

УДК 621.35

Марина ОСМАНОВА¹, Геннадій Тульський¹, Лариса ЛЯШОК¹, Ігор КОЛУПАЄВ²**ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ПСЕВДОСПЛАВУ WC – Co
В РОЗЧИНАХ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ**

¹ *Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
кафедра технічної електрохімії, вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна,
e-mail: osmnovamaki@gmail.com*

² *Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
кафедра матеріалознавства, вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна»*

Тверді сплави вольфрам – кобальт отримали широке промислове застосування, і сфера їх використання постійно розширюється. Це в свою чергу призводить до появи та накопичення вольфрамвмісних відходів, комплексна переробка яких в Україні є актуальною, оскільки дозволяє повернути цінні метали (вольфрам, кобальт) у виробничий цикл.

Існуючі методи виділення компонентів псевдосплаву вольфраму типу ВК відрізняються один від одного не тільки режимом обробки, а й природою реагентів. Електрохімічні методи заслуговують на особливу увагу, так як дозволяють при високих показниках вилучення цінних компонентів істотно спростити технологічну схему і апаратне оформлення процесу, скоротити тривалість переробки відходів і поліпшити екологічні показники [1].

При розчиненні твердих сплавів вольфраму виникають труднощі, пов'язані з різною здатністю його складових до окиснення і пасивації. Так як досліджуваний сплав складається з 94% вольфраму і 6% кобальту, важливу роль в процесі переробки відіграє структура даного сплаву. Встановлено, що структура вольфрам – кобальтового твердого сплаву буває: скелетна – в твердому сплаві є суцільний карбідний скелет, що переплітається з кобальтовим скелетом; матрична – у твердих сплавах між ізольованими зернами WC є безперервна плівка Co-зв'язки. У сплавах з невеликим вмістом кобальту, як у даному випадку, структурою є суцільний карбідний скелет.

Відомо, що характер поведінки вольфраму дуже залежить від рН середовища, а так як в досліджуваному сплаві ВК-6 його зміст найбільше, то саме він і визначає характеристики всього процесу. Карбід вольфраму, як і металевий вольфрам, є стійким до дії сульфатної і ортофосфорної кислот завдяки утворенню на поверхні пасивуючої плівки, яка складається з оксидів. Розбавлена сульфатна кислота реагує з вольфрамом з низькою швидкістю, при нагріванні – швидкість зростає, утворюючи при цьому нижчі оксиди [2, 3].

Мета цієї роботи полягала в розробці умов для селективного електрохімічного розчинення кобальту (металу - зв'язки), переведення порошку вольфраму в шлам, виключаючи утворення в ньому вольфрамової кислоти.

Методика експерименту. Досліджували зразки псевдосплавів вольфраму карбідного типу ВК-6 (WC - 94%, Co - 6%). Поверхню зразків знежирювали і ретельно промивали дистильованою водою. Анодне розчинення псевдосплавів проводили в електроліті з концентрацією H_2SO_4 1, 4, 7 моль/ дм³, як добавке використовували

гексамін у кількості 0,1–0,3 моль/дм³. Всі електроліти були приготовлені з реактивів марки «х.ч.» і «ч.д.а.» на дистильованій воді. Анодну поведінку вивчали методом вольтамперометрії. Полярizaційні вимірювання проводили на потенціостаті ПІ 50-1.1, швидкості розгортки потенціалу становила $2 \cdot 10^{-2}$ В/с в потенціодинамічному режимі. Як анод використовували вихідний сплав, катод – титанову пластину. Електродом порівняння слугував насичений хлорсрібний електрод. Величини потенціалів наведені щодо нормального водневого електроду.

На рис. 1 показані полярizaційні залежності анодної поведінки сплаву ВК-6 в розчинах H₂SO₄. Як видно, максимальні значення анодної густини струму в водному 1, 4 та 6 М H₂SO₄ не перевищують 10^{-3} А/см². На кривих спостерігається кілька хвиль, які пов'язані зі стадіями окиснення вольфраму через неметалеву тверду фазу. При анодній полярizaції в даному випадку вольфрам утворює тверді поверхневі плівки з його сполук згідно з твердофазним поліповерхневим механізмом. Введення в розчин 0,2–0,3 моль/дм³ гексаміну (C₆H₁₂N₄) призводить до активації сплаву карбіду вольфраму, причому анодна густина струму зростає майже в 100 разів.

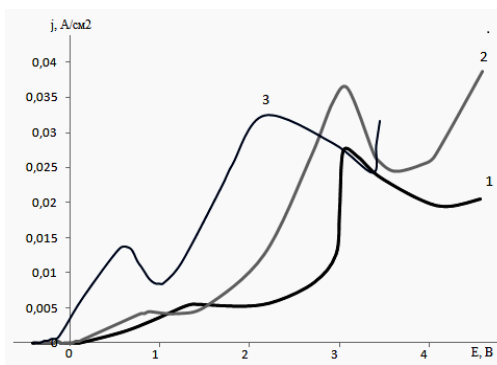


Рис. 1. Полярizaційні залежності розчинення сплаву ВК-6 в розчині H₂SO₄ різної концентрації: 1 – 1М; 2 – 4 М; 3 – 7 М

Fig. 1. Polarization dependences of the dissolution of WC-Co-6 alloy in H₂SO₄ solution of different concentrations: 1 – 1 М; 2 – 4 М; 3 – 7 М

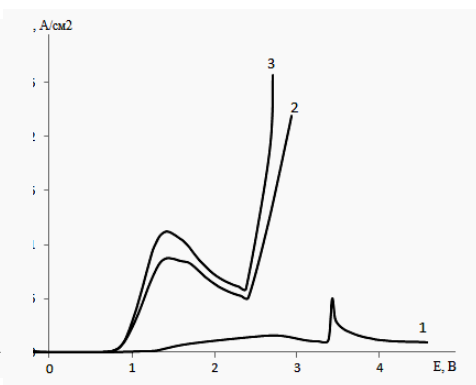


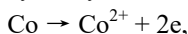
Рис. 2. Полярizaційна залежність розчинення сплаву ВК-6 в електроліті 4М H₂SO₄ з різною концентрацією гексаміну: 1 – 0,1 М; 2 – 0,2 М; 3 – 0,3 М

Fig. 2. Polarization dependence of dissolution of WC-Co-6 alloy in 4M H₂SO₄ electrolyte with different hexamine concentration: 1 – 0.1 М; 2 – 0.2 М, 3 – 0.3 М

Вигляд полярizaційних залежностей (рис. 2) вказує на селективне розчинення кобальту і пасивацію карбіду вольфраму, тобто вся величина анодного струму витрачається на розчинення металу-зв'язки. Як видно з рис. 2, анодна густина струму не залежить від вмісту гексаміну в електроліті, так як, при концентраціях 0,2–0,3 моль/дм³ досягається максимальна його адсорбція на поверхні електроду. Отже лімітуючою стадією процесу, по всій видимості є підведення до електроду молекул гексаміну і їх адсорбція на поверхні електроду, що призводить до запо-

бігання окиснення вольфраму до WO_3 і H_2WO_4 , у зв'язку з проявом гексаміном його відновлювальних властивостей.

Таким чином, розчинення сплаву відбувається по реакції:



що призводить до розчинення металу-зв'язки (Co) і утворення карбїду вольфраму (WC) в шламї. Зростання швидкості розчинення кобальту пояснюється тим, що він утворює розчинні комплекси з гексаміном.

Таким чином, запропоновано склад електроліту для селективного електрохімічного розчинення кобальту (металу-зв'язки). Встановлено, що для отримання порошку карбїду вольфраму в шламї, доцільно застосовувати електроліт на основі H_2SO_4 з концентрацією 4 моль/дм³ при введенні добавки - гексамін, в кількості 0,2–0,3 моль/дм³. Кобальт з розчину виділяли електрохімічно на катоді.

1. Байрачний І., Ляшок Л. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання. – Харків: НТУ «ХПІ», 2007. – 303 с.
1. Кунтий О. І., Яворський В. Т., Івашків В. Р. та ін. Електрохімічне перероблення сплаву WC-Ni у розчинах H_2SO_4 // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 5. – С. 169–172.
2. Kuntiy O. I., Yavorskyi V. T., Ivashkiv V. R., Kaminskii R. M., Saldan I. V. Four-factor optimization for electrochemical conversion of WC-Ni pseudo alloy in sulfuric acid solution // Chem. Eng. Comm. – 2012. – Vol. 199. – P. 838–848.

Maryna Osmanova¹, Gennadiy Tul'skii¹, Larissa Lyashok¹, Igor Kolupaev²

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF PSEUDOALLOYS WC - CO IN SULFURIC ACID SOLUTIONS

¹National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Technical Electrochemistry, Kirpichova Str., 2, 61002 Kharkiv, Ukraine

²National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Materials, Kirpichova Str., 2, 61002 Kharkiv, Ukraine

The electrochemical behavior of the WC-Co pseudo-alloy in acid solutions of H_2SO_4 was studied. The method of processing a solid tungsten-cobalt alloy in a solution of 4M H_2SO_4 with a 0.2 – 0.3 M content of a reducing agent-hexamine is proposed, it allows to obtain a tungsten powder in a slurry.

Keywords: secondary tungsten-containing raw materials, anodic dissolution, polarization dependence, acidic electrolyte.