

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОТРИМАННЯ ВОЛЬФРАМУ: СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ

О. В. Медвежинська*, А. О. Омельчук

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: olya_bosenko@ukr.net**

Приведено огляд досліджень з електрохімічного відновлення сполук вольфраму різного складу в різних реакційних середовищах. Показано, що серед розмаїття існуючих науково-технічних методів отримання вольфраму привабливі перспективи для створення та розроблення нового комерційного процесу, який би забезпечив безпосереднє електрохімічне вилучення кисню з його оксигенвмісних сполук у розплавлених сумішах на основі хлориду та оксиду кальцію. Це науково-технічне рішення відоме в літературі як FFC Cambridge process (FFC-процес). На відміну від відомих методів електрохімічного відновлення сполук вольфраму, цей процес дозволяє відновлювати оксигенвмісні сполуки вольфраму у твердому стані, не залежить від перебігу кислотно-основних рівноваг на межі розділу фаз електрод/електроліт, дозволяє отримувати дрібносперсний вольфрам (11–35 нм) високої чистоти (99,9 %) зі ступенем вилучення не меншим за 90,0 % як із триоксиду вольфраму, так і з вольфрамату кальцію. Крім цього, завдяки зазначеному методу можна отримувати не лише чистий вольфрам, а й сплави та композити металів на його основі.

Ключові слова: вольфрам, електрохімічне відновлення, оксигенвмісні сполуки вольфраму, розплавлені електролітні суміші.

ВСТУП. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям вольфрам, сплави та композити на його основі широко використовують у різних галузях сучасної науки та техніки [1–3]. Висока температура плавлення (3410 ± 20 °C) робить його незамінним елементом у виробництві низки освітлювальних та високотемпературних нагрівальних пристроїв, вакуумних електронно-променевих трубок тощо. Вольф-

рам є одним із найважливіших компонентів високоякісних інструментальних сталей. Сплави, що містять вольфрам, мають високу жаростійкість, твердість, стійкість до стирання та корозії в різних реакційних середовищах, їх широко використовують для виготовлення найрізноманітніших конструкційних матеріалів хірургічного та бурового інструменту, танкової броні та оболонок торпед, бронебійних снарядів та

куль, високошвидкісних роторів гіроскопів, матеріалів для захисту від іонізуючого випромінення, найбільш важливих деталей літаків та двигунів, електродів аргонно-дугового зварювання тощо [1–9]. За оцінками фахівців [10], об'єм продажів на світовому ринку вольфраму до 2031 року становитиме \$ 10 070 000 000 із середнім темпом зростання 7,8% протягом прогнозованого періоду (2023–2031), що свідчить про значні обсяги грошових коштів, наявних в обороті на цьому ринку.

Враховуючи вищезазначені дослідження, спрямовані на створення нових технологічних процесів вилучення вольфраму з природної та техногенної сировини, отримання сплавів та композитів на його основі, конкурентоспроможних з існуючими, є актуальним завданням сучасної науки та техніки, має не лише наукове, а й прикладне значення. Метою цього огляду є аналіз та оцінка можливих методів отримання вольфраму у водних та неводних середовищах.

Промислові методи отримання вольфраму: стан та перспективи

У покладах природної сировини вольфрам зустрічається переважно у вигляді складнооксидних сполук: вольфрамиту ($(\text{Fe}/\text{Mn})\text{WO}_4$) та шееліту (CaWO_4), з яких методом лужного розчинення отримують WO_3 [11]. Отриманий триоксид вольфраму, власне, і служить вихідною сировиною для комерційного отримання вольфраму.

Серед низки відомих методів отримання вольфраму [12–19] комерційне використання отримав технологічний процес, заснований на відновленні вольфрам (VI) оксиду воднем [12]:



Відновлення відбувається за температур понад 700 °С. Через високу температуру плавлення отриманий вольфрамовий порошок з метою отримання об'ємних вольфрамових злитків в атмосфері гідрогену пресують, спікають у температурному інтервалі 1200–1300 °С та пропускають електричний струм, під дією якого метал розігрівається до 3000 °С і перетворюється на монолітний матеріал. Як вихідну сировину, крім триоксиду вольфраму, також можна використати нестехіометричні оксиди вольфраму (WO_{3-x}) або вольфрамову кислоту (H_2WO_4).

До недоліків цього методу отримання вольфраму слід віднести високі питомі витрати енергії, потребу у спеціальному обладнанні, оскільки в ролі відновника використовують водень, який вимагає дотримання відповідних заходів безпеки при роботі з ним. Крім того, водень не належить до дешевих відновників, бо його виробництво, зберігання та транспортування вимагають додаткових витрат.

Відомим є метод отримання вольфраму, в основу якого покладено відновлення його оксигенвмісних сполук карбоном [11,12,20]:



Цей метод вперше було використано для отримання дрібнодисперсного вольфраму з метою виробництва вольфрамових електричних ламп розжарювання. Перевага цього процесу полягає в тому, що він значно дешевший за відновлення воднем, не вимагає спеціального обладнання та заходів безпеки, однак супроводжується утворенням карбідів вольфраму, які забруднюють отриманий цільовий продукт, тому не набув комерційного використання [11].

Аналіз наукової, науково-технічної та патентної літератури показує [14, 21–26], що привабливі перспективи у розробленні альтернативного комерційного методу отримання вольфраму спроможні забезпечити сучасні електрохімічні методи відновлення вольфрамвмісних сполук із різних реакційних середовищ, зокрема у розплавлених електролітах.

Електрохімічне відновлення сполук вольфраму з водних розчинів

Спроби отримати вольфрам у кількостях, придатних для практичного використання шляхом електрохімічного відновлення його сполук із водних розчинів електролітів, не увінчалися успіхом [11, 20, 27]. Незалежно від складу вихідних сполук вольфраму, які використовували для відновлення та умов електролізу, на катодах із різних металів зазвичай отримували плівку різних кольорів та морфології, що складалася переважно з оксисполук вольфраму нижчих ступенів окиснення, серед яких можна було ідентифікувати незначну кількість металевої фази вольфраму [28]. Таку поведінку сполук вольфраму при електрохімічному відновленні з водних розчинів пояснюють тим, що внаслідок великої спорідненості до кисню на межі розділу фаз катод/розчин електроліту дуже важко реалізувати термодинамічно стійку оборотну систему: вольфрам/оксид вольфраму/йон вольфраму у розчині. Зазвичай такі системи повністю необоротні [11]. Крім того, слід мати на увазі, що перенапряга виділення водню на вольфрамі надзвичайно мала, а це суттєво впливає на рівновагу процесів та склад продуктів відновлення на міжфазній поверхні катод/розчин електроліту. Склад продуктів відновлення на межі розділу фаз

катод/електроліт залежить від багатьох факторів: природи, складу та особливостей будови йонних форм сполук вольфраму, які відновлюють, та рівноваг між ними, рН приелектродного шару, температури, наявності комплексоутворювачів, рівноваг у поверхневому шарі продуктів відновлення тощо. Не випадково у науково-технічній літературі практично відсутня інформація про експериментальні значення стандартних електродних потенціалів вольфраму у водних розчинах [11, 27].

Разом із тим відомо [29], що за певних умов на катоді можна отримували тонкі блискучі покриття, які ідентифікують як вольфрамові [29]. Відмічено, що такі покриття було отримано лише на міді або латуні. На вольфрамовому катоді такі покриття не утворювалися. Найкращі результати отримано з розчинів гідроксидів лужних металів, що містили від 60 до 120 г/дм³ WO₃ та 350÷500 г/дм³ Na₃PO₄ 12H₂O при густинах струму на катоді, близьких до 10 А/дм² та за температур понад 90 °С. Товщина отриманих покриттів не перевищувала 0,02 г/дм² і практично не залежала від кількості пропущеної електрики. Вихід вольфраму за струмом був значно нижчим за 1%, а електролітний розчин після кількох осаджень ставав непридатним для подальшого використання.

Відмічено [27], що вольфрамові покриття, описані у працях [28, 29], зазвичай темніють із часом, мають нижчу корозійну стійкість, ніж вольфрам. Було зроблено припущення, що за складом вони відповідають ε-фазі (W-WO_{1,7}).

Із невисокою інтенсивністю вольфрамати лужних металів можна відновити при високих густинах струму (65÷100 А/дм²) та

за температур, вищих за 95 °С на ртутному катоді у 4,6 н. розчині плавикової кислоти [20], однак із дуже незначним виходом за струмом (на ртутному катоді в 2 см³ за 8 годин електролізу було отримано лише кілька міліграмів вольфраму), тому отримані результати не мають сенсу для подальших досліджень.

Не впливає на відновлення оксигенвмісних сполук вольфраму у водних розчинах електролітів також високий тиск і температура. Так, наприклад, при тиску 14–19 МПа та за температур понад 300 °С вольфрамова кислота, диспергована у розчині гідроксиду натрію, практично не відновлюється електричним струмом. При електролізі колоїдні частинки кислоти мігрують до анода та осаджуються на ньому [20].

Невдалими виявилися також спроби відновити сполуки вольфраму у водно-органічних розчинах. Із системи NaOH–WO₃–гліцерин за температури 90–150 °С вдається отримати дуже незначну кількість блискучого осаду. Є інформація про можливість отримання тонкого шару вольфраму з електроліту, що містить натрій вольфрамат, формамід і диметилформамід [30].

Показано [20], що гексахлорид вольфраму можна відновити у гліцерині, але вихід за струмом не має практичної цінності.

Аналіз наукової та науково-технічної літератури показує, що з водних розчинів електролітів вольфрам можна відновити разом із сполуками інших металів, переважно з іонами металів групи феруму, а також із деякими іншими йонами (ренію, молібдену, купруму тощо) [11, 20, 27, 31, 32].

Таке співосадження сплавів вольфраму та деяких інших тугоплавких металів отримало в науково-технічній літературі

назву *індукованого співосадження* (induced codeposition) [31, 32]. Вважають, що причиною відновлення йонів тугоплавких металів є утворення гетерометалічних комплексів із металом-індуктором співосадження, в яких довжина зв'язку між гетероатомами металів коротша, ніж у кристалічній ґратці металів. Металом-індуктором може бути будь-який перехідний метал. Запропонована модель, зокрема, придатна для пояснення того факту, що у сплавах металів при електролітичному співосадженні з'являються неметали (фосфор, селен, кисень, бор, карбон тощо).

Невдалі спроби електрохімічного відновлення сполук вольфраму із водних розчинів певною мірою можна пояснити розмаїттям сполук, які спроможні утворювати вольфрам різних ступенів окиснення, особливостями їхнього складу та будови, природою зв'язку між елементами.

Вольфрам належить до перехідних металів і у своїх сполуках з іншими елементами може проявляти ступінь окиснення від 2+ до 6+ [33]. Із низки сполук, які утворює вольфрам з іншими елементами, найбільш характерні для нього сполуки зі ступенем окиснення 6+. Із галогенами вольфрам утворює бінарні сполуки різного ступеня окиснення, які в загальному випадку (за деякими винятками) можна представити формулою: WHal_n, де n = 6, 5, 4, 2 (Hal = F, Cl, Br, I), тернарні сполуки: WHal_xHal_{6-x}, оксо- та халькогенгалогеніди, а також комплексні сполуки різного складу [11]. Прості бінарні галогеніди вольфраму вищих ступенів окиснення мають відносно невисоку температуру плавлення та кипіння, термічна стійкість їх зменшується у ряду WF₆, WCl₆, WBr₆, а йодиди WI₆ та WI₅

за звичайних умов не існують. Бінарні галогеніди гігроскопічні, гідролізують ?. Галогеніди нижчих ступенів окиснення мають схильність до диспропорціонування. Крім простих бінарних галогенідів різних ступенів окиснення вольфрам має здатність утворювати також комплексні сполуки з галогенідами різних металів.

З киснем вольфрам утворює найбільш стійкі оксиди WO_3 та WO_2 , а також низку нестехіометричних фаз W_nO_{3n-1} , де n може набувати різних значень від 1 до 20, утворюючи так звані *фази Магнелі*, для яких характерні не лише напівпровідникові властивості (n -тип провідності), а й велика концентрація кисневих вакансій [34]. Наявність таких вакансій зумовлює забарвлення нестехіометричних оксидних фаз вольфраму у різні кольори залежно від їхньої концентрації. Цей ефект відомий як електрохромне забарвлення оксидних вольфрамових плівок. Крім оксидних фаз вольфрам утворює з киснем та металами солі вольфрамових кислот із різними ступенями окиснення ($6+$) та ($4+$) [11]. Розрізняють прості вольфрамати (сполуки, що містять у своєму складі аніон WO_4^{2-} або WO_3^{2-}), ізополівольфрамати, полівольфрамати та гетерополівольфрамати. У водних розчинах залежно від рН існують різні форми ізополіаніонів. Наприклад, в інтервалі рН $3,5 \div 4,5$ зазвичай утворюються ізополіаніони: $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ та $[H_4W_{12}O_{40}]^{4-}$, в інтервалі рН $4,0 \div 6,0$ – $[HW_6O_2]^{5-}$, $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ та його протоновані форми $[H_3W_{12}O_{42}]^{9-}$, $[H_4W_{12}O_{42}]^{8-}$ тощо. Полівольфрамати містять у своєму складі аніон, який можна представити формулою $[W_nO_{3n+1}]^{2-}$, а солі гетерополівольфратів – $[X(W_3O_{10})_4]^{(8-n)-}$, де $X = Si, P, As, Bi$, n – ступінь окиснення

елементу X . Таке розмаїття сполук вольфраму, особливо оксигенвмісних, не могло не позначитися на результатах їхнього відновлення у водних розчинах електролітів.

Електрохімічне відновлення сполук вольфраму з розплавлених електролітних сумішей

На відміну від водних розчинів електролітів, розплавлені електроліти виявилися більш перспективним реакційним середовищем для відновлення сполук вольфраму різного складу та будови та отримання вільного вольфраму у кількостях, придатних для практичного використання [14, 20–23, 25, 30, 35–37].

Одне з перших повідомлень про можливість електрохімічного відновлення сполук вольфраму у розплавлених електролітах датується 1867 роком [38]. Повідомляється про відновлення вольфраму натрію, який плавили у платиновому тиглі за допомогою пальника Бунзена. Платиновий тигель використовували як анод, а катодом слугував залізний дріт. При електролізі на аноді виділявся кисень, виділення якого супроводжувалося розбризкуванням розплаву, а на катоді – натрій та речовина темного кольору, яку було ідентифіковано як вольфрам. Натрій з тріском згорав на повітрі над поверхнею розплаву. Як джерело постійного струму використовували шість залізоцинкових елементів. У такому джерелі струму цинковий електрод знаходився у розчині розбавленої сірчаної кислоти (1:10), а залізо – у суміші сірчаної та азотної кислот та нітрату калію. Площа залізного електроду складала $0,19 \text{ м}^2$, а співвідношення між площами залізного та цинкового електродів – $1:(2,3 \div 2,7)$. Через 10–12 год. електролізу на катоді було отримано $\sim 5 \text{ г}$

вольфраму. Відмічено, що платина не придатна для використання в ролі анода, оскільки руйнується за рахунок взаємодії з натрієм. У цій самій праці показано можливість відновлення вольфрамової кислоти натрієм без використання електричного струму, однак у зазначеному повідомленні механізм електрохімічного відновлення вольфрамату натрію не аналізується. Автор не вказує, що є відновником оксигеновмісних сполук вольфраму, натрій, – виділення якого зафіксовано при електролізі, чи електричний струм.

Електрохімічне відновлення сполук вольфраму з галогенідних та змішаних галогенідно-оксидних розплавлених електродів

Значна кількість науково-технічної та патентної літератури містить інформацію про можливість електрохімічного відновлення сполук, які утворює вольфрам не лише з галогенами, а й з оксигеном, у тому числі складні оксиген-галогенідні з багатоконпонентних розплавлених сумішей галогенідів металів. Вони мають відносно невисоку температуру плавлення і забезпечують сприятливі умови для отримання не лише вольфраму у компактному та порошкоподібному стані, а й якісних вольфрамових покриттів [39–47].

Досліджено можливість електрохімічного відновлення широкої низки сполук вольфраму, серед яких бінарні галогеніди різного ступеня окиснення та складу: хлориди WCl_6 , WCl_4 , WCl_2 [44–51], фториди WF_4 та WF_5 [44, 47], бромід WBr_5 [44, 49], комплексні галогенідні сполуки складу K_3WF_6 , K_2WCl_6 , $K_3W_2Cl_9$ [44]. У розплавлених галогенідних сумішах відновлюються не лише прості бінарні, а й комплексні гало-

генідні сполуки вольфраму, причому більш придатні для відновлення комплексні сполуки вольфраму зі ступенем окиснення 6+, 4+ [51]. Відмічено, що бінарні галогеніди вольфраму різних ступенів окиснення через невисоку термічну стійкість та відносно невисоку температуру кипіння малопридатні для практичного використання.

Із галогенідних розплавів можна відновлювати не лише галогенідні сполуки вольфраму, а і його оксигеновмісні сполуки, такі як Na_2WO_4 [16, 20, 44, 52], $CaWO_4$ [14, 17, 25, 53], $BaWO_4$ [44], K_2WO_4 [51], $K_3W_2O_9$ [54], WO_3 [44–47, 50–52, 55, 56] тощо.

Огляд опублікованої інформації дає підстави стверджувати, що переважна більшість сполук вольфраму незалежно від їхнього елементного складу в галогенідних сумішах є електрохімічно активною та піддається електрохімічному відновленню. Виконані дослідження показали можливість електрохімічного відновлення WO_3 у розплавах різного складу: фторидах [47], хлоридах [51] та хлоридно-фторидних сумішах [50]. При електролізі на твердих електродах із різних матеріалів (залізо, молібден, нікель та сплави на їхній основі, графіт, скло вуглець тощо) виділяються осад вольфраму різної морфології та щільності або гальванічні покриття. Так, наприклад, у працях [45, 46] стверджується, що зі змішаних хлоридно-фторидних розплавів $KF-KCl$ та $CsF-CsCl$ можна отримати високоякісні гладенькі (із дзеркальним блиском) вольфрамкові покриття завтовшки близько 15 мкм, використовуючи WO_3 . Відновлення триоксиду вольфраму (осадження вольфрамівих покриттів) здійснювали з розплавів, що містили 0,5÷2,0 мол.% WO_3 при невисоких густинах струму (4,0÷12,5 мА/см²).

Слід відмітити, що в жодній з виявлених публікацій немає інформації про розчинність триоксиду вольфраму у досліджених галогенідних розплавах або про перебіг будь-яких взаємодій компонентів розплавлених сумішей з WO_3 . Відсутня також інформація про те, наскільки досліджувані системи гомогенні та однорідні за складом. Окремі спроби невеликого електрохімічного відновлення WO_3 в еквімольному розплаві хлоридів натрію та кальцію було пояснено [14] взаємодією



внаслідок якої значна частина вихідного триоксиду вольфраму витрачається на утворення оксохлориду вольфраму, який через невисоку температуру кипіння відганяється з розплаву. У переважній більшості публікацій [23, 45, 46] жодних застережень із приводу можливого впливу взаємодії (3) на результати електрохімічного відновлення WO_3 не наведено.

Результати електрохімічного відновлення різних за складом сполук вольфраму (як галогенідних, так і оксигеновмісних, у тому числі різних ступенів окиснення) узагальнено в оглядових публікаціях [30, 36, 44, 57]. Використання галогенідних розплавів різного складу дозволяє здійснювати відновлення в інтервалі густин струму на катоді $0,02 \div 0,5 \text{ A/cm}^2$ (в окремих випадках $1,0 \text{ A/cm}^2$ [44], робочий інтервал температур $903 \div 1273 \text{ K}$. Відновлення, як правило, відбувається через утворення проміжних сполук нижчих ступенів окиснення. На підставі зроблених узагальнень автори стверджують, що фторидні розплави більш привабливі для електрохімічного відновлення сполук вольфраму, однак їхнє використан-

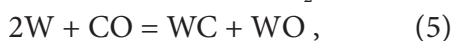
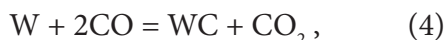
ня пов'язано не з певними недоліками, серед яких висока агресивність фторидів, токсичність та небезпечність анодних продуктів електролізу (фтор та його похідні), а труднощі, пов'язані з відокремленням вольфраму від залишків розпавленої електролітної суміші, чутливість до домішок кисню та води, нестабільність у тривалій роботі. Інформація про ступінь вилучення вольфраму з вихідних сполук, вихід за струмом та питомі витрати електроенергії у наведених публікаціях не наведено.

Показано можливість електрохімічного відновлення вольфрамату кальцію з розпавленої суміші $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ [53]. Відновлення здійснювали за температури 750°C при падінні напруги на комірці $2,5 \text{ В}$. На графітовому катоді отримували дрібнодисперсний порошок вольфраму (розмір кристалітів у межах $0,91 \text{ мкм}$) чистотою до 95% . Відмічено, що домішками, які забруднюють виділений вольфрам, є карбід вольфраму різного складу та карбон, тому графіт недоцільно використовувати в ролі катода. Вихід за струмом складав близько 72% . Однією з причин невисокого виходу за струмом вважають [53] невисоку розчинність вольфрамату кальцію в розпаві $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$.

Патент [58] описує процес електрохімічного отримання вольфраму з розпаву складу мас. %: CaCl_2 від 30 до 80; CaO від 10 до 35 та WO_3 $\sim 10-40$. Згідно патенту цим способом можна отримувати дрібнокристалічний вольфрам блискучо-сріблястого кольору високої чистоти та пластичності, на відміну від тьмяно-сірого порошку, який є продуктом процесу відновлення вольфрам (VI) оксиду воднем. Автори стверджують, що у суміші хлориду та оксиду кальцію

можна розчинити приблизно 30–40% WO_3 і така ванна придатна для отримання вольфраму. Якщо додати до 50 вагових відсотків CaO в евтектичну суміш CaCl_2 – CaF_2 , то вона також буде добре розчиняти WO_3 і може бути використана для його електрохімічного відновлення [58]. Однак CaF_2 дуже важко вилучати з отриманого металу, а присутність фтору в електроліті сприяє зменшенню розмірів частинок отриманого металу та збільшенню його твердості. Суміші на основі кальцій хлориду та кальцій оксиду дозволяють вести електроліз за температур понад 750°C , відновлювати не лише триоксид вольфраму, а й рудний концентрат, у тому числі шееліт (CaWO_4) [58].

Можливість електрохімічного відновлення триоксиду вольфраму у розплавленій суміші хлориду та оксиду кальцію підтверджено результатами досліджень роботи [59]. Із електролітної ванни, що складалася з хлориду кальцію, оксиду кальцію та триоксиду вольфраму, взятих у співвідношенні $100:(10 \div 20):(10 \div 20)$ за масою на залізнному катоді при густинах струму $1 \div 5 \text{ А/см}^2$ за температур нижче 1050°C із виходом за струмом, близьким до теоретичного, отримували карбід вольфраму, а за температур понад 1050°C – чистий вольфрам. Як анод використовували графіт, продукти окиснення на якому, як вважають автори, були причиною забруднення вольфраму карбідами внаслідок перебігу таких взаємодій:

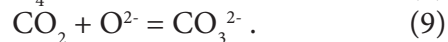
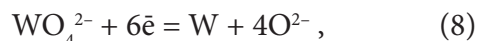


У роботі [60] показано можливість отримання вольфрамових покриттів товщиною

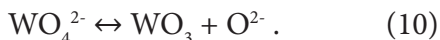
20–50 мкм за помірно високих температур (700°C) із розплавленої суміші KCl – NaCl – Na_2WO_4 та KCl – NaCl – Na_2WO_3 – NaPO_3 . Введення NaPO_3 до електроліту стабілізує його, забезпечує можливість повторного використання. Вважають [60], що з метою підвищення пластичності та чистоти вольфрамового покриття доцільно використовувати оксофторовольфрамат лужного металу (20–50 мас.%) та хлорид лужного металу (50–80 мас.%). Для отримання дрібнокристалічних осадів відновлення слід проводити в середовищі вуглекислого газу. Електролізом розплавів можна отримувати також покриття молібден-вольфрамовими сплавами [27].

Особливістю електрохімічного відновлення сполук вольфраму з хлоридно-вольфраматних розплавів є те, що в електролітній суміші є необхідною наявність «кислотної» компоненти, наприклад, WO_3 , WCl_6 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [61]. Вважають [61], що з розплавів NaCl – KCl – Na_2WO_4 вольфрам не можна отримати. Для відновлення сполук вольфраму необхідно вводити до складу електролітичних сумішей катіони з сильними кислотними властивостями, наприклад, Li^+ , Ca^{2+} , які характеризуються високою поляризуючою здатністю, внаслідок чого послаблюється зв'язок $\text{W}-\text{O}$ у вольфраматних оксо-аніонах і стає можливим їхнє відновлення на катоді [61].

Відновленню сполук вольфраму у хлоридно-вольфраматних розплавах сприяє атмосфера CO_2 [61]. Вуглекислий газ – кислотна компонента, він необхідний для нейтралізації оксидних іонів, які утворюються на катоді:



Вважають [61], що першою чергою на катоді розряджається не безпосередньо вольфрамат-іон, а продукт його дисоціації:



Для відновлення рекомендовано використовувати катода з графіту, вольфраму чи сталі; анодами слугує графіт. Густина струму в межах 0,5–2 А/см². Із розплавленої суміші $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – NaPO_3 – WO_3 – NaCl у графітовому тиглі, що слугує катодом за температури 900 °С та при густині струму $i_k = 35 \text{ А/дм}^2$, можна отримати осад вольфраму, чистота якого становить 99,87%, з виходом за струмом від 60 до 80% [61].

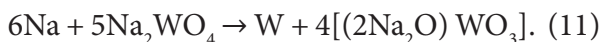
Електрохімічне відновлення сполук вольфраму з розплавлених сольових сумішей, що не містять галогенідів металів

Однією з перших публікацій з успішного електрохімічного відновлення оксидних сполук вольфраму у чисто оксидних розплавах без домішок галогенідних солей можна вважати статтю Ван-Лімпта, опубліковану у 1925 році [39]. Було показано, що за досить високої температури можна отримати якісне покриття вольфрамом із високою адгезією. Для цієї мети найбільш підходить вольфрамат літію. Вплив температури досліджено з розплаву такого складу (у %): Na_2WO_4 – 38, LiWO_4 – 32, WO_3 – 30. За 585–670 °С продуктами електролізу є не вольфрам, а вольфрамowa бронза; за 835–870 °С відновлюється невелика кількість вольфраму як у вигляді металу, так і у вигляді бронзи; за 1020 °С отримується осад вольфраму. Для отримання покриття з високою адгезією до підкладки необхідна густина струму 20–80 А/дм² при напрузі 0,08 В [20]. За присутності триоксиду вольфраму у розплавах вольфраматів лужних мета-

лів утворюються полівольфраматні аніони $\text{W}_n\text{O}_{2n+1}^{2-}$ [35].

Температури плавлення вольфраматів лужних металів знаходяться в інтервалі 700÷950 °С [62], але суміші цих солей плавляться за більш низьких температур. Евтектична суміш вольфраматів літію, калію і натрію має температуру плавлення 400 °С [63]. Плавляться ці сполуки без розкладання, тому придатні для електролізу [64]. Електролізом розплавленого натрій вольфрамату за 950 °С і густині струму 15 А/дм² було отримано вольфрам у вигляді порошку. Як катод використовували залізохромовий або нікелевохромовий сплави, срібло тощо, анодом слугував вольфрам. При електролізі вольфрам осаджувався на катоді. Електроліз можна продовжувати до тих пір, поки простір між анодом і катодом не заповниться металевим порошком (до короткого замикання електродів).

Вважають [20], що первинним продуктом електрохімічного відновлення вольфраматів лужних металів є натрій, який далі реагує з вольфраматним розплавом з утворенням вольфраму та складних оксидів натрію з вольфрамом:



За присутності вольфрамового ангідриду (у «кислому» розплаві) (рів. 4) на катоді відновлюються полівольфраматні аніони з утворенням вольфраматних аніонів та вольфрамових бронз [20]:



Сполука $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$ – одна з представників вольфрамових бронз. У загальному випадку їхній склад можна представити формулою $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot n\text{WO}_3$, де R – лужний метал.

Вольфрамові бронзи – це свого роду тверді розчини впровадження лужних металів в оксиди вольфраму різних ступенів окиснення. Для таких сполук характерним є яскраве з металевим блиском забарвлення різних кольорових відтінків – від фіолетового до пурпурово-червоного. Забарвлення утворених фаз залежить від співвідношення $\text{WO}_2:n\text{WO}_3$ та природи лужного металу. Ці сполуки мають дуже добру електропровідність, отримали застосування для виготовлення високоякісних фарб у поліграфічній промисловості. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям, зокрема, напівпровідниковим, вони знаходять використання в інших галузях сучасної науки та техніки: виробництві керамічних магнітних та композиційних матеріалів, надпровідників, елементів сонячних батарей, присадок до мастильних матеріалів, виробів складної конфігурації тощо [20].

Відмічено [19], що склад продуктів електрохімічного відновлення, вихід за струмом вольфраму на катоді залежать від матеріалу анода. Якщо використовувати розчинний вольфрамовий анод, то розплав із часом «підкислюється» внаслідок зменшення концентрації оксиду натрію (натрій відновлюється на катоді), при цьому концентрація триоксиду вольфраму зростає. Якщо кислотність перевищує 5% вільного WO_3 , то катодні продукти забруднюються вольфрамовою бронзою. Для зменшення «кислотності» розплав до його складу рекомендовано додавати пероксид натрію або зневоднений гідроксид натрію. Якщо використовувати індиферентний електрод, що не розчиняється при анодній поляризації у розплаві, наприклад, платину або графіт, то на аноді виділяється кисень, а розплав по-

ступово стає лужним, що зумовлює зменшення виходу за струмом, тому через певні проміжки часу до нього необхідно додавати триоксид вольфраму [19]. Таким чином отримання вольфраму із вольфраматних розплавів шляхом електрохімічного відновлення вимагає контролю за складом електролітної ванни, перебігом кислотно-основних перетворень у розплаві електродів.

Вважають [20, 61, 65, 66], що середовищем, придатним для електрохімічного відновлення сполук вольфраму, можуть бути фосфатні розплави. Суміші фосфатів деяких металів мають невисоку температуру плавлення [20, 61, 65] та здатні розчиняти велику кількість оксигенвмісних сполук вольфраму, які складають основу природних покладів вольфрамової сировини. Електрохімічне відновлення триоксиду вольфраму у розплавлених сумішах фосфатів лужних металів досліджено у роботі [67]. Для відновлення триоксиду вольфраму рекомендовано використовувати суміші натрій піро- і метафосфату, а також хлориду натрію. Така суміш плавиться за 650–700 °C, забезпечує отримання вольфраму ($\alpha\text{-W}$ та $\beta\text{-W}$) у вигляді порошку з виходом за струмом 50–60%.

Досліджуючи оптимальні умови відновлення, було запропоновано [65] електроліз здійснювати за 900 °C та густині струму на катоді 35 А/дм² у суміші такого складу, моль: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 7, NaPO_3 – 3, WO_3 – 4, NaCl – 1,5. Додавання NaCl зменшує вихід за струмом, але за рахунок підвищення електропровідності розплав суттєво зменшує питомі витрати електроенергії. Суміш фосфатів у співвідношенні 7:3 відповідає евтектичному складу, тому було обрано для зменшен-

ня температури плавлення електроліту. Отриманий за таких умов вольфрам мав чистоту 99,74–99,87%.

Подібний процес для безпосереднього перероблення рудних концентратів було досліджено у роботі [66]. Для відновлення використовували розплав суміші фосфатів лужних металів евтектичного складу. Вихід за струмом становив 81%. Електролізером слугував графітовий тигель, робочі температури процесу 1000–1300 °С, напруга 2,14–2,47 В. Вилучення з руди складало 99% і було значно вищим за доступне хімічними методами.

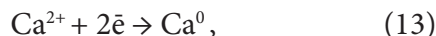
Для електрохімічного відновлення оксигенвмісних сполук вольфраму придатні не лише фосфатні, але й розплавлені суміші боратів деяких металів [61, 66, 68]. У роботі [66] показано, що використовуючи в ролі реакційного середовища розплави $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ або $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$, можна електрохімічно відновити WO_3 або вольфраміти (складнооксидні сполуки вольфраму з манганом та ферумом) до вольфраму у порошкоподібному стані чистотою 99,92 %. Відновлення вели на залізних катодах при густині струму 0,5 А/см² та за температури 1000 °С. Як анод використовували графіт, а співвідношення між розплавом $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ та вольфрамовмісною сировиною складало 1,5:1,0. Найкраще значення виходу за струмом складало 78,23% або 417,5 г/кВт·год.

Вольфраматно-боратні суміші Na_2WO_4 – WO_3 – B_2O_3 дозволяють отримувати вольфрам у вигляді компактних щільних (без пор) покриттів з об'ємно-центрованою кубічною структурою на підкладках зі сплавів купруму при густинах струму нижчих за 80 мА/см² та за температури 880 °С [68]. Отримані вольфрамові покриття ха-

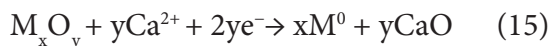
рактерні високою силою зчеплення (понад 32 МПа) з підкладкою. Електроліз при більш високих густинах струму зумовлював збільшення розміру кристалітів вольфраму у покритті та шорсткість його поверхні.

Електрохімічне відновлення оксиду вольфраму з розплавлених електролітів методом FFC Cambridge process

Наприкінці минулого тисячоріччя було запатентовано процес, який відкриває привабливі перспективи електрохімічного відновлення оксидів тугоплавких металів у розплавлених електролітах [26]. У науково-технічній літературі він відомий під назвою FFC Cambridge process (Fray, Farthing, Chen – за початковими літерами прізвищ розробників цього науково-технічного рішення та назвою наукового центру, де його було створено). Суть цього процесу полягає в тому, що оксиди тугоплавких металів відновлюють у розплавленій суміші на основі хлориду та оксиду кальцію за рахунок електричного струму. При цьому метал виділяється на катоді, а зв'язані з ним аніони кисню розряджаються на аноді [69–78]. Компоненти розплавленої електролітної суміші практично не беруть участь у відновленні. Відновлення оксидів тугоплавких металів у розплавленій електролітній суміші супроводжується такими перетвореннями [69–80]:

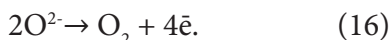


Автори цього процесу вважають [74], що на катоді першою чергою відбувається електрохімічне відновлення оксиду тугоплавкого металу за присутності катіонів кальцію не в декілька стадій, а водночас:



і протікає через проміжну стадію утворення субоксидів та твердих розчинів кисню у тугоплавких металах [59, 70–81].

Однозначно механізм катодного відновлення оксидів (та інших сполук тугоплавких металів не встановлено [74, 75, 77]. У ролі реакційного середовища для відновлення оксидів тугоплавких металів запропоновано використовувати розплави на основі хлориду кальцію [75, 83]. Серед відомих на сьогодні галогенідних сполук лише хлорид кальцію спроможний розчинити значні кількості оксиду кальцію (до 18 мол.%) [84], який утворюється при відновленні згідно перетворень (13)–(15), а отже, забезпечити вивід аніонів кисню з прикатодного шару, доставлення їх до анода та розряд на ньому:



Якщо скласти матеріальний баланс перетворень на катоді (15) та на аноді (16), то в загальному випадку отримаємо таку схему деоксигенації оксидів тугоплавких металів згідно FFC Cambridge process:



У цьому полягає основна відміна запропонованого процесу від загально відомих методів відновлення металовмісних електроактивних часток у розплавлених електролітах. Згідно FFC Cambridge process на кінцевий результат відновлення не впливає агрегатний стан сполуки, яку відновлюють на катоді. Електрохімічне відновлення за цим науково-технічним рішенням не залежить від того, чи розчинна вихідна сполука у розплавленій електролітичній суміші, чи ні, чи утворює вона з компонентами розплаву комплексні сполуки, чи не утворює.

На перебіг електродних процесів не впливають ступінь електролітичної дисоціації вихідної сполуки та кислотно-основні рівноваги. Для електрохімічного відновлення сполук вольфраму у розплавлених електролітах, як було показано вище, це має вирішальне значення, бо склад продукту відновлення значною мірою залежить від складу вихідної електролітичної суміші, перебігу кислотно-основних рівноваг, складу та заряду електроактивної вольфрамівмісної частинки. Принципову схему реалізації FFC Cambridge process наведено на рис. 1.

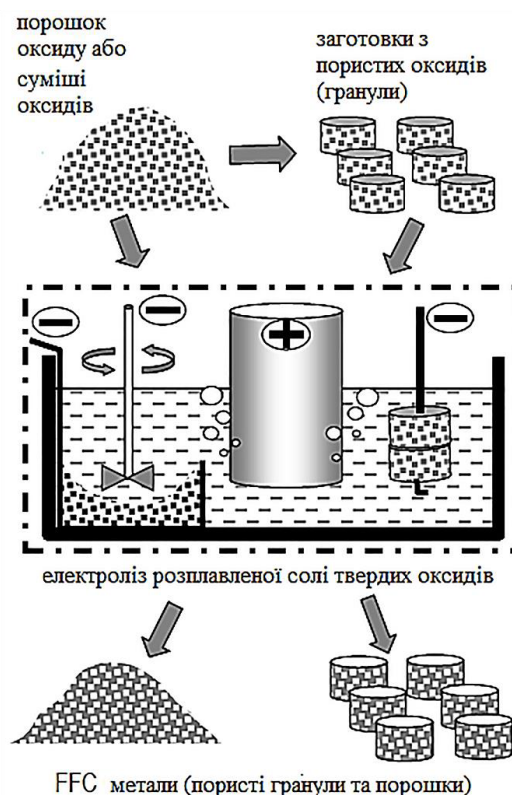
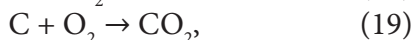


Рис. 1 – Принципова схема реалізації електрохімічного відновлення оксидів тугоплавких металів згідно FFC Cambridge process [75]

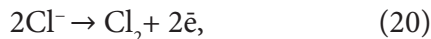
Fig. 1 – Schematic diagram of electrochemical reduction of oxides of refractory metals according to the FFC Cambridge process [75].

Незважаючи на те, що FFC Cambridge process не передбачає витрат компонентів електролітної суміші на відновлення оксидів тугоплавких металів, практична реалізація зумовлює деяку кількість непередбачуваних втрат за рахунок перебігу побічних процесів, які важко усунути.

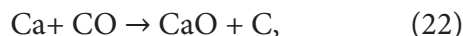
Такі втрати зумовлені перш за все особливостями конструкційних рішень електродних комірок та відсутністю необхідних конструкційних матеріалів для виготовлення електродів. Так, наприклад, однією з проблем технічної реалізації зазначеного процесу деоксигенації оксидів тугоплавких металів є забезпечення рівномірної катодної поляризації зразку оксиду металу, який відновлюють. У відомих науково-технічних рішеннях [70, 72, 75, 77, 82] струм до оксидних преформ підводять за допомогою струмопідводів із жаростійких сплавів на основі нікелю, хрому та заліза, який частково контактує з розплавленою електролітною сумішшю. За рахунок цього відбувається розклад компонентів електролітної суміші (13), не працює механізм відновлення за схемою (15), оскільки питомий опір розплаву набагато менший, ніж оксидної фази. Інша проблема пов'язана з матеріалом анода. Оскільки дуже важко знайти придатний за вимогами та ціною металічний сплав, стійкий до анодної поляризації у розплавлених електролітних сумішах за високих температур, то для цього зазвичай використовують дрібнопористий жаростійкий графіт. При цьому на аноді сумісно з основним процесом (16) відбуватиметься окиснення графіту з утворенням оксидів карбону:



хлору та оксохлоридів карбону [17, 21, 24, 59, 77]:



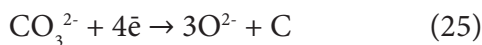
Перебіг побічних процесів (18)–(21) на аноді не тільки небажаний, але й зумовлює побічні процеси у розплавленій електролітній суміші [82, 85], внаслідок яких утворюється карбон:



складнооксидні сполуки кальцію та тугоплавких металів [53, 74, 75, 80] і т. д.:



Крім того, діоксид карбону може утворювати у розплаві карбонатні йони CO_3^{2-} , розряд яких на катоді:



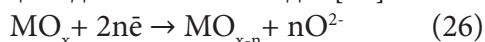
є причиною забруднення відновленого металу карбоном або карбідом відповідного металу [77].

Відмічено [77], що надмірне утворення кальцію на катоді є небажаним процесом, оскільки частина його може розчинятися у розплаві, збільшуючи електронну складову провідності, а отже, зменшуючи ефективність фарадєївського процесу. Цьому сприяє також карбон, утворений внаслідок побічних реакцій (22), (23) та (25) і диспергований в об'ємі розплаву.

Вибір розплавленого сольового електроліту для електровідновлення оксиду твердого металу має вирішальне значення. Він не повинен розчиняти вихідний оксид металу чи іншу його сполуку, водночас повинен забезпечувати доставку аніонів кисню до анода та вилучення його з реакційного

середовища. Виконані дослідження показали, що таким вимогам відповідають розплави індивідуальних хлоридів CaCl_2 , BaCl_2 та LiCl [26, 72]. Крім того, у ролі вихідного розплаву як реакційного середовища можна використовувати суміші хлориду кальцію з хлоридами лужних металів (NaCl і KCl), що дозволяє зменшити температуру відновлення [75].

Однозначно механізм відновлення оксидів тугоплавких металів методом FFC Cambridge process не встановлено, однак математичним моделюванням [86, 87] доведено, що відновлення оксидів [75]:



відбувається при потенціалах більш позитивних, ніж той, який необхідний для відновлення катіонів кальцію [82]. Оксид металу на електроді зазнає багатьох фізико-хімічних перетворень, перш ніж перетворитися на метал [74].

Незважаючи на викладене, за оцінками фахівців [88], FFC-процес має перспективи комерційного використання, бо порівняно з іншими відомими на сьогодні науково-технічними рішеннями вилучення тугоплавких металів із оксигеновмісних сполук має низку переваг: низькі питомі витрати реагентів та енергії, простота в експлуатації, екологічна безпека для довкілля. Порівняльні характеристики відомих металургійних процесів та FFC- процес згідно оцінок [88] наведено на рис. 2.

Наприклад, для титану та сплавів на його основі метод FFC дозволяє уникнути використання дорогого хлору, магнію та роботи з агресивним для конструкційних матеріалів тетрахлоридом титану.

Виконані дослідження показали можливість отримання металів і напівметалів,

таких як Ti, Si, Cu, Ge, Zr, Hf, Sm, U, Al, B, Mo, Cr, Nd, Fe, V, Nb, Ce, Ni, причому вихідним матеріалом може бути оксид металу, нітрид, сульфід або карбід у плавній сольовій системі [14, 26, 71, 78, 89–91]. Однак більшість досліджень, про які повідомлялося до цього часу, стосувалися оксидів металів, особливо діоксиду титану. Процес FFC для виробництва титану наразі знаходиться на стадії комерційного використання, для чого було створено промислові компанії British Titanium plc., FFC Ltd. (із 2002 р. Metalysis, Ltd) [77].

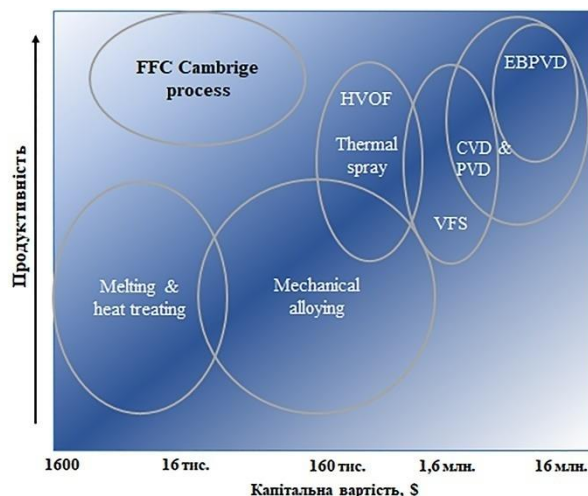


Рис. 2 – Порівняльні характеристики відомих методів отримання тугоплавких металів та сплавів та FFC Cambridge process [88]

Fig. 2 – Comparative characteristics of known methods of obtaining refractory metals and alloys and FFC Cambridge process [88].

Аналіз наукової та науково-технічної літератури показав, що найбільш повно можливості FFC Cambridge process продемонстровано на прикладі відновлення оксигеновмісних сполук титану. Інформація про відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму цим методом є вкрай обмеженою.

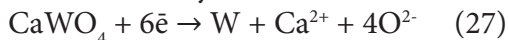
Вважають [14], що зазначений метод не придатний для електрохімічного відновлення триоксиду вольфраму, оскільки він взаємодіє з хлоридом кальцію, утворюючи леткий оксохлорид вольфраму (WO_2Cl_2) (рів. 3), який спричиняє його великі незворотні втрати. Для відновлення використовували комерційно доступний триоксид вольфраму, спресований у таблетки діаметром 1,5 см завтовшки 0,3 см. Пресовані таблетки відпалювали за 1000°C протягом 2 годин. Підготовані для відновлення преформи триоксиду вольфраму мали пористість 35%. Відновлення здійснювали у розплаві індивідуального хлориду кальцію за 900°C . Як анод використовували графіт. Спресовану таблетку поміщали на пластину з нержавіючої сталі, яка виконувала роль катодного струмопідводу. Відновлення WO_3 здійснювали при напрузі, що не перевищувала 3,0 В і була значно меншою, ніж розрахована термодинамічна напруга розкладу індивідуального CaCl_2 за зазначеної температури. Після відновлення на катоді вихідної таблетки пресованого оксиду вольфраму не виявили, але у продуктах відновлення методом рентгенофазового аналізу було ідентифіковано фазу вільного вольфраму. Кількісний вміст відновленого вольфраму не наведено, не зазначено також кількість пропущеної електрики. На підставі отриманих результатів зроблено [14] висновок, що на катоді відновлюється не триоксид вольфраму, а вольфрамат кальцію, тому більш інформативно у цьому повідомленні представлено результати відновлення CaWO_4 . Останній готували шляхом спікання суміші оксидів CaO та WO_3 в еквімольному співвідношенні за температури 1200°C упродовж 6 год. Для віднов-

лення використовували розплавлену евтектичну суміш NaCl (48,0)– CaCl_2 (52,0 мол.%), а не розплав індивідуального хлориду кальцію. Результати виконаних досліджень продемонстрували можливість отримання на катоді вольфраму зі значним вмістом CaCO_3 та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при відновленні в атмосфері повітря. В атмосфері аргону утворення карбонату кальцію не зафіксовано. Сполуки кальцію з катодного осаду вилучали відмиванням розчином розбавленої (0,2 М) HCl . За оцінкою авторів розчинність вольфрамату кальцію у розплавленій суміші хлоридів натрію та кальцію за 600°C складає 1 мол.%. Вихід за струмом вольфраму при електрохімічному відновленні вольфрамату кальцію у цьому повідомленні не наведено. Зазначено, що відновлення у потенціостатичному режимі неспечених зразків CaWO_4 відбувається при більш високих струмах. Розмір частинок отриманого електрохімічним відновлення вольфраму автори оцінили в 100 нм.

Більш ретельно результати досліджень електрохімічного відновлення CaWO_4 в еквімольному розплаві хлоридів натрію та кальцію представлено в роботах [17, 74, 92, 93]. Відновлювали пресований (~ 7 МПа) у таблетки (маса $2,0 \div 2,5$ г, діаметр 20 мм, товщина $1,8 \div 2,0$ мм) CaWO_4 чистотою не менше 99,9 мас.%. Таблетовані зразки CaWO_4 відпалювали протягом 2 год. при 923 К в атмосфері повітря, обгортали нікелевою поруватою плівкою та стягували молибденовим дротом [18]. Таку збірку використовували як катод при електролізі. Анодом слугував графіт. Відновлення досліджували в потенціостатичному режимі в інтервалі падіння напруг на комірці $2,2 \div 3,1$ В протягом $10 \div 24$ год. за температур від 873 до 1073 К.

За оцінками авторів, найбільш сприятливі умови для відновлення CaWO_4 забезпечує електроліз за температур, вищих за 1023 K протягом 24 год (виходячи з маси та габаритних розмірів завантаженого зразка). За цих умов ступінь вилучення вольфраму сягав 97,49%, вихід за струмом 25,48%, питомі витрати електроенергії 10,63 Вт-год/г W. Розмір кристалітів отриманого вольфрамового спеку менший за 200 нм. Для вилучення залишків невідновленого вольфрамату кальцію запропоновано катодну збірку після електролізу витримувати протягом години в розплавленій електролітній суміші за температури 1123 K. За результатами виконаних досліджень розчинність CaWO_4 в розплавленій електролітній суміші цього складу в інтервалі температур від 1023 до 1073 K збільшується від 0,2 до 0,8 мас. %.

На підставі аналізу результатів вольтамперометричних досліджень зроблено висновки, що вольфрамат кальцію відновлюється на катоді в одну стадію:



та не вимагає точного контролю за катодним потенціалом. Відновлення можна здійснювати при постійній напрузі на комірці. Автори виконаних досліджень [17] вважають, що цей метод придатний для промислового використання.

Принципово новий підхід до реалізації FFC Cambridge процесу запропоновано в роботах [22, 23]. Автори пропонують для відновлення вольфрам (VI) оксиду використовувати псевдозріджений катод, що складається з вольфрамового струмопідводу та диспергованого в об'ємі електроліту триоксиду вольфраму.

Принципову схему запропонованого технічного рішення представлено на рис. 3.

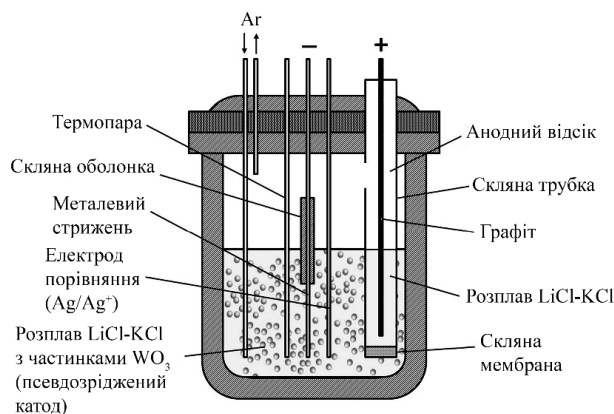


Рис. 3 – Принципова схема електрохімічного відновлення WO_3 модифікованим методом FFC Cambridge процесу у розплавленій суміші хлоридів калію та літію [22]

Fig. 3 – Schematic diagram of the electrochemical reduction of WO_3 by the modified method of the FFC Cambridge process in a molten mixture of potassium and lithium chlorides [22].

Дрібнодисперсний порошок вихідного WO_3 за допомогою аргону суспендують в евтектичному розплаві хлоридів калію та літію. Відновлення суспензії здійснюють на вольфрамовому катоді. Як анод використано графіт, ізольований від розплаву за допомогою скляної трубки з пористою діафрагмою. Таке конструктивне рішення запропоновано з метою запобігання окисненню відновлених частинок вольфраму. Відновлення здійснюють в атмосфері сухого аргону за температури плавлення 450°C [22]. Електрохімічно відновлений вольфрам частково осаджується на катоді, частково накопичується на дні електролітичної комірки. Кількісні характеристики (ступінь відновлення вольфраму, вихід за струмом), на жаль, не наведено. До переваг запропонованого технічного рішення слід віднести покращення умов катодної поля-

ризації вихідного WO_3 за рахунок забезпечення більш надійного контакту відновлюваних часток триоксиду з катодом, відмови від виготовлення катодних преформ.

У працях [92, 93] описано електрохімічне відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму (WO_3 , CaWO_4) на рідкому галієвому катоді в натрій-кальцій хлоридному розплаві. Така реалізація процесу забезпечує надійний контакт із високодисперсними порошкоподібними вихідними сполуками вольфраму, їхню рівномірну поляризацію, а також забезпечує захист відновленого металу від забруднення продуктами електролізу та електролітом ($d_{\text{Ga}} \text{ розпл.} = 6,1$; $d_{\text{розплаву}} \sim 2,2$; $d_w = 19,25 \text{ кг/дм}^3$). Крім того, галій має меншу питому масу, ніж триоксид вольфраму, і тому захищає WO_3 від небажаної взаємодії з хлоридом кальцію, що унеможливорює утворення летучих оксохлоридів вольфраму та неконтрольовані втрати вихідних реагентів. Отримано як із триоксиду вольфраму, так і з вольфрамату кальцію дрібнодисперсний вольфрам (11–35 нм) високої чистоти (99,9 %) зі ступенем вилучення $\sim 90,0 \%$.

Аналізуючи наукову та науково-технічну літературу з електрохімічного відновлення триоксиду вольфраму у розплавлених електролітах, не можна обійти результати досліджень [59], опубліковані у 1966 р. задовго до оприлюднення інформації про FFC Cambridge процес [26]. У виконаних дослідженнях для електрохімічного відновлення WO_3 також було запропоновано використовувати розплавлену суміш $\text{CaO}-\text{CaCl}_2$. Співвідношення між компонентами електролітної суміші по масі складало (10÷20):100. Співвідношення $\text{CaO}:\text{WO}_3$ рекомендовано підтримувати більшим за одиницю. Ці спів-

відношення між компонентами реакційної суміші автори рекомендують на підставі досліджень діаграм плавкості бінарних систем $\text{CaO}-\text{CaCl}_2$ та $\text{CaWO}_4-\text{CaCl}_2$. Було встановлено, що в бінарній системі $\text{CaO}-\text{CaCl}_2$ утворюється евтектика з температурою плавлення $750^\circ\text{C} \sim 3,2\%$ (за літературними даними [84] евтектика цієї системи має координати 750°C та 6,0 мол.% CaO) та перитектика ($\sim 6\%$, $t_{\text{пл.}} = 835^\circ\text{C}$), утворена сполукою $\text{CaO} \cdot 4\text{CaCl}_2$. Згідно літературних даних [94], перитектика зазначеної системи містить 18,5 мол. % CaO і має температуру плавлення 835°C . У бінарній системі $\text{CaWO}_4-\text{CaCl}_2$ виявлено евтектику $\sim 4\%$ CaWO_4 , $t_{\text{пл.}} \sim 715^\circ\text{C}$. За літературними даними [95], координати евтектичної точки цієї системи такі: 5 мол.% CaWO_4 , $t_{\text{пл.}} = 735^\circ\text{C}$. Відновлення здійснювали у графітовому тиглі, який виконував функцію катода. Було встановлено ще задовго до публікації [14], що WO_3 реагує з хлоридом кальцію (взаємодія (27)) – компонентом електролітної суміші $\text{CaO}-\text{CaCl}_2$ з утворенням вольфрамату кальцію та летучого WO_2Cl_2 . Крім того, оксиди вольфраму та кальцію взаємодіють між собою з утворенням вольфрамату кальцію. Ця взаємодія відбувається в інтервалі температур $580 \div 950^\circ\text{C}$. Серед анодних продуктів утворюються оксиди карбону, які взаємодіючи {за схемами (4)–(7)} з відновленим дрібнодисперсним вольфрамом, сприяють його забрудненню карбідами вольфраму. На підставі отриманих результатів було зроблено такі висновки:

– WO_3 неможливо розчинити в цій електролітній суміші без втрат внаслідок взаємодії з компонентами електролітної суміші;

– при електролізі з карбоновим анодом вольфрам у порошкоподібному стані з виходом за струмом близьким до 100% можна отримати за температур, вищих 1050 °C;

– за більш низьких температур утворюються карбіди вольфраму;

– густина струму в інтервалі 1÷5 А/см² при оптимальному складі електролітної суміші та вибраній температурі не суттєво впливає на вихід за струмом;

– оптимальне співвідношення між компонентами електролітної суміші складає $\text{CaCl}_2:\text{CaO}:\text{WO}_3 = 100:(10-20):(10-20)$ за масою при $\text{CaO}:\text{WO}_3 > 1$;

– оптимальний температурний інтервал для відновлення складає 900÷1200 °C.

Слід зазначити, що високі значення виходів вольфраму за струмом, зафіксовані в цій роботі, можуть бути зумовлені тим, що відновлення оксигенвмісних сполук вольфраму в зазначеному інтервалі температур відбувається не лише електричним струмом, але й карбоном [11, 13, 20], з якого виготовлені електроди електролізної комірки. Вплив цього фактору на показники електролізу автори не аналізують.

Сумісне відновлення оксидів металів методом FFC-процесу

Серед інших комерційно привабливих характеристик процесу FFC слід відзначити його спроможність виготовляти сплави та композити металів, температури плавлення яких дуже високі або дуже відрізняються між собою без високих питомих енерговитрат. Наприклад, сплави тугоплавких металів із легкоплавкими. Механізм FFC-процесу дозволяє отримувати такі сплави або композити шляхом сумісного відновлення сумішей оксидів відповідних металів. Таким чином було отримано над-

провідний сплав NbTi, магнітний сплав NdFeB і сплав NiTi з пам'яттю форми тощо [88]. Крім того, дрібнозернисті мікроструктури, які утворюються при сумісному відновленні методом FFC-процесу, можуть проявляти унікальні властивості, яких неможливо досягти, застосовуючи звичайні металургійні процеси.

Потенціал розроблення абсолютно нових сплавів надзвичайно широкий, тому варто розглянути комбінації металів, яким раніше не приділяли належної уваги. Розмаїття металів і неметалів, які можна поєднати за допомогою процесу FFC, є досить великим для передбачення, але аналіз фазових діаграм, можливості методів моделювання дозволяють прогнозувати бажані функціональні властивості синтетичних матеріалів залежно від комбінації металів.

FFC-процес дозволяє отримати нові матеріали з покращеними властивостями. Так, наприклад, показано можливість отримання сплаву Ti-W, для якого характерна висока біосумісність з біоматеріалами, а це дає змогу розширити перелік матеріалів, придатних для виготовлення імплантів [96]. Наявність титану у сплаві надає йому високої корозійної стійкості в біологічних середовищах різного складу та походження, а легування вольфрамом забезпечує високу його зносостійкість [96]. Крім того, вольфрам сприяє зменшенню модуля пружності сплаву та підвищує рентгеноконтрастність, що покращує розподіл механічних напруг на межі розділу: імплант/біоматеріал та рентгенівську ідентифікацію самого імпланту в біоматеріалі [96]. Крім того, сплави Ti-W, на відміну від нержавіючої сталі та кобальтових сплавів, є немагнітними, а це має вирішальне значення при

використанні різних методів діагностики, наприклад, магнітно-резонансної томографії. Створенню таких сплавів загально-відомими технологічними методами стає на заваді тенденція до сегрегації легуючих елементів під час затвердіння зливків на основі β -Ti і, меншою мірою, збільшення густини сплаву.

Використовуючи метод FFC, можна отримати також сплави титану та молібдену (до 15 мас.%), для яких характерна висока сумісність із біоматеріалами різного походження та придатність для виготовлення імплантів [97].

Показана можливість електрохімічного синтезу високоентропійних сплавів тугоплавких металів, які відповідають еквіатомним складам: TiNbTaZr та TiNbTaZrHf [98]. Такі сплави мають високу термодинамічну стійкість у широкому інтервалі температур, стійкість до зносу, твердість і знаходять застосування в різних галузях сучасної науки та техніки. Синтез таких сплавів здійснювали шляхом електрохімічного відновлення сумішей вихідних оксидів зазначених металів у розплаві CaCl_2 за 900°C у потенціостатичних умовах. Продemonстровано суттєві переваги процесу FFC порівняно з відомими методами синтезу таких сплавів. По-перше, питомі матеріальні витрати та енерговитрати набагато менші порівняно з відомими пірометалургічними методами, бо як вихідні матеріали використовують не індивідуальні метали, а оксиди; сам синтез проводять за значно менших температур, для синтезу не потрібно використовувати складне технологічне обладнання. По-друге, в процесі синтезу оксидні катодні преформи зберігають початковий вигляд та розміри. Тобто, вироби

з таких сплавів можна заздалегідь виготовляти з сумішей вихідних оксидів, готуючи катодні преформи заданої конфігурації та розмірів. У роботі [98] продемонстровано можливість виробництва великої кількості високоентропійних сплавів за доступною ціною, використовуючи процес FFC.

У праці [99] показано можливість отримання методом FFC феротитанових сплавів зі вмістом титану 66–68 мас.% відновленням не лише сумішей TiO_2 та Fe_2O_3 , а й ільмініту (FeTiO_3), що відкриває привабливі перспективи використання цього методу для створення нових технологічних процесів перероблення природної титановмісної та залізовмісної сировини. Відновлення здійснювали в розплаві хлориду кальцію (950°C) у потенціостатичному режимі при падінні напруги на електролізній комірці 3,0 В.

Використовуючи FFC-процес, з успіхом можна синтезувати матеріали, придатні до використання в галузі «зеленої» (екологічно безпечної) енергетики. Такими, наприклад, є Nb–Ti–Ni сплави, що з успіхом конкурують зі сплавами на основі благородних металів (наприклад, Pd–Ag), проникли для водню і мають перспективу використання в енергогенеруючих системах нового покоління. Сплави такого типу отримували сумісним відновленням суміші оксидів Nb_2O_5 , TiO_2 NiO в розплавленій електролітній суміші CaO (0,5 мол.%)– CaCl_2 за 900°C у потенціостатичному режимі при падінні напруги на електролізній комірці близько 2,9 В [100].

ВИСНОВКИ. Електрохімічне відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму у розплавлених електролітних сумішах є перспективним для розроблення на його

основі альтернативних методів отримання вольфраму. Серед відомих методів найбільш привабливим є FFC-процес. Він дозволяє відновлювати оксигеновмісні сполуки вольфраму без жодних застережень щодо складу та заряду електроактивної частинки, яка бере участь у відновленні, не вимагає контролю за кислотно-основними властивостями електролітної суміші. На відміну від відомих процесів електрохімічного відновлення, вилучення вольфраму цим методом не потребує, щоб вихідна сполука була повністю розчинна в розпавленій електролітній суміші – вона може знаходитися у твердій фазі. Цей метод доз-

воляє отримувати дрібносперсний вольфрам (≤ 35 нм) високої чистоти (99,9 %) зі ступенем вилучення $\sim 90,0$ %, як і вольфрам (VI) оксиду, так і з кальцій вольфрамату. Крім того, FFC- процес дозволяє отримувати сплави та композити металів на основі вольфраму.



Роботу виконано в межах теми відомчого замовлення 326Е «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторидних батарей, паливних комірок та генераторів водню», державний реєстраційний номер: № 0123U100606.

ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF TUNGSTEN: STATUS AND PROSPECTS

O.V. Medvezhynska, A.O. Omelchuk

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Acad. Palladina Ave., 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: olya_bosenko@ukr.net**

An overview of studies of the electrochemical reduction of tungsten compounds of different composition in various reaction media is presented. It is shown that among the variety of existing scientific and technical methods for obtaining tungsten, there are attractive prospects for the creation and development of a new industrial process that would ensure the direct electrochemical release of oxygen from its oxygen-containing compounds into molten mixtures based on chloride and calcium oxide.

This scientific and technical solution is known in the literature as the FFC Cambridge process (FFC process). In contrast to the known methods of electrochemical reduction of tungsten compounds, this process allows the reduction of oxygen-containing tungsten compounds in the solid state and does not depend on the course of acid-base equilibria at the electrode/electrolyte phase separation boundary. The most favorable conditions for the reduction of oxygen-containing tungsten compounds are provided by electrolysis using a liquid gallium cathode in both galvanostatic and potentiostatic modes, and it is advisable to use the initial tungsten compounds in a finely dispersed state. The electrochemical reduction of tungsten trioxide in the eutectic melt of sodium and calcium chlorides occurs through the intermediate stage of calcium tungstate formation, so it is advisable to use CaWO_4 instead of WO_3 as the starting compound for reduction. Electrochemical reduction on a liquid gallium cathode in a molten eutectic mixture of sodi-

um and calcium chlorides allows obtaining highly dispersed tungsten powder (11–35 nm) of high purity (99.9%) with a degree of extraction of at least 90.0% from both tungsten trioxide and from calcium tungstate. In addition, in this way it is possible to obtain not only pure tungsten, but also metal alloys and composites based on it.

Key words: tungsten, electrochemical reduction, oxygen-containing compounds of tungsten, molten electrolyte mixtures.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hirai T., Pintsuk G. Thermo-mechanical calculations on operation temperature limits of tungsten as plasma facing material. *Fusion Engineering and Design*, 2007. 82 (4). P. 389–393. doi:10.1016/j.fusengdes.2007.03.032.
2. Bolt H., Barabash V., Krauss W., Linke J., Neu R., Suzuki S., et al. Materials for the plasma-facing components of fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*. 2004. 329–333 (1–3 PART A). P. 66–73. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.04.005.
3. Koutsospyros A., Braidia W., Christodoulatos C., Dermatas D., Strigul N.A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny. *Journal of Hazardous Materials*, 2006. 136. P. 1–19. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.007.
4. Briant C. L. The use of refractory metals as high temperature structural materials. *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME*. 2000, 122 (3). P. 338–341. doi:10.1115/1.482806.
5. Lassner E., Schubert W.-D., Lüderitz E., Wolf H. U. Tungsten, Tungsten Alloys, and Tungsten Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000. P. 498–536. doi:10.1002/14356007.a27_229.
6. Bose A., Schuh C.A., Tobia J. C., Tuncer N., Mykulowycz N.M., Preston A., et al. Traditional and additive manufacturing of a new Tungsten heavy alloy alternative. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2018.73. P. 22–28. doi:10.1016/j.ijrmhm.2018.01.019.
7. Arora A., Gopal R.V.G. Tungsten heavy alloy for defence applications. *Materials Technology*. 2004. 19(4). P. 210–216. doi:10.1080/10667857.2004.11753087.
8. Chen B., Cao S., Xu H., Jin Y., Li S., Xiao B. Effect of processing parameters on microstructure and mechanical properties of 90W-6Ni-4Mn heavy alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. 48. P. 293–300. doi:10.1016/j.ijrmhm.2014.09.024.
9. Coşkun S., Genç A., Öveçoğlu M. L. Synthesis of W-3 wt% Mn-2 wt% VC composites by high energy milling and sintering. *Metals and Materials International*, 2013. 19(3). P. 533–541. doi:10.1007/s12540-013-3023-9.
10. Tungsten Market Size, Share, Manufactures, Forecast to 2031. <https://straitresearch.com/report/tungsten-market> (Дата звернення 17.09.2023).
11. Lassner E., Schubert W.-D. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds* /Springer, Boston, MA, 1999. p. 422. doi:10.1007/978-1-4615-4907-9.
12. Wu Y., Lv Z., Sun H., Dang J. Production of different morphologies and size of metallic W particles through hydrogen reduction. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019. 8(5). P. 4687–4698. doi:10.1016/j.jmrt.2019.08.014.
13. Swift G. A., Koc R. Tungsten powder from carbon coated WO₃ precursors. *Journal of Materials Science*, 2001. 36(4). P. 803–806. doi:10.1023/A:1004821921796.
14. Erdoğan M., Karakaya I. Electrochemical reduction of tungsten compounds to produce tungsten powder. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and*

- Materials Processing Science*, 2010. 41(4). P. 798–804.
doi:10.1007/s11663-010-9374-4.
15. Zhang L., Nie Z., Xi X.; Ma L., Xiao X., Li M. Electrochemical Dissolution of Tungsten Carbide in NaCl-KCl- Na_2WO_4 Molten Salt. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2017. 49(1). P. 334–340.
doi:10.1007/s11663-017-1125-3.
 16. Li J., Li Y., Liu L., Cai Z., Zhang X., Liu R. Electrochemical behavior of tungsten in the (NaCl-KCl- NaF - Na_2WO_4) molten salt. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013. 42(11). P. 2237–2241.
doi:10.1016/s1875-5372(14)60028-x.
 17. Tan g D., Xiao W., Yin H., Tian L., Wang D. Production of Fine Tungsten Powder by Electrolytic Reduction of Solid CaWO_4 in Molten Salt. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012. 159(6). P. E139–E143.
doi:10.1149/2.113206jes.
 18. Ryu T., Sohn H. Y., Hwang K. S., Fang Z. Z. Chemical vapor synthesis (CVS) of tungsten nanopowder in a thermal plasma reactor. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. 27(1). P. 149–154.
doi:10.1016/j.ijrmhm.2008.06.002.
 19. Sahoo P.K., Kalyan K.S.S., Premkumar M., Jagadeesh K.T., Sreedhar B., Singh A.K., et al. Synthesis of tungsten nanoparticles by solvothermal decomposition of tungsten hexacarbonyl. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009. 27(4). P. 784–791.
doi:10.1016/j.ijrmhm.2009.01.005.
 20. Smithells C. J. *Tungsten* / 3rd edition, Chapman & Hall LTD: London, 1952. 262 p.
 21. Erdoğan M.; Karakaya I. On the electrochemical reduction mechanism of CaWO_4 to W powder. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2012. 43(4). P. 667–670.
doi:10.1007/s11663-012-9689-4.
 22. Abdulaziz R. Electrochemical Reduction of Metal Oxides in Molten Salts for Nuclear Reprocessing. Diploma Thesis, University College London, 2016.
 23. Abdulaziz R., Brown L. D., Inman D., Shearing P. R., Brett D. J. L. Electrochemical Reduction of Tungsten Oxide in LiCl-KCl Molten Salt Eutectic using the Fluidised Cathode Process. *Electrochimica Acta*, 2017. 226. P.18–28.
doi:10.1016/j.electacta.2016.12.114.
 24. Mohandas K. S., Fray D. J. Electrochemical de-oxidation of solid zirconium dioxide in molten calcium chloride. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2009. 40(5). P. 685–699.
doi:10.1007/s11663-009-9263-x.
 25. Özdemir F., Erdoğan M., Elmadağlı M., Karakaya İ. Production of Tungsten by Pulse Current Reduction of CaWO_4 . *Rare Metal Technology*, 2016. P. 151–158.
doi:10.1007/978-3-319-48135-7_15.
 26. Fray D.J., Chen G.Z., Farthing T.W. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts Int. Patent WO1999064638A1, 1999.
 27. Vasko A.T., Kovacs, S.K. *Electrochemistry of refractory metals*; / Technique. Kyiv, 1983. 160 p. [in Russian].
 28. Inui T. Study of the tungsten electrodeposition mechanism. 1957. 8(7). P. 224–228.
 29. Holt M. L. The electrodeposition of tungsten from aqueous alkaline solutions. *Quart. Rev. Am. Electrochemists' Soc*, 1933. 19(9). P. 41–52.
 30. Malyshev V.V., Gab A.I., Ursulyak L.V., Uskova N.N.; Nikulina G.F.; Gon-Eskar M. Electrodeposition of various types of cathode deposit structures when obtaining tungsten from ionic melts. *Collection of Scientific Works / Metallurgy*, 2009. 21(1) [in Russian].
 31. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 2008. 42. P. 191–301.
doi:10.1007/978-0-387-49489-0_4.

32. Podlaha E. J., Kola A. Electrodeposition of Ni-Fe-Mo-W Alloys 4–6th *Quarterly Report. AESF Research Project #R-117. NASF Surface Technology White Papers*, 2014. 79(2). P.1–14. doi:10.13140/RG.2.2.24273.63847.
33. Housecroft C. E., Sharpe A. G. *Inorganic chemistry* / 4th ed. Arte sobre papel, Barcelona, Spain, 2012. 1213.
34. Wriedt H.A.O (Oxygen) Binary Alloy Phase Diagrams. 1989.
35. Baraboshkin A.N. Electrocrystallization of metals from molten salts. 1976. 280 p. [in Russian]
36. Malyshev V.V., Uskova N.N., Gab A.I., Shakhnin D.B., Kushchevskaya N.F. Electrodeposition of tungsten from ionic melts: various types of cathode deposit structures. *Adhesion of melts and soldering of materials*, 2016. 49. P. 70–85 [in Russian].
37. Delimarsky Yu.K. *Electrochemistry of ionic melts* / Metallurgy. 1978. 248 p. [in Russian]
38. Zettnow E. Beiträge zur kenntnis des wolframs und seiner verbindungen. *Annalen der Physik und Chemie*. (Poggendorff's Annal.) 1867. B. 130 16–49 [in German].
39. Van Liempt J.A. Electrodeposition of tungsten from fused salts. *Elektrochem. Angew. Phys. Chem*, 1925. 31. P. 249–252.
40. Senderoff S., Mellors G.W. Electrodeposition of coherent deposits of the refractory metals. *Science*, 1973. 153. P. 1475–1479.
41. Stern K.H., Deanhardt M.L. Tungsten coatings from molten fluorides. *J. of Thin Solid Films*, 1983.10. P. 9–12.
42. Delimarsky Yu.K., Parkhomenko N.I., Grishchenko V.F. Preparation of tungsten coatings by electrolysis of oxychloride melts. *Metal protection*, 1976. 12. P. 726–729 [in Russian].
43. Danilov D.A., Volkovich V.A., Vasin B.D., Polovov I.B., Griffiths T.R. Tungsten chemistry in alkali chloride melts. *Zeitschrift fur Naturforschung, Section A Journal of Physical Sciences*, 2007. 62(12). P.739–744. doi:10.1515/zna-2007-1211.
44. Malyshev V.V. Mechanisms of electroreduction and electrodeposition of coatings of group IV-A metals from ionic melts. *Surface physicochemistry and metal protection*, 2009. 45(4). 339–357 [in Russian].
45. Nohira, T.; Ide, T.; Meng, X.; Norikawa, Y.; Yasuda, K. Electrodeposition of Tungsten from Molten KF-KCl-WO₃ and CsF-CsCl-WO₃. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021. 168(4). P. 046505. doi:10.1149/1945-7111/abf266.
46. Meng, X., Norikawa Y., Nohira T. Electrodeposition of mirror surface β -W films in molten CsF-CsCl-WO₃. *Electrochemistry Communications*, 2021.132. P. 3–7. doi:10.1016/j.elecom.2021.107139.
47. Senderoff S., Mellors G.W. Coherent Coatings of Refractory Metal: A general process for the electrodeposition of coherent coatings of the refractory metals. *Science*, 1966. 153(3743). P. 1475–1481. doi:10.1126/science.153.3743.1475
48. Nitta K., Inazawa S., Okada K., Nakajima H., Nohira T., Hagiwara R. Analysis of tungsten film electrodeposited from a ZnCl₂-NaCl-KCl melt. *Electrochimica Acta*, 2007. 53(1). P. 20–23. doi:10.1016/j.electacta.2007.01.032.
49. Katagiri A., Suzuki M., Takehara Z. Electrodeposition of Tungsten in ZnBr₂-NaBr and ZnCl₂-NaCl Melts. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991. 138(3). P.767–773.
50. Nakajima H., Nohira T., Hagiwara R. Electrodeposition of metallic tungsten in ZnCl₂-NaCl-KCl-WCl₄ melt at 250°C. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005. 8(7). P. 250–253. doi:10.1149/1.1921130.
51. Masuda M., Takenishi H., Katagiri A. Electrodeposition of tungsten and related voltammetric study in a basic ZnCl₂-NaCl (40–60 mol %) Melt. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001.148(1). P. 59. doi:10.1149/1.1344541.
52. Sun N.B., Zhang Y.C., Jiang F., Lang S.T.,

- Xia M. Preparation of tungsten coatings on graphite by electro-deposition via Na_2WO_4 - WO_3 molten salt system. *Fusion Engineering and Design*, 2014. 89(11). P. 2529–2533. doi:10.1016/j.fusengdes.2014.05.027.
53. Xu W., Chunfa L. Preparation and characterization of tungsten powder through molten salt electrolysis in a CaWO_4 - CaCl_2 - NaCl system. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012. 31. P. 205–209. doi:10.1016/j.ijrmhm.2011.11.004.
54. Marshall E. E., Yktema L. F. The electrochemistry of baths of fused aluminum halides. II. The deposition potentials of Chromium, Molybdenum, and Tungsten. *The Journal of Physical Chemistry*, 1942. 46. P. 353–358. doi:10.1021/j150417a003
55. Nitta K., Nohira T., Hagiwara R., Majima M., Inazawa S. Electrodeposition of tungsten from ZnCl_2 - NaCl - KCl - KF - WO_3 melt and investigation on tungsten species in the melt. *Electrochimica Acta*, 2010. 55(3). P. 1278–1281. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.021.
56. Li J., Zhang X.Y., Liu Y.B., Li Y.G., Liu R.P. Electrochemical behavior of tungsten in (NaCl - KCl - NaF - WO_3) molten salt. *Rare Metals*, 2013. 32(5). P. 512–517. doi:10.1007/s12598-013-0156-4.
57. Takeda O., Watanabe S., Iseki C., Lu X., Zhu H. Influence of B-Containing Compound on Electrodeposition of Mo and W in Molten Fluoride-Oxide Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022. 169(12). P. 122503. doi:10.1149/1945-7111/aca562.
58. Slaitin H.L. Electrolytic production of refractory multivalent metals US3297551. 1960.
59. Kim J.W., Lee D.N. Electrowinning of Tungsten from fused bath composed of Calcium Chloride, Calcium Oxide and Tungstic Oxide. *Daehan Hwahak Hwoejee*, 1966.10(1). P. 32–42.
60. Malyshev V., Gab A., Popescu A.-M., Virgil C. Electroreduction of tungsten oxide(VI) in molten salts with added metaphosphate. *Chem. Res. Chin. Univ.* 2013. 29(4). P. 771–775.
61. Фроленкова С.В., Лінючева О.В., Мотронюк Т.І. Електроліз іонних розплавів / КПП ім. Ігоря Сікорського: Київ. 2018. 130 с.
62. Liempt J.A.M. Die binaren Systeme Na_2SiO_3 - Na_2WO_4 , K_2SiO_3 - K_2WO_4 und Na_2WO_4 - K_2WO_4 . *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1922. 122(1). P. 175–180. doi:10.1002/zaac.19221220117 [in German].
63. Liempt J.A.M. Die binaren Systeme Na_2WO_4 - Li_2WO_4 , K_2WO_4 - Li_2WO_4 , Li_2WO_4 - WO_3 , Na_2WO_4 - WO_3 und K_2WO_4 - WO_3 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1925. 143(1). P. 285–292. doi:10.1002/zaac.19251430120. [in German].
64. Liempt J.A.M. Die elektrolytische abscheidung des wolframs. *Zeitschrift für elektrochemie*, 1925. 31(5). P. 249–255. doi:10.1002/bbpc.19250310504. [in German]
65. Leo S.-T., Shen T.-N. Electrolytic Production of Tungsten Metal from a Fused Phosphate Bath. *Transactions of The Electrochemical Society*, 1934. 66 (1). P. 461–469. doi:10.1149/1.3498126.
66. Fink C.G., Ma C.C. Pure Tungsten Direct from Ore: I. Electrolytic Tungsten from Fused Borax and Fused Phosphate Baths. *Transactions of The Electrochemical Society*, 1943. 84. P. 33–63. doi:10.1149/1.3071553.
67. Hartmann H., Ebert F., Bretshneider O. Elektrolysen in Phosphatschmelzen. I. Die elektrolytische Gewinnung von α - und β -Wolfram. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1931.198 (1). P. 116–140. doi:10.1002/zaac.19311980111 [in German].
68. Jiang F., Shao S., Wu H. Effect of direct current density on performance of tungsten coating electroplated from Na_2WO_4 - WO_3 - B_2O_3 system. *Fusion Engineering and Design*, 2016. 106. P.71–76. doi:10.1016/j.fusengdes.2016.02.106.
69. Chen G. Z., Fray D. J. Cathodic refining in molten salts: Removal of oxygen, sulfur and selenium from static and flowing molten cop-

- per. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001. 31 (2). P. 155–164.
doi:10.1023/A:1004175605236.
70. Sri Maha Vishnu D., Sanil N., Shakila L., Panneerselvam G., Sudha R., Mohandas K. S., et al. A study of the reaction pathways during electrochemical reduction of dense Nb₂O₅ pellets in molten CaCl₂ medium. *Electrochimica Acta*, 2013. 100. P. 51–62.
doi:10.1016/j.electacta.2013.03.135.
71. Chen G. Z., Gordo E., Fray D. J. Direct electrolytic preparation of chromium powder. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2004. 35(2). P. 223–233.
doi:10.1007/s11663-004-0024-6.
72. Chen G. Z., Fray D. J., Farthing T. W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. *Nature*, 2000. 407. P. 361–364.
doi:10.1038/35030069.
73. Chen G. Z. Interactions of molten salts with cathode products in the FFC Cambridge Process. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2020. 27(12). P. 1572–1587.
doi:10.1007/s12613-020-2202-1.
74. Xiao W., Wang D. The electrochemical reduction processes of solid compounds in high temperature molten salts. *Chemical Society Reviews*, 2014. 43(10): P. 3215–3228.
doi:10.1039/c3cs60327j.
75. Chen G.Z., Fray D.J. Understanding the electro-reduction of metal oxides in molten salts. *TMS Light Metals*, 2004. P. 881–886.
76. Laging V.J.W. Fundamental Aspects of a New Process for the Production of Pure Zirconium; Report AES/RE/10-33 / Delft University of Technology. Netherlands, 2010.
77. Abdelkader A.M., Kilby K.T., Cox A., Fray D.J. DC voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides. *Chemical Reviews*, 2013. 113(5). P. 2863–2886.
doi:10.1021/cr200305x.
78. Schwandt C., Fray D.J. The electrochemical reduction of chromium sesquioxide in molten calcium chloride under cathodic potential control. *Zeitschrift fur Naturforschung – Section A Journal of Physical Sciences*, 2007. 62(10–11). P. 655–670.
doi:10.1515/zna-2007-10-1115.
79. Mashaal H., Abdelkarim A., Dawood A., Abd El-Aziz H., Gamal H., Allh M., Abd El-Hamid A., et al. Understanding the behaviour of a niobium oxide cathode in a molten chloride bath using different DC voltammetric techniques. *Electrochemistry Communications*, 2023. 147. P.107435.
doi:10.1016/j.elecom.2023.107435.
80. Chen G.Z., Fray D.J. Voltammetric Studies of the Oxygen-Titanium Binary System in Molten Calcium Chloride. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002. 149(11). P. E455.
doi:10.1149/1.1513985.
81. Suzuki, Ryosuke O. Direct reduction processes for titanium oxide in molten salt. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2007. 59(1). P. 68–71.
doi:10.1007/s11837-007-0014-7.
82. Mohandas K.S. Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: a review. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2013. 122(4). P. 195–212.
doi:10.1179/0371955313Z.000000000069.
83. Zhang C., Rappleye D., Nelson A., Simpson S., Simpson M. Electroanalytical Measurements of Oxide Ions in Molten CaCl₂ on W electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021. 168(9). P. 097502.
doi:10.1149/1945-7111/ac208e.
84. The FactTM and FactSageTM databases. http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PD.htm (Дата звернення 19.09.2023).
85. Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K. Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ

- electrolysis in molten CaCl_2 . *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2003. 34(3). P. 287–295.
doi:10.1007/s11663-003-0074-1.
86. Kar P. Mathematical modeling of phase change electrodes and application to a novel titanium extraction process. Diploma Thesis, University of California, 2007.
87. Ojaghi-Ilkhchi M., Assadi H. Modelling of electroreduction of porous oxides in molten salt. *Computational Materials Science*, 2012. 53(1). P. 1–5.
doi:10.1016/j.commatsci.2011.08.002.
88. Fenn A.J., Cooley G., Fray D.J., Smith L. Exploiting FFC Cambridge Process. *Advanced materials & processes Technical Articles*, 2004. 162(2). P. 51–53.
89. Ma M., Wang D., Wang W., Hu X., Jin X., Chen G.Z. Extraction of titanium from different titanium precursors by the FFC Cambridge process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006. 420(1–2). P. 37–45.
doi:10.1016/j.jallcom.2005.10.048.
90. Schwandt C., Doughty G.R., Fray D.J. The FFC-Cambridge process for titanium metal winning. *Key Engineering Materials*, 2010. 436. P. 13–25.
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.436.13.
91. Oosthuizen S.J. In search of low cost titanium: The Fray Farthing Chen (FFC) Cambridge process. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2011. 111(3). P. 199–202.
92. Bosenko O., Kuleshov S., Bykov V., Omel'chuk A. Electrochemical reduction of tungsten (VI) oxide from a eutectic melt CaCl_2 – NaCl under potentiostatic conditions. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2022. 87 (7–8). P. 879–889.
doi:10.2298/JSC211105008B
93. Омельчук А. О., Медвежинська О. В. Електрохімічне відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму в розплавленій евтектичній суміші хлоридів кальцію та натрію. *Доповіді Національної Академії Наук України*. 2022. 4. С. 66–76.
doi:10.15407/dopovidi2022.04.066
94. Wenz D.A., Johnson I., Wolson R.D. Ca-Cl_2 -Rich Region of the CaCl_2 – CaF_2 – CaO System. *J. Chem. Eng. Data*, 1969. 14. P. 250–252.
95. Blechschmidt Y.U., Mobius R. Untersuchungen in den Systemen MCl_2 – MWO_4 blechschmidt. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1969. 368. P. 181–186 [in German].
96. Fray M., Abkowitz S., Abkowitz S. M., Dunand D. C. Microstructure and mechanical properties of Ti/W and Ti–6Al–4V/W composites fabricated by powder-metallurgy. *Materials Science and Engineering A*, 2003. 344(1–2). P. 103–112.
doi:10.1016/S0921-5093(02)00426-4.
97. Bhagat R., Jackson M., Inman D., Dashwood R. The Production of Ti–Mo Alloys from Mixed Oxide Precursors via the FFC Cambridge Process. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008. 155(6). P. E63–E69.
doi:10.1149/1.2904454.
98. Sure J., Vishnu D. S. M., Schwandt C. Direct electrochemical synthesis of high-entropy alloys from metal oxides. *Applied Materials Today*, 2017. 9. P. 111–121.
doi:10.1016/j.apmt.2017.05.009.
99. Panigrahi M., Shibata E., Iizuka A., Nakamura T. Production of Fe–Ti alloy from mixed ilmenite and titanium dioxide by direct electrochemical reduction in molten calcium chloride. *Electrochimica Acta*, 2013. 93. P. 143–151.
doi:10.1016/j.electacta.2013.01.089.
100. Enmei R., Kikuchi T., Suzuki R. O. Production of Nb–Ti–Ni alloy in molten CaCl_2 . *Electrochimica Acta*, 2013. 100. P. 257–260.
doi:10.1016/j.electacta.2012.11.044.

REFERENCES

1. Hirai T., Pintsuk G. Thermo-mechanical calculations on operation temperature limits of tungsten as plasma facing material. *Fusion Engineering and Design*. 2007. **82**(4): 389–393. doi:10.1016/j.fusengdes.2007.03.032.
2. Bolt H., Barabash V., Krauss W., Linke J., Neu R., Suzuki S., et al. Materials for the plasma-facing components of fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*. 2004. 329–333(1–3 PART A): 66–73. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.04.005.
3. Koutsospyros A., Braida W., Christodoulatos C., Dermatas D., Strigul N. A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny. *Journal of Hazardous Materials*. 2006. **136**: 1–19. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.007.
4. Briant C. L. The use of refractory metals as high temperature structural materials. *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME*. 2000. **122** (3): 338–341. doi:10.1115/1.482806.
5. Lassner E., Schubert W.-D., Lüderitz E., Wolf H. U. Tungsten, Tungsten Alloys, and Tungsten Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000. 498–536. doi:10.1002/14356007.a27_229.
6. Bose A., Schuh C.A., Tobia J. C., Tuncer N., Mykulowycz N.M., Preston A., et al. Traditional and additive manufacturing of a new Tungsten heavy alloy alternative. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2018. **73**: 22–28. doi:10.1016/j.ijrmhm.2018.01.019.
7. Arora A., Gopal R.V.G. Tungsten heavy alloy for defence applications. *Materials Technology*. 2004. **19**(4): 210–216. doi:10.1080/10667857.2004.11753087.
8. Chen B., Cao S., Xu H., Jin Y., Li S., Xiao B. Effect of processing parameters on microstructure and mechanical properties of 90W-6Ni-4Mn heavy alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. **48**: 293–300. doi:10.1016/j.ijrmhm.2014.09.024.
9. Coşkun S., Genç A., Öveçoğlu M. L. Synthesis of W-3 wt% Mn-2 wt% VC composites by high energy milling and sintering. *Metals and Materials International*. 2013. **19**(3): 533–541. doi:10.1007/s12540-013-3023-9.
10. Tungsten Market Size, Share, Manufactures, Forecast to 2031. <https://straitsresearch.com/report/tungsten-market> (accessed Oct. 17, 2023).
11. Lassner E., Schubert W.-D. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds* / Springer, Boston. MA, 1999. 422. doi:10.1007/978-1-4615-4907-9.
12. Wu Y., Lv Z., Sun H., Dang J. Production of different morphologies and size of metallic W particles through hydrogen reduction. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. **8**(5): 4687–4698. doi:10.1016/j.jmrt.2019.08.014.
13. Swift G. A., Koc R. Tungsten powder from carbon coated WO₃ precursors. *Journal of Materials Science*. 2001. **36**(4): 803–806. doi:10.1023/A:1004821921796.
14. Erdoğan M., Karakaya I. Electrochemical reduction of tungsten compounds to produce tungsten powder. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2010. **41**(4): 798–804. doi:10.1007/s11663-010-9374-4.
15. Zhang L., Nie Z., Xi X., Ma L., Xiao X., Li M. Electrochemical Dissolution of Tungsten Carbide in NaCl-KCl-Na₂WO₄ Molten Salt. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2017. **49**(1): 334–340. doi:10.1007/s11663-017-1125-3.
16. Li J., Li Y., Liu L., Cai Z., Zhang X., Liu R. Electrochemical behavior of tungsten in the (NaCl-KCl-NaF-Na₂WO₄) molten salt. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2013. **42**(11): 2237–2241.

- doi:10.1016/s1875-5372(14)60028-x.
17. Tang D., Xiao W., Yin H., Tian L., Wang D. Production of Fine Tungsten Powder by Electrolytic Reduction of Solid CaWO_4 in Molten Salt. *Journal of The Electrochemical Society*. 2012. **159**(6): E139–E143. doi:10.1149/2.113206jes.
 18. Ryu T., Sohn H. Y., Hwang K. S., Fang Z. Z. Chemical vapor synthesis (CVS) of tungsten nanopowder in a thermal plasma reactor. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. **27**(1): 149–154. doi:10.1016/j.ijrmhm.2008.06.002.
 19. Sahoo P.K., Kalyan K.S.S., Premkumar M., Jagadeesh K.T., Sreedhar B., Singh A.K., et al. Synthesis of tungsten nanoparticles by solvothermal decomposition of tungsten hexacarbonyl. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. **27**(4): 784–791. doi:10.1016/j.ijrmhm.2009.01.005.
 20. Smithells C. J. *Tungsten* / 3rd edition, Chapman & Hall LTD: London, 1952. 262.
 21. Erdoğan M., Karakaya I. On the electrochemical reduction mechanism of CaWO_4 to W powder. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2012. **43** (4): 667–670. doi:10.1007/s11663-012-9689-4.
 22. Abdulaziz R. Electrochemical Reduction of Metal Oxides in Molten Salts for Nuclear Reprocessing. Diploma Thesis, University College London, 2016.
 23. Abdulaziz R., Brown L. D., Inman D., Shearing P. R., Brett D. J. L. Electrochemical Reduction of Tungsten Oxide in LiCl-KCl Molten Salt Eutectic using the Fluidised Cathode Process. *Electrochimica Acta*. 2017. **226**: 18–28. doi:10.1016/j.electacta.2016.12.114.
 24. Mohandas K. S., Fray D. J. Electrochemical deoxidation of solid zirconium dioxide in molten calcium chloride. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2009. **40**(5): 685–699. doi:10.1007/s11663-009-9263-x.
 25. Özdemir F., Erdoğan M., Elmadağlı M., Karakaya İ. Production of Tungsten by Pulse Current Reduction of CaWO_4 . *Rare Metal Technology*. 2016. 151–158. doi:10.1007/978-3-319-48135-7_15.
 26. Fray D.J., Chen G.Z., Farthing T.W. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts Int. Patent WO1999064638A1, 1999.
 27. Vasko A.T., Kovacs, S.K. *Electrochemistry of refractory metals*. Technique. Kyiv, 1983. 160 (in Russian).
 28. Inui T. Study of the tungsten electrodeposition mechanism. 1957. **8**(7): 224–228.
 29. Holt M. L. The electrodeposition of tungsten from aqueous alkaline solutions. *Quart. Rev. Am. Electrochemists' Soc.* 1933. **19**(9): 41–52.
 30. Malyshev V.V., Gab A.I., Ursulyak L.V., Uskova N.N.; Nikulina G.F.; Gon-Eskar M. Electrodeposition of various types of cathode deposit structures when obtaining tungsten from ionic melts. *Collection of Scientific Works / Metallurgy*, 2009. **21**(1). (in Russian)
 31. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2008. **42**: 191–301. doi:10.1007/978-0-387-49489-0_4.
 32. Podlaha E. J., Kola A. Electrodeposition of Ni–Fe–Mo–W Alloys 4–6th *Quarterly Report. AESF Research Project #R-117. NASF Surface Technology White Papers*. 2014. **79**(2): 1–14. doi:10.13140/RG.2.2.24273.63847.
 33. Housecroft C. E., Sharpe A. G. *Inorganic chemistry* / 4th ed. Arte sobre papel, Barcelona, Spain, 2012. 1213.
 34. Wriedt H.A.O (Oxygen) Binary Alloy Phase Diagrams. 1989.
 35. Baraboshkin A.N. Electrocrystallization of metals from molten salts. 1976. 280. (in Russian)
 36. Malyshev V.V., Uskova N.N., Gab A.I., Shakhnin D.B., Kushchevskaya N.F. Electrodeposition of tungsten from ionic melts: various

- types of cathode deposit structures. *Adhesion of melts and soldering of materials*. 2016. **49**: 70–85. (in Russian)
37. Delimarsky Yu.K. *Electrochemistry of ionic melts* / Metallurgy. 1978. 248 p. (in Russian)
38. Zettnow E. Beiträge zur kenntnis des wolframs und seiner verbindungen. *Annalen der Physik und Chemie*. (Poggendorff's Annal.) 1867. B. **130**: 16–49. (in German)
39. VanLiempt J.A. Electrodeposition of tungsten from fused salts. *Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 1925. **31**: 249–252.
40. Senderoff S., Mellors G.W. Electrodeposition of coherent deposits of the refractory metals. *Science*. 1973. **153**: 1475–1479.
41. Stern K.H., Deanhardt M.L. Tungsten coatings from molten fluorides. *J. of Thin Solid Films*. 1983. **10**: 9–12.
42. Delimarsky Yu.K., Parkhomenko N.I., Grishchenko V.F. Preparation of tungsten coatings by electrolysis of oxychloride melts. *Metal protection*. 1976. **12**: 726–729. (in Russian)
43. Danilov D.A., Volkovich V.A., Vasin B.D., Polovov I.B., Griffiths T.R. Tungsten chemistry in alkali chloride melts. *Zeitschrift fur Naturforschung. Section A Journal of Physical Sciences*. 2007. **62**(12): 739–744. doi:10.1515/zna-2007-1211.
44. Malyshev V.V. Mechanisms of electroreduction and electrodeposition of coatings of group IV-A metals from ionic melts. *Surface physicochemistry and metal protection*. 2009. **45** (4): 339–357. (in Russian)
45. Nohira T.; Ide T.; Meng X.; Norikawa Y.; Yasuda K. Electrodeposition of Tungsten from Molten KF–KCl–WO₃ and CsF–CsCl–WO₃. *Journal of The Electrochemical Society*. 2021. **168**(4): 046505. doi:10.1149/1945-7111/abf266.
46. Meng X., Norikawa Y., Nohira T. Electrodeposition of mirror surface β -W films in molten CsF–CsCl–WO₃. *Electrochemistry Communications*. 2021. **132**: 3–7. doi:10.1016/j.elecom.2021.107139.
47. Senderoff S., Mellors G.W. Coherent Coatings of Refractory Metal: A general process for the electrodeposition of coherent coatings of the refractory metals. *Science*. 1966. **153**(3743): 1475–1481. doi:10.1126/science.153.3743.1475
48. Nitta K., Inazawa S., Okada K., Nakajima H., Nohira T., Hagiwara R. Analysis of tungsten film electrodeposited from a ZnCl₂–NaCl–KCl melt. *Electrochimica Acta*. 2007. **53**(1): 20–23. doi:10.1016/j.electacta.2007.01.032.
49. Katagiri A., Suzuki M., Takehara Z. Electrodeposition of Tungsten in ZnBr₂–NaBr and ZnCl₂–NaCl Melts. *Journal of the Electrochemical Society*. 1991. **138**(3): 767–773.
50. Nakajima H., Nohira T., Hagiwara R. Electrodeposition of metallic tungsten in ZnCl₂–NaCl–KCl–WCl₄ melt at 250°C. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2005. **8**(7): 250–253. doi:10.1149/1.1921130.
51. Masuda M., Takenishi H., Katagiri A. Electrodeposition of tungsten and related voltammetric study in a basic ZnCl₂–NaCl (40–60 mol %) Melt. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001. **148**(1): 59. doi:10.1149/1.1344541.
52. Sun N.B., Zhang Y.C., Jiang F., Lang S.T., Xia M. Preparation of tungsten coatings on graphite by electro-deposition via Na₂WO₄–WO₃ molten salt system. *Fusion Engineering and Design*. 2014. **89**(11): 2529–2533. doi:10.1016/j.fusengdes.2014.05.027.
53. Xu W., Chunfa L. Preparation and characterization of tungsten powder through molten salt electrolysis in a CaWO₄–CaCl₂–NaCl system. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. **31**: 205–209. doi:10.1016/j.ijrmhm.2011.11.004.
54. Marshall E. E., Yktema L. F. The electrochemistry of baths of fused aluminum halides. II. The deposition potentials of Chromium, Molybdenum, and Tungsten. *The Journal of Physical Chemistry*. 1942. **46**: 353–358. doi:10.1021/j150417a003

55. Nitta K., Nohira T., Hagiwara R., Majima M., Inazawa S. Electrodeposition of tungsten from ZnCl_2 - NaCl - KCl - KF - WO_3 melt and investigation on tungsten species in the melt. *Electrochimica Acta*. 2010. **55**(3): 1278–1281. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.021.
56. Li J., Zhang X.Y., Liu Y.B., Li Y.G., Liu R.P. Electrochemical behavior of tungsten in (NaCl - KCl - NaF - WO_3) molten salt. *Rare Metals*. 2013. **32**(5): 512–517. doi:10.1007/s12598-013-0156-4.
57. Takeda O., Watanabe S., Iseki C., Lu X., Zhu H. Influence of B-Containing Compound on Electrodeposition of Mo and W in Molten Fluoride-Oxide Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*. 2022. **169**(12): 122503. doi:10.1149/1945-7111/aca562.
58. Slaitin H.L. Electrolytic production of refractory multivalent metals US3297551. 1960.
59. Kim J.W., Lee D.N. Electrowinning of Tungsten from fused bath composed of Calcium Chloride, Calcium Oxide and Tungstic Oxide. *Daehan Hwahak Hwojee*. 1966. **10**(1): 32–42.
60. Malyshev V., Gab A., Popescu A.-M., Virgil C. Electroreduction of tungsten oxide(VI) in molten salts with added metaphosphate. *Chem. Res. Chin. Univ*. 2013. **29**(4) 771–775.
61. Frolenkova S.V., Linyucheva O.V., Motronyuk T.I. Electrolysis of ionic melts / KPI named after Igor Sikorskyi: Kyiv. 2018. 130. (in Ukrainian)
62. Liempt J.A.M. Die binaren Systeme Na_2SiO_3 - Na_2WO_4 , K_2SiO_3 - K_2WO_4 und Na_2WO_4 - K_2WO_4 . *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1922. **122**(1): 175–180. doi:10.1002/zaac.19221220117. (in German)
63. Liempt J.A.M. Die binaren Systeme Na_2WO_4 - Li_2WO_4 , K_2WO_4 - Li_2WO_4 , Li_2WO_4 - WO_3 , Na_2WO_4 - WO_3 und K_2WO_4 - WO_3 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1925. **143**(1): 285–292. doi:10.1002/zaac.19251430120. (in German)
64. Liempt J.A.M. Die elektrolytische abscheidung des wolframs. *Zeitschrift für elektrochemie*. 1925. **31** (5): 249–255. doi:10.1002/bbpc.19250310504. (in German)
65. Leo S.-T., Shen T.-N. Electrolytic Production of Tungsten Metal from a Fused Phosphate Bath. *Transactions of The Electrochemical Society*. 1934. **66**(1): 461–469. doi:10.1149/1.3498126.
66. Fink C.G., Ma C.C. Pure Tungsten Direct from Ore : I . Electrolytic Tungsten from Fused Borax and Fused Phosphate Baths. *Transactions of The Electrochemical Society*. 1943. **84**: 33–63. doi:10.1149/1.3071553.
67. Hartmann H., Ebert F., Bretshneider O. Elektrolysen in Phosphatschmelzen. I. Die elektrolytische Gewinnung von α - und β -Wolfram. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1931. **198**(1): 116–140. doi:10.1002/zaac.19311980111. (in German)
68. Jiang F., Shao S., Wu H. Effect of direct current density on performance of tungsten coating electroplated from Na_2WO_4 - WO_3 - B_2O_3 system. *Fusion Engineering and Design*. 2016. **106**: 71–76. doi:10.1016/j.fusengdes.2016.02.106.
69. Chen G. Z., Fray D. J. Cathodic refining in molten salts: Removal of oxygen, sulfur and selenium from static and flowing molten copper. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2001. **31**(2): 155–164. doi:10.1023/A:1004175605236.
70. Sri Maha Vishnu D., Sanil N., Shakila L., Panneerselvam G., Sudha R., Mohandas K. S., et al. A study of the reaction pathways during electrochemical reduction of dense Nb_2O_5 pellets in molten CaCl_2 medium. *Electrochimica Acta*. 2013. 100: 51–62. doi:10.1016/j.electacta.2013.03.135.
71. Chen G. Z., Gordo E., Fray D. J. Direct electrolytic preparation of chromium powder. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2004. **35**(2): 223–233. doi:10.1007/s11663-004-0024-6.
72. Chen G. Z., Fray D. J., Farthing T. W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide

- to titanium in molten calcium chloride. *Nature*. 2000. **407**: 361–364. doi:10.1038/35030069.
73. Chen G. Z. Interactions of molten salts with cathode products in the FFC Cambridge Process. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2020. **27**(12): 1572–1587. doi:10.1007/s12613-020-2202-1.
74. Xiao W., Wang D. The electrochemical reduction processes of solid compounds in high temperature molten salts. *Chemical Society Reviews*. 2014. **43**(10): 3215–3228. doi:10.1039/c3cs60327j.
75. Chen G.Z., Fray D.J. Understanding the electro-reduction of metal oxides in molten salts. *TMS Light Metals*. 2004. 881–886.
76. Laging V.J.W. Fundamental Aspects of a New Process for the Production of Pure Zirconium; Report AES/RE/10-33 / Delft University of Technology. Netherlands, 2010.
77. Abdelkader A.M., Kilby K.T., Cox A., Fray D.J. DC voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides. *Chemical Reviews*. 2013. **113**(5): 2863–2886. doi:10.1021/cr200305x.
78. Schwandt C., Fray D.J. The electrochemical reduction of chromium sesquioxide in molten calcium chloride under cathodic potential control. *Zeitschrift fur Naturforschung – Section A Journal of Physical Sciences*. 2007. **62**(10–11): 655–670. doi:10.1515/zna-2007-10-1115.
79. Mashaal H., Abdelkarim A., Dawood A., Abd El-Aziz H., Gamal H., Allh M., Abd El-Hamid A., et al. Understanding the behaviour of a niobium oxide cathode in a molten chloride bath using different DC voltammetric techniques. *Electrochemistry Communications*. 2023. **147**: 107435. doi:10.1016/j.elecom.2023.107435.
80. Chen G.Z., Fray D.J. Voltammetric Studies of the Oxygen-Titanium Binary System in Molten Calcium Chloride. *Journal of The Electrochemical Society*. 2002. **149**(11): E455. doi:10.1149/1.1513985.
81. Suzuki, Ryosuke O. Direct reduction processes for titanium oxide in molten salt. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 2007. **59**(1): 68–71. doi:10.1007/s11837-007-0014-7.
82. Mohandas K.S. Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: a review. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2013. **122**(4): 195–212. doi:10.1179/0371955313Z.000000000069.
83. Zhang C., Rappleye D., Nelson A., Simpson S., Simpson M. Electroanalytical Measurements of Oxide Ions in Molten CaCl_2 on W electrode. *Journal of The Electrochemical Society*. 2021. **168**(9): 097502. doi:10.1149/1945-7111/ac208e.
84. The FactTM and FactSageTM databases. http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PD.htm (accessed Oct 19, 2023).
85. Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K. Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl_2 . *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2003. **34**(3): 287–295. doi:10.1007/s11663-003-0074-1.
86. Kar P. Mathematical modeling of phase change electrodes and application to a novel titanium extraction process. Diploma Thesis, University of California, 2007.
87. Ojaghi-Ilkhchi M., Assadi H. Modelling of electroreduction of porous oxides in molten salt. *Computational Materials Science*. 2012. **53**(1): 1–5. doi:10.1016/j.commatsci.2011.08.002.
88. Fenn A.J., Cooley G., Fray D.J., Smith L. Exploiting FFC Cambridge Process. *Advanced materials & processes Technical Articles*. 2004. **162**(2): 51–53.
89. Ma M., Wang D., Wang W., Hu X., Jin X., Chen G.Z. Extraction of titanium from different titania precursors by the FFC Cambridge pro-

- cess. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. **420**(1–2): 37–45.
doi:10.1016/j.jallcom.2005.10.048.
90. Schwandt C., Doughty G.R., Fray D.J. The FFC-Cambridge process for titanium metal winning. *Key Engineering Materials*. 2010. **436**: 13–25.
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.436.13.
91. Oosthuizen S.J. In search of low cost titanium: The Fray Farthing Chen (FFC) Cambridge process. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2011. **111**(3): 199–202.
92. Bosenko O., Kuleshov S., Bykov V., Omel'chuk A. Electrochemical reduction of tungsten (VI) oxide from a eutectic melt $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ under potentiostatic conditions. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2022. **87** (7–8): 879–889.
doi:10.2298/JSC211105008B
93. Omel'chuk A., Medvezhynska O. Electrochemical reduction of oxygen-containing tungsten compounds in a molten eutectic mixture of sodium and calcium chlorides. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2022. **4**: 66–76.
doi:10.15407/dopovidi2022.04.066. (in Ukrainian)
94. Wenz D.A., Johnson I., Wolson R.D. CaCl_2 -Rich Region of the $\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2\text{--CaO}$ System. *J. Chem. Eng. Data*. 1969. **14**: 250–252.
95. Blechschmidt Y.U., Mobius R. Untersuchungen in den Systemen $\text{MCl}_2\text{--MWO}_4$ blechschmidt. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1969. **368**: 181–186. (in German)
96. Frary M., Abkowitz S., Abkowitz S. M., Dunning D. C. Microstructure and mechanical properties of Ti/W and Ti-6Al-4V/W composites fabricated by powder-metallurgy. *Materials Science and Engineering A*. 2003. **344**(1–2): 103–112.
doi:10.1016/S0921-5093(02)00426-4.
97. Bhagat R., Jackson M., Inman D., Dashwood R. The Production of Ti-Mo Alloys from Mixed Oxide Precursors via the FFC Cambridge Process. *Journal of The Electrochemical Society*. 2008. **155**(6): E63–E69.
doi:10.1149/1.2904454.
98. Sure J., Vishnu D. S. M., Schwandt C. Direct electrochemical synthesis of high-entropy alloys from metal oxides. *Applied Materials Today*. 2017. **9**: 111–121.
doi:10.1016/j.apmt.2017.05.009.
99. Panigrahi M., Shibata E., Iizuka A., Nakamura T. Production of Fe-Ti alloy from mixed ilmenite and titanium dioxide by direct electrochemical reduction in molten calcium chloride. *Electrochimica Acta*. 2013. **93**: 143–151.
doi:10.1016/j.electacta.2013.01.089.
100. Enmei R., Kikuchi T., Suzuki R. O. Production of Nb-Ti-Ni alloy in molten CaCl_2 . *Electrochimica Acta*. 2013. **100**: 257–260.
doi:10.1016/j.electacta.2012.11.044.

Стаття надійшла 08. 11. 2023.