electrochemistry. – 1987. – V. 17. – P. 225-233.
4. *Girginov A.* Electrodeposition of Refractory Metals From Molten Salts Electrolysis / A. Girginov, T. Z. Tzvetkoff, M. Vojinov // Journal of Applied Electrochemistry. – 1995. – V. 25. – P. 997-1003.
5. *Малишев В. В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах / В. В. Малишев. – Київ: Видавництво ВМУРЛ «Україна», 2004. – 323 с.
6. *Барабошкин А. Н.* Изучение состава и структуры катодных осадков при электролизе расплавленных смесей  $Na_2WO_4 - WO_3$  / А. Н. Барабошкин, К. П. Тарасова, Б. А. Назаров // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. – 1973. – Вып. 19. – С. 44-48.
7. *Барабошкин А. Н.* Катодные процессы при электролизе вольфраматных расплавов / 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.
8. *Тарасова К. П.* Состав и структура катодных осадков при электролизе расплавленных солей  $Li_2WO_4 - WO_3$ ,  $K_2WO_4 - WO_3$  / К. П. Тарасова, Б. А. Назаров, Н. О. Есина // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. – 1974. – Вып. 21. – С. 61-65.
9. *Барабошкин А. Н.* Структура сплошных осадков вольфрама, полученных электролизом расплава  $Na_2WO_4 - WO_3$  / А. Н. Барабошкин, З. С. Мартемьянова, А. Ф. Шунайлов // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. – 1974. – Вып. 21. – С. 66-70.

10. *Ракша В. П.* Изучение катодных продуктов электролиза расплава  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3 - \text{MPO}_3$  (M – Li, Na, K) / В. П. Ракша, К. А. Калиев, Р. К. Шурдумов // *Высокотемпературная физическая химия и электрохимия.* – Свердловск: РИСО УНЦ, 1981. – С. 112-132.
11. *Афоничкин В. К.* 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.
12. *Хватов А. Ю.* 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.
13. Особенности электровосстановления оксидных форм молибдена (VI) на фоне вольфраматного расплава / *В. И. Шаповал, А. Н. Барабошкин, Х. Б. Кушхов, В. В. Малышев.* // *Электрохимия.* – 1987. – Т. 23. – С. 942-946.
14. *Haase R.* Thermodynamics of irreversible processes / R. Haase. – New York: Dover Publisher. – 1990. – 352 p.
15. *Malyshev V.* Molybdenum Electrometallurgical Processes in Ionic Melts / V. Malyshev, A. Gab, M. Gaune-Escard // *Materials and Manufacturing Processes.* – 2008. – V. 23, № 8. – P. 748-751.

Стаття надійшла до редакції 16.10.2009 р.  
Рецензент, проф. В.П. Грицай