

УДК 621.35

*І.Ю. Єрмоленко, М.В. Ведь, С.І. Зюбанова, Д.С. Андрощук*

## **ПОЛІЛІГАНДНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ ДЛЯ АНОДНОГО РОЗЧИНЕННЯ СПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Досліджено вплив природи ліганду на кінетику анодного розчинення вольфрамівмісних сплавів з визначенням механізму процесу. Для інтенсифікації процесу селективного розчинення сплаву ВК8 запропоновано полілігандний електроліт на основі цитрату та поліфосфату.

### *Вступ*

*Вольфрам відноситься до рідкісних елементів, бо сировинна база його досить обмежена, а в Україні — навіть відсутня, тому вольфрамівмісний брухт стає головним джерелом цього металу та його сполук. Вольфрам є не тільки стратегічним мате-*

*ріалом, а й доволі розповсюдженим легувальним елементом для виготовлення стійких до абразивного зношування, корозійно- та термостійких різальних інструментів. Крім того, оксиди вольфраму виявляють каталітичні властивості та застосовуються як активна складова контактів у реакціях*

неорганічного синтезу. Тому реуциклінг сплавів вольфраму, організований таким чином, щоб продукти перероблення вторинної сировини можна було використовувати безпосередньо для синтезу нових вольфрамівмісних матеріалів, є досить привабливим технічним рішенням. У цьому сенсі перспективними вбачаються електрохімічні методи, завдяки яким з'являється можливість селективного вилучення компонентів вихідного сплаву при низьких енерговитратах.

Відомо, що у нейтральних і кислих розчинах вольфрам пасивується з утворенням на його поверхні кислотного оксиду  $WO_3$  за реакцією:



тому використання лужних електролітів прискорює процес окиснення вольфрамівмісної складової сплаву, але відбувається пасивація кобальту та нікелю, що входять до складу сплаву. Вирішенням проблеми забезпечення селективного розчинення сплаву є додавання до складу лужного електроліту лігандів, які здатні утворювати розчинні комплекси зі сплавотвірними компонентами [1]. Дослідження впливу природи ліганду на кінетику анодного розчинення вольфрамівмісних сплавів та визначення механізму реакції зумовило мету даної роботи.

#### Методика експерименту

Для дослідження процесів анодного розчинення використовували зразки вольфраму, кобальту і сплаву ВК8. Поляризаційні вимірювання виконували у фоновому розчині  $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  при варіюванні концентрації щитрат- або пірофосфат-іонів ( $\text{pH}=9-11$ ) з використанням потенціостата ПІ-50-1-1 в стандартній комірі за триелектродною схемою, електрод порівняння – гідраргирум-оксидний, допоміжний – платиновий сітчастий електрод. Значення робочого потенціалу, форму сигналу поляризації задавали програматором ПР8, а швидкість розгортання потенціалу варіювали в інтервалі  $0,002-0,100\text{ В/с}$ . Динамічні залежності реєстрували та аналізували за допомогою спеціально розробленого програмного забезпечення.

#### Результати та їх обговорення

Оскільки для сплавотвірних компонентів (кобальту і вольфраму) в робочому інтервалі потенціалів імовірно утворення досить широкого кола сполук різного ступеня окиснення і розчинності (таблиця), для обґрунтування електролітів і режимів анодного розчинення сплаву необхідно визначити природу окремих стадій анодного процесу на індивідуальних металах.

Аналіз вольтамперних залежностей анодного розчинення компонентів сплаву ВК8 свідчить, що вони мають класичну форму, яка відбиває перехід від активного стану до пасивації з формуванням оксидів і гідроксидів різних ступенів окиснення і наступною репасивацією з утворенням розчинних сполук. Слід зазначити, що щільність струму пасивації вольфраму за присутності щитрат-іонів ( $\text{Cit}^-$ ) практично вдвічі зростає порівняно з пірофосфатами (рис. 1) при всіх швидкостях сканування потенціалу ( $s$ ), як і для процесу окиснення кобальту при  $sd \approx 0,05\text{ В/с}$  (рис. 2), але, починаючи з  $s = 0,1\text{ В/с}$ , розчинення кобальту інтенсифікується за наявності в електроліті пірофосфатів. Причина такої поведінки полягає у більшій стійкості пірофосфатних комплексів кобальту  $\rho K([CoP_2O_7]^{2-}) = 6,1$  порівняно з щитратними  $\rho K([CoCit]^-) = 4,7$ . Інтервал потенціалів активного розчинення вольфраму більший ( $-0,1-1,0\text{ В}$ ), а швидкість – на порядок величини менша за кобальт, причому остання змінюється симбатно вмісту щитратів  $s(\text{Cit}^-)$ .

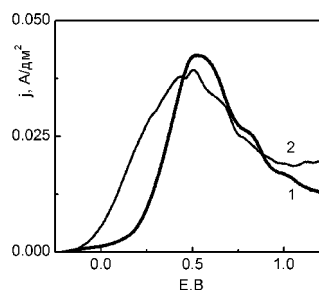
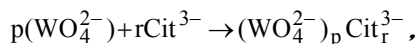


Рис. 1. Анодні поляризаційні залежності вольфраму у розчині на фоні  $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  при додаванні  $0,1\text{ M}$  щитрату (1) та  $0,1\text{ M}$  пірофосфату (2)

#### Стандартні потенціали $E^0$ напівреакцій за участю сполук кобальту і вольфраму

Реакція	$E^0, \text{В [2]}$	Реакція	$E^0, \text{В [2]}$
$Co(OH)_2 + 2e^- = Co + 2OH^-$	-0,730	$WO + 2H^+ + 2e^- = W + H_2O$	-0,130
$CoO + 2H^+ + 2e^- = Co + H_2O$	0,166	$WO_2 + 4H^+ + 4e^- = W + 2H_2O$	-0,100
$Co(OH)_3 + e^- = Co(OH)_2 + OH^-$	0,170	$WO_2 + 2H^+ + 2e^- = WO + H_2O$	-0,090
$Co^{3+} + 2e^- = Co$	0,400	$WO_3 + 4H^+ + 4e^- = WO + 2H_2O$	-0,080
$Co_3O_4 + 2H^+ + 2e^- = 3CoO + H_2O$	0,777	$W_2O_5 + 2H^+ + 2e^- = 2WO_2 + H_2O$	-0,043
$CoO_2 + H_2O + 2e^- = CoO + 2OH^-$	0,900	$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = W + 4H_2O$	0,049
$Co_3O_4 + 2H_2O + 2H^+ + 2e^- = 3Co(OH)_2$	0,993	$WO WO_4^{2-} + 6H^+ + 4e^- = WO + 3H_2O$	0,070
$3Co_2O_3 + 2H^+ + 2e^- = 2Co_3O_4 + H_2O$	1,018	$WO_3 + 4H^+ + e^- = WO^{3+} + 2H_2O$	0,260
$2CoO_2 + 2H^+ + 2e^- = Co_2O_3 + H_2O$	1,477	$WO WO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = WO_2 + 2H_2O$	0,386
$Co_3O_4 + 8H^+ + 2e^- = 3Co^{2+} + 4H_2O$	2,100	$2WO WO_4^{2-} + 6H^+ + 2e^- = W_2O_5 + 3H_2O$	0,801

Так, з підвищенням  $c(\text{Cit}^{3-})$  від 0,01 до 0,1 М щільність струму в інтервалі потенціалів 0,4–0,6 В зростає від 0,03 А/дм<sup>2</sup> до 0,19 А/дм<sup>2</sup>, тобто практично у 6 разів. Імовірно, це пов'язано з формуванням комплексів вольфраму з цитрат-іонами [3]:



які є розчинними сполуками.

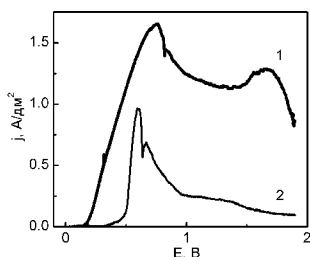
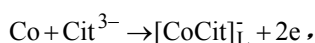
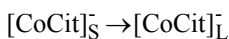
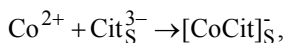
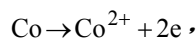
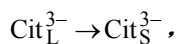


Рис. 2. Анодні поляризаційні залежності кобальту у розчині на фоні 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при додаванні 0,1 М цитрату (1) та 0,1 М пірофосфату (2)

Аналіз вольтамперних залежностей (рис. 2) свідчить, що активне розчинення кобальту в присутності цитратів відбувається в інтервалі потенціалів 0,4–0,9 В, а щільність струму пасивації становить 2,7 А/дм<sup>2</sup>, тоді як у пірофосфатах інтервал зменшується (0,4–0,7 В), а струм зростає до 3,5 А/дм<sup>2</sup>. Слід зазначити, що на відміну від пірофосфатів при збільшенні  $c(\text{Cit}^{3-})$  струм пасивації кобальту знижується, що можна пояснити особливостями механізму. На підставі аналізу характеристичних кінетичних критеріїв встановлено, що процес анодного окиснення кобальту супроводжується адсорбцією реагенту ( $\text{Cit}^{3-}$ ) та гальмуванням наступної хімічної реакції утворення моноцитратних комплексів кобальту і їх відведення з прианодного шару. Отже, процес відбувається послідовними стадіями:



де індекс L відноситься до частинок у розчині, а S — до адсорбованих на поверхні.

На анодних поляризаційних залежностях сплаву в цитратному електроліті (рис. 3) в інтервалі потенціалів 0,20–0,35 В спостерігається активне розчинення, причому величина струму відповідає вмісту кобальту в сплаві. Наступна пасивація сплаву

обумовлена утворенням нерозчинних оксидів вольфраму і кобальту різних ступенів окиснення. При потенціалі 1,5 В починається зростання струму, яке можна пояснити окисненням оксидів металів з утворенням розчинних сполук (таблиця).

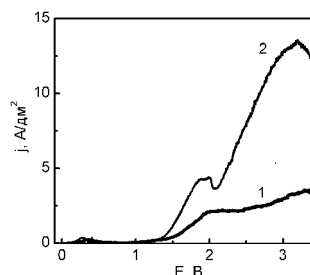


Рис. 3. Анодні поляризаційні залежності сплаву у розчині на фоні 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при додаванні 0,1 М цитрату (1) та 0,1 М пірофосфату (2)

Розчинення сплаву, як і його кобальтової складової, у присутності пірофосфатів суттєво прискорюється, спостерігається тенденція до зростання густини струму піку, який відповідає розчиненню кобальтової складової. Водночас, суттєво збільшується щільність струму другої хвилі, яка не залежить від швидкості розвороту потенціалу  $s$  і становить 14 А/дм<sup>2</sup>. Але при зменшенні  $s$  на залежності  $j$ – $E$  спостерігається передпик другої хвилі, що вказує на ускладнення процесу стадією адсорбції. Аналіз характеристичних критеріїв свідчить про необоротність анодного процесу та гальмування наступної хімічної реакції. Оскільки при збільшенні  $s$  спостерігається зростання щільності струму окиснення вольфраму до п'яти разів, можна припустити доцільність використання нестационарних (імпульсних) режимів електролізу для інтенсифікації процесу анодного розчинення сплаву.

Таким чином, враховуючи диференційований вплив різних лігандів на складові сплаву ВК8, виконували його анодне розчинення в змішаному електроліті із застосуванням імпульсної гальваностатичної поляризації. Анодний вихід за струмом виявився більшим за 100%, що свідчить про перебіг як електрохімічного, так і хімічного окиснення компонентів сплаву і відсутність пасивації. Дослідження довели, що ефективність запропонованого полілігандного електроліту на основі пірофосфату і цитрату майже на порядок величини перевищує монолігандні системи [4].

#### Висновки

За результатами досліджень встановлено, що при анодному розчиненні сплаву вольфраму ВК-10 у полілігандних електролітах кобальт утворює міцні комплекси з пірофосфат-іонами, а вольфрам — з цитратами. Ефективність процесу розчинення суттєво зростає при використанні полілігандного електроліту та імпульсних режимів електролізу.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Інтенсифікація електрохімічного розчинення сплавів на основі вольфраму / М.В. Ведь, І.Ю. Єрмоленко, М.Д. Сахненко, Д.І. Любимов // Вісник НТУ «ХПІ». – 2010. – № 30. – С.82–86.

2. Справочник по электрохимии / Ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1988. – 488 с.

3. Балмасов А.В., Виноградов Е.И., Лилин С.А.

Влияние цитрат -ионов на анодное поведение вольфрама // Защита металлов. – 2006. – Т.42. – № 6. – С.551-553.

4. Патент 50653 Україна, МПК С22В 34/36, С25В 1/00. Електроліт для швидкісного розчинення сплавів вольфраму / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, І.Ю. Єрмоленко, М.С. Панкратьєва; заявник і патентовласник НТУ «ХПІ». – № и200909621; заяв. 21.09.2009; опубл. 25.06.2010, Бюл. № 12.

*Надійшла до редакції 5.11.2011*