

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
АКАДЕМІЯ ІНЖЕНЕРНИХ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

ТЕОРІЯ І ПРАКТИКА МЕТАЛУРГІЇ

№6
(137)
2022

ЗАГАЛЬНОДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ ЖУРНАЛ

Видається з березня 1997 року
Виходить 6 разів на рік

Засновники: Національна металургійна академія України
Відділення матеріалознавства та металургії
Академії інженерних наук України

Видавці: Національна металургійна академія України
Відділення матеріалознавства та металургії
Академії інженерних наук України

Дніпро
2022

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ
АКАДЕМІЯ ІНЖЕНЕРНИХ НАУК УКРАЇНИ

Загальнодержавний
науково-технічний журнал

ISSN 1028-2335

Випуск 6 (137) 2022р

Свідоцтво про реєстрацію:
серія КВ № 21962-11862ПР
від 23 березня 2016 року

Наказом МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І
НАУКИ УКРАЇНИ №157 від
09.02.2021 р. журнал включено до
категорії «Б» переліку наукових
фахових видань України, по
спеціальностям:
133 – Галузеве машинобудування;
136 – Металургія;
161 – Хімічні технології

Формат 60x84¹/₈.
Ум. друк. арк. 5,12

Адреса редакції та видавця: Національна
металургійна академія України,
пр. Гагаріна, 4, м. Дніпро, 49006
т. (056) 745-41-96;
Тираж 100 прим.

Засновники:

Центр (відділення) матеріалознавства і металургії Академії
інженерних наук України

Національна металургійна академія України

Редакційна колегія

Головний редактор

д.т.н., проф. **Пройдак Ю.С.** (Україна)

Заступник головного редактора

д.т.н., проф. **Камкіна Л.В.** (Україна)

д.т.н., проф. Білодіденко С.В.	(Україна)
д.т.н., проф. Волкова О. І.	(Німеччина)
д.т.н., проф. Гнатушенко В.В.	(Україна)
д.т.н., проф. Кнапинський М.Я.	(Польща)
д.т.н., проф. Куцова В.З.	(Україна)
д.т.н., проф. Лежнев С.М.	(Казахстан)
д.т.н., проф. Лялюк В.П.	(Україна)
д.т.н., проф. Малий Є.І.	(Україна)
д.т.н., проф. Медовар Л.Б.	(Україна)
д.т.н., проф. Сігарьов Є.М.	(Україна)
д.т.н., проф. Стовпченко Г.П.	(Україна)
д.т.н., проф. Фролов Я.В.	(Україна)
д.т.н., проф. Шатоха В.І.	(Україна)

Передрук лише за дозволом редакції

При використанні матеріалів посилання на журнал обов'язкове
**Видавництво не несе відповідальність за зміст матеріалу,
наданого автором до друку**

Матеріали публікуються на мові оригіналу

За якість перекладу статей на англійську мову редакція відповідальності не несе
**Редакційна рада залишає за собою право змінювати текст статей,
не впливаючи на загальний зміст наданого матеріалу**



+38056-745-41-96;

<http://tpm.nmetau.edu.ua>

e-mail: projdak@metal.nmetau.edu.ua

Комп'ютерне верстання О.Г.Безшкуренко

©НМетАУ 2022

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
ACADEMY OF ENGINEERING SCIENCES OF UKRAINE
NATIONAL METALLURGICAL ACADEMY OF UKRAINE

THEORY AND PRACTICE OF METALLURGY



GENERAL STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

Issued since March 1997
Released 6 times a year

Founders: National Metallurgical Academy of Ukraine
Department of Materials Science and Metallurgy
Of the Academy of Engineering Sciences of Ukraine

Publishers: National Metallurgical Academy of Ukraine
Department of Materials Science and Metallurgy
Of the Academy of Engineering Sciences of Ukraine

Dnipro
2022

**MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
ACADEMY OF ENGINEERING SCIENCES OF UKRAINE
NATIONAL METALLURGICAL ACADEMY OF UKRAINE**

National scientific journal

ISSN 1028-2335

Edition 6 (137) 2022 year

Certificate of registration:

KB № 21962-11862П

23.03.2016

By the order of the MINISTRY OF
EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE №157 from 09.02.2021,
the journal is included in category "B"
of the list of scientific professional
publications of Ukraine, by
specialties:

133 - Industry engineering;

136 - Metallurgy;

161 - Chemical technologies

Format 60x84¹/₈.

CPP. 5,12

Editorial address and publisher: National
Metallurgical Academy of Ukraine, Gagarina,

4, Dnipro 49006

т.(056) 745-41-96;

Copies of 100.

Founders:

Center (Department) of Materials Science and Metallurgy of the
Academy of Engineering Sciences of Ukraine
National Metallurgical Academy of Ukraine

Editorial board

Editor in Chief

D.Tech.Sc., prof. **Proydak Yu** (Ukraine)

Honorable Editor

D.Tech.Sc., prof. **Kamkina L.** (Ukraine)

Prof., d.t.s. Bilodidenko S.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Volkova O.	(Germany)
Prof., d.t.s. Gnatushenko V.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Knapinskij M.	(Poland)
Prof., d.t.s. Kutsova V.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Lezhnyev S.	(Kazakhstan)
Prof., d.t.s. Lyalyuk V.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Malij Ye.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Medovar L.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Sigarov Ye	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Frolov Ya.	(Ukraine)
Prof., d.t.s. Shatoha V.	(Ukraine)

Reproduction only with permission of the publisher

With reference to the journal is obligatory

Publisher is not responsible for the content of the material,
by authors for publication

Publikuyutsya materials in the original language

For quality translations of articles on English version is not liable

Editorial Board reserves the right to change the text of the articles without affecting
the overall content of the material



+38056-745-41-96;

<http://tpm.nmetau.edu.ua>

e-mail:projdak@metal.nmetau.edu.ua

Computer layout by Olexej Bezshkurenko

©NMetAU 2022

УДК 621.35:669.331

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2022.10>

Малишев В.В., Габ А.І., Шахнін Д.Б., Воляр Р.М., Головачев А.М.

Газові кисневі електроди в йонних розплавах: типи, оборотність, електроди порівняння та шкали кислотності

Malyshev V., Gab A., Shakhnin D., Voliar R., Golovachev A.

Gase oxygen electrodes in ionic melts: types, reversibility, reference electrodes, and acidity scales

Мета. Обґрунтувати застосування кисневого електроду порівняння з $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ мембраною у вольфраматно-молібдатних розплавах, побудувати шкалу кислотності та запропонувати її використання для оцінки можливості електроосадження молібдену, вольфраму та їх сполук з карбоном, силіцієм та бором у цих розплавах.

Методика. Вимірювання електрорушійних сил електрохімічних ланцюгів у галогенідних та вольфраматно-молібдатних розплавах з використанням платино-кисневих індикаторних електродів та мембранних електродів порівняння з додаванням різних донорів та акцепторів оксигенових йонів.

Результати. Можливість використання кисневого електроду порівняння з $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ мембраною та шкал кислотності (основності) у вольфраматно-молібдатних розплавах для здійснення електрометалургійних процесів осаження та рафінування.

Наукова новизна. Сформульовано умови застосування електродної системи в якості електроду порівняння. Як електроліти електродів порівняння вибрано розплави на основі натрій вольфрамату і хлоридні вольфрамато (молібдато)вмісні розплави. Доведено, що потенціал кисневого електроду відносно електроду порівняння визначається відношенням активностей йонів оксигену в досліджуваному розплаві та в розплаві електроду порівняння. Запропоновано шкалу кислотності (основності) в розплавах на основі вольфраматів і молібдатів лужних та лужноземельних металів.

Практична значущість. В якості мембрани електродів порівняння показана можливість використання матеріалу на основі $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Доведено його стійкість як у кислих, так і в основних розплавах. Експериментально визначено температурні межі застосування цього матеріалу як мембрани та доведено стабільність і відтворюваність значень потенціалів. Виміряно електрорушійні сили електрохімічних ланцюгів з платино-кисневими індикаторними електродами та мембранними електродами порівняння. Досліджені розплави систематизовано за значеннями показників кислотності (основності).

Ключові слова: кисневий електрод, розплави солей, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ мембрана, мембранні електроди, електрохімічні ланцюги, шкала кислотності (основності).

Purpose. To substantiate the use of the oxygen reference electrode with $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ membrane in tungstate-molybdate melts, to construct an acidity scale, and to propose its use for evaluating the possibility of electrodeposition of molybdenum, tungsten, and their compounds with carbon, silicon, and boron in these melts.

Methodology. Measurement of electromotive forces of electrochemical chains in halide and tungstate-molybdate melts using platinum-oxygen indicator electrodes and membrane reference electrodes with the addition of various donors and acceptors of oxygen ions.

Results. The possibility of usage of the oxygen reference electrode with $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ membrane and acidity (basicity) scales in tungstate-molybdate melts for electrometallurgical precipitation and refining processes.

Originality. The conditions of usage of the electrode system as the reference electrode were formulated. Melts based on sodium tungstate and chloride tungstate (molybdate)-containing melts were selected as electrolytes for the reference electrodes. It is proved that the potential of the oxygen electrode relative to the reference electrode is determined by the ratio of the activities of oxygen ions in the studied melt and in the melt of the reference electrode. A scale of acidity (basicity) in melts based on tungstates and molybdates of alkali and alkaline earth metals is proposed.

Practical value. The possibility of using the $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ based material as the reference electrodes membrane was shown. Its stability in both acidic and basic melts was proven. The temperature limits for the use of this membrane material were determined experimentally, and the stability and reproducibility of the potential values were demonstrated. Electromotive forces of electrochemical chains with platinum-oxygen indicator electrodes and membrane reference electrodes were measured. The studied melts are systematized according to the values of acidity (basicity) indicators.

Keywords: oxygen electrode, salt melts, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ membrane, membrane electrodes, electrochemical chains, scale of acidity (basicity).

Вступ. Для вивчення електрохімічної поведінки кислотновмісних розплавів у рівноважних та нерівноважних умовах, управління електрометалургійними процесами осаження та рафінування необхідний контроль концентрації оксид-йонів. З метою виконання цих функцій використовують кисневі індикаторні електроди та електроди порівняння. В літературі [1, 2] описано використання кисневих електродів двох типів: газові ($\text{M}(\text{O}_2)$, де $\text{M} - \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$) та металооксидні (M/MO , де $\text{M} - \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Ti}$).

Проблема створення надійного і зручного індикаторного електроду з визначення активності оксигенових йонів досі не вирішена. Його необхідність для вивчення термодинамічних та електрохімічних властивостей оксигеновмісних сполук не викликає сумнівів. У оксигеновмісних розплавах в якості електродів порівняння застосовують кисневі електроди різної конструкції. Але лише мембранні електроди дають змогу отримувати достовірну інформацію про активність йонів оксигену в досліджуваних розплавах. Зазвичай як мембрану використо-

вують твердий електроліт – ZrO_2 , стабілізований різними добавками і придатний до переходу через нього йонів кисню. Однак, застосування мембранних електродів у різних розплавах найчастіше приймалося апріорно, без урахування умов застосування електродної системи в якості електроду порівняння [3-5].

Згідно з сучасними уявленнями, кислотність (основність) середовища в розплавлених оксигеновмісних солях визначається термодинамічною активністю йонів кисню O^{2-} . Середовище вважається тим основнішим, чим легше воно віддає йон кисню частинці, що бере участь у кислотно-основній рівновазі, або рівноважному кисневому електроду. Подібно до шкали рН у водних розчинах, можна спробувати запропонувати шкалу кислотності (основності) pO^{2-} у розплавлених оксигеновмісних середовищах. Така шкала може бути корисною, наприклад, для визначення відносної кислотності (основності) оксианіонів або інших частинок, що виявляють кислотно-основні властивості в розплавах [6-9].

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Газові кисневі електроди являють собою електроди з благородного металу, які знаходяться в атмосфері з певним парціальним тиском кисню та занурені в досліджуваний розплав з певною концентрацією O^{2-} . Вважається, що на цих електродах реалізується процес відновлення газуватого кисню:



якому відповідає рівняння Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{2F} \lg(p_{O_2}^{1/2}) - \frac{2.3RT}{2F} \lg(a_{O^{2-}}) \quad (2)$$

Важливими умовами оборотної роботи газового кисневого електроду є інертність електродного матеріалу та відповідність тангенсу кута нахилу залежності $E - a(O^{2-})$ ($E - pO$) теоретичному, відповідно до рівняння (2). Аналіз літературних даних [1-4, 9] дозволяє висунути припущення про неможливість використання платино-кисневого електроду в таких середовищах: розплавах-відновниках (броміди, йодиди), сильно основних розплавах (порушення оборотності електроду в результаті утворення пероксид-йонів та значної корозії матеріалу електроду), сильно кислих хлоридних розплавах, розплавах зі сполуками металів, що утворюють сплави з металом електроду.

У високотемпературних розплавах широко використовують мембранні кисневі електроди. Вони являють собою різновид газового кисневого електроду, вміщений у пробірку з твердого електроліту (наприклад, ZrO_2 , стабілізованого різними добавками). В цих електродах сталим тиском кисню забезпечується пропускання газу з певним парціальним тиском кисню. Часто стала концентрація оксигенових йонів у електроді порівняння забезпечується постійністю його складу та незмінним парціальним тиском кисню в повітрі. Мембранний електрод, за даними експериментальних робіт [1, 3, 4,

9], не має недоліків, притаманних іншим типам кисневих електродів.

Газові кисневі електроди (здебільшого, $Pt(O_2)$) широко застосовували при дослідженні нітратних, сульфатних, хлоридних і силікатних розплавів. Мембранні електроди через високу робочу температуру твердоелектролітної мембрани використовували у високотемпературних розплавах [2, 9].

Таким чином, при дослідженні кислотно-основних взаємодій в йонних розплавах необхідно перевіряти оборотність кисневого електроду в досліджуваному інтервалі значень pO . Проте, на практиці таку перевірку проводили не завжди. Досі не виконано таких досліджень для кисневих електродів $Pt(O_2)/\beta Al_2O_3$ і $Pt(O_2)$ у вольфраматно-молібдатних розплавах. Певний вміст кисню в зазначених розплавах потребує перевірки відразу декількох як донорів, так і акцепторів оксигенових йонів.

Найдостовірнішу інформацію про активність йонів кисню дають лише мембранні електроди. Згідно з даними робіт [1, 2, 9, 10], присвячених кислотно-основним властивостям оксигеновмісних розплавлених електролітів нами сформульовано чотири такі умови. На нашу думку, за значущістю вони розташовуються в наступному порядку:

- 1) відповідність електродної системи виду вимірювань;
- 2) інертність матеріалів електродної системи;
- 3) стабільність та відтворюваність значень потенціалів;
- 4) оборотність електродної системи.

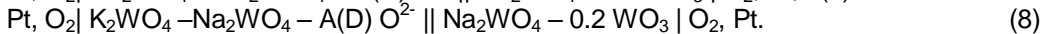
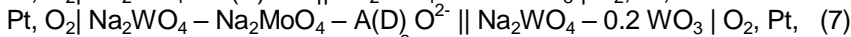
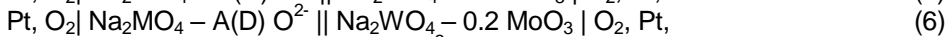
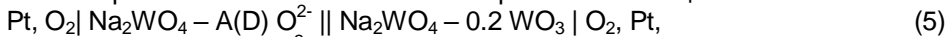
Мета і завдання досліджень. Мета роботи – обґрунтувати застосування кисневого електроду порівняння з $\beta-Al_2O_3$ мембраною у вольфраматно-молібдатних розплавах, побудувати шкалу кислотності та обґрунтувати її використання для оцінки можливості електроосадження молібдену, вольфраму та їх сполук з карбоном, силіцієм та бором у цих розплавах.

Завдання дослідження – для перевірки оборотності електродних систем в якості електроду порівняння виконати вивчення електрохімічної рівноваги на платинових електродах та їх мікрополяризаційні дослідження; експериментально визначити електрорушійні сили у вольфраматно-молібдатних розплавах різного складу з діафрагмованими кисневими електродами; виміряти значення водневого і кисневого показників у водних та розплавлених розчинах відповідних систем; побудувати шкалу кислотності у вольфраматно-молібдатних розплавах.

Матеріали та методи дослідження. Для перевірки оборотності систем, що містять галогенідні та вольфраматно-молібдатні розплави, проведено вивчення електрохімічної рівноваги на платинових електродах та їх мікрополяризаційні дослідження. Вивчення реакцій електрохімічної рівноваги (кількісна перевірка оборотності) виконано шляхом вимірювання ЕРС (електрорушійних сил) наступних електрохімічних ланцюгів:



(де А – акцептор оксигенових йонів, D – донор цих йонів, М – молібден або вольфрам). Експериментально виміряно значення ЕРС таких електрохімічних ланцюгів:



Будова електрохімічної комірки для вимірювання кислотності розплавлених вольфраматно-молібдатних систем та техніка експерименту докладно описані в [11]. У досліджуваній розчин додавали розраховану кількість розчинної речовини, щоб її концентрація становила 10 мол.%. Результати вимірювання ЕРС являли собою середнє арифметичне з 5 незалежних визначень.

Застиглий розплав після вимірювань ЕРС розчиняли у воді з таким розрахунком, щоб концентрація води в розчині ставила 1 моль/кг. Значення рН цих розчинів визначали в електрохімічному ланцюзі зі скляним і каломельним електродами на рН-метрі 150Мі [12].

Результати дослідження.

1. Обґрунтування застосування кисневого електроду порівняння з $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ мембраною у вольфраматно-молібдатних розплавах.

Для виконання першої умови застосування електродної системи в якості електроду порівняння необхідно враховувати такі фізико-хімічні властивості вольфраматно-молібдатних систем. Розплавлені системи, що вивчаються, є термічно стійкими, мають високі значення густини (Na_2WO_4 – (3.61-3.85) г/см³; Na_2MoO_4 – (2.57-2.81) г/см³), електропровідності (0.84 Ом/см для розплаву Na_2WO_4 і 0.71 Ом/см для розплаву Na_2MoO_4 при 1000 К) та досить високі значення потенціалів розкладання (1.53 В для розплаву Na_2WO_4 та 1.39 В для розплаву Na_2MoO_4 при 1000 К). Вони також характеризуються невисокими значеннями температури плавлення (971 К для Na_2WO_4 і 960 К для Na_2MoO_4) та в'язкості (8.36 мН·с/м² для розплаву Na_2WO_4 і 5.35 мН·с/м² для розплаву Na_2MoO_4 при 1000 К) [9]. Враховуючи ці особливості, в якості електролітів електродів порівняння нами вибрані розплави на основі натрій вольфрамату і хлоридні вольфрамато(молібдато)-вмісні розплави певного складу.

Як мембрану у вольфраматно-молібдатних розплавах, що містять йони натрію, ми вперше використали матеріал на основі $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$). Він являє собою твердий електроліт, що має провідність за йонами натрію. На відміну від скляних і кварцово-глиноземних матеріалів, стійких лише в кислих розплавах, бор нітриду, оксидів магнію, і цирконію, стійких лише в основних розплавах, пропонуваній матеріал інертний в обох типах розплавів [13, 14]. Це доведено нами експериментально у всіх оксидних і оксигалогенідних розплавах, що містять метали VI-В групи. Лише у фторовмісних розплавах матеріал на основі $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ починає кородувати і для його захисту його від корозії ми

додатково використовували безпористі графітові матеріали [9].

Ми також експериментально визначили температурні межі застосування цього матеріалу як мембрани. За температур $T < 723$ К опір матеріалу значно зростає ($R > 10^{-14}$ Ом⁻¹·см⁻¹) і електродна реакція стає необоротною. За температур $T > 1373$ К значно зростає частка електронної провідності матеріалу, а також починається випаровування оксидів платини (при використанні цього металу в якості матеріалу електроду).

Зважаючи на сказане вище, можна припустити, що потенціал платино-кисневого електроду з мембраною на основі $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ визначатиметься парціальним тиском кисню в атмосфері всередині мембранної трубки. У разі повітряної атмосфери він залежатиме від активності йонів оксигену в розплавах $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ і $\text{KCl-NaCl-Na}_2\text{WO}_4$.

Якщо один з електродів електрохімічної комірки $\text{Pt, O}_2 | (1-n)\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-A(D)O}^{2-} || \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 | 0.8\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-0.2WO}_3 | \text{O}_2, \text{Pt,} \quad (9)$

напівзанурений у розплав незмінного складу ($n^0 = \text{const}$) з відомою активністю оксигенових йонів, вираз для потенціалу кисневого електроду, що встановився, можна записати наступним чином:

$$E = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{O}^{2-}]}. \quad (10)$$

Якщо проводити дослідження в атмосфері повітря при постійному парціальному тиску кисню над розплавом ($P_{\text{O}_2} = 21.3$ кПа), то рівняння (10) набуде вигляду

$$E = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg [\text{O}^{2-}]^{-1}. \quad (11)$$

Різниця потенціалів між платино-кисневими електродами відповідає виразу:

$$E = E_a + E_d, \quad (12)$$

$$E_a = \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{\text{O}^{2-}} / a_{\text{O}^{2-}}^0 \right), \quad (13)$$

де E_a – різниця, зумовлена різною активністю йонів O^{2-} ; $a_{\text{O}^{2-}}$ і $a_{\text{O}^{2-}}^0$ – активності йонів оксигену в розплавах двох різних складів, E_d – дифузійний потенціал.

На основі експериментальних даних у роботах [15, 16] розраховані значення дифузійних потенціалів на пористій діафрагмі, що відокремлює розведені розчини солей у розплавах NaCl або еквімольної суміші NaCl-KCl від чистого розчинника. Показано, що з розбавлених хлоридів і фторидів

багатьох металів (Pb, Cd, Zn, Ag, Hf, U, La, Mg) дифузійні потенціали не перевищують $3 \cdot 10^{-3}$ В, тобто. знаходяться в межах точності вимірювання ЕРС відповідних гальванічних елементів.

Оскільки активність оксигенових йонів визначається рівновагою міжйонних реакцій типу $mMO_4^{2-} \rightleftharpoons Mo_m O_{3m+1}^{2-} + (m-1)O^{2-}$, які відбуваються у розплавлених оксидних системах, то із залежності потенціалу кисневого електроду від співвідношення активностей йонів O^{2-} можна оцінити концентрації різних форм йонів у розплаві. Як було показано в [17, 18], при невеликих концентраціях акцепторів оксигенових йонів вольфрама-тано-молібдатний розплав складається в основному з йонів Na^+ , MO_4^{2-} , $M_2O_7^{2-}$ і O^{2-} . За високих концентрацій акцептора необхідно також враховувати наявність йонів $M_3O_{10}^{2-}$, $M_4O_{13}^{2-}$ та інших складніших угруповань.

Вимірювання ЕРС ланцюга (4) було проведено за температури 1173 К. В якості донорів кисневих йонів використовували калій карбонат, калій гідроксид, натрій гідроксид. При побудові залежностей потенціалів платино-кисневого електроду від концентрації йонів O^{2-} вважали, що остання еквівалентна кількості доданого карбонату або лугу. Для наступних розрахунків параметрів рівноваги необхідно знати залежність ЕРС ланцюгів (3) та (4) від рівноважного значення молярності оксид-йону. В результаті експериментів з градування в електродній системі добавками калій гідроксиду натрій гідроксиду та калій карбонату отримані набори даних для побудови градуовальної залежності $E - pO$. Градуовальну залежність отримували у вигляді:

$$E = E^0 + k pO. \quad (14)$$

Обробку потенціометричних даних проводили в такий спосіб. Спочатку розраховували початкову молярність O^{2-} , відповідну наважці титранту, за формулами

$$m_{O^{2-}}^0 = \frac{1000 \cdot W_{MOH}}{2 \cdot M_{MOH} \cdot W_{расп}}, \quad (15)$$

$$m_{O^{2-}}^0 = \frac{1000 \cdot W_{K_2CO_3}}{2 \cdot M_{K_2CO_3} \cdot W_{расп}}, \quad (16)$$

де m – молярність компонента, моль/кг; W – наважка речовини, г; M – молярная маса титранту, г/моль. Після цього розраховували pO та рівноважне значення молярності оксид-йону в досліджуваному розплаві:

$$pO = \frac{E - E^0}{R} \quad (17)$$

$$m_{O_2} = 10 - \frac{E - E^0}{R} \quad (18)$$

Отримані розрахункові дані дали змогу визначити молярність витраченого оксид-йону (еквівалентну кількості основи або оксиду, що утворився), $m_{O^{2-}}^0 - 10^{-pO}$.

Залежність потенціалу кисневого електроду від концентрації йонів оксигену у випадку різних донорів оксигенових йонів для обох видів розплавів наведені на рис. 1, з якого видно, що залежності зміщені одна відносно одної на певне значення потенціалу за однакової концентрації донорів оксигенових йонів. Це пояснюється різною донорною здатністю застосовуваних речовин (зсув залежностей 1, 2 і 3). Одночасно настільки велика різниця потенціалів платино-кисневого електроду при однакових вмістах лугу (залежності 1 і 4) очевидно, демонструє роль води в донорно-акцепторних переходах йону оксигену. Очевидно, що вода в досліджуваних системах виявляє амфотерні властивості. Акцепторною здатністю води щодо йону оксигену можна пояснити той факт, що залежність для калій карбонату розташовується нижче, ніж залежність для водного лугу. Також слід зазначити їх зближення при зменшенні концентрації донора. При цьому створюються сприятливі умови для дисоціації карбонату та гідроксиду, а також повного видалення вуглекислоти та води з розплаву. Теоретичні значення передлогарифмічних коефіцієнтів у рівнянні Нернста (2) повинні становити 106 мВ для ланцюга (3) та 116 мВ для ланцюга (4). Експериментальні значення для ланцюга (3) становлять 104-120 мВ у разі донора оксигенових йонів у вигляді безводних NaOH і KOH, 75-90 мВ у разі використання K_2CO_3 і 95-108 мВ в разі водного KOH. Експериментальні значення передлогарифмічних коефіцієнтів ланцюга (4) становлять 116-124 мВ у разі донора оксигенових йонів у вигляді безводних NaOH і KOH, 65-80 мВ у разі K_2CO_3 і 106-116 мВ у разі водного KOH. Збіг експериментальних значень з теоретичними дає змогу припустити, що визначальним процесом на платино-кисневому електроді за цих умов є рівновага між адсорбованим на поверхні платини киснем і оксигеновими йонами в розплаві.

При цьому справедливе припущення, що введений у розплав луг розкладається незворотно і концентрація оксигенових йонів еквівалентна концентрації калій гідроксиду. Помітне зменшення експериментального нахилу залежності $E-1g C$ при застосуванні карбонат-йону як донора оксигенових йонів вказує на те, що кислотно-основна реакція розкладання карбонат-йону на CO_2 і O^{2-} зі збільшенням концентрації CO_3^{2-} відбувається повністю.

Додатковим доказом оборотності пропонованої електродної системи є мікрополяризаційні вимірювання платино-кисневого електроду (рис. 2).

Відсутність гістерезису підтверджує оборотність. Стабільність та відтворюваність значень потенціалів ми також довели експериментально.

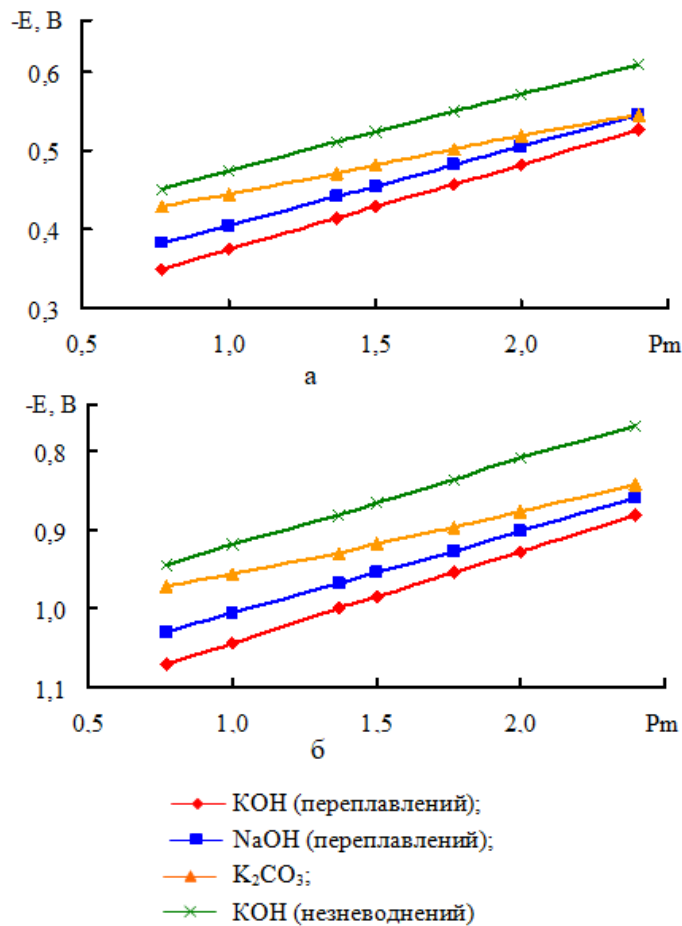
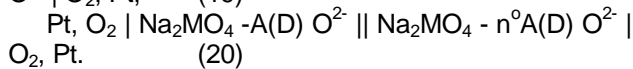
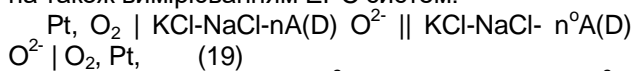


Рисунок 1. Залежність потенціалу платино-кисневого електроду з $\beta-Al_2O_3$ мембраною від концентрації йонів кисню у розплавах $KCl-NaCl$ (а) та Na_2WO_4 (б) за температури 1173 K .

Надійність матеріалу на основі $\beta-Al_2O_3$ доведена також вимірюванням ЕРС систем:



Рівність нулю ЕРС цих систем при $n=n^{\circ}$ підтверджує ідентичність досліджуваного розплаву та розплаву електроду порівняння в цьому разі. Цим також підтверджується експериментальний факт, що значення дифузійних потенціалів на діафрагмі дуже малі і лежать у межах точності вимірювання ЕРС.

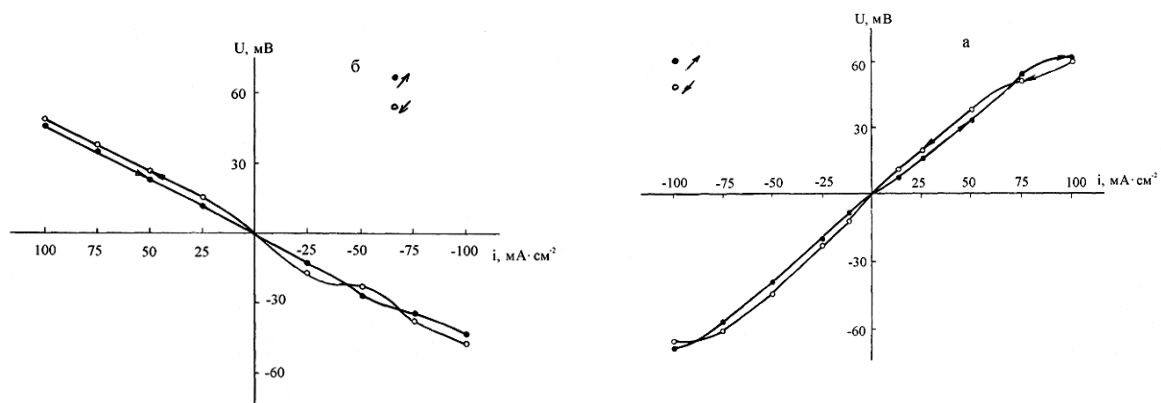


Рисунок 2. Мікрополяризаційні вимірювання платино-кисневого електроду в розплаві: а) $KCl - NaCl - 0.1 Na_2WO_4$; б) $Na_2WO_4 - 0.2 WO_3$.

Таким чином, виконання всіх чотирьох умов застосування електродної системи в якості електроду порівняння дозволяє нам рекомендувати пла-

тино-кисневі електроди з мембраною на основі матеріалу $\beta-Al_2O_3$ для застосування у вольфрамово-молібдатних розплавах.

2. Шкала кислотності у вольфраматно-молібдатних розплавах.

Значення ЕРС ланцюгів (1-4) разом із значеннями похибок вимірювань наведені в табл. 1-4. Використовуючи ці значення, були розраховані відносні кислотності pO^{2-} досліджуваних розплавлених сумішей за умови, що кислотність оксигеновмісного розчинника приймається рівною нулю [1, 9, 19-21]. Розрахункова формула має такий вигляд:

$$E_{рн} - E_{рк} = 126.1 \cdot \log a_0, \quad (21)$$

де $E_{рн}$ – ЕРС електрохімічного ланцюга з досліджуваним розчином; $E_{рк}$ – ЕРС електрохімічного ланцюга з чистим розчинником; a_0 – активність йонів оксигену в розплаві.

У цих таблицях наведено значення рН водних розчинів, отриманих при розчиненні сольових сумішей після вимірювань. Характерно, що ряд кислотності в розплавах зовсім не збігається з відповідним у водних розчинах, хоча різниці у величинах рН і pO^{2-} для найбільш кислого та найбільш основного розчинів майже однакові.

Найбільш основними виявилися розплави, що містять $NaVO_2$, Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , Na_2MoO_4 , Li_2CO_3 , що, напевне, пов'язано з утворенням додаткових йонів O^{2-} . Велика розбіжність вимірюваних значень (від ± 10 до ± 26 мВ) свідчить про деяку нестійкість систем з наступними сполуками: $Na_2B_4O_7$, $NaPO_3$, B_2O_3 , P_2O_5 , $NaVO_2$, Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 . Найбільш кислими виявилися розплави, що містять $Na_2S_2O_7$, MoO_3 , $Na_4P_2O_7$, $Al_2(MoO_4)_3$, WO_3 , $Al_2(WO_4)_3$, $Na_2B_4O_7$.

Таблиця 1.

Шкала кислотності pO^{2-} в розплаві Na_2WO_4 .

Речовина	ЕРС, мВ	$pO^{2-}_{відн.}$	$pO^{2-}_{абс.}$	рН
$Na_2S_2O_7$	30±4	4.20	9.00	8.64
MoO_3	50±5	4.04	8.84	6.53
$Na_4P_2O_7$	60±6	3.96	8.76	8.93
$Al_2(MoO_4)_3$	65±5	3.92	8.72	6.50
WO_3	75±5	3.85	8.65	6.59
$Al_2(WO_4)_3$	75±4	3.85	5.65	6.59
$Na_2B_4O_7$	85±10	3.77	8.57	9.16
$ZnMoO_4$	95±4	3.69	8.49	7.13
$NaPO_3$	105±7	3.61	8.41	7.20
$ZnWO_4$	125±6	3.45	8.25	7.15
$MgMoO_4$	205±3	2.81	7.61	6.34
$MgWO_4$	210±4	2.77	7.52	6.27
B_2O_3	230±12	2.62	7.42	8.13
P_2O_5	350±13	1.67	6.47	8.67
$BaMoO_4$	350±5	1.67	6.47	8.67
Li_2WO_4	400±7	1.27	6.07	6.77
$BaWO_4$	440±6	0.95	5.75	6.47
$SrWO_4$	480±7	0.65	5.45	6.43
$CaMoO_4$	515±9	0.36	5.16	6.79
Na_2WO_4	560±3	0	4.80	6.50
Ag_2WO_4	575±8	-0.12	4.68	6.91
Ag_2MoO_4	595±7	-0.28	4.52	6.97
$NaVO_2$	600±15	-0.32	4.48	8.56
Na_3PO_4	680±10	-0.95	3.85	7.96
Na_2CO_3	710±16	-1.19	3.61	9.70
Na_2MoO_4	805±5	-1.94	2.86	7.11
Li_2CO_3	845±20	-2.26	2.54	9.83

Насправді кислотність чистого оксигеновмісного розчинника не дорівнює нулю. Тому за вихідну активність оксигенових йонів слід, мабуть, приймати розраховану нами для чистих розчинників. Обчислені нами таким чином абсолютні значення pO^{2-} також наведені в табл. 1-4.

Таблиця 2.

Шкала кислотності pO^{2-} в розплаві Na_2MoO_4 .

Речовина	ЕПС, мВ	pO^{2-} _{відн.}	pO^{2-} _{абс.}
MoO ₃	180±5	4.20	7.10
WO ₃	205±5	4.00	6.90
Na ₂ S ₂ O ₇	210±4	3.96	6.86
Na ₄ P ₂ O ₇	215±10	3.92	6.82
Al ₂ (MoO ₄) ₃	230±6	3.81	6.71
ZnMoO ₄	275±7	3.45	6.35
MgMoO ₄	360±3	2.77	5.67
B ₂ O ₃	390±11	2.54	5.44
P ₂ O ₅	410±15	2.37	5.23
Na ₂ MoO ₄	710	0	2.90
Ag ₂ MoO ₄	735±3	-0.20	2.70
NaBO ₂	750±14	-0.32	2.58
Na ₃ PO ₄	830±9	-0.95	1.95
Na ₂ CO ₃	860±20	-1.19	1.71
Li ₂ CO ₃	925±25	-1.70	1.19

Таблиця 3.

Шкала кислотності pO^{2-} в розплаві $Na_2WO_4 - Na_2MoO_4$ (T = 1173 K).

Речовина	ЕПС, мВ	pO^{2-} _{відн.}	pO^{2-} _{абс.}
Na ₂ S ₂ O ₇	95±6	4.16	7.96
MoO ₃	105±5	4.08	7.88
WO ₃	105±5	4.08	7.88
Na ₄ P ₂ O ₇	125±7	3.92	7.72
Al ₂ (MoO ₄) ₃	135±4	3.84	7.64
Na ₂ B ₄ O ₇	150±11	3.73	7.53
NaPO ₃	180±7	3.49	7.29
ZnMoO ₄	185±6	3.45	7.25
ZnWO ₄	195±8	3.37	7.17
NaPO ₃	260±8	2.85	6.65
B ₂ O ₃	300±14	2.54	6.34
P ₂ O ₅	415±17	1.63	5.42
Na ₂ WO ₄ - Na ₂ MoO ₄	650±5	0	3.80
NaBO ₂	670±16	-0.40	3.40
Na ₃ PO ₄	720±11	-0.79	3.00
Na ₂ CO ₃	790±18	-1.35	2.45
Li ₂ CO ₃	890±21	-2.14	1.66

Таблиця 4.

Шкала кислотності pO^{2-} в розплаві $Na_2WO_4 - Na_2MoO_4$ (T = 1173 K).

Речовина	ЕПС, мВ	pO^{2-} _{відн.}	pO^{2-} _{абс.}
Na ₂ S ₂ O ₇	65±8	4.16	9.56
WO ₃	105±4	3.85	9.25
MoO ₃	110±4	3.81	9.21
Al ₂ (WO ₄) ₃	115±6	3.77	9.17
Na ₄ P ₂ O ₇	120±8	3.73	9.12
NaPO ₃	135±7	3.61	9.01
Na ₂ B ₄ O ₇	155±10	3.45	8.85
ZnWO ₄	180±6	3.25	8.65
NaPO ₃	195±9	3.13	8.53
B ₂ O ₃	270±13	2.53	7.94
P ₂ O ₅	380±14	1.66	7.06
Na ₂ WO ₄ - K ₂ WO ₄	590±6	0	5.64
NaBO ₂	630±17	-0.32	5.08
Na ₃ PO ₄	725±11	-1.07	4.33
Na ₂ CO ₃	745±26	-1.23	4.17
Li ₂ CO ₃	870±23	-2.22	3.18

Згідно з даними робіт [9-11, 18-22] щодо електроосадження молібдену, вольфраму, вуглецю, бору та кремнію, а також їх сполук з розплавів на основі вольфраматів і карбонатів лужних і лужноземельних металів показує необхідність створення середовища з певним кислотно-основним показником. Запропонована шкала кислотності у вольфраматно-молібдатних розплавах дозволить прогнозувати можливість створення відповідних умов.

Висновки.

Показано, що відповідність електродної системи виду вимірювань; інертність матеріалів електродної системи; стабільність та відтворюваність значень потенціалів; оборотність електродної системи є чотирма умовами для застосування електродної системи в якості електроду порівняння.

Підібрано склади розплавів на основі натрій вольфрамату і хлоридно-вольфрамат(молібдат)вмісних розплавів у якості електролітів для кисневих електродів порівняння.

Теоретично та експериментально доведено можливість використання матеріалу на основі β - Al_2O_3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) в якості мембрани кисневих електродів порівняння в молібден(вольфрамо)вмісних розплавах.

Показано, що дифузійні потенціали на пористій діафрагмі практично не впливають на точність ре-

зультатів вимірювання ЕРС гальванічних елементів.

Вивчення електрохімічної рівноваги на платинових електродах та їх мікрополяризаційні вимірювання підтвердили оборотність запропонованої електродної системи.

На основі розрахунків та експериментальних вимірювань запропонована шкала кислотності (основності) pO^{2-} у вольфраматно-молібдатних розплавах.

Виявлено, що ряд кислотності в розплавах зовсім не збігається з таким у водних розчинах, хоча відмінність у величинах pH і pO^{2-} для найбільш кислого і найбільш основного розчинів майже однакова.

Показано, що найбільш основними є розплави, які містять NaBO_2 , Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , Na_2MoO_4 , що, мабуть, пов'язано з утворенням додаткових йонів O^{2-} . Найбільш кислими виявилися розплави, які містять $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, MoO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, WO_3 , $\text{Al}_2(\text{WO}_3)_3$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Отримані значення кислотності досліджуваних розплавлених сольових сумішей можна використовувати для вивчення відносної кислотності оксианіонів та інших частинок, які беруть участь у кислотно-основних рівновагах у розплавах на основі вольфраматів та молібдатів, прогнозування їх будови, характеру електродних процесів та рівноваг, складу катодних продуктів.

Бібліографічний опис

1. Cherginets V.L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten alkaline halogenides. A consideration of potentiometric studies. // *Electrochimica Acta*. 1997. Vol. 42. No. 10. P. 1507-1514.
2. Cherginets V. Oxoacidity: Reactions of Oxo-compounds in Ionic Solvents. Elsevier Science, 2005. 352 p. ISBN: 978-0-444-51782-1
3. Handbook of Reference Electrodes. Inzelt G., Lewenstam A., Scholz F. (Eds) Heidelberg: Springer Berlin, 2013. 356 p. ISBN: 978-3-642-44873-7
4. Bhatt A.I., Snook G.A. Reference electrodes for ionic liquids and molten salts. // Handbook of Reference Electrodes. Inzelt, G., Lewenstam, A., Scholz, F. (Eds) Heidelberg: Springer Berlin, 2013. P. 189-227. ISBN: 978-3-642-36187-6. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36188-3_7
5. Stern K.H. Molten Salt Corrosion Thermodynamics. // Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM Handbook. Cramer S.D., Covino B.S., Jr. (Eds.) ASM International, 2003. Vol. 13A. P. 31–33. DOI: 10.31399/asm.hb.v13a.a0003581
6. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. Київ: Либідь, 1993. 544 с. ISBN: 5-325-00139-6
7. Миронюк І.Ф., Микитин І.М. Електрохімія та її практичні аспекти. навчальний посібник. Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, 2016. 174 с. ISBN 978-966-2716-73-3
8. Тульський Г.Г., Артеменко В.М., Дерібо С.Г. Теоретична електрохімія. Частина 1: навч. посібник для бакалаврів напряму підготовки 161 «Хімічна технологія та інженерія» денної та заочної форм навчання. Харків: Видавництво Іванченка І.С., 2019. 183 с. ISBN 978-617-7675-49-4
9. Малишев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в йонних розплавах: монографія. Київ: Університет "Україна", 2004. 326 с. ISBN: 966-7979-82-0
10. Onischenko V.A. et al. Acidic-basic interactions in tungstate melts based on tungsten electroplating out of them. // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2014. Vol. 45. Iss. 11 P. 1030-1038. <https://doi.org/10.1002/mawe.201400222>
11. Malyshev V.V. et al. Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-oxide and oxide melts. // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2015. Vol. 46. Iss. 1. P. 5-9. <https://doi.org/10.1002/mawe.201400331>

12. Білченко М.М. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Суми: СумДПУ ім. А.С. Макарова, 2007. 122 с. <https://www.library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/14.pdf>
13. Sohal M.S. et al. Engineering Database of Liquid Salt Thermophysical and Thermochemical Properties. Idaho National Laboratory, Idaho Falls, Idaho 83415 USA, 2010. 70 p. INL/EXT-10-18297 <https://doi.org/10.2172/980801>
14. Handbook of Ceramic Hard Materials. Riedel R. (Ed.). WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000. 1089 p. ISBN 3-527-29912-6
15. Somia S. Handbook of Advanced Ceramics. Materials, Applications, Processing, and Properties. Academic Press, 2013. 585 p. ISBN: 978-0-12-385469-8
16. Kwon S.Y., Hill R.J., Jung I.-H. A model for multicomponent diffusion in oxide melts. // CALPHAD. 2021. Vol. 72. 102246. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102246>
17. Zhang, Y. Diffusion in Minerals and Melts Theoretical Background. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2010. Vol. 72. P. 5-59. DOI: 10.2138/rmg.2010.72.2
18. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. // J. Appl. Electrochemistry. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573-579. DOI: 10.1023/A:1016544524468
19. Malyshev V.V., Gab A.I., Gaune-Escard M. Initial stages of nucleation of molybdenum and tungsten carbide phases in tungstate-molybdate-carbonate melts. J. Applied Electrochemistry. 2008, Vol. 38. No. 3. P. 315-320. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9440-z>
20. Freydina E., Abbott J.G. Red-ox reactions in ionic liquids and their impact on electrodeposition of metals and alloys. ECS Transactions. 2016. Vol. 75. No. 15. P. 639-648. <https://doi.org/10.1149/07515.0639ecst>
21. Malyshev V. Electrodeposition of different types of tungsten cathode deposits from ionic melts. Materials Science. 2011. Vol. 47. No. 3. P. 345-354. <https://doi.org/10.1007/s11003-011-9402-9>
22. Malyshev V.V., Hab A.I. Formation of cathode products of electrolysis of tungstate-molybdate melts. // Materials Science. 2012. Vol. 48. Iss. 2. P. 208-212. <https://doi.org/10.1007/s11003-012-9493-y>

References

1. Cherginets V.L. Oxide ion electrodes and oxide ion donors in molten alkaline halogenides. A consideration of potentiometric studies. // Electrochimica Acta. 1997. Vol. 42. No. 10. P. 1507-1514.
2. Cherginets V. Oxoacidity: Reactions of Oxo-compounds in Ionic Solvents. Elsevier Science, 2005. 352 p. ISBN: 978-0-444-51782-1
3. Handbook of Reference Electrodes. Inzelt G., Lewenstam A., Scholz F. (Eds) Heidelberg: Springer Berlin, 2013. 356 p. ISBN: 978-3-642-44873-7
4. Bhatt A.I., Snook G.A. Reference electrodes for ionic liquids and molten salts. // Handbook of Reference Electrodes. Inzelt, G., Lewenstam, A., Scholz, F. (Eds) Heidelberg: Springer Berlin, 2013. P. 189-227. ISBN: 978-3-642-36187-6. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36188-3_7
5. Stern K.H. Molten Salt Corrosion Thermodynamics. // Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM Handbook. Cramer S.D., Covino B.S., Jr. (Eds.) ASM International, 2003. Vol. 13A. P. 31-33. DOI: 10.31399/asm.hb.v13a.a0003581
6. Antropov L.I. Teoretychna elektrokimiya. Kyiv: Lybid, 1993. 544 S. ISBN: 5-325-00139-6
7. Myronyuk I.F., Mykytyn I.M. Elektrokimiya ta yiyi praktychni aspekty. navchalnyj posibnyk. Ivano-Frankivsk: Prykarpatskyj natsionalnyj universytet im. Vasylya Stefanyka, 2016. 174 S. ISBN 978-966-2716-73-3
8. Tul'skyj H.H., Artemenko V.M., Deribo S.H. Teoretychna elektrokimiya. Chastyna 1: navch. posibnyk dlya bakalavriv napryamu pidhotovky 161 «Khimichna tekhnolohiya ta inzheneriya» dennoyi ta zaochnoyi form navchannya. Kharkiv: Vydavnytstvo Ivanchenka I.S., 2019. 183 S. ISBN 978-617-7675-49-4
9. Malyshev V.V. Vysokotemperaturna elektrokimiya ta elektroosadzhennya metaliv IV-VIA grup i yikh spoluk v yonnykh rozplavakh: monohrafiya. Kyiv: Universytet "Ukrayina", 2004. 326 S. ISBN: 966-7979-82-0
10. Onischenko V.A. et al. Acidic-basic interactions in tungstate melts based on tungsten electroplating out of them. // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology). 2014. Vol. 45. Iss. 11 P. 1030-1038. <https://doi.org/10.1002/mawe.201400222>
11. Malyshev V.V. et al. Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-oxide and oxide melts. // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology). 2015. Vol. 46. Iss. 1. P. 5-9. <https://doi.org/10.1002/mawe.201400331>
12. Bilchenko M.M. Laboratornyj praktykum z analitychnoyi khimiyi. Sumy: SumDPU im. A.S. Makarova, 2007. 122 S. <https://www.library.sspu.edu.ua/wp-content/uploads/2018/04/14.pdf>

13. Sohal M.S. et al. Engineering Database of Liquid Salt Thermophysical and Thermochemical Properties. Idaho National Laboratory, Idaho Falls, Idaho 83415 USA, 2010. 70 p. INL/EXT-10-18297 <https://doi.org/10.2172/980801>
14. Handbook of Ceramic Hard Materials. Riedel R. (Ed.). WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000. 1089 p. ISBN 3-527-29912-6
15. Somia S. Handbook of Advanced Ceramics. Materials, Applications, Processing, and Properties. Academic Press, 2013. 585 p. ISBN: 978-0-12-385469-8
16. Kwon S.Y., Hill R.J., Jung I.-H. A model for multicomponent diffusion in oxide melts. // CALPHAD. 2021. Vol. 72. 102246. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102246>
17. Zhang, Y. Diffusion in Minerals and Melts Theoretical Background. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2010. Vol. 72. P. 5-59. DOI: 10.2138/rmg.2010.72.2
18. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. // J. Appl. Electrochemistry. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573-579. DOI: 10.1023/A:1016544524468
19. Malyshev V.V., Gab A.I., Gaune-Escard M. Initial stages of nucleation of molybdenum and tungsten carbide phases in tungstate-molybdate-carbonate melts. J. Applied Electrochemistry. 2008, Vol. 38. No. 3. P. 315-320. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9440-z>
20. Freydina E., Abbott J.G. Red-ox reactions in ionic liquids and their impact on electrodeposition of metals and alloys. ECS Transactions. 2016. Vol. 75. No. 15. P. 639-648. <https://doi.org/10.1149/07515.0639ecst>
21. Malyshev V. Electrodeposition of different types of tungsten cathode deposits from ionic melts. Materials Science. 2011. Vol. 47. No. 3. P. 345-354. <https://doi.org/10.1007/s11003-011-9402-9>
22. Malyshev V.V., Hab A.I. Formation of cathode products of electrolysis of tungstate–molybdate melts. // Materials Science. 2012. Vol. 48. Iss. 2. P. 208-212. <https://doi.org/10.1007/s11003-012-9493-y>

ЗМІСТ

СЕМЕНОВ О.Д., ІВАНОВА Л.Х.

РОЗРАХУНОК ПРОЦЕСУ МОДИФІКУВАННЯ ОСЬОВОЇ ЗОНИ ПРОКАТНИХ ВАЛКІВ ІЗ ЗАЕВТЕКТОЇДНОЇ СТАЛІ З ВМІСТОМ ВУГЛЕЦЮ 1,80% ... 5
СИНЕГІН Є.В.¹, ЧМИРКОВ К.Ф.², ГЕРАСИМЕНКО В.Г.³, МАМЕШИН В.С.¹, СУХОВЕЦЬКИЙ С.В.¹, ЖУРАВЛЬОВА С.В.¹,
ДЕЙ М.О.¹, ОСТРЯНІН Р.Є.¹

АНАЛІЗ ПАРАМЕТРІВ БЕЗПЕРЕРВНОЇ РОЗЛИВКИ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВИСТИХ СТАЛЕЙ..... 7

ГРИШИН О.М., НАДТОЧІЙ А.А.

ШВИДКІСТЬ ГАЗОВИХ ПОТОКІВ ПРИ КОМПЛЕКСНОМУ ВІДНОВЛЕННІ РУДНИХ МАТЕРІАЛІВ 12

РУБАН В.О., СТОЯНОВ О.М.

АНАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ РАФІНУВАННЯ І ЛЕГУВАННЯ МЕТАЛУ НА УСТАНОВЦІ «КІВШ-ПІЧ»..... 19

КИВГИЛО Б.В., ЯМШИНСЬКИЙ М.М., МІНІЦЬКИЙ А.В., БИБА Є.Г., МІНІЦЬКА Н.В., ЧИСТЯКОВ О.В., ЛУК'ЯНЕНКО І.В.,
РАДЧУК С.В.

СТВОРЕННЯ БІМЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ ЗАЛІЗО-АЛЮМІНІЙ ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ІНФІЛЬТРАЦІЇ ПОРИСТИХ КАРКАСІВ 25

МЕДВЕДЄВ М.І., БОБУХ О.С., БОЯРКІН В.В., КОНОВОДОВ Д.В., САМСОНЕНКО А.А.

ОСОБЛИВОСТІ ГАРЯЧОГО ПРЕСУВАННЯ ТРУБ З МАЛОПЛАСТИЧНИХ СПЛАВІВ, ЛЕГОВАНИХ НІКЕЛЕМ..... 33

О.В. КАРПОВИЧ, Д.С. ЖУМАР, Є.О. КАРАКАШ,

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ АВ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ БІМЕТАЛЕВИХ З'ЄДНАНЬ 44

ЯГОЛЬНИК М.В., БОЙКО М.М., ФУРСОВ М.О., ЄФІМЕНКО В.В., ПОЛЯКОВА Н.В., ЖУРАВЛЬОВА С.В.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ БІОМАТЕРІАЛІВ НА ПРОЦЕС СПІКАННЯ ЗАЛІЗОРУДНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЯКІСТЬ АГЛОМЕРАТУ 59

БОЧКА В.В., ЯГОЛЬНИК М.В., СОВА А.В., ФУРСОВ М.О., МАЛЕНКО К.І., БОЙКО М.М.

ДОСЛІДЖЕННЯ АГЛОМЕРАЦІЇ ЗАЛІЗНОЇ РУДИ ПРИ ВИКОРИСТАННІ РОЗДІЛЬНОЇ ПІДГОТОВКИ ШИХТИ..... 67

МАЛИШЕВ В.В., ГАБ А.І., ШАХНІН Д.Б., ВОЛЯР Р.М., ГОЛОВАЧЕВ А.М.

ГАЗОВІ КИСНЕВІ ЕЛЕКТРОДИ В ЙОННИХ РОЗПЛАВАХ: ТИПИ, ОБОРОТНІСТЬ, ЕЛЕКТРОДИ ПОРІВНЯННЯ ТА ШКАЛИ КИСЛОТНОСТІ..... 74

ЗМІСТ 84