

<https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-351-22>

УДК 621.924.7

ЗАЛЮБОВСЬКИЙ МАРК

Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»

<https://orcid.org/0000-0002-9183-2771>e-mail: markzalubovskiy@gmail.com**СМАЧИЛО ОКСАНА**

Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»

<https://orcid.org/0009-0001-9875-901X>e-mail: oksana.sma79@gmail.com**ЛИЧОВ ДМИТРО**

Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»

<https://orcid.org/0000-0002-3231-5985>e-mail: dimalychov@gmail.com**МІРОШИН СЕРГІЙ**

Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»

e-mail: miroshynuu@gmail.com

ОДЕРЖАННЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ ВІДНОВЛЕННЯМ МЕТАНОМ В РОЗПЛАВАХ

Для виділення сполук вольфраму з руд і концентратів як альтернативний до методу розчинення в різних кислотах запропоновано метод високотемпературної селективної екстракції (ВТСЕ) в сольових розплавах. Доведено, що вольфрамові руди і концентрати розкладаються при температурі 1050-1100⁰С в розплавленій суміші хлорид натрію-метасилікат натрію, утворюючи дві фази, що не змішуються: галогенідно-вольфрамотну і силікатну. Перша фаза включає від 95% до 99% вольфраму, друга фаза містить понад 90% рудних компонентів. Висока технологічність ВТСЕ зумовлена здатністю вольфрамоту натрію утворювати суміші з хлоридом натрію в різних пропорціях та незмішуваністю силікатної фази з галогенідно-вольфрамотною. Для виділення вольфраму запропоновано спосіб відновлення метаном вольфрамовмісних розплавів, який класифікується до методу відновлення оксидів та інших сполук неметалами і їхніми сполуками. Найкращим газом для барботажу є метан. Він безпосередньо сполучається з вольфрамом і в утвореному карбіді вольфраму міститься дуже мала кількість вільного вуглецю (до 0.03%). В інтервалах температур 1050-1100⁰С вихід карбіду вольфраму зростає до 70 і більше відсотків. Експериментально одержаний карбід вольфраму містив 6.08% зв'язаного вуглецю та 0.03% вільного вуглецю. Ці дані практично відповідають стехіометричному складу, рівному 6.13%. Розподіл ультрадисперсного порошку карбіду вольфраму по фракціях такий: 0.00-0.50 мкм – 25.16%; 0.50-2.00 мкм – 53.29%; 2.0-5.0 мкм – 100%. Основна частина зерен являє собою здвоєні трикутні призми. Оброблений газом карбід вольфраму легко розмелюється та з нього можна одержати як заводно дрібний порошок, що важливо при пресуванні і для збільшення каталітичних властивостей порошка. У роботі здійснено ВТСЕ вольфраму з відповідних концентратів, визначено найбільш технологічні параметри проведення процесу (температура, склад розплаву, тривалість екстракції) та розроблено рекомендації щодо одержання ультрадисперсних порошків карбіду вольфраму відновленням метаном у розплавах.

Ключові слова: карбід вольфраму, ультрадисперсні порошки, метод високотемпературної селективної екстракції, метан, хімічна реакція.

ZALYUBOVSKIY MARK, SMACHYLO OXSANA, Lychov DMYTRO, MIROSHYN SERHI

Open International University of Human Development "Ukraine"

PREPARATION OF ULTRA-DISPERSED TUNGSTEN CARBIDE POWDERS BY REMOVAL OF METHANE IN MELTS

For the separation of tungsten compounds from ores and concentrates as an alternative to the method of dissolution in various acids, the method of high-temperature selective extraction (HTSE) in salt melts has been proposed. It is proved that tungsten ores and concentrates decompose at a temperature of 1050-1100⁰C in the molten mixture of sodium chloride-sodium metasilicate, forming two immiscible phases: tungstate halide and silicate. The first contains 96-99% of tungsten, and the second - more than 90% of ore components. The high manufacturability of HTS is due to the ability of sodium tungstate to mix with sodium chloride in any ratio and the immiscibility of the silicate phase with tungstate halide. To produce tungsten, a method for the reduction of tungsten-containing melts with methane has been proposed, which is classified as a method for the reduction of oxides and other compounds by nonmetals and their compounds. The best gas for bubbling is methane. It combines directly with tungsten and the formed tungsten carbide contains a very small amount of free carbon (up to 0.03%). In the temperature range of 1050-1100⁰C tungsten carbide yield increases to 70 percent or more. The experimentally obtained tungsten carbide contained 6.08% of bound carbon and 0.03% of free carbon. These data practically correspond to the stoichiometric composition equal to 6.13%. The distribution of ultrafine tungsten carbide powder by fractions is as follows: 0.00-0.50 μ m - 25.16%; 0.50-2.00 μ m - 53.29%; 2.0-5.0 μ m - 100%. The main part of the grains is a double triangular prism. The gas-treated tungsten carbide is easily ground and can be obtained into any fine powder, which is important for pressing and to increase the catalytic properties of the powder. The work carried out TTS tungsten from appropriate concentrates, determined the most technological parameters of the process (temperature, melt composition, extraction duration) and developed recommendations for obtaining ultrafine tungsten carbide powders by reduction of methane in melts.

Key words: tungsten carbide, ultrafine powders, method of high-temperature selective extraction, methane, chemical reaction.

Стаття надійшла до редакції / Received 11.04.2025

Прийнята до друку / Accepted 26.04.2025

Постановка задачі

В [1] обґрунтовано, що Україна має перспективні родовища корисних копалин, які містять сполуки вольфраму. Для можливості виділення сполук вольфраму з руд і концентратів традиційно використовують метод розчинення в кислотах, проте цей процес має значну екологічну небезпеку та технологічні обмеження, що ставить під сумнів його ефективність і безпеку [2, 3]. В якості альтернативи можна застосувати високотемпературну селективну екстракцію (BTCE) у неагресивних сольових розплавах, що є більш екологічно безпечним і технічно ефективним методом [4, 5]. В останні роки активно розробляється метод отримання карбиду вольфраму способом обробки вольфрамовмісних розплавів відновними газами, вуглецем або карбідом кальцію [6]. Перша стадія цього процесу зазвичай характеризується розкладом руди чи концентратів за допомогою методу BTCE. В якості екстрагуючих компонентів можуть використовуватися розплави хлориду натрію та метасилікату натрію. При їх сплавленні з вольфрамовими концентратами (наприклад, вольфрамів або шееліт) сполуки вольфраму переходять в хлоридну фазу, тоді як оксиди заліза, марганцю та кальцію переходять в силікатну фазу. Потім ці фази можна розділяти за допомогою вибіркової декантації. Ступінь вилучення вольфраму в хлоридну фазу є важливим чинником, що визначає ефективність і подальші перспективи використання цього методу для отримання карбиду вольфраму через обробку газами.

Виділення невирішених частин

Основні методи синтезу тугоплавких сполук вже детально класифіковані в ряді відомих наукових робіт. На основі вивчення цих класифікацій і відповідності принципів, що стосуються адекватності вихідних компонентів та типів хімічних реакцій (зокрема кінетичного механізму – визначеної кількості та послідовності реакційних етапів), можна запропонувати дещо іншу класифікацію методів синтезу. До таких методів відносяться: прямий синтез з елементів; синтез з розчинів у розплавах; металотермічне відновлення оксидів металів; відновлення оксидів та інших сполук за участю неметалів і їхніх сполук; газозфазний синтез; а також електроліз розплавів і розчинів у розплавах (електрохімічний синтез) [7, 8, 9]. Ця класифікація враховує різноманіття підходів до синтезу тугоплавких матеріалів та їхніх сполук, що відкриває нові можливості для розвитку технологічних процесів у цій галузі.

Спосіб відновлення метаном вольфрамовмісних розплавів відноситься до методу відновлення оксидів та інших сполук неметалами і їхніми сполуками. Сутність методу полягає у відновленні оксидів (або гідридів, карбідів, сульфідів, хлоридів, різних солей) перехідних металів неметалами (B, C, Si) та їхніми сполуками (гідридами, карбідами, похідними вуглеводнів та ін.). При здійсненні цього методу вихідні речовини і продукти синтезу можуть знаходитися в різних агрегатних станах. Залежно від агрегатного стану сполук існує кілька конкретних способів даного методу синтезу. У промисловості він застосовується для відновлення оксидів неметалами (синтез боридів, карбідів, силіцидів і нітридів) і відновлення оксидів сполуками неметалів з карбоном та іншими елементами (в основному синтез боридів і нітридів). Переваги методу: можливість організації великомасштабного виробництва; доступність застосовуваних оксидів та інших сполук. До недоліків методу можна віднести можливе незначне забруднення продуктів синтезу різними сполуками.

З відомих методів одержання карбиду вольфраму в промисловості його одержують двома: карбідизацією металу та алюмотермічним відновленням руд і концентратів. Обидва способи включають в себе значну кількість (більше семи) складних та трудомістких стадій. Для способу алюмотермії характерні також некерованість процесом, нестехіометричність і значне забруднення продукту синтезу. Порівняльний аналіз розглянутих методів синтезу тугоплавких сполук показав, що відновлення оксидів та інших сполук неметалами і їхніми сполуками та високотемпературний електрохімічний синтез є найменш розробленими методами. Водночас вони надзвичайно перспективні. Треба додати, що перший з цих методів на відміну від другого не потребує електричної енергії для здійснення процесів електролізу. Спосіб електрохімічного синтезу вимагає значних затрат електроенергії (приблизно 1600 А год. на 1 кг WC (згідно з даними [1 – 6])). Застосування цього способу також потребує чіткого контролю електрохімічних параметрів (напруга на ванні, щільність катодного і анодного струмів) та корегування складу електроліту.

Формулювання цілі статті. Реалізація BTCE вольфраму з відповідних концентратів, визначення найбільш технологічних параметрів проведення процесу (температура, склад розплаву, тривалість екстракції), а також розробка настанов та рекомендацій для можливості отримання карбиду вольфраму, способом відновлення метаном у розплавах.

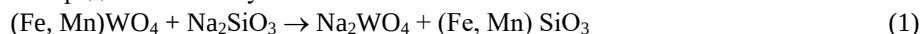
Виклад основного матеріалу

Методика експерименту. У таблиці 1 наведено хімічний склад використовуваних для досліджень вольфрамових концентратів. На стадії BTCE використовували хлорид і метасилікат натрію марок «хч». Процес екстракції здійснювали в тиглях з карбиду кремнію. Внутрішній діаметр тиглів дорівнював 50 мм, а висота – 150 мм. Шихта для BTCE містила в мас. %: NaCl – 45,0; Na₂SiO₃ – 20,0; вольфрамів – 35,0. Температура процесу – 1000-1100°C, тривалість – до 2 годин. Рідку галогенідно-вольфраматну фазу декантували в окремий тигель для подальшої обробки. Більш густу силікатну фазу заливали водою. Невелика кількість вольфрамату, що міститься в силікатній фазі, розчинялася у воді і вилучалася з вилужувального розчину у вигляді вольфрамату кальцію.

Таблиця 1

WO ₃	FeO	MnO	Sb ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
65,0-71,0	8,5-9,2	13,5-20,5	0,5-1,5	0,5-1,2	0,4-1,1

Екстракція вольфраму з вольфрамових концентратів в іонних розплавах була проведена з метою визначення оптимального складу розплаву для максимально ефективного вилучення вольфраму (у вигляді WO₃) з галогенідно-вольфраматної фази та його відокремлення від оксидів заліза і марганцю. Концентрації NaCl, Na₂SiO₃ і (Fe, Mn)WO₄, що забезпечують розділення двох незмішуваних рідин, були обрані на основі рекомендацій [9, 10]. Результати досліджень, у вигляді графічних залежностей, представлені на рис. 1 та рис. 2, демонструють вплив концентрацій хлориду натрію в межах 35-60 мас. % та метасилікату натрію в межах 10-40 мас. %. Найвищий ступінь екстракції WO₃ (до 99%) і максимальні коефіцієнти розділення були досягнуті в розплаві, що містить 45 мас. % NaCl, 20 мас. % Na₂SiO₃ і 35 мас. % (Fe, Mn)WO₄. Хімічний склад фаз і розподіл основних компонентів між ними після процесу VTCE наведені в таблиці 2. Враховуючи молярне співвідношення компонентів у шихті, реакцію при VTCE можна представити наступним чином:



Очевидно, що висока ефективність технології VTCE зумовлена двома основними факторами: по-перше, вольфрамат натрію має здатність утворювати суміші з хлоридом натрію в різних пропорціях [10]; по-друге, силікатна фаза, що має температуру плавлення нижче 1000°C [11], не змішується з галогенідно-вольфраматною фазою. Ці характеристики забезпечують стабільність і контрольованість процесу, що робить VTCE особливо перспективним для екстракції та розділення вольфрамових сполук.

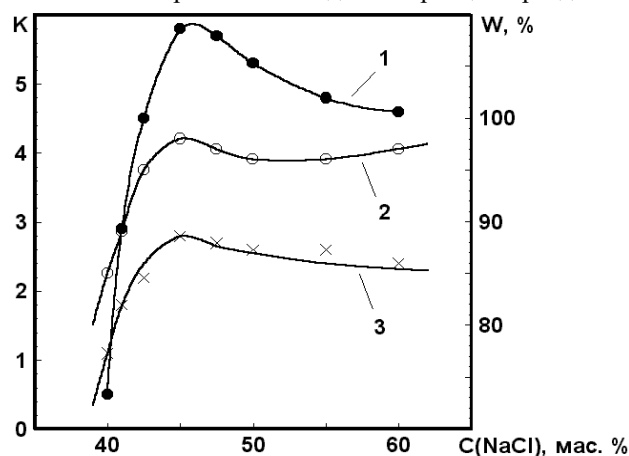


Рис. 1. Графічна залежність концентрації NaCl від коефіцієнту розділення K (1,2) та ступеня екстракції WO₃ (W) (3) у галогенідну фазу

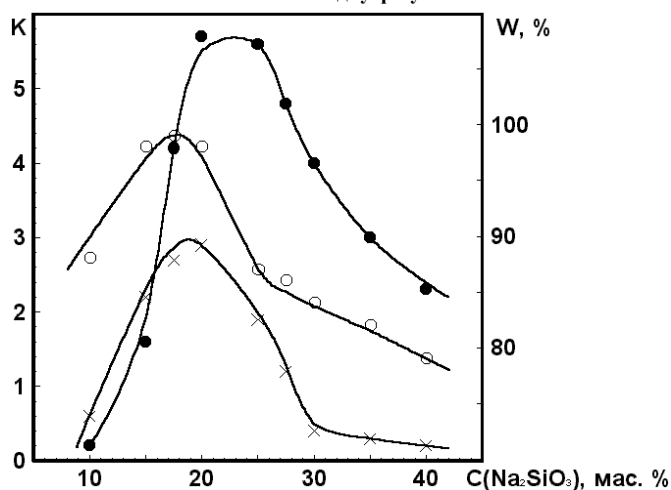


Рис. 2. Графічна залежність концентрації Na₂SiO₃ від коефіцієнту розділення K (1,2) та ступеня екстракції WO₃ (W) (3) у галогенідну фазу

Таблиця 2

Найменування фази	Компоненти, мас. %		
	WO ₃	Fe	Mn
Хімічний склад:			
Галогенідна фаза	31,20	0,21	0,33
Силікатна фаза	0,35	10,31	27,70
Розподіл:			
Галогенідна фаза	99,61	7,32	3,65
Силікатна фаза	0,39	92,68	96,35

Найбільш ефективним методом переробки шеелітових концентратів є застосування ВТСЕ для сумішей з вольфрамітом у співвідношеннях від 1:4 до 2:1. Використання цих сумішей дає змогу проводити даний процес без додавання флюсів (зазвичай, фторидів лужноземельних металів та оксиду алюмінію, як це зазначено в дослідженнях [11]), що зазвичай необхідно при обробці чистого шееліту. Завдяки використанню цих сумішей в зазначених пропорціях вдається досягти вилучення більше 96% WO_3 в галогенідно-вольфраматну фазу. Вміст оксидів кальцію, заліза та марганцю в отриманій фазі не перевищував 2,5 мас. %. Галогенідно-вольфраматна фаза, отримана з комбінованих концентратів, містила 29-32 мас. % WO_3 , 0,03-0,12 мас. % CaO , 0,02-0,05 мас. % Fe_2O_3 і 0,01-0,04 мас. % MnO_2 . Цей підхід забезпечує високу ефективність екстракції вольфраму та мінімізує кількість небажаних домішок у кінцевому продукті. При проведенні досліджень, можливим є використання різного обладнання, в тому числі, змішувачів дрібнодисперсних речовин [12 – 14].

Відновлення карбіду вольфраму метаном із розплавів. Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання дисперсних порошків карбіду вольфраму з іонних розплавів, що включає відновлення вольфраму в високотемпературному середовищі його сполук, в якості відновника використовують газ, що містить вуглець, при температурі розплаву 1050-1100°C і швидкості подачі газу 2-6 літрів за хвилину.

В основі запропонованого способу лежить обробка вольфрамвмісних розплавів вуглецем. На відміну від відомих способів одержання карбіду вольфраму, він включає лише три стадії. Перша стадія передбачає розклад руди або концентрату (в суміші з відходами або вторсировиною) шляхом високотемпературної селективної екстракції в розплав $NaCl-Na_2SiO_3$ при температурі 1000-1100°C. В результаті одержують дві фази : галогенідно-вольфраматну ($NaCl-Na_2WO_4$) та силікатну, в яку переходять домішки оксидів заліза, марганцю та кальцію. В цей же час у силікатній фазі добре розчиняються оксиди заліза, марганцю та кальцію.

Для розділення фаз може бути запропонована вибіркова декантація. Розплавлену галогенідно-вольфраматну фазу обробляють метаном (воднем, ацетиленом, природним газом, монооксидом вуглецю або їх сумішами). При цьому одержують кристали карбіду вольфраму, який вилучається з реакційної камери декантацією надлишкової солі та вилучуванням її від кристалів карбіду.

Попередні лабораторні дослідження показали, що найкращим газом для барботажу є метан. Він безпосередньо сполучається з вольфрамом і в утвореному карбіді вольфраму міститься дуже мала кількість вільного вуглецю (до 0.03%). В інтервалах температур 1050-1100°C вихід карбіду вольфраму зростає до 70 і більше відсотків. Цей процес дозволив зменшити вміст хрому в продукті до 0.10%, заліза – до 0.09%, марганцю – до 0.01% , нікелю – до 0.04%.

Електроліт для одержання карбіду вольфраму готується в графітовому або карбід кремнієвому тиглі об'ємом 0.5л з компонентів ванни в електропечі, нагрітій до 1000-1100°C. Шихта складається з 40-50мас.% $NaCl$, 15-25% Na_2SiO_3 , залишок - сполуки вольфраму. Для повної взаємодії її компонентів потрібно 2-3 години. Після цього розплавлена галогенідно-вольфраматна фаза декантується в окремий тигель з графіту, плавленого оксиду алюмінію або інконелю. Тигель вміщується в іншу електропіч, нагріту до 1050-1100°C. Для обробки газом використовуються трубки з графіту діаметром 3-5мм. Швидкість подачі метану – 2-6 л/хв. Сіль, яка прилипла до кристалів карбіду вольфраму, вилуговують водою в звичайному хімічному посуді та обладнанні. Одержаний гранульований карбід обробляють в 10% розчині соляної кислоти, а потім - в 3% розчині їдкого натру.

Одержаний в попередніх експериментах карбід вольфраму містив 6.08% зв'язаного вуглецю та 0.03% вільного вуглецю (в порівнянні з 7% вільного вуглецю для електрохімічного способу). Це близько до стехіометричного складу, рівного 6,13%. Згідно з даними ситового аналізу, розподіл ультрадисперсного порошку карбіду вольфраму по фракціях такий: 0.00-0.50 мкм – 25.16%; 0.50-2.00 мкм – 53.29%; 2.0-5.0 мкм – 100%. Основна частина зерен за даними мікроскопічного аналізу являє собою здвоєні трикутні призми. Оброблений газом карбід вольфраму легко розмелюється та з нього можна одержати як завгодно дрібний порошок, що важливо при пресуванні і для збільшення каталітичних властивостей порошка.

З результатів випробувань (таблиця 3) видно, що запропонований спосіб при оптимальних режимах (1050-1100°C, швидкість подачі метану 2-6 л/хв) дозволяє отримувати дисперсні порошки карбіду вольфраму стехіометричного складу та без будь-яких домішок. При температурах нижче 1050°C і швидкості подачі метану нижче 2 л/хв. вихід продукту значно зменшується. Підвищення подачі газу більше 6л/хв. не призводить до збільшення виходу продукту.

Накопичений виробничий досвід показує, що спосіб одержання та технологія виробництва твердих сплавів мають суттєвий вплив на їх властивості. Тим більше, що попередні дослідження характеристик карбіду вольфраму, отриманого способом високотемпературної селективної екстракції і обробки розплаву газами виявляють покращення багатьох цінних фізико-механічних та каталітичних властивостей товарного карбіду вольфраму та технологічних характеристик в порівнянні з іншими способами його одержання.

Запропонований спосіб в порівнянні з відомими має такі переваги: отримання ультрадисперсних порошків карбіду вольфраму чітко визначеного стехіометричного складу без домішок (надлишкового вільного вуглецю, кисню, заліза, марганцю, нікелю тощо); спрощення способу

(значне скорочення технологічного циклу, відсутність особливого обладнання та електрохімічного струму для електрохімічних реакцій); підвищення ефективності переробки руд і концентратів; включення в переробку відходів вольфраму та його вторсировини, підвищення якості товарного продукту; значне здешевлення продукту.

Таблиця 3

Параметри процесу		Домішки,%мас.						Вихід WC, %мас.	Примітки
T, K	V, л/хв	C вільний	O	Fe	Mn	Ni	Cr		
1273	5	0.06	1.21	0.13	0.03	0.07	0.15	61.2	Низький вихід
1323	3	0.04	1.13	0.07	0.01	0.03	0.09	70.3	Параметри близьки до оптималь.
1323	8	0.05	1.36	<0.09	<0.01	<0.04	<0.10	70.4	Підвищена витрата газу
1373	2-6	0.03	1.07	<0.09	<0.01	<0.04	<0.10	75.6	Оптимальні параметри

Висновки

1. Визначено склад шихти для високоефективного вилучення вольфраму в галогенідно-вольфраматну фазу. Найвищі коефіцієнти розділення та ступінь екстракції (до 99%) досягнуті при використанні суміші, що складається з 45 мас. % NaCl, 20 мас. % Na₂SiO₃ і 35 мас. % (Fe, Mn)WO₄. Це дозволяє ефективно відокремлювати вольфрам від оксидів заліза та марганцю.

2. Доведено, що вольфрамові руди і концентрати при температурі 1050-1100°C розкладаються в розплавах хлорид натрію-метасилікат натрію, утворюючи дві фази, що не змішуються: галогенідно-вольфраматну і силікатну. Перша містить 96-99% вольфраму, друга – понад 90% різних складових.

3. Способом відновлення метаном вольфрамовмісних розплавів одержано ультрадисперсні порошки карбіду вольфраму.

Література

- Грінченко О.В. Металічні корисні копалини України: Підручник. / О.В. Грінченко, М.В. Курило, В.А. Михайлов, Л.С. Михайлова та ін. // – К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”. 2006. 269 с.
- Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов / М.: Металлургия. 1995. 432 с.
- Бигеев В.А., Основы металлургийного производства / В.А. Бигеев, К.Н. Вдовин, В.М. Колокольцев – М.: Лань. 2020. 616 с.
- Huayi Yin. High-temperature molten-salt electrochemical technologies for carbon neutralization. / Huayi Yin, Bowen Deng, Kaifa Du, Wei Li, Shuaibo Gao, Hao Shi, Dihua Wang // Chinese Science Bulletin, 2023, № 30, p. 3998-4014 .
- Zhang L. Electrochemical behavior of tungsten in (NaCl–KCl–NaF–WO₃) molten salts / Jie Li, Xin-Yu Zhang, Ya-Bin Liu, Yun-Gang Li, Ri-Ping Liu // Rare Metals, 2013, № 5, p. 512-517.
- Li Y. Theoretical foundations and practical implementation of technologies for the production of tungsten carbide powders in molten salts/ Li Y., Zhang L., Wang X., Zhang Y. // Journal of the Less Common Metals. 2005. Vol. 389, Iss. 1-2. P. 1-8.
- Liwen Zhangac. A new method for preparation of tungsten carbide powder by in situ electrochemical reduction / Liwen Zhangac, Xiaoli Xiab, Zuoren Nieabc // Electrochemistry Communications. 2022. Vol. 134. P.107-129.
- Gomes J.M. Preparation of Tungsten Carbide from Tungstate Melts // International Journal of Refractory and Hard Metals. 1985. T. 4, № 4. P.177.
- Jonathan F. Stebbins. Glass structure, melt structure, and dynamics: Some concepts for petrology // American Mineralogist. 2016. Vol. 101 (4). P. 753–768.
- Махосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: Наука. 1998. С. 320.
- Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия / М.: Советская энциклопедия. 1998. Том 4. 640 с.
- Zalyubovskii M. Synthesis and research of the spatial eight-link mechanism of the barreling machine / M. Zalyubovskii, I. Panasyuk, S. Koshel, O. Koshel, L. Akimova // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, 2024, issue 3, 42 – 49.

13. Zalyubovskiy M. G. Design parameters of the four-link hinged mechanism of barreling machine drive / M.G. Zalyubovskiy, I.V. Panasyuk, S.O. Koshel', D.O. Lychov // *International Applied Mechanics*, 58, No. 6, November 2022, 725 – 731.

14. Zalyubovs'kyi M. G. Synthesis and analysis of redundant-free seven-link spatial mechanisms of part processing machine / M.G. Zalyubovs'kyi, I.V. Panasyuk, S.O. Koshel', G.V. Koshel' // *International Applied Mechanics*, 57, No. 4, July 2021, 466 – 476.

References

1. Hrinchenko O.V. Metalichni korysni kopalyny Ukrainy: Pidruchnyk. / O.V. Hrinchenko, M.V. Kurylo, V.A. Mykhailov, L.S. Mykhailova ta in. // – K.: Vydavnycho-polihrafichnyi tsentr "Kyivskiy universytet". 2006. 269 s.
2. Utkin N.I. Metallurgiya cvetnyh metallov / M.: Metallurgiya. 1995. 432 s.
3. Bigeev V.A., Osnovy metallurgijnogo proizvodstva / V.A. Bigeev, K.N. Vdovin, V.M. Kolokolcev – M.: Lan. 2020. 616 s.
4. Huayi Yin. High-temperature molten-salt electrochemical technologies for carbon neutralization. / Huayi Yin, Bowen Deng, Kaifa Du, Wei Li, Shuaibo Gao, Hao Shi, Dihua Wang // *Chinese Science Bulletin*, 2023, № 30, p. 3998-4014 .
5. Zhang L. Electrochemical behavior of tungsten in (NaCl–KCl–NaF–WO₃) molten salts / Jie Li, Xin-Yu Zhang, Ya-Bin Liu, Yun-Gang Li, Ri-Ping Liu // *Rare Metals*, 2013, № 5, p. 512-517.
6. Li Y. Theoretical foundations and practical implementation of technologies for the production of tungsten carbide powders in molten salts/ Li Y., Zhang L., Wang X., Zhang Y. // *Journal of the Less Common Metals*. 2005. Vol. 389, Iss. 1-2. P. 1-8.
7. Liwen Zhanga. A new method for preparation of tungsten carbide powder by in situ electrochemical reduction / Liwen Zhanga, Xiaoli Xiab, Zuoren Nieabc // *Electrochemistry Communications*. 2022. Vol. 134. P.107-129.
8. Gomes J.M. Preparation of Tungsten Carbide from Tungstate Melts // *International Journal of Refractory and Hard Metals*. 1985. T. 4, № 4. P.177.
9. Jonathan F. Stebbins. Glass structure, melt structure, and dynamics: Some concepts for petrology // *American Mineralogist*. 2016. Vol. 101 (4). P. 753–768.
10. Mahosoev M.V., Alekseev F.P., Lucyk V.I. Diagrammy sostoyaniya molibdatnyh i volframatnyh sistem. Novosibirsk: Nauka. 1998. S. 320.
11. Knunyanc I.L. Himicheskaya enciklopediya / M.: Sovetskaya enciklopediya. 1998. Tom 4. 640 s.
12. Zalyubovskii M. Synthesis and research of the spatial eight-link mechanism of the barreling machine / M. Zalyubovskii, I. Panasyuk, S. Koshel, O. Koshel, L. Akimova // *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2024, issue 3, 42 – 49.
13. Zalyubovskiy M. G. Design parameters of the four-link hinged mechanism of barreling machine drive / M.G. Zalyubovskiy, I.V. Panasyuk, S.O. Koshel', D.O. Lychov // *International Applied Mechanics*, 58, No. 6, November 2022, 725 – 731.
14. Zalyubovs'kyi M. G. Synthesis and analysis of redundant-free seven-link spatial mechanisms of part processing machine / M.G. Zalyubovs'kyi, I.V. Panasyuk, S.O. Koshel', G.V. Koshel' // *International Applied Mechanics*, 57, No. 4, July 2021, 466 – 476.