

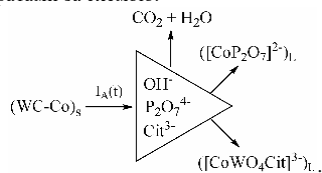
Стендові доповіді. Фізико-неорганічна хімія та нанохімія
**КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗЧИНЕННЯ СПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ В
 ПОЛІЛІГАНДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ**

Єрмоленко І. Ю., Вєдь М. В., Сахненко М. Д., Зюбанова С. І., Андрощук Д. С.
 Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
 м. Харків, вул. Фрунзе, 21, vmv@kpi.kharkov.ua

Вольфрам – рідкісний метал, природні ресурси якого вичерпуються, а в Україні сировинна база навіть відсутня, тому вторинна сировина вольфраму стає головним джерелом цього металу та його сполук. Вольфрам є не тільки стратегічним матеріалом, а й доволі розповсюдженим легувальним елементом для забезпечення червоногнотривкості швидкорізючих сталей типу P9 – P18, підвищення жаротривкості сплавів нікелю, отримання твердих сплавів карбїду вольфраму з кобальтом ВК3 – ВК10 для виробництва твердосплавних хїрургїчних і рїзальних інструментів, лопаток турбїн тощо. Швидкості рїзання інструментами на основї твердих сплавів в 3 – 4 рази перевершують швидкості рїзання інструментами з швидкокорїзальної сталї. Крім того відомо, що оксиди вольфраму виявляють каталїтичні властивості та застосовуються як складова контактів у реакцїях неорганїчного синтезу. Переробка брухту та вторинної сировини дозволяє повернути вольфрам до обїгу і вирішити ряд найважливїших проблем, зокрема поліпшення екологїчного стану довкїлля, зниження капїтальних і енергетичних витрат, підвищення виробництва рїдкісних металів, створення малошкідливих технологїй. Тому значну увагу придїляють рециклїнгу сплавів вольфраму, організованому таким чином, щоб продукти переробки вторинної сировини безпосередньо можна було використовувати для отримання нових матеріалів. У цьому сенсі перспективними вбачаються електрохімічні методи, які дозволяють керувати як анодним розчиненням компонентів сплаву, так і катодними процесами синтезу функціональних вольфрамвмісних покриттів.

Анодне розчинення сплаву WC-Co досягається в лужному електроліті при додаванні лігандів – цитрат- (Cit^{3-}) і дифосфат- ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) іонів, які забезпечують окиснення обох складових сплаву. Встановлено, що за присутності хлорид-іонів на фонї 0,5 М дифосфатів при рН 9,7 селективне розчинення кобальту відбувається за потенціалів (0,9 – 1,1) В, а окиснення карбїду вольфраму з утворенням діоксиду карбону і вольфрамат(VI) іонів – при більш високих потенціалах (1,5 – 1,9 В). Оптимальною для активного розчинення сплаву є концентрація хлоридів на рівні 0,3 – 0,4 моль/дм³. Цитратний електроліт з рН 12,7 більш придатний для селективного розчинення обох фаз сплаву WC-Co, ніж дифосфатний, що пояснюється утворенням розчинніших сполук обох металів. Цитратні електроліти дозволяють проводити ефективну анодну обробку сплаву без додавання хлоридів та досягати при цьому розчинення обох компонентів сплаву, але суттєве прискорення процесу відбувається при імпульсному режимї травлення.

Дослідження процесу анодного розчинення сплаву ВК-10, який містить до 90% вольфраму, довели, що у полілігандних лужних електролітах на основї дифосфатів і цитратів спостерігається диференційована спорідненість компонентів до лігандів: кобальт утворює міцніші комплекси з дирофосфат-іонами ($K_{\text{st}}[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-} = 10^{-6}$), а вольфраматї – гетероядерні комплекси з кобальтом і цитратами за схемою:



Ефективність полілігандного електроліту майже на порядок величини перевищує монолігандні системи. Анодний вихїд за струмом значно більший 100 %, що свїдчить про перебїг як електрохімічного, так і хїмічного окиснення компонентів сплаву і відсутність явища пасивацїї. За результатами температурно-кінетичних досліджень встановлено, що енергїя активацїї E_a анодного процесу становить близько 50 кДж/моль і відповідає кїнетичному контролю.

Запропоновано склади електролітів, режими анодного розчинення і схему вилучення утворених сполук вольфраму, а також принципи подальшого використання електролітів для формування функціональних покриттів.