

УДК 514.135.3

## ДИФФУЗИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА В НАТРИЙБОРОСИЛИКАТНОМ РАСПЛАВЕ

© 2020 г. В. В. Рогачев<sup>а</sup>, \*, С. Д. Бучин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

\*e-mail: v.v.rogachev@urfu.ru

Поступила в редакцию 06.12.2019 г.

После доработки 03.02.2020 г.

Принята к публикации 12.02.2020 г.

Методом фарадеевского импеданса измерены коэффициенты диффузии ионов кобальта в расплаве боросиликата натрия эквимолярного состава с различными добавками CoO (0.3–3 мас. %) в интервале температур 1073–1223 К. Показано, что при частотах переменного тока в диапазоне 1–1000 Гц электродный процесс с участием ионов кобальта протекает в диффузионном режиме. Выявлено монотонное снижение коэффициентов диффузии ионов кобальта при увеличении концентрации оксида кобальта в расплаве. Данная зависимость удовлетворительно линеаризуется в логарифмических координатах. По зависимостям  $\ln D$  от  $1/T$  рассчитаны энергии активации диффузии ионов кобальта. С ростом концентрации CoO энергия активации диффузии сначала увеличивается (0.3–1.5 мас. % CoO), а затем снижается (2.5–3 мас. %). По измеренному при разных температурах сопротивлению расплава оценили величину энергии активации электропроводности. Она существенно меньше энергии активации диффузии и не зависит от концентрации CoO в расплаве. Полученные концентрационные и температурные зависимости коэффициентов диффузии свидетельствуют об участии ионов кобальта в полимеризации и микрорасплаивании расплава.

*Ключевые слова:* импеданс, коэффициенты диффузии, оксидный расплав, ионы кобальта

DOI: 10.31857/S0235010620030081

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений современной физической химии является исследование механизма и кинетики взаимодействия металлических и оксидных расплавов. Это позволяет увеличивать производительность металлургических агрегатов, интенсивность протекающих в них реакций, повышать качество готового металла, а также создавать новые материалы с заданными свойствами и защищать металлические конструкции от агрессивного воздействия оксидных систем.

Оксидные расплавы обладают специфическими свойствами, которые характеризуют их применение в современных технологиях. Изменяя состав и температуру расплавов можно регулировать термодинамическую активность компонентов, коэффициенты диффузии, вязкость, электропроводность и другие свойства [1–4].

За последние годы существенно расширились области применения оксидных систем: в металлургии черных и цветных металлов, в производстве стекол, эмалей.

Боросиликатные системы являются основой большинства эмалевых покрытий, наносимых на металлические изделия. Оксид кобальта, называемый оксидом сцепле-

ния, добавляют в боросиликатные расплавы для повышения качества эмалевых покрытий. От диффузионной подвижности оксида кобальта зависит скорость взаимодействия эмалевых расплавов с металлической основой и прочность их сцепления [5–9].

Работа посвящена актуальной для высокотемпературной физической химии проблеме – установлению параметров, влияющих на скорость диффузии компонента в оксидном расплаве. Важным направлением исследований в рамках указанной проблемы является экспериментальное изучение коэффициентов диффузии ионов кобальта в боросиликатном расплаве и исследование температурной и концентрационной зависимостей, из которых можно делать качественные выводы об энергии связи между частицами в системе.

## МЕТОДИКА

Для измерения коэффициентов диффузии целесообразно использовать электрохимические методы, так как взаимодействие металла и оксидного расплава осуществляется по электрохимическому механизму [10–13]. В данной работе для измерения коэффициентов диффузии ионов кобальта в натрийборосиликатном расплаве был выбран метод фарадеевского импеданса [14], имеющий определенные преимущества перед другими методами. Основным преимуществом является использование напряжения малой амплитуды. В этом случае концентрация диффундирующего вещества в приэлектродном слое оксидного расплава изменяется незначительно, что позволяет считать измеренные коэффициенты диффузии, относящимися к очень узкому диапазону концентраций. Это особенно важно для исследования концентрационной зависимости коэффициентов диффузии.

Измерения проводили с использованием современного оборудования – электрохимической рабочей станции Zive SP2 производства фирмы WonaTech (Корея).

Оксидный расплав готовили из порошков буры ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ), квалификации “х. ч.”, в пропорциях, позволяющих получить расплав эквимолярного состава ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  или NBS). Порошки тщательно перемешивали, и плавил полученную шихту в корундовых тиглях при температуре 1223 К в открытой печи СШОЛ, добавляя шихту по мере ее плавления. Затем, для достижения большей однородности и очистки от примесей растворенной воды расплав вакуумировали в герметичной печи с графитовым нагревателем в течение часа при температуре 1223 К и давлении порядка 10 Па до практически полного прекращения выделения газовых пузырей из расплава.

Из шлака-основы (NBS) и порошка оксида кобальта (CoO) готовили лигатуру, содержащую 3 мас. % оксида кобальта, что близко к его предельной растворимости в данном расплаве. После плавления шлака-основы и поглощения им порошка CoO температуру повышали до 1223 К и перемешивали расплав в течение 15–20 мин корундовым стержнем. О гомогенизации расплава судили по отсутствию заметных (в том числе, под микроскопом) включений в тонких пленках расплава, остающихся на корундовом стержне, или в вытягиваемых из расплава тонких нитях. Полученную лигатуру использовали для приготовления сплавов с различной концентрацией оксида кобальта в дальнейших исследованиях.

При проведении экспериментов использовали двухэлектродную электрохимическую ячейку. Исследуемый электрод готовили путем сплавления кобальта в корундовую трубку (внутренним диаметром 4.5 мм) в вакуумной печи с последующим шлифованием торца трубки для получения плоского круглого электрода. Вспомогательный электрод был изготовлен из перфорированной кобальтовой пластинки с общей площадью около 20 см<sup>2</sup>. В процессе опыта при вертикальном перемещении системы электродов оксидный расплав мог проходить через отверстия пластинки вспомогательного электрода и перемешиваться после добавления к нему очередной порции лигатуры.

Во избежание окисления газовой фазой нерабочие части электродов были изолированы плотно прилегающими корундовыми трубками. В верхней части корундовые трубки жестко скрепляли так, чтобы поверхность исследуемого электрода была равномерно поляризована. Большое соотношение площадей вспомогательного и исследуемого электродов (примерно 100 раз) позволяло пренебречь поляризацией вспомогательного электрода и использовать его в качестве электрода сравнения.

Электрохимическую ячейку размещали в электропечи ПТВР-1.1-70 на керамической подставке, нижняя часть которой выходила в холодную зону. Таким образом избегали нежелательного контакта ячейки с нагретыми частями печи, что часто является причиной электрических наводок.

Для предотвращения образования оксидной пленки на электродах и резких перепадов температуры первичное погружение электродов в расплав, не содержащий оксида кобальта, проводили в вакуумной печи с графитовым нагревателем. В дальнейшем проводили измерения в атмосфере воздуха над оксидным расплавом с использованием одной пары электродов. Состав расплава изменяли путем удаления части шлака намораживанием на вольфрамовый стержень и присадки рассчитанного количества лигатуры. Так проводили опыты при концентрации  $\text{CoO}$  от 0.3 до 1.5 мас. %.

В опытах с большими концентрациями  $\text{CoO}$  (2–3 мас. %) электроды погружали непосредственно в рабочей печи при температуре 1223 К в расплав, содержащий 3 мас. %  $\text{CoO}$  (лигатуру), а в дальнейшем уменьшали концентрацию  $\text{CoO}$ , удаляя из ячейки часть расплава и добавляя шлак-основу (NBS). Усреднение состава проводили, как указано выше, колебательными движениями электродов.

Печь с ячейкой сначала нагревали до температуры 1223 К, перемешивали расплав, затем охлаждали до минимальной температуры опытов и, подключив электроды к контактам рабочей станции и запустив программу “Smart Manager”, проводили измерения при ступенчатом увеличении температуры с шагом 50 К. Для установления стабильной температуры расплава было достаточно 15 мин, что подтверждалось постоянным значением его электросопротивления, измеряемым при высоких частотах.

Был установлен оптимальный режим изменения частоты переменного тока в диапазоне 1–1000 Гц. Цикл измерений при 16 частотах занимал не более 30 с. При этом не было необходимости в отключении печи на время измерения, поэтому температура ячейки оставалась постоянной. При установившейся температуре проводили по три цикла измерений с интервалом в 2–3 мин. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой и регулировали электронным терморегулятором, которыми укомплектована рабочая печь. Параллельно в первых опытах производили контроль температуры хромель-копелевой термопарой, подключенной к электронному вольтметру.

Экспериментальные данные, полученные с помощью программы “Smart Manager”, считывались с помощью встроенной в программное обеспечение функции “ZMAN 2.0”. Расчет коэффициентов диффузии проводили в электронных таблицах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По полученным во время опыта величинам рассчитаны активные ( $R$ ) и емкостные ( $X$ ) сопротивления ячейки для частот переменного тока ( $f$ ) от 1 до 1000 Гц. Для выявления режима электродного процесса строили графики в координатах “ $X$ – $R$ ”.

В условиях экспериментов графики представляли собой прямые (рис. 1), угол наклона которых близок к  $45^\circ$ . Это свидетельствует о том, что в исследованном расплаве в интервале температур 1073–1223 К электродный процесс  $\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$  [8] протекает в диффузионном режиме.

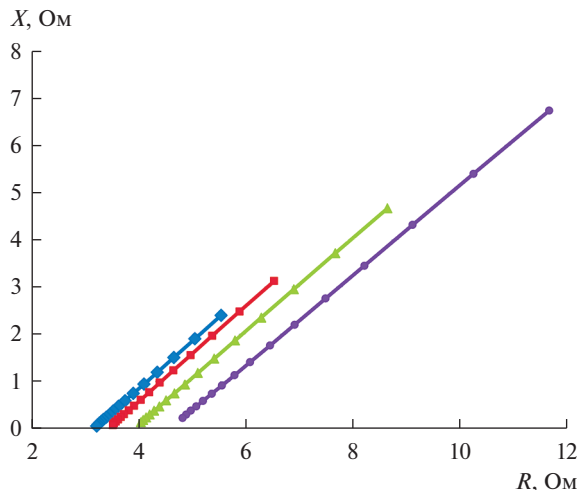


Рис. 1. Зависимость реактивного сопротивления ячейки от активного при температурах (справа налево) 1073, 1123, 1173, 1223 К (0.5 мас. % CoO).

Коэффициенты диффузии  $D$  рассчитывали по формуле:

$$D = \left( \frac{RT}{n^2 F^2 S \sqrt{2C_0 A}} \right)^2,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/моль · К;  $T$  – температура, К;  $n$  – число электронов в элементарном электрохимическом акте ( $n = 2$ );  $F$  – постоянная Фарадея, 96485 Кл/г-экв;  $S$  – площадь поверхности исследуемого электрода, см<sup>2</sup>;  $C_0$  – концентрация ионов кобальта в оксидном расплаве, моль/см<sup>3</sup>.

Постоянную Варбурга ( $A$ ) определяли по угловым коэффициентам прямых в координатах “ $R-w^{-1/2}$ ”, “ $X-w^{-1/2}$ ” (рис. 2). Здесь  $w = 2\pi f$  – круговая частота переменного тока.

Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии ионов кобальта в исследуемом расплаве при температуре 1073 К представлена на рис. 3.

На этом же рисунке представлены данные, полученные в работе [8]. В области средних концентраций (1–2 мас. % CoO) наблюдается удовлетворительное совпадение коэффициентов диффузии, полученных нами и в работе [8], по значению и по изменению с концентрацией (с ростом концентрации оксида кобальта коэффициент диффузии уменьшается). Авторы работы [8] наблюдали резкое увеличение коэффициента диффузии при изменении концентрации от 0.5 до 0.75 мас. % CoO. В наших экспериментах коэффициенты диффузии монотонно понижались с ростом концентрации от 0.3 до 3 мас. %. По мнению авторов [8], уменьшение коэффициентов диффузии с ростом концентрации может быть связано с участием катионов кобальта в полимеризации кремнекислородных анионов, например, образованием группировок вида  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Co}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ . При этом может повышаться энергия активации процесса диффузии, что также наблюдалось в наших экспериментах.

Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии кобальта, полученные в нашей работе, удовлетворительно линеаризуются в координатах “ $\ln D - \ln C$ ” (рис. 4) во всем исследованном интервале концентраций. Угловые коэффициенты данных зависимостей близки к  $-1$ , т.е. можно считать, что коэффициенты диффузии при дан-

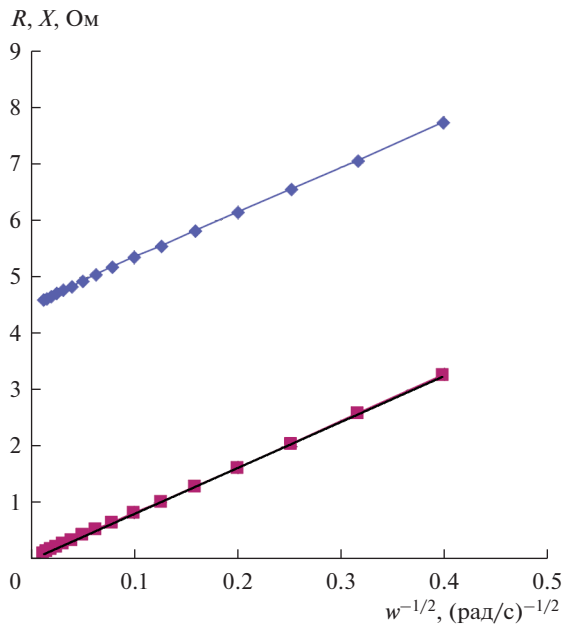


Рис. 2. Зависимости  $R-\omega^{-1/2}$  и  $X-\omega^{-1/2}$  при 1073 К в расплаве NBS с содержанием 0.3 мас. % CoO.

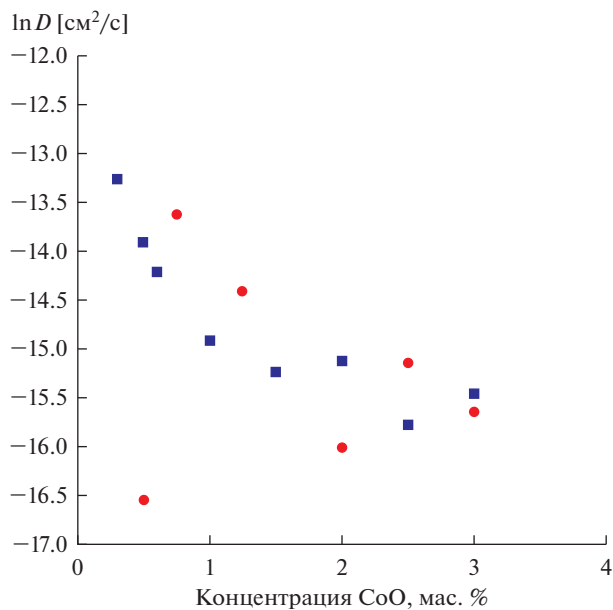
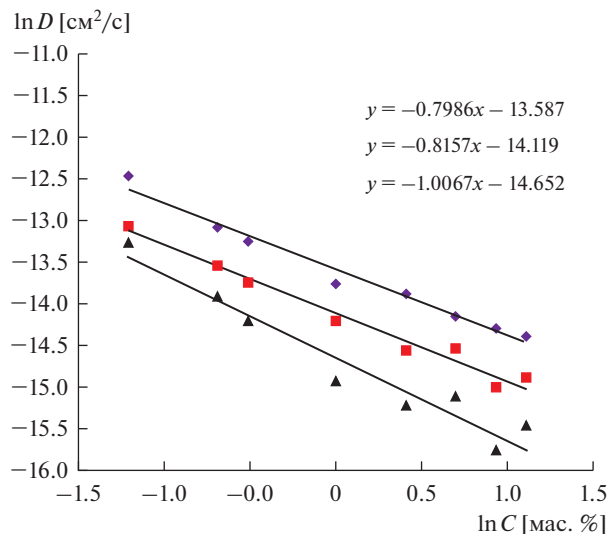
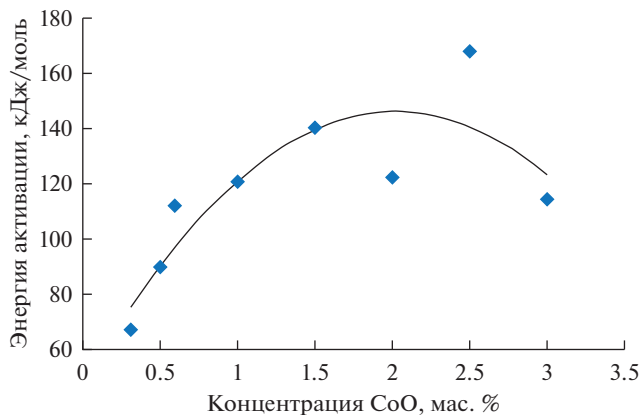


Рис. 3. Влияние концентрации CoO в расплаве на коэффициент диффузии ионов кобальта при температуре 1073 К (квадратные маркеры – наши данные, круглые маркеры – данные работы [8]).



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии ионов кобальта в натрийборосиликатном расплаве при температурах 1073, 1123 и 1173 К (снизу вверх).



**Рис. 5.** Энергии активации диффузии ионов кобальта в расплаве  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + (0.3-3.0) \text{ мас. \% CoO}$ .

ной температуре уменьшаются обратно пропорционально концентрации ионов кобальта.

Температурные зависимости коэффициентов диффузии представили в координатах " $\ln D - T^{-1}$ ". Энергии активации, рассчитанные по угловым коэффициентам наклона графиков, возрастают при увеличении концентрации оксида кобальта от 0.3 до 1.5 мас. %, что можно связать с участием катионов кобальта в полимеризации расплава (рис. 5).

По температурным зависимостям сопротивления оксидного расплава, измеренного при максимальной частоте 1000 Гц, оценили энергию активации электропроводности. Она практически не зависит от концентрации оксида кобальта в расплаве и составляет

30–35 кДж/моль. По-видимому, основной вклад в электропроводность расплава вносят катионы натрия, а вклад катионов кобальта незначителен, в том числе, из-за их связи с полимерными ионами.

При повышенном содержании оксида кобальта боросиликатный расплав может стать микронеоднородным [15–17]. При этом возрастает дефектность структуры, и ионы кобальта могут диффундировать по дефектным участкам, там, где их подвижность существенно больше, чем в полимерных образованиях. В работе [8] при повышенных содержаниях CoO наблюдали увеличение коэффициентов диффузии ионов кобальта. В наших опытах, при изменении концентрации оксида кобальта от 2 до 3 мас. %, лишь снижался темп уменьшения коэффициентов диффузии. Это может быть связано с возрастанием доли катионов кобальта, диффундирующих в разупорядоченной зоне расплава. При этом снижалась и энергия активации процесса диффузии (рис. 5).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием современного измерительного оборудования, позволяющего существенно снизить время измерения, определены концентрационные и температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов кобальта в натрийборосиликатном расплаве.

С повышением концентрации CoO (0.3–3 мас. %) в расплаве  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  коэффициенты диффузии  $D_{\text{Co}}^{2+}$  снижались, что может быть связано с участием катионов кобальта в полимеризации расплава.

Сложная концентрационная зависимость энергии активации диффузии также может свидетельствовать о полимеризующем действии ионов кобальта при концентрациях CoO до 1.5 мас. % и о микрорасплаивании этого расплава при повышенных концентрациях оксида кобальта.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельчинский Б.Р., Дюльдина Э.В., Селиванов В.Н., Белашенко Д.К. Физико-химические исследования оксидов и шлаковых систем. М. Физматлит. 2017.
2. Waseda Y., Toguri J.M. The Structure and Properties of Oxide Melts. World Scientific, 1998.
3. Takahira N., Hanao M., Tsukoguchi Y. Viscosity and Solidification Temperature of  $\text{SiO}_2$ –CaO– $\text{Na}_2\text{O}$  Melts for Fluorin Free Mould Flux // ISIJ International. 2013. 53. № 5. P. 818–822.
4. Huan W., Ping T., Guang-hua W., Xiong Y. Effect of MgO on Physicochemical Properties of Non –reactive Mould Flux Used for High Al Stel // The Chintst J. Process Engineering. 2010. 10. № 5. P. 905–910.
5. Жданова Т.Д., Лысенко С.В., Ходаковская Р.Я., Школяр П.С. Роль оксидов сцепления на начальной стадии формирования покрытия // Современные методы исследования структуры и свойств силикатных материалов. 1986. С.116–120.
6. Булер П.И., Рушакова Н.В. Коэффициенты диффузии ионов кобальта в щелочнообратных расплавах // Физико-химические исследования металлургических процессов. Межвузовский сб. Свердловск, УПИ. 1981. № 9. С. 56–59.
7. Булер П.И., Топорищев Г.А., Перминов А.А, Дудолаева Л.А. Коэффициенты диффузии ионов кобальта и никеля в расплавах боросиликатных эмалей // Защита металлов. 1977. № 4. С. 485–488.
8. Макарова Н.О., Сотников А.И. Коэффициенты диффузии ионов никеля и кобальта в расплаве  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  // Физико-химические исследования металлургических процессов. Межвузовский сб. Свердловск, УПИ. 1985. С. 57–64.
9. Макарова Н.О. Коэффициенты диффузии ионов никеля, кобальта и железа в боросиликатных расплавах: дис. канд. хим. наук: 02.00.04. Свердловск, УПИ. 1991.
10. Перцель Т.Г., Сотников А.И., Крюков В.А. Использование переменного тока инфразвуковых частот для импедансных измерений в оксидных расплавах // Расплавы. 1995. № 2. С. 65–69.
11. Булер П.И., Топорищев Г.А., Зайцев А.В., Дудолаева Л.А. Коэффициенты диффузии ионов железа, никеля, кобальта в расплавах  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{V}_2\text{O}_3$  // Журн. прикладной химии. 1977. 50. № 3. С. 664–666.

12. Макарова Н.О., Сотников А.И., Булер Т.П. Коэффициенты диффузии ионов железа в боросиликатных расплавах // Физико-химические исследования металлургических процессов. Межвузовский сб. Свердловск, УПИ. 1988. С. 84–90.
13. Макарова Н.О., Сотников А.И., Булатова О.Н. Влияние оксида никеля на удельную электропроводность и другие кинетические свойства бората и боросиликата натрия // Расплавы. 1988. № 5. С. 97–100.
14. Городынский А.В., Панов Э.В., Поточкая В.В. Фарадеевский импеданс // Растворы, расплавы. 1975. С. 108–136.
15. Коптелова Н.Ю., Сотников А.И., Ватолин А.Н. Влияние микронеоднородности калийборосиликатных расплавов на их транспортные свойства // Расплавы. 2002. № 6. С. 23–29.
16. Коптелова Н.Ю., Сотников А.И., Ватолин А.Н., Блануца И.К. Влияние релаксации структуры на транспортные свойства жидких боросиликатов // Расплавы. 2003. № 6. С. 20–27.
17. Михайлов А.И., Сотников А.И., Никитенко Д.А., Ватолина Н.Д., Ватолин А.Н. Влияние микронеоднородности боросиликатного расплава на стационарную поляризацию никелевого электрода // Расплавы. 2007. № 1. С. 21–27.

## DIFFUSION OF COBALT IONS IN SODIUM-BOROSILICATE MELT

V. V. Rogachev<sup>1</sup>, S. D. Buchin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ural Federal University named after First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

Using the Faraday impedance method, the diffusion coefficients of cobalt ions in a molten sodium borosilicate of equimolar composition with various CoO additives (0.3–3 wt %) in the temperature range 1073–1223 K were measured. It was shown that at AC frequencies in the range of 1–1000 Hz, the electrode process with the participation of cobalt ions proceeds in the diffusion mode. A monotonic decrease in the diffusion coefficients of cobalt ions with an increase in the concentration of cobalt oxide in the melt was revealed. This dependence is satisfactorily linearized in logarithmic coordinates. The dependences of  $\ln D$  on  $1/T$  are used to calculate the activation energies of cobalt ions diffusion. With an increase in the concentration of CoO, the activation energy of diffusion first increases (0.3–1.5 wt % CoO), and then decreases (2.5–3 wt %). Using the melt resistance measured at different temperatures, we estimated the activation energy of electrical conductivity. It is significantly less than the activation energy of diffusion and does not depend on the concentration of CoO in the melt. The obtained concentration and temperature dependences of the diffusion coefficients indicate the participation of cobalt ions in the polymerization and microstratification of the melt.

*Keywords:* impedance, diffusion coefficients, oxide melt, cobalt ions

## REFERENCES

1. Gelchinsky B.R., Dyuldina E.V., Selivanov V.N., Belashchenko D.K. Fiziko-khimicheskiye issledovaniya oksidov i shlakovykh sistem [Physico-chemical studies of oxides and slag systems]. M. Fizmatlit. 2017. [In Russian].
2. Waseda Y., Toguri J.M. The Structure and Properties of Oxide Melts. World Scientific, 1998.
3. Takahira N., Hanao M., Tsukoguchi Y. Viscosity and Solidification Temperature of  $\text{SiO}_2$ – $\text{CaO}$ – $\text{Na}_2\text{O}$  Melts for Fluorin Free Mould Flux // ISIJ International. 2013. 53. № 5. P. 818–822.
4. Huan W., Ping T., Guang-hua W., Xiong Y. Effect of MgO on Physicochemical Properties of Non-reactive Mould Flux Used for High Al Steel // The Chintst J. Process Engineering. 2010. 10. № 5. P. 905–910.
5. Zhdanova T.D., Lysenko S.V., Khodakovskaya R.Ya., Shkolyar P.S. Rol' oksidov stseple-niya na nachal'noy stadii formirovaniya pokrytiya [The role of adhesion oxides at the initial stage of coating formation] // Sovremennyye metody issledovaniya struktury i svoystv silikatnykh. 1986. P. 116–120. [In Russian].
6. Buler P.I., Rusakova N.V. Koeffitsiyenty diffuzii ionov kobal'ta v shelochnobo-ratnykh rasplavakh [Diffusion coefficients of cobalt ions in alkaline borate melts] // Fiziko-khimicheskiye issledovaniya metallurgicheskikh protsessov. Mezhvuzovskiy sb. Sverdlovsk, UPI. 1981. 9. P. 56–59. [In Russian].
7. Buler P.I., Toporishchev G.A., Perminov A.A., Dudolaeva L.A. Koeffitsiyenty dif-fuzii ionov kobal'ta i nikelya v rasplavakh borosilikatnykh emaley [Diffusion coefficients of nickel and cobalt ions in melts of borosilicate enamels] // Zashchita metallov. 1977. № 4. P. 485–488. [In Russian].



8. Makarova N.O., Sotnikov A.I. Koeffitsiyenty diffuzii ionov nikelya i kopal'ta v rasplave  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  [Diffusion coefficients of nickel and cobalt ions in the melt  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ] // Fiziko-khimicheskiye issledovaniya metallurgicheskikh protsessov. Mezhdvuzovskiy sb. Sverdlovsk, UPI. 1985. P. 57–64. [In Russian].
9. Makarova N.O. Koeffitsiyenty diffuzii ionov nikelya, kopal'ta i zheleza v boro-silikatnykh rasplavakh [Diffusion coefficients of nickel, cobalt and iron ions in boron-silicate melts]. dis. cand. chem. Sciences: 02.00.04. Sverdlovsk, UPI, 1991. [In Russian].
10. Perzel T.G., Sotnikov A.I., Kryukov V.A. Ispol'zovaniye peremennogo toka in-frazvukovykh chastot dlya impedansnykh izmereniy v oksidnykh rasplavakh [Using of alternating current of ultrasonic frequencies for impedance measurements in oxide melts] // Rasplavy. 1995. № 2. P. 65–69. [In Russian].
11. Buler P.I., Toporishchev G.A., Zaitsev A.V., Dudolaeva L.A. Koeffitsiyenty diffuzii ionov zheleza, nikelya, kopal'ta v rasplavakh  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  [Diffusion coefficients of iron, nickel, cobalt in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  melts] // Zhurnal prikladnoy khimii. 1977. 50. № 3. P. 664–666. [In Russian].
12. Makarova N.O., Sotnikov A.I., Buler T.P. Koeffitsiyenty diffuzii ionov zheleza v borosilikatnykh rasplavakh [Diffusion Coefficients of iron ions in borosilicate melts] // Fiziko-khimicheskiye issledovaniya metallurgicheskikh protsessov. Mezhdvuzovskiy sb. Sverdlovsk, UPI. 1988. P. 84–90. [In Russian].
13. Makarova N.O., Sotnikov A.I., Bulatova O.N. Vliyaniye oksida nikelya na udel'nuyu elektroprovodnost' i drugie kineticheskiye svoystva borata i borosilikata natriya [Influence of Nickel oxide on specific electrical conductivity and other kinetic properties of sodium borate and borosilicate] // Rasplavy. 1988. № 5. P. 97–100. [In Russian].
14. Gorodyskiy A.V., Panov E.V., Pototskaya V.V. Faradeyevskiy impedans [Faradeev impedance] // Rastvory, rasplavy. 1975. P. 108–136. [In Russian].
15. Koptelova N.Yu., Sotnikov A.I., Vatolin A.N. Vliyaniye mikroneodnorodnosti kaliyborosilikatnykh rasplavov na ikh transportnyye svoystva [Influence micro-heterogeneity of potassium borosilicate melts on their transport properties] // Rasplavy. 2002. № 6. P. 23–29. [In Russian].
16. Koptelova N.Yu., Sotnikov A.I., Vatolin A.N., Blanutsa I.K. Vliyaniye relaksatsii struktury na transportnyye svoystva zhidkikh borosilikatov [Influence of structure relaxation on transport properties of liquid borosilicates] // Rasplavy. 2003. № 6. P. 20–27. [In Russian].
17. Mikhailov A.I., Sotnikov A.I., Nikitenko D.A., Vatolina N.D., Vatolin A.N. Vliyaniye mikroneodnorodnosti borosilikatnogo rasplava na statsionarnuyu polya-rizatsiyu nikelevogo elektroda [Influence of borosilicate melt micro-heterogeneity on stationary polarization of nickel electrode] // Rasplavy. 2007. № 1. P. 21–27. [In Russian].