

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"Харківський політехнічний інститут"

І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, М. В. ВЕДЬ, М. Д. САХНЕНКО

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ РЕЦИКЛІНГ ПСЕВДОСПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ

Монографія

Харків 2014

УДК 621.35

ББК 35.35

Є 74

Рецензенти: *В. Д. Калугін*, д-р хім. наук, проф., професор кафедри спеціальної хімії та хімічної технології Національного університету цивільного захисту України,  
*О. І Кунтий*, д-р техн. наук, проф., професор кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного технічного університету «Львівська політехніка»

Друкується за рішенням вченої ради Національного технічного університету «ХПІ», протокол № 5 від 30.05.2014 р.

### **Єрмоленко І.Ю.**

Є 74 Електрохімічний рециклінг псевдосплавів вольфраму : монографія І.Ю. Єрмоленко, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко. – Х. : НТУ «ХПІ», 2014 . – 162 с.

ISBN

Розглянуто сучасні хімічні та електрохімічні технології переробки вольфрамвмісної вторинної сировини. Висвітлено фізико-хімічне підґрунтя електрохімічних процесів при анодному розчиненні псевдосплавів вольфраму, детально розглянуто окремі стадії електродних реакцій, закономірності впливу компонентів електроліту та параметрів нестаціонарного електролізу на перебіг цільових реакцій. Значну увагу приділено удосконаленню технології електрохімічної переробки вольфрамвмісного брухту і одержання покриттів сплавами вольфраму з широким спектром функціональних властивостей

Монографія розрахована на викладачів, аспірантів і студентів вищих навчальних закладів денної та заочної форм навчання напрямку «Хімічна технологія та інженерія», «Екотехнологія», а також фахівців у галузі хімічної технології.

Іл. 51. Табл. 19. Бібліогр. 187 назв.

УДК 621.35

ББК 35.35

© І.Ю. Єрмоленко, М.В. Ведь,  
М.Д. Сахненко, 2014 р.

ISBN

## ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛОВ І СКРОЧЕНЬ.....	5
ПЕРЕДМОВА.....	7
РОЗДІЛ 1. ВОЛЬФРАМ ТА ЙОГО СПЛАВИ.....	11
1.1. Фізико-хімічні властивості вольфраму та сплавів на його основі.....	11
1.2. Застосування і експлуатаційні характеристики вольфраму та його псевдосплавів.....	18
1.3. Методи вилучення вольфраму з вторинної сировини .....	24
РОЗДІЛ 2. АНОДНІ ПРОЦЕСИ НА СПЛАВАХ ВОЛЬФРАМУ.....	30
2.1. Електрохімічні методи переробки псевдосплавів вольфраму.....	33
2.2. Склад електроліту і рН.....	38
2.3. Електрохімічна поведінка системи $WC-Co-P_2O_7^{4-}$ .....	41
2.4. Електрохімічна поведінка системи $WC-Co-Cit^{3-}$ .....	58
2.5. Електрохімічна поведінка системи $WC-Co-P_2O_7^{4-}/Cit^{3-}$ .....	72
РОЗДІЛ 3. СКЛАД ЕЛЕКТРОЛІТУ І РЕЖИМИ АНОДНОГО РОЗЧИНЕННЯ ПСЕВДОСПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ.....	79
3.1. Вплив рН і складу електроліту на ефективність розчинення псевдосплавів вольфраму .....	80
3.2. Вплив енергетичних параметрів електролізу на вихід за струмом процесу анодного розчинення сплаву ВК8.....	84
3.3. Вплив часових параметрів імпульсного електролізу на ефективність анодного розчинення сплаву ВК8.....	88
3.4. Вплив режимів імпульсного електролізу на склад і морфологію поверхні сплаву ВК8 .....	98
РОЗДІЛ 4. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ АНОДНОГО РОЗЧИНЕННЯ ПСЕВДОСПЛАВУ ВК.....	104

РОЗДІЛ 5. ОРГАНІЗАЦІЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО РЕЦИКЛІНГУ ПСЕВДОСПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ .....	117
5.1. Одержання покриттів сплавами вольфраму з напрацьованого електроліту .....	119
5.2. Функціональні властивості електролітичних покриттів сплавом Co-W-Fe.....	123
5.3. Принципова технологічна схема електрохімічного рециклінгу псевдосплавів вольфраму .....	134
ЛІТЕРАТУРА .....	
ДОДАТКИ .....	

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ

- $c_i$  – концентрація іонів, моль/дм<sup>3</sup>;
- $c_L$  – концентрація лігандів, моль/дм<sup>3</sup>;
- $c_M$  – концентрація іонів металу, моль/дм<sup>3</sup>;
- $D$  – коефіцієнт дифузії, м<sup>2</sup>/с;
- $D$  – коефіцієнт наповнення імпульсу;
- $E$  – електродний потенціал, В;
- $E^0$  – стандартний потенціал, В;
- $E_c$  – стаціонарний потенціал, В;
- $E_n$  – потенціал піка, В;
- $F$  – число Фарадея, А·с/моль;
- $f$  – частота імпульсів, Гц;
- $j_k$  – густина катодного струму, А/дм<sup>2</sup>;
- $j^0$  – густина струму обміну, А/дм<sup>2</sup>;
- $j_{па}$  – густина струму анодного піка, А/дм<sup>2</sup>;
- $j_i$  – густина імпульсного струму, А/дм<sup>2</sup>;
- $k_b$  – константа швидкості зворотної хімічної реакції;
- $k_{fi}$  – константа швидкості прямої хімічної реакції
- $k_h$  – глибинний показник швидкості корозії, мм/рік;
- $k_{si}$  – константа швидкості електрохімічної реакції;
- $k_s$  – стандартна константа швидкості переноса заряду, см/с;
- $k_e$  – електрохімічний еквівалент металу або сплаву, кг/Кл;
- $m$  – маса зразка, г;
- $n$  – координаційне число;
- $pH$  – водневий показник середовища;
- $pK_i$  – показник константи нестійкості комплексів;
- $\rho_i$  – порядок електрохімічної або хімічної реакції;

- $q$  – шпаруватість;
- $Q$  – кількість електрики;
- $R$  – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);
- $S$  – площа поверхні електрода, см<sup>2</sup>;
- $s$  – швидкість розгортки потенціалу, В/с;
- $T$  – термодинамічна температура, К;
- $t$  – час обробки, хв;
- $t_i$  – тривалість імпульсу, с;
- $t_n$  – тривалість паузи, с;
- $X$  – ступінь перетворення, %;
- $X_s$  – критерій Семерано;
- $z$  – число електронів;
- $1 - \alpha$  – коефіцієнт переносу в анодному процесі;
- $\rho$  – густина металу, кг/м<sup>3</sup>
- $\omega$  – масова частка, %;
- $V_s$  – вихід за струмом, %;
- $K_n$  – константа нестійкості комплексних сполук.

## ПЕРЕДМОВА

Науково-технічний прогрес та інтенсивний розвиток металургійної, електротехнічної, електровакуумної, хімічної та інших галузей промисловості передбачає використання сучасних матеріалів, до функціональних властивостей яких висувають вимоги щодо підвищених твердості і опору зношуванню, високої корозійної стійкості, червонотривкості та міцності до стискання і згину. Вольфрам виявляється одним з основних елементів, який забезпечує формування таких характеристик та використовується у виробництві твердих сплавів. Крім того, оксиди вольфраму виявляють каталітичні властивості та застосовуються як складова контактів у реакціях неорганічного синтезу. Однак, сам метал відносять до рідкісних елементів, сировинна база яких досить обмежена і не задовольняє потребам ринку.

За даними об'єднання незалежних експертів в області мінеральних ресурсів, металургії та хімічної промисловості [1], Китай володіє найбільшими запасами вольфраму та займає перше місце в світовому виробництві та експорті вольфрамового концентрату і вольфрамової продукції. КНР забезпечує найбільшу частину світового постачання первинного вольфраму, але з 1999 року він скоротив обсяги експорту, так, у 2005 році він експортував лише 16 тис. т вольфраму. Через закриття нерентабельних підприємств, злиття і вертикальну інтеграцію у вольфрамовій промисловості Китаю було проведено радикальну реструктуризацію: у період з 2002 по 2004 роки чисельність горновидобувних підприємств скоротилось з 248 до 118 у зв'язку з їх офіційним закриттям або виснаженням запасів. В 2007 році урядом КНР було прийнято заходи щодо регулювання видобутку та експорту вольфраму з метою контролю загального обсягу виробництва, покращення структури промисловості та охороною довкілля. Разом

із світовою фінансовою кризою це призвело до скорочення на 48-50 % обсягів видобутку вольфрамових руд у Китаї та, як наслідок, зменшення загальносвітового видобутку вольфрамових руд на 40 %. На другому місці як за наявних запасів і видобутку вольфрамових руд, так і за виробництвом вольфрамового концентрату знаходиться Росія (2,2 млн. т). Запаси вольфраму зосереджені на Північному Кавказі, у Східному Сибіру та на Далекому Сході. Руди більшої частини російських родовищ – збіднені, середній вміст  $WO_3$  в них становить лише 0,15 мас%, тоді як світовий рівень (Канада, Республіка Корея, Болівія, Австралія) показників коливається у межах 0,8 – 1,2 мас%. До російських родовищ з багатими рудами відносяться скарнові «Схід-2» і «Лермонтовское» (Приморський край, зі вмістом  $WO_3$  1,5 і 2,6 мас% відповідно) і жильне «Бом-Горхон» (Читинська область; 1,5 мас%), а також «Холтосонское» (Республіка Бурятія; 0,6 мас%), що посідає друге місце в світі за запасами після родовища «Сіхуашань» у Китаї. Після обвального падіння (майже в 10 разів) споживання вольфрамового концентрату в Росії у 1990 рр. поступове пожвавлення внутрішнього ринку вольфраму спостерігається починаючи з 2003 р. завдяки зростанню обсягів металообробки, буріння на нафту та газ і виробництва військової техніки. Але сучасний стан вольфрамового гірничо-видобувного сектору не може задовольнити зростаючих потреб російської промисловості. Рентабельно видобувні запаси діючих ГЗК виснажені. При цьому частина існуючих прогнозних ресурсів є дуже низькою [2]. США, які посідають третє місце за запасами вольфраму, не виробляють вольфрамовий концентрат з 1994 року, тому постачання вольфраму в США наразі цілком залежить від Китаю та Росії.

В Україні вольфрам належить до видів мінеральної сировини, родовища яких недостатньо вивчені і не розробляються. Вміст вольфраму виявлено в деяких частинах Сергіївського золоторудного родовища у Придніпровському регіоні, але

проведення систематичних досліджень з оцінки перспектив виявлення руд вольфраму серед рідкіснометалевого мінерального комплексу золоторудних родовищ такого типу наразі не проводиться. Потреби України у вольфрамвмісній продукції до теперішнього часу задовольнялись за рахунок імпорту з Росії та країн Азії [3]. Але через зростаючі потреби різних галузей промисловості, високу собівартість та практичну відсутність родовищ, що містять вольфрам, виробництво вольфрамкових матеріалів в Україні потребує нових джерел постачання.

В той же час, розвиток промисловості і пов'язане з ним збільшення обсягів відходів основних виробництв та забруднення довкілля висувають на перший план питання, пов'язані з повним переробленням і подальшим використанням твердих промислових відходів. Для виробництва твердих сплавів за цих умов одним з найважливіших джерел вольфрамвмісної сировини стає кусковий брухт псевдосплавів (групи ВК, ТК, ТТК, МС) і вольфрамового дроту. Вміст металу у відходах, що отримують на різних стадіях виробництва, значно перевищує його вміст у первинній сировині, тому питання раціонального і комплексного використання вторинних сировинних ресурсів набуває найбільшого значення у загальному балансі виробництва металу. Рециклінг вольфрамвмісних псевдосплавів, які складаються з карбіду вольфраму WC та зв'язуючого, в ролі якого зазвичай застосовують метали тріади заліза (Fe, Co або Ni), значною мірою дозволяє знизити дефіцит цього металу на українському ринку та повернути його до обігу. В той же час підвищена міцність та хімічна стійкість цих матеріалів значно ускладнює переробку означеного брухту.

Існуюча низка технологій регенерації вольфрамвмісної вторинної сировини має значні недоліки – складність технологічних і апаратурних схем, екологічні утруднення, втрата коштовних компонентів у процесі переробки, значна витрата реагентів, довготривалість процесів, виділення агресивних газів в атмосферу. Тому

діючі підприємства зацікавлені в інтенсифікації способів гідрометалургійної переробки вторинної сировини, які дозволяють при високих показниках вилучення корисних компонентів істотно спростити технологічні схеми й апаратне оформлення процесу, скоротити тривалість і поліпшити екологічні показники.

Якщо йдеться про рециклінг каталітичних вольфрамвмісних систем на керамічних носіях, які є надтвердими матеріалами, можна стверджувати, що хімічні методи їх переробки, швидкість та ефективність яких суттєво залежить від ступеню дисперсності матеріалу та питомої площі поверхні, є недоцільними. Враховуючи, що близько 60 % вольфраму використовується для одержання твердих сплавів на основі карбіду вольфраму, певну зацікавленість щодо перероблення виявляють саме брухт та кускові відходи псевдосплавів вольфраму. В цьому випадку на порядок денний виходять електрохімічні методи, що дозволяють обробляти збагачені вольфрамом поліметалічні або полікомпонентні системи з диференційованою природою, що відрізняються хімічною стійкістю до дії кислот та лугів. Електрохімічне окиснення вбачається особливо ефективним методом переробки даних матеріалів, до безсумнівних переваг якого можна віднести відмову від коштовного устаткування, збільшення продуктивності процесу, екологічну чистоту, малореагентність, спрощену технологічну схему й селективність, які практично відсутні у загальноприйнятих технологічних схемах переробки вторинних відходів.

З огляду на вищезазначене, рециклінг псевдосплавів вольфраму, організований таким чином, щоб продукти переробки сировини можна було використовувати безпосередньо для синтезу нових матеріалів, є досить привабливим технічним рішенням. У цьому сенсі перспективними вбачаються нестационарні електрохімічні методи, завдяки яким з'являється можливість селективного вилучення компонентів вихідного брухту.

## РОЗДІЛ 1

### ВОЛЬФРАМ ТА ЙОГО СПЛАВИ

#### 1.1. Фізико-хімічні властивості вольфраму та сплавів на його основі

Вольфрам відноситься до рідкісних важких перехідних  $d^4$ -елементів, що й обумовлює цілу низку його унікальних фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей. У звичайному стані вольфрам – це матово-сірий порошок, плавлений метал – білий та блискучий [4], він є також сильним карбідотвірним елементом (Рис. 1.1).



W



WC



Дріт

Рисунок 1.1. Вольфрам

Відомо п'ять природних ізотопів вольфраму з атомними масами 180, 182, 183, 184 і 186 г/моль, вміст яких у природі

становить відповідно, %: 0,16; 26,35; 14,32; 30,68; 28,49. Існує дві кристалічні модифікації вольфраму:  $\alpha$  (до 873 – 923 K) – кубічна об'ємно-центрована,  $a = 3,16 \text{ \AA}$ ; та  $\beta$  (вище 873 – 923 K),  $a = 5,04 \text{ \AA}$  [5]. Як самий тугоплавкий метал, вольфрам є найбільш перспективним для створення конструкційних жаротривких сплавів, призначених для роботи за температур 1773 – 3273 K, оскільки жаротривкі матеріали на основі інших металів за таких умов не працюватимуть [6]. Крім того, вольфрам є одним з найважливіших елементів ( $\gamma=19,3 \text{ г/см}^3$ ) і має найвищу електро- (питомий електричний опір  $\rho = 4,839 \text{ мкОм/см}$  при 273 K) і теплопровідність ( $\lambda=177,8 - 200,7 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ ) серед тугоплавких металів [7]. Теплопровідність вольфраму складає менше половини теплопровідності міді, але вона набагато вища, ніж у заліза та нікелю. Хоча електропровідність вольфраму приблизно втричі менша електропровідності випаленої міді, вона все ж таки вища, ніж у заліза, нікелю, ртуті, платини та фосфористої бронзи [8].

Завдяки високій густині та порівняно великому поперечному перерізу захвату теплових нейтронів, вольфрам є ефективним захисним матеріалом.

Вольфрам відзначається високими міцністю та твердістю при кімнатній і підвищеній температурах. Межа міцності при розтягуванні для дуже тонкого вольфрамового дроту вище, ніж у будь-якого з матеріалів, отриманих звичайними методами. Міцність вольфраму при високих температурах характеризується тим, що межа міцності при розтягуванні після нагрівання вище температури рекристалізації не зменшується різко, як це спостерігається для інших металів. Незважаючи на його велику густину, відношення міцності до ваги для вольфраму при підвищеній температурі є найвищим серед інших досліджених металів [9].

Спечений або литий полікристалічний вольфрам має порівняно високу температуру переходу з пластичного в крихкий стан (423–723 К), а температура переходу до монокристалічного стану коливається від 77 до 166 К. Вплив попередньої холодної деформації, розміру зерна та швидкості деформації на зміну температури переходу поки що остаточно не встановлено. Вважають, що холодна деформація призводить до зниження, а наявність домішок – до підвищення температури переходу полікристалічного вольфраму.

Вольфрам відноситься до кола доволі хімічно стійких металів, а можливі реакції його взаємодії з простими та складними речовинами можна узагальнити схемами (рис. 1.2).

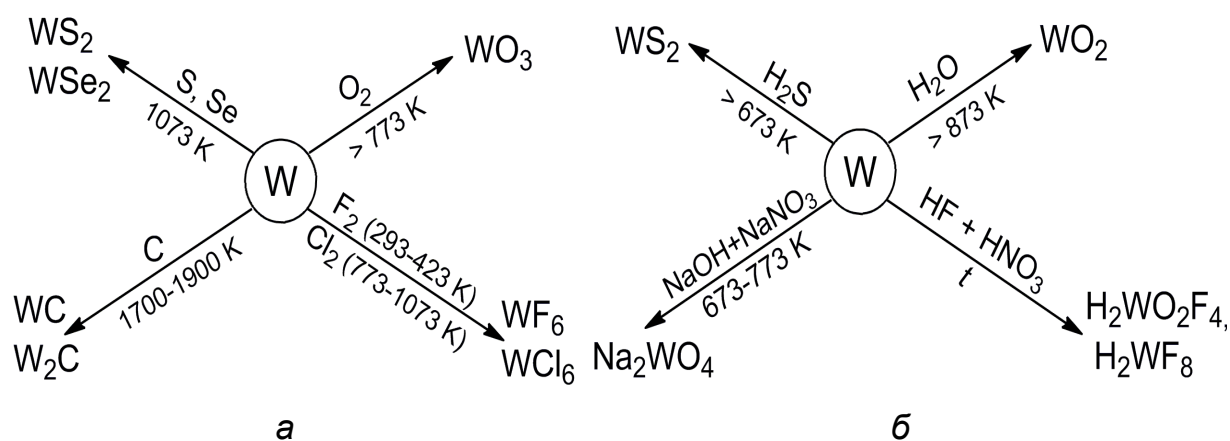


Рисунок 1.2. Схема взаємодії вольфраму з простими (а) та складними (б) речовинами

Вольфрам за звичайних умов стійкий до окиснення, але починаючи з 673 – 773 К помітно окиснюється з поверхні, а утворювана щільна плівка оксиду гальмує подальший процес. Вольфрам утворює два оксиди стехіометричного складу: вольфраму (IV) оксид  $WO_2$  коричневого кольору та вольфраму (VI) оксид  $WO_3$  жовтого кольору. Синій і фіолетовий оксиди вольфраму змішаного ступеню окиснення (рис.1.3) формуються при частковому відновленні  $WO_3$ .



Рисунок 1.3.  
Кольорові оксидні плівки  
на вольфрамі

За даними [10], для  $WO_2$  характерна викривлена гратка рутила (табл. 1.1), вольфраму (VI) оксид  $WO_3$  (рис. 1.4) залежно від температури має п'ять поліморфних модифікацій.

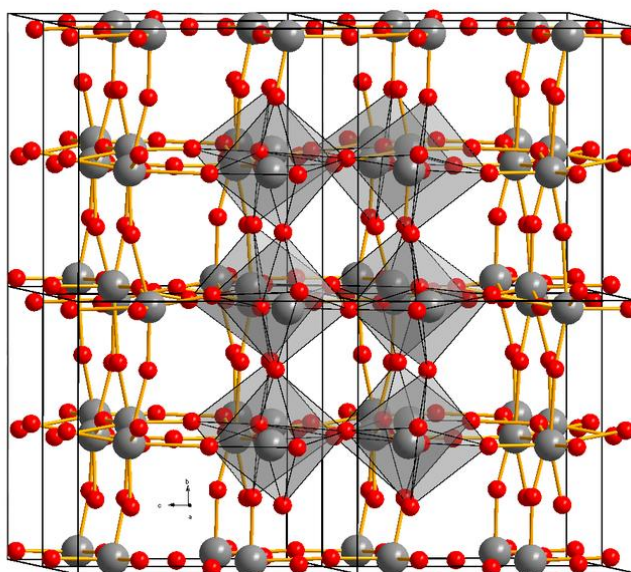
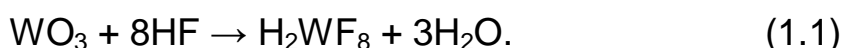


Рисунок 1.4. Структура оксиду вольфраму (VI)

За низьких температур існують  $\alpha$ - і  $\beta$ -триклинні форми з областю стійкості 233 К і 233–290 К відповідно. Моноклінна модифікація ( $\gamma$ - $WO_3$ ) існує в інтервалі температур 290–603 К.

Високотемпературними є ромбічна модифікація  $WO_3$  в межах 603–1013 K і тетрагональна форма вище за 1013 K [11]. Оксиди відновлюються до металічного вольфраму воднем при температурі вище за 1073 K, вуглецем – при температурі 1273 K [12, 13]. воді та мінеральних кислотах оксиди вольфраму практично не розчиняються завдяки їх кислотній природі. Виключенням є фторидна кислота, аніони якої руйнують оксидну плівку та є ефективними лігандами комплексних сполук:



Таблиця 1.1 – Параметри кристалів оксидів вольфраму

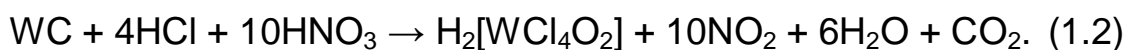
Фаза	Колір	Структура	Параметри (Å) і кути кристалічної гратки
$WO_2$	коричневий	викривлена гратка рутила, 4 атоми в елементарній комірці	$a=5,65;$ $b=4,89; c=5,55;$ $\beta=120^\circ 25'$
$WO_{2,72} (W_{18}O_{49})$	синьо- фіолетовий	моноклінна, 18 атомів в елементарній комірці	$a=5,56;$ $b=4,884;$ $c=5,546;$ $\beta=118^\circ 93'$
$WO_{2,9} (W_{20}O_{58})$	синій	моноклінна, 20 атомів в елементарній комірці	$a=12,1;$ $b=3,78; c=23,4;$ $\beta=95^\circ$
$WO_3$	жовтий	моноклінна або триклінна, 4 атоми в елементарній комірці	$a=7,29;$ $b=7,54; c=3,85;$ $\beta=90^\circ 9'$

Вольфрам стійкий до дії багатьох розтоплених металів протягом тривалого часу, тому його можна використовувати в контакті з натрієм і його сплавами до 1173 K, із ртуттю до 873 K, із галієм до 1073 K, із вісмутом до 1253 K і з магнієм до 873 K.

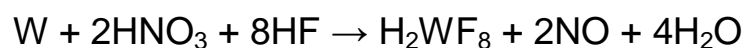
Вольфрам стійкий у контакті з цинком при 973 К у відновній атмосфері, в той час як інші метали та сплави досить швидко руйнуються [10].

Такі елементи, як вуглець, бор, силіцій і сульфур безпосередньо взаємодіють із вольфрамом при підвищених температурах з утворенням бінарних сполук [14].

Найцікавішими з бінарних сполук є карбіди вольфраму WC (рис.1.5) та W<sub>2</sub>C завдяки надзвичайній міцності, тому їх застосовують у виробництві литих і металокерамічних твердих сплавів. Карбіди окиснюються при нагріванні на повітрі, причому починається процес при 773–973 К, а вище за 1073 К речовина повністю окиснюється завдяки високій леткості вольфраму (VI) оксиду. Крім того, карбіди вольфраму розкладаються киплячими сульфатною, хлоридною та нітратною кислотами, а також сумішами кислоти-окисника і кислоти – джерела лігандів (HCl, HF), розплавами лугів. Так, за кімнатної температури доволі інтенсивно відбуваються реакція:



Вольфрам стійкий до дії кислот: у присутності концентрованої нітратної кислоти, як і суміші сульфатної і хлоридної кислот, на поверхні компактного металу утворюється захисна плівка оксидів. В той же час, суміш фторидної та нітратної кислот розчиняє метал з утворенням оксофторидів (рис.1.2, б) або октафторидів:



завдяки одночасній дії окисника – нітрат-іонів та депасиватора – фторид-іонів, які до того ж є лігандами.

Вольфрам розчиняється у лугах лише за присутності окисників [8, 9] (рис. 1.2, б).

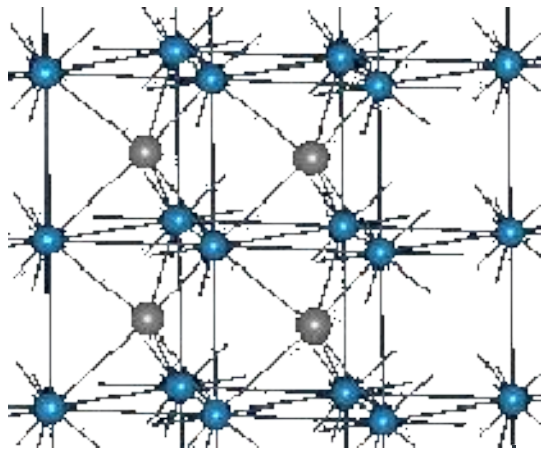
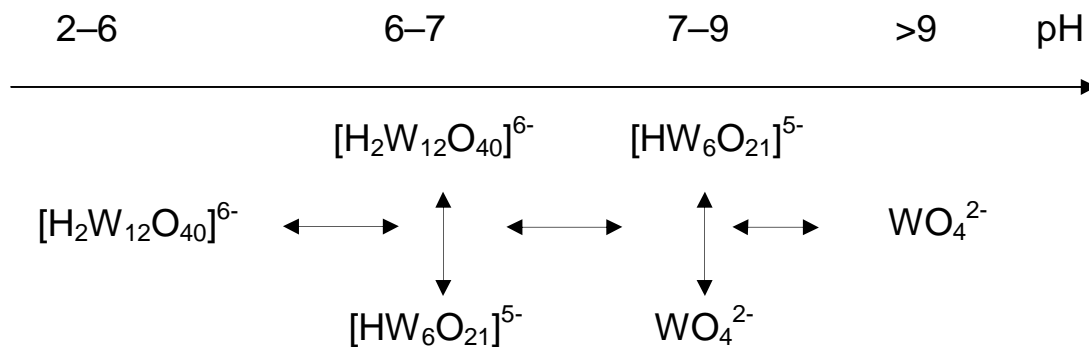


Рисунок 1.5. Кристалічна гратка карбіду вольфраму ( $\alpha$ -WC – гексагональна;  $\beta$ -WC – кубічна гранецентрована)

Гідроксосполуки вольфраму відрізняються досить складною поведінкою у водних розчинах у зв'язку із тенденцією до утворення ізополікислот [15]. Проведені протягом останніх двадцяти років ретельні дослідження ізополівольфраматів [16-20] дозволили встановити, що при рН 6–8 у водних розчинах домінують паравольфрамат [21, 22], а при підкисленні до рН 3,5–4,5 або підвищенні температури утворюються метавольфрамат. Схильність до утворення акваполіаніонів пов'язана з наявністю у вольфраму (VI) вільних орбіталей для координації з іншими електронно-донорними сполуками, тобто метал здатний до формування гетероядерних комплексів. Координаційне число вольфраму зростає внаслідок протонування, а із залуженням розчину відбувається взаємний перехід іонів:



Таким чином, існування конкретних форм вольфрамат(VI)-іонів у розчинах, а відповідно, і ступінь їх полімеризації, суттєво залежать від кислотності середовища та концентрації оксометалатів.

## **1.2. Застосування і експлуатаційні характеристики вольфраму та його псевдосплавів**

Застосування чистого вольфраму та його сплавів визначається, головним чином, його високою густиною, тугоплавкістю та хімічною стійкістю. Оскільки вольфрам є одним з основних елементів, який забезпечує формування таких функціональних характеристик сучасних матеріалів, як висока зносо-, термо- і корозійна стійкість, твердість та міцність при стисканні і згині тощо, він використовується практично у всіх галузях промисловості (рис.1.6). Серед них: світлотехніка, електротехніка, електроніка, ракетна, ядерна, військова техніка і медицина. Кожний ступінь переробки вольфраму має свій цільовий продукт, який задовольняє потребам відкритого ринку.

Унікальний комплекс фізико-хімічних властивостей обумовив складну структуру споживання вольфраму, яка відрізняється для окремих регіонів земної кулі залежно від наявності в них запасів вольфрамової руди та співвідношенням між металургійним виробництвом, машино- і приладобудуванням. Від 19 до 36 % вольфраму витрачається на легування високоякісних сталей, у тому числі – інструментальних, від 30 до 66 % – на виготовлення різального твердосплавного інструменту, зокрема на основі сполук WC-Co. На хімікати і необліковані цілі витрачається від 4 до 25 %, а 20–40 % – на виробу саме з вольфраму та його сплавів (в окремих державах, зокрема Японії, цей показник може досягати 80 %) [23].

Металічний вольфрам застосовується для виготовлення волосин розжарювання в електролампах, електродів для водневого

зварювання, замість платини, для нагрівачів високотемпературних електропечей, що працюють при температурі понад 3273 K, термопар, роторів у гіроскопах оптичних пірометрів, для катодів рентгенівських трубок, електровакуумної апаратури, радіоприладів і гальванометрів [24]. Високий модуль пружності чистого вольфраму дозволяє використовувати його у виробництві ниток для хірургічних швів і пружин для різноманітних приладів. Пружини з вольфраму стійкі за температури 923 K без значної залишкової деформації. Незамінність вольфраму в електролампах пояснюється не тільки тугоплавкістю, але й пластичністю, хоча світова електротехнічна промисловість використовує усього близько ста тонн вольфраму на рік [25].

В останні роки важливе практичне значення набули хімічні сполуки вольфраму, зокрема, фосфорно-вольфрамова гетерополікислота  $H_3PW_{12}O_{40}$  застосовується для виробництва лаків і яскравих, стійких до дії світла фарб. Розчин натрію вольфрамату  $Na_2WO_4$  надає тканинам вогнетривкість та водонепроникність, а вольфрамати лужноземельних металів, кадмію та рідкісноземельних елементів застосовуються при виготовленні лазерів і фарб.

Широко відоме застосування сполук вольфраму як носіїв каталітичних систем та каталітично активних шарів у гетерогенних окисно-відновних реакціях. Зокрема, традиційним є використання спіралей, сіток і стрічок вольфраму у реакціях окиснення водню, гідроген сульфід, сульфур (VI) оксиду, метану та для газового аналізу. Каталізатори з різних оксидів (гопкаліт) на вольфрамі використовували для визначення карбону (VI) оксиду [26]. Перевагою вольфрамової нитки при виготовленні чутливих елементів газоаналізаторів є високий температурний коефіцієнт опору вольфраму та його хімічна стійкість щодо продуктів окиснення вуглеводнів, що аналізують. Крім того, оксиди вольфраму

виявляють каталітичні властивості та застосовуються як складова контактів у реакціях органічного та неорганічного синтезу, знешкодження газових викидів промислових підприємств, як електродні матеріали з низькою перенапругою виділення кисню [26]. Відомо, що сіліцій-вольфрамові полікомплекси з ніколом (хромом або кобальтом)  $K_6[SiNiW_{11}O_{39}(H_2O) \cdot 14 H_2O]$  на носії  $Al_2O_3$  забезпечують ефективне окиснення карбону (II) оксиду зі ступенем перетворення  $\alpha=90\%$  при температурі  $290^\circ C$ , при цьому вони є стійкими до дії сульфідних, сульфатних та галоїдних сполук. Селективне відновлення оксидів нітрогену амоніаком, воднем або вуглеводнями на змішаних оксидах (La, Fe, Cr, Zr, Mo, W) відбувається без залучення коштовних металів [27]. Вольфраму (VI) оксид виявляє також каталітичну активність в реакції окиснення етіну [28].

Разіною Н. Ф. зі співробітниками [29] за допомогою вольтамперометрії було досліджено електрохімічні характеристики і електропровідність оксидів вольфраму різного ступеню окиснення. Показано, що при застосуванні електродів із оксидів вольфраму потенціали анодного виділення кисню досить високі (2,5 – 3,5 В) і набагато перевищують потенціали нерозчинних анодів, які зазвичай використовуються при електролізі, що суттєво розширило галузі їх застосування.

В роботі [30] за результатами аналізу впливу складу електролітичних сплавів вольфраму з кобальтом і ніколом на каталітичну активність в реакціях виділення водню, окиснення карбону (II) оксиду та знешкодженні газових викидів автотранспорту, відзначено синергетичні властивості та доведено високу ефективність тонкоплівкових матеріалів. Показано, що переліченим вище сплавам притаманні підвищена корозійна стійкість у агресивних середовищах та мікротвердість, яка перевищує показники сплавотвірних елементів.



Вольфрам – неодмінна складова частина найкращих марок інструментальної сталі. Характерно, що металургія широко використовує не тільки чистий вольфрам, а, головним чином, більш дешевий феровольфрам – сплав, який отримують в електродугових печах. Феровольфрам містить 80 % мас. W і близько 20 % мас. Fe [31]. Присадка вольфраму до сталі (в кількості 1–20 % мас.) надає їй міцність, твердість, тугоплавкість, самозагартуваність, кислототривкість і підвищує межу пружності та опір розтягуванню. Головний вплив вольфраму на сталь визначається його здатністю до збереження «червонотривкості», яка підвищується за присутності хрому та кобальту [32, 33].

Майже з усіма металами вольфрам утворює сплави, однак загальноприйняті методи сплавлення у цьому випадку непридатні. При температурі плавлення вольфраму більшість інших металів перетворюється на гази або в надто леткі рідини. Тому сплави, які містять вольфрам, зазвичай отримують методами порошкової металургії. Щоб уникнути окиснення, всі операції здійснюють у вакуумі або в атмосфері аргону [34]. Фактично, сплави вольфраму є *псевдосплавами* – композиційними матеріалами, отриманими шляхом поєднання в одному матеріалі двох чи більше металевих компонентів різної фізико-хімічної природи, причому в початковому стані або всі компоненти, або їх частина використовуються у вигляді порошку, а інші вводяться в розплавленому стані [35].

Сплавам вольфраму притаманні надзвичайні властивості: серед однофазних сплавів, легованих Mo, Ta, Nb, Cr та Re, сплав, який містить 15 % Mo, відрізняється найвищою міцністю до розтягування, а сплави з 25–27% Re поєднують пластичність в рекристалізованому стані з високою міцністю.

Поєднанням високих міцності і пластичності з корозійною стійкістю і здатністю до поглинання  $\gamma$ -випромінювання відрізняються

гетерофазні сплави високої густини W–Cu–Ni та W–Fe–Ni (вміст вольфраму до 90–95 мас%). Так званий *важкий метал* (з вольфраму, нікелю та міді) має захисну дію на 40 % вищу, ніж у свинцю, і застосовується у виробництві контейнерів для зберігання радіоактивних речовин. До сплавів високої питомої густини також відносяться псевдосплави, які містять 12–30 мас% Cu і Ag. Цим сплавам притаманні підвищена твердість, високі електро- і теплопровідність, що дозволяє використовувати їх у виробництві контактів для високоточної та високовольтної комутаційної апаратури [36]. Рубильники і вимикачі електричного струму високої напруги зі псевдосплавів вольфраму з міддю та сріблом працюють у шість разів довше за звичайні мідні контакти [37, 38].

Окремої уваги заслуговують спечені тверді псевдосплави, які являють собою композиції з дрібнозернистих тугоплавких карбідів вольфраму, титану, танталу і пластичних металів тріади заліза, які мають меншу температуру плавлення і виконують роль цементуючої адгезійної фази. На виробництво псевдосплавів на основі карбіду вольфраму витрачається близько 60 % усього вольфраму, який застосовують у промисловості. Високі твердість, опір до зношування та міцність обумовили їх різноманітне використання в різних галузях промисловості (рис. 1.7).

Вольфрамову сталь та інші сплави, які містять вольфрам чи його карбіди, активно використовують завдяки високій питомій густині (у 1,7 разів важче за свинець) в оборонній промисловості для виготовлення сердечників, оболонок куль і торпед, снарядів, ракет, а також танкової броні та найбільш важливих деталей літаків і двигунів. Завдяки надзвичайній термо- і корозійній стійкості псевдосплави на основі карбідів вольфраму широко застосовуються як високотемпературні конструкційні матеріали в ядерній енергетиці, ракетно-космічній і авіаційній техніці і т.і. [39].



Рисунок 1.7. Структура застосування твердих псевдосплавів вольфраму

Статистичний аналіз близько 70 наукових публікацій і патентів за останні 10 років, проведений Сьомінім зі співавторами [40], виявив велику зацікавленість промисловості у використанні каталізаторів на основі карбідів вольфраму в реакції конверсії карбону оксиду (II) з водяною парою.

### 1.3. Методи вилучення вольфраму з вторинної сировини

За оцінкою експертів [41, 42], близько 30 % світових поставок складає вольфрам, одержаний за допомогою рециклінгу. *Рециклінг, рециркулювання (переробка) й утилізація відходів* – здійснення будь-яких технологічних операцій, пов'язаних зі зміною фізичних, хімічних або біологічних властивостей відходів, з метою підготовки їх до екологічно безпечного зберігання, перевезення, утилізації чи видалення; повторного використання або повернення в обіг відходів виробництва.

Найбільш розповсюдженими методами переробки твёрдосплавних відходів вважаються окиснювальний, цинковий і гідрометалургійний [43, 44]. Два перших застосовують для кускових відходів, які пройшли сортування за марками та ретельно очищені від механічних домішок. На думку авторів [45], для переробки відходів, які збираються з усіх підприємств України, найбільш доцільним є гідрометалургійний метод. Проте, з огляду на складність і багатостадійність відомих технологій регенерації вищеозначених відходів, необхідність урахування при виборі способу переробки взаємного впливу складових псевдосплавів на технологічний процес, екологічних проблем та підвищення безпеки виробництва з точки зору охорони праці працівників підприємств, в останнє десятиріччя серед дослідників спостерігається тенденція до пошуку нових методів переробки.

Розповсюджений спосіб перероблення кускового брухту твёрдих сплавів – сплавлення з натрію нітратом [46, 47]. Метод характеризується високою продуктивністю і універсальністю, але з екологічної точки зору він не відповідає сучасним вимогам, оскільки технологічний цикл супроводжується виділенням агресивних і токсичних газів NO, NO<sub>2</sub>. Крім того, значна витрата реагентів, велика кількість циркулюючих розчинів, різноманітної спеціальної апаратури, багатостадійність наступної переробки спеку значно збільшують витрати на переробку і погіршують якість цільового продукту.

Колобов Г. А. детально проаналізував [48] метод окиснювального випалу, вперше запропонований у [49], і розглядає його лише як першу стадію переробки. В роботі [50] для переробки брухту твёрдосплавних шарошечних долот пропонується проводити окиснювальний випал за температур 1223–1323 К з наступною обробкою в розплаві NaOH–NaNO<sub>3</sub>–NaCl при 723–823 К. Інша

технологія [51] після проведення випалу передбачає витравлювання кобальту 30–40%-вим розчином сульфатної кислоти, відділення вольфрамового кеку та упарювання розчину з осадженням кобальту сульфату. Товарними продуктами за цією технологією є  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , які цілком відповідають технічним вимогам на відповідну продукцію.

Метод деструкції твердих сплавів із застосуванням газоподібного цинку, а також спосіб саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС-процес) [52-56], в екологічному відношенні достатньо прийнятні, але застосування високотемпературного режиму (1200–1300 К), низька продуктивність і необхідність ретельного попереднього сортування відходів обмежують їх широке практичне застосування в промисловості. Застосування цинкового методу пропонують і автори [57] для переробки відходів сплаву вольфраму з міддю. Під час взаємодії сплаву вольфрам-мідь з розплавом цинком відбувається взаємодифузія міді та цинку, тобто мідь переходить у розплав цинку з утворенням сплаву, а цинк утворює сплав з міддю, що знаходиться у вольфрамовому каркасі.

Метод хлорування застосовується переважно для переробки брухту W-Re сплавів і відходів радіоелектронної промисловості. Вольфрамвмісний брухт обробляють сумішшю хлору та карбону (IV) оксиду при температурі 1120–1170 К з подальшим відновленням утвореного хлориду воднем з отриманням порошків металів [58, 59]. Для переробки брухту з незначним вмістом вольфраму автори [60] пропонують хлорування газоподібним хлором за присутності диметилформаміду. Основою методу є висока розчинність хлору в диметилформаміді, яка дозволяє створити насичене хлором середовище та забезпечити перебіг процесу гідрохлорування [61]. Японським вченими для переробки композиційних сплавів

"вольфрам-мідь" запропоновано застосовувати метод хлорування, але різними способами. Так, за першим [62] брухт вольфрам-мідного сплаву піддають обробці хлоридною кислотою та пропускають через розчин газ, що містить хлор. При цьому мідь повністю розчиняється, а вольфрам залишається в осаді у вигляді порошку. За способом [63] для обробки брухту використовують 3–12 М хлоридну кислоту, яка містить натрію хлорид, за температури 310–370 К. Утворений купрум (II) хлорид взаємодіє із міддю з перетворенням у малорозчинний купрум (I) хлорид, що викликає гальмування розчинення міді. Але, за присутності натрію хлориду при одночасному осадженні вольфраму у вигляді порошку  $\text{CuCl}$  переходить до розчину.

Слід відзначити суттєві недоліки методів хлорування: по-перше, застосування газоподібних реагентів призводить до суттєвого збільшення габаритів технологічного обладнання хлорних схем; по-друге – ускладнення, пов'язані з агресивністю і токсичністю хлору та хлоридів; по-третє – необхідність застосування спеціальних корозійностійких матеріалів для виготовлення апаратури; по-четверте – значні витрати реагентів.

На кафедрі загальної та неорганічної хімії НТУ "ХПІ" було запропоновано спосіб переробки сплавів типу ВНЖ [64], сутність якого полягає у кислотному вилученні ніколу і феруму з подрібненого за допомогою відцентрово-ударного млина відпрацьованого сплаву ВНЖ-90. Твердість вихідного матеріалу пропонується зменшувати шляхом використання циклу термообробки "нагрів – різке охолодження" (від 1023 К до 223 К) із застосуванням охолоджувальної суміші на основі  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Розділення нітратів ніколу і феруму включає ряд послідовних стадій з використанням розчину амоніаку, кристалічного амоніаку оксалату,

термічне відновлення та прожарювання (рис. 1.8), що значно ускладнює процес.

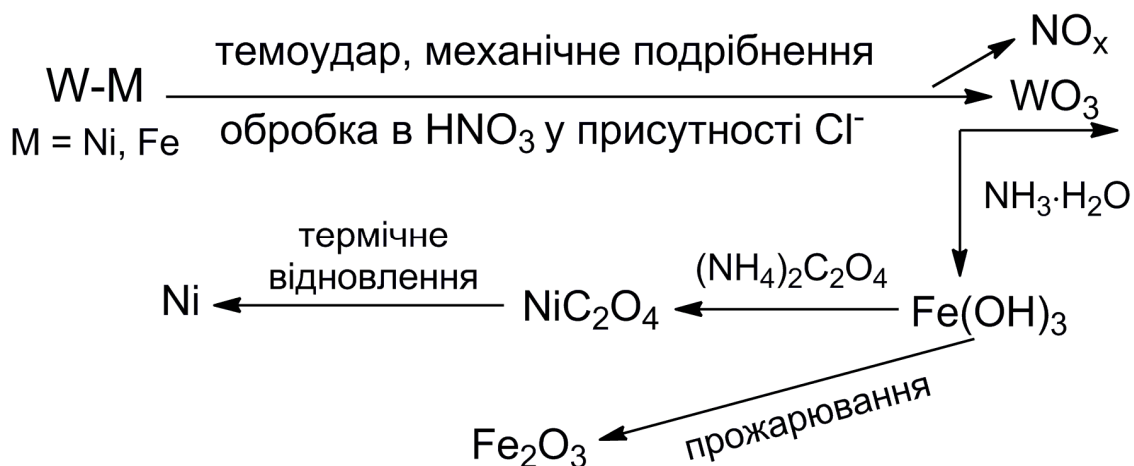


Рисунок 1.8. Хімічний метод переробки сплавів ВНЖ (НТУ "ХПІ")

Відомі гідрометалургійні методи придатні для перероблення пилу від заточування твердосплавного інструменту. Авторами [65] надано метод вилучення вольфраму з брухту карбідів металів, отриманих шляхом спікання і таких, що містять, наприклад, карбід вольфраму і кобальт. Карбіди піддають випалу при температурі вище за 1973 К, що значно перевищує температуру спікання (1673–1723 К), з подальшим охолодженням. Після цього оброблюваний продукт, що стає крихким, подрібнюють до порошкоподібного стану, але для розділення карбиду вольфраму і кобальту потрібна додаткова обробка, яка відрізняється складністю технологічного процесу.

За даними [66], запропоновано метод [67], призначений для виділення каталізатора з кубового залишку. Кубовий залишок, отриманий при дистиляції, в турбулентному режимі пропускають через шар твердого інертного матеріалу з одночасною подачею кисню або кисневмісного газу, в якому згоряють присутні у залишку органічні сполуки. Кубовий залишок, що містить каталізатор, у разі

необхідності переводять у стан, в якому його можна перекачувати насосом – шляхом нагрівання або додавання води або промивного розчину зі стадії мокрої промивки. Отриманий розчин знову використовують у процесі епоксидування або гідроксилування.

Запропоновано метод [68] виділення карбїду вольфраму з брухту бурових інструментів. Спосіб передбачає обробку розчином сульфатної кислоти для розчинення сталевого корпусу, в якому знаходиться вкладиш, з подальшим нагріванням при одночасному вібраційному впливі, внаслідок чого вкладиші видаляють з корпусу.

В останні два десятиріччя увагу дослідників привертає рециклінг псевдосплавів вольфраму за допомогою електрохімічних методів [69–73], які дозволяють здійснити селективне розділення компонентів сплаву при низьких витратах енергії та використанні досить нескладного серійного обладнання. Різним аспектам процесу анодного розчинення вольфрамвмісних псевдосплавів присвячено значну кількість наукових публікацій [74–78], які головним чином відбивають уподобання авторів та відсутність єдиного погляду на шляхи вирішення проблеми.

## РОЗДІЛ II

### АНОДНІ ПРОЦЕСИ НА СПЛАВАХ ВОЛЬФРАМУ

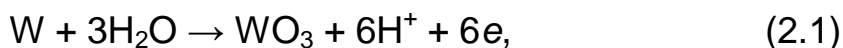
Анодне розчинення сплавів відносять до гетерогенних окиснювальних процесів, які складаються з послідовних або паралельних, різних за своєю природою стадій. Безпосередньо електрохімічною є стадія перенесення електронів, яка пов'язана з подоланням енергетичного бар'єру видалення іонів металу з поверхні аноду і характеризується енергією активації руйнування кристалічної ґратки. Зазвичай енергія активації хімічної реакції визначається за рівнянням Арреніуса, а для електрохімічної стадії ця величина залежить від різниці потенціалів на межі поділу електрод / розчин.

У випадку гетерофазних сплавів, зокрема псевдосплавів вольфраму, потенціал іонізації кожної зі складових обумовлений їх фізико-хімічними властивостями, тому і окиснення кожної з фаз можливе за умов досягнення цього потенціалу. Отже, імовірність одночасного розчинення складових сплаву зростає при максимальному зближенні їх потенціалів. В той же час, наявність у складі сплаву інтерметалідів або інших хімічних сполук, наприклад, карбідів, підвищує гетерогенність поверхні, а відповідно, і коло реакцій, що перебігатимуть на аноді.

Регулювання потенціалу або поляризації аноду дає можливість змінювати енергію активації, а отже, і швидкість електрохімічної стадії. Якщо йдеться про метали, які мають декілька ступенів окиснення, до яких відносяться вольфрам і кобальт, то кожній напівреакції утворення сполуки певного ступеню окиснення відповідає потенціал, який залежить як від концентрації розчинних форм речовин, так і від кислотності розчину (див. додаток 1).

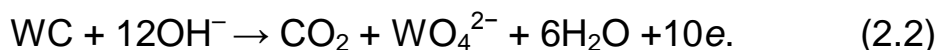
Складність розчинення псевдосплаву ВК полягає в різній здатності його складових до окиснення і пасивації – це зумовлено тим, що фазі WC притаманні кислотні властивості, а кобальту (залізу) – переважно основні.

У кислому та нейтральному середовищах вольфрам схильний до пасивації [79], яка пов'язана з утворенням на його поверхні оксидної плівки за реакцією:

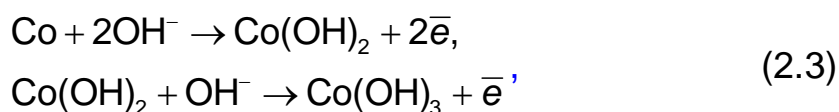


тому використання кислотних електролітів при створенні технології переробки псевдосплавів вольфраму передбачає вирішення питання депасивації аноду. Враховуючи хімічні властивості вольфраму та його сполук, більш природнім є використання лужних електролітів [80]. Активне розчинення вольфраму відбувається в електролітах, в яких утворена на поверхні аноду оксидна плівка хімічно нестійка.

Відомо, що швидкість розчинення вольфраму (VI) оксиду зростає при підвищенні рН середовища і у розчинах підвищеної лужності конкурує зі швидкістю його утворення на поверхні аноду [81, 82]. Окиснення карбіду вольфраму, який є головним компонентом сплаву, також більш ефективно відбувається при високих рН, тому зростання концентрації  $OH^-$  іонів сприяє активації розчинення карбідної фази за брутто реакцією [83, 84] :



Але зазначимо, що в однокомпонентних лужних розчинах відбувається пасивація кобальту (нікелю або залаза), які можуть входити до складу сплаву. На анодній поляризаційній залежності Со (99,9%) у лужному розчині на фоні 0,5 моль/дм<sup>3</sup> при додаванні NaOH до рН 10,5 – 12,0 [85] спостерігаються піки пасивації при  $E_{1п} \sim -0,35 \dots -0,4$  В та  $E_{2п} \sim +0,35 \dots +0,4$ . Густина струмів відповідних піків становить: при рН 12,0  $\lg j_{1п} = -3,6$  та  $\lg j_{2п} = -4,4$ ; а при рН 10,5  $\lg j_{1п} = -4,7$  і  $\lg j_{2п} = -4,8$ . Отже, при рН 10,5 значення струмів пасивації в наведених інтервалах потенціалів майже однакові, в той час як при рН 12,0 спостерігається, по-перше, активація анодного розчинення (зростання струму піку на порядок величини), а по-друге, аналогічний до розчину з рН 10,5 хід залежностей в інтервалі потенціалів  $+0,35 \dots +0,45$  В. Така поведінка пояснюється послідовним перебігом реакцій:



та розчинністю амфотерного  $\text{Co}(\text{OH})_3$  у більш лужному середовищі.

Для подолання явища пасивації до складу розчину додають активатори [86], серед яких на першому місці знаходяться хлорид-іони. Додавання до складу електроліту хлорид-іонів запобігає пасивації аноду і підвищує вихід за струмом внаслідок перебігу паралельної реакції окиснення кобальтової складової сплаву, але їх використання створює певні екологічні проблеми. По-перше, хлориди є електроодноактивними сполуками, тобто на аноді може відбуватися виділення газоподібного хлору; по-друге, виникає питання утилізації відпрацьованого електроліту, що значно ускладнює загальний технологічний процес; по-третє, хлоридвмісні електроліти є вельми агресивними по відношенню до апаратури і обладнання.

## 2.1. Електрохімічні методи переробки псевдосплавів вольфраму

Способи електрохімічної переробки вторинної сировини вольфраму відрізняються між собою складом електроліту і режимами електролізу, вибір яких обумовлено особливостями анодної поведінки компонентів псевдосплавів, з одного боку, та видом товарного продукту, який планується отримати під час переробки, – з іншого. При цьому більшість як досліджень, так і розробок присвячена застосуванню саме кислотних електролітів.

Анодна переробка псевдосплаву в кислотному електроліті згідно з [87] забезпечує іонізацію кобальту з утворенням розчинних сполук і накопичення вольфраму у вигляді карбиду WC у нерозчинному анодному шламі. Група дослідників [88] для удосконалення процесу запропонувала проводити електроліз із застосуванням реверсивного змінного струму промислової частоти. Як електроліт використовували 5–6 моль/дм<sup>3</sup> розчин нітратної кислоти. За результатами досліджень автори [89] дійшли висновку, що застосування змінного електричного струму дозволяє усунути негативні явища, пов'язані з анодною поляризацією і пасивацією електродів. При поляризації змінним струмом перенапряга катодних і анодних реакцій зменшується, енергетичні рівні електродних процесів окиснення нижчі порівняно з окисненням на постійному струмі. Крім того електрохімічні реакції під дією змінного струму перебігають з елімінуванням дифузійних ускладнень, а фізико-хімічна сутність дії змінного струму полягає у зниженні енергії активації електродних реакцій. Для металів, здатних утворювати у водних розчинах складні оксоаніони та полімерні комплекси, і, в першу чергу, це стосується вольфраму, зменшення енергії активації електрохімічного окиснення супроводжується не тільки подоланням дифузійних обмежень, а й перебудовою гідратної та координаційної

сфер утворюваного іона, і взаємодією реорганізованої частинки з електродом у приелектродному просторі.

В роботах [90, 91] проведено дослідження електрохімічного окиснення карбідних відходів твердих сплавів. Крім детальної характеристики сплавів, розподілу на групи відповідно до їх промислового використання, авторами проаналізовано вплив форми струму та складу кислотних електролітів на анодний вихід за струмом електрохімічної переробки відходів твердих сплавів типу ВК (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Вплив форми струму і складу кислотних електролітів на анодний вихід за струмом при електрохімічній переробці сплавів марки ВК

Склад електроліту, г/л	Сила струму, А	Температура, °С	Вихід за струмом, %
постійний струм			
HNO <sub>3</sub> , 400	1,5	30	67
HCl, 300	1,5	20	57
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 350	1,5	20	49
змінний струм (синусоїдальний)			
HNO <sub>3</sub> , 400	3	12	9
	4	29	19
	5	38	22
HCl, 300	3	35	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 350	2	30	0
змінний асиметричний струм (напівперіодичний)*			
HNO <sub>3</sub> , 400	2	24	97
	3	27	96
	5	29	98
HCl, 300	5	29	5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 350	2,5	20	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 350 + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 30	2,5	20	15

\*катод – пластини з танталу.

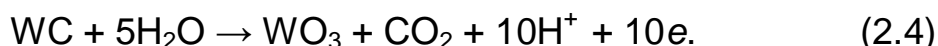
Авторами встановлено утворення суміші  $\text{CO}_2\text{-CO}$  в об'ємному співвідношенні 2:1, при цьому в анодному шламi відбувається накопичення гідратованого вольфраму оксиду  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ . Товарний продукт одержують у вигляді  $\text{Co}_3\text{O}_4$  і  $\text{WO}_3$ . Визначено, що за таких умов найбільший вихід за струмом окиснення сплавів ВК досягається в нітратних електролітах, а ефективність електрохімічного процесу зменшується у ряду:  $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ , як для постійного, так і для змінного струму.

Враховуючи, що достатньо суттєвим недоліком означеного способу переробки є використання високих концентрацій нітратної кислоти, реагентів на її нейтралізацію (залишкова концентрація  $\text{HNO}_3$  у кобальтвмісних розчинах становить 320 – 350 г/дм<sup>3</sup>), необхідність застосування спеціального обладнання і заходів щодо нейтралізації нітрозних газів, які виділяються протягом процесу, М.І. Алканцев і В.Р. Гурієв запропонували [92–94] проводити електроліз у розчинах сульфатної або хлоридної кислот в режимі асиметричного реверсного струму.

Роботи у напрямку використання електролітів на основі сульфатної кислоти проводились багатьма вченими [95-99]. Вагомий внесок у дослідження анодної поведінки псевдосплавів вольфраму в електролітах різного складу зробила група дослідників кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету "Львівська політехніка" за участю проф. О.І. Кунтога [100–103]. Було показано, що окиснення  $\text{WC}$  у розчинах кислот відбувається стадійно з утворенням фазових оксидів вольфраму змінних ступенів окиснення. За даними [104], коричнево-бурий оксид відповідає формулі  $\text{WO}_2$ , фіолетовий –  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ , синій та жовтий –  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$  (або  $\text{WO}_{2,9}$ ) та  $\text{WO}_3$  відповідно.

В роботі [105] відзначено, що кінцевими продуктами анодного окиснення карбіду вольфраму є два гідратованих оксиди – синій

WO<sub>2,9</sub> та жовтий WO<sub>3</sub>, причому утворення останнього відбувається за реакцією:



Для інтенсифікації переробки вторинної сировини вольфраму запропоновано спосіб [106], сутність якого полягає у періодичному додаванні до електроліту на основі сульфатної кислоти окисника (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), що сприяє одержанню під час електролізу стехіометричного вольфраму (VI) оксиду WO<sub>3</sub>, який за цією технологією власне і є товарним продуктом. Утворений оксид легко механічно відшаровується від поверхні сплаву, що дає змогу проводити електроліз безперервно.

Втім необхідно відзначити, що сульфатна кислота, яка застосовується у складі електролітів, не тільки виявляє хімічну агресивність щодо матеріалу обладнання, але й ускладнює розчинення кислотних компонентів сплаву, до яких відносять вольфраму оксиди W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, а також сполук карбону, що можуть входити до складу сплаву. З огляду на це авторами [107] було запропоновано використовувати для переробки псевдосплавів вольфраму розчин фосфатної кислоти. Для розділення вольфраму карбіду і кобальту при електрохімічній переробці брухту ВК6 рекомендовано використовувати розчин Н<sub>3</sub>Р<sub>0</sub><sub>4</sub> концентрацією 1,25 моль/дм<sup>3</sup>. Відзначено, що при потенціалі 0,7 В починається розчинення карбідної складової з виділенням карбону (IV) оксиду [108].

У 80–90-х роках ХХ-го сторіччя авторами [109–113] були проведені дослідження щодо анодної поведінки псевдосплавів вольфраму в неводних розчинах, але широкого застосування в промисловості вони не набули.

З огляду на домінування у складі псевдосплавів вольфраму кислотних компонентів (більш 80 %), а також враховуючи доцільність застосування менш агресивних середовищ, широке коло дослідників спрямували зусилля на розробку лужних електролітів і відповідних режимів переробки вторинної сировини. Методами лінійної вольтамперометрії встановлено [114], що швидкість анодного розчинення вольфраму зростає при додаванні до лужного електроліту амоніаку гідроксиду, тоді як додавання до електроліту аніонів  $\text{CO}_3^{2-}$  або  $\text{SO}_4^{2-}$  призводить до зворотного ефекту внаслідок виникнення дифузійних обмежень на стадії транспортування гідроксид-іонів до поверхні, що окиснюється.

Електрохімічне вилучення вольфраму з пилоподібних відходів від заточки твердосплавного інструменту [115] здійснювали в електроліті на основі 5–10 %-вого розчину натрію гідроксиду у циліндричній судині з електропровідного матеріалу при анодній поляризації стінок судини та анодній густині струму 3–6 А/дм<sup>2</sup> протягом 70–120 хв. Метод передбачав інтенсивне перемішування отриманої суспензії, яке здійснювали шляхом обертання при відцентровому прискоренні посудини. Суттєвими недоліками цього методу є необхідність підвищення температури до 363–373 К і використання досить складної системи перемішування для прискорення процесу.

Цілком очікуваним був описаний ефект анодної активації вольфраму за присутності у розчині хлорид- і цитрат-іонів [116], проте, дані щодо анодної поведінки псевдосплавів вольфраму за присутності лігандів різної природи, які сприяють утворенню розчинних комплексних сполук, у світовій науковій літературі не висвітлені.

Другим важливим аспектом, який обумовлює ефективність електрохімічної переробки псевдосплавів вольфраму, є вибір

режиму електролізу. Певну увагу з боку дослідників при створенні енергозощадних технологій привертає застосування нестационарних режимів електролізу [117, 118], хоча в роботі [119] показано, що при застосуванні змінного струму швидкість розчинення вольфраму і вихід за струмом знижуються зі зростанням частоти струму внаслідок зменшення ємнісного опору електроду.

Але слід відзначити, що в поточний час нестационарний електроліз здебільшого використовують для керування перебігом катодних процесів, тоді як їх переваги щодо анодного розчинення пасивних металів і сплавів досліджені та висвітлені недостатньо. Ми вважаємо, що застосування імпульсного електролізу для цільової реалізації саме анодних процесів може стати запорукою контролю і керування перебігом як електрохімічної стадії, так і наступних хімічних реакцій, а також сприяти нівелюванню концентраційних змін у прианодному просторі.

## **2.2. Склад електроліту і рН**

Важливим технологічним аспектом електрохімічної переробки псевдосплавів вольфраму, зокрема твердих сплавів типу ВК, є цілеспрямований вибір і обґрунтування складу електроліту і рН, оскільки особливості хімічних властивостей сплавотвірних компонентів зумовлюють їх досить різну анодну поведінку залежно від рН розчину.

Вирішити питання інтенсифікації процесу селективного розчинення псевдосплавів, на наш погляд, можливо шляхом додавання до складу лужного електроліту лігандів, які б задовольняли наступним вимогам:

– висока хімічна стійкість у лужному середовищі та при анодній поляризації;

– здатність утворювати стійкі комплекси з компонентами сплаву;

– висока розчинність як лігандів, так і утворених комплексів, навіть при постійному зростанні концентрації продуктів окиснення в приелектродному просторі;

– нетоксичність лігандів і продуктів реакції, отриманих за їх участю;

– невисока собівартість.

Переліченим вимогам задовольняє досить вузьке коло сполук, серед яких в першу чергу привертають увагу аніони багатоосновних неорганічних (дифосфати) і органічних (цитрати) кислот. Слід відзначити, що в лужному середовищі дифосфат-іони існують переважно у депротонованій формі  $P_2O_7^{4-}$  (рис. 2.1 а) [30] та здатні утворювати досить стійкі комплекси з кобальтом ( $pK [CoP_2O_7]^{2-} = 6,1$ ) (див. додаток 2). Підвищений рівень рН (>9) розчину, який підтримується внаслідок гідролізу дифосфату, створює цілком природні умови для розчинення вольфраму, окиснення якого у лужному середовищі відбувається з утворенням оксоаніонів. Оксоаніони неметалів з максимальним ступенем окиснення ( $P_2O_7^{4-}$ ) не окиснюються анодно, але схильні до дезоксигенації і дегідратації, а оксоаніони вольфраму можуть залучатися до внутрішньої сфери комплексів. Крім того, іони вольфраму (VI) мають вільні орбіталі для координації з іншими електродонорними частинками [120], до кола яких можна віднести і оксигенвмісні дифосфати, тому розчинення карбиду вольфраму, імовірно, буде відбуватися з утворенням гетерополікомплексів вольфраму.

Ступінь протонування цитрат-іонів також знижується з підвищенням рН (рис. 2.1 б) [30]. Такий вибір цитрат-іонів в ролі ліганда обумовлений, зокрема, їх здатністю утворювати розчинні комплексні сполуки з кобальтом і вольфрамом (VI). Слід відзначити,

що стійкості моноцитратних комплексів кобальту ( $pK [CoCit]^{1-} = 4,8$ ) [121] і гетероядерних цитратних комплексів вольфраму ( $pK [W(C_6H_4O_7)_2]^{2-} = 5,1$ ) [122] суттєво не відрізняються, тому можна очікувати утворення в електроліті змішаного гетероядерного комплексу  $[CoCitWO_4]^{3-}$ .

З огляду на результати досліджень, в яких використано лужні електроліти з додаванням іонів-активаторів [123-128], необхідно провести співставлення анодної поведінки псевдосплаву ВК як у присутності хлорид-іонів, так і в розчинах, що містять індивідуальні ліганди або їх суміші.

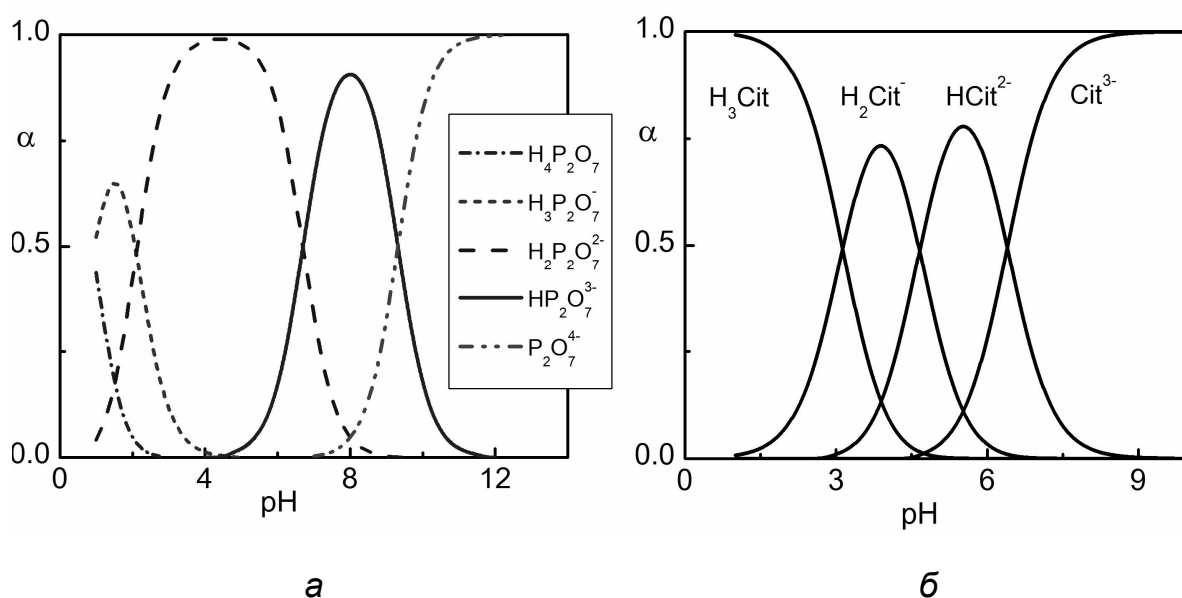


Рисунок 2.1. Діаграми іонних рівноваг у системах: а –  $P_2O_7^{4-} - H_2O$ ;  
б –  $Cit^{3-} - H_2O$

Аналіз кінетичних закономірностей і встановлення стадійності та механізму окиснення псевдосплавів у розчинах із варійованим вмістом лігандів і рН складає підґрунтя для оптимізації складу електроліту і режимів електролізу, завдяки яким вирішується основне завдання – інтенсифікація процесу електрохімічної переробки псевдосплавів вольфраму. Закономірності перебігу

анодних процесів на окремих складових і сплаві складають підґрунтя для оптимізації складу полілігандних електролітів.

Відомо, що окиснення карбону у лужному середовищі відбувається без ускладнень [129], тому увагу зосереджено на електрохімічній поведінці вольфраму і кобальту, які саме і відповідають за пасивацію аноду.

### 2.3. Електрохімічна поведінка системи WC – Co – P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>

**2.3.1. Анодна поведінка вольфраму в лужному електроліті за присутності дифосфат-іонів.** Встановлення механізму електродних процесів можна провести із застосуванням алгоритму аналізу поляризаційних залежностей, який базується на визначенні характеристичних критеріїв електродних реакцій і використанні загального рівняння електрохімічної кінетики, згідно якому миттєвий струм одностадійного електродного процесу, контрольованого швидкістю напівнескінченної лінійної дифузії реагенту до плаского електрода з постійною поверхнею, визначають за рівнянням Рендлса-Шевчика [130]:

$$I = PzFAcD^{1/2} \left( \frac{zFs}{RT} \right)^{1/2}, \quad (2.5)$$

де  $P$  – функція  $zFst/2RT$ ,  $A$  – площа електрода, см<sup>2</sup>;  $c$  – концентрація електродноактивної речовини, моль/дм<sup>3</sup>;  $D$  – коефіцієнт дифузії електроактивної речовини, см<sup>2</sup>/с;  $s$  – швидкість розгортки потенціалу, В/с.

При потенціалі піку  $E_p$  функція  $P$  має максимальне значення, а рівняння струму піка  $I_p$  оборотного процесу має вигляд:

$$I_p = 0,446 \frac{(zF)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} AD_o^{1/2} s^{1/2} c_o. \quad (2.6)$$

Логарифмування рівняння (2.6) дає діагностичний критерій Семерано

$$X_s = \left( \frac{\Delta \lg I_n}{\Delta \lg s} \right)_c, \quad (2.7)$$

значення якого може змінюватись в межах від 0 до 1. Для процесів, які лімітуються стадією перенесення заряду, дифузії, а також хімічною реакцією,  $X_s = 0,5$ . Значення  $X_s$  від 0,5 до 1 вказує на наявність адсорбційних ускладнень електродного процесу, а для каталітичних реакцій  $X_s = 0$  [131].

Для встановлення числа лігандів, які беруть участь у стадії іонізації, необхідно визначити порядки електродних реакцій [132] за індивідуальними компонентами  $p_i$ . Розрахунок  $p_i$  доцільно проводити шляхом визначення нахилу залежності швидкості необоротної електродної реакції від концентрації одного з реагентів при незмінному вмісті решти речовин у координатах  $\lg j - \lg c_i$ :

$$p_i = \frac{\Delta \lg j}{\Delta \lg c_i}, \quad (2.8)$$

де  $j$  – густина струму при фіксованому потенціалі;

$c_i$  – концентрація  $i$ -го сорту іонів у розчині.

Анодні поляризаційні залежності, отримані на спеціально виготовленому вольфрамовому електроді в розчині 0,1...0,01 моль/дм<sup>3</sup> калію дифосфату на фоні 1,0 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при варіюваній швидкості сканування ( $1 \cdot 10^{-1}$ – $2 \cdot 10^{-3}$  В/с) мають класичну форму, яка відбиває перехід від активного розчинення металу в діапазоні потенціалів  $-0,1 \dots +0,6$  В до активно-пасивного стану в інтервалі  $+0,6 \dots +0,9$  В і наступну пасивацію (рис. 2.2). Пасивація поверхні вольфраму обумовлена утворенням важкорозчинних оксидів змінної валентності при потенціалах

+0,9...+2,0 В. На підставі аналізу вольтамперограм можна зробити висновок, що за присутності дифосфат-іонів потенціали активного розчинення вольфраму зсуваються у негативному напрямку порівняно зі значеннями їх у 1 моль/дм<sup>3</sup> розчині калію гідроксиду [85], тобто додавання дифосфату сприяє загальній активації анодного процесу на вольфрамовому електроді. Крім того, підвищення концентрації дифосфат-іонів в електроліті забезпечує зростання густини струму, а, відповідно, і швидкості активного розчинення металу, але дещо звужує зону активно-пасивного стану. Втім, струм у стані пасивності практично не залежить від концентрації дифосфату в електроліті, що є природним, оскільки згадані аніони не беруть участі у формуванні пасивної плівки на поверхні металу, а лише впливають на процес окиснення в активній області. Це, на нашу думку, можна пояснити утворенням гетерополісполук вольфраму та фосфору  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  [133, 134].

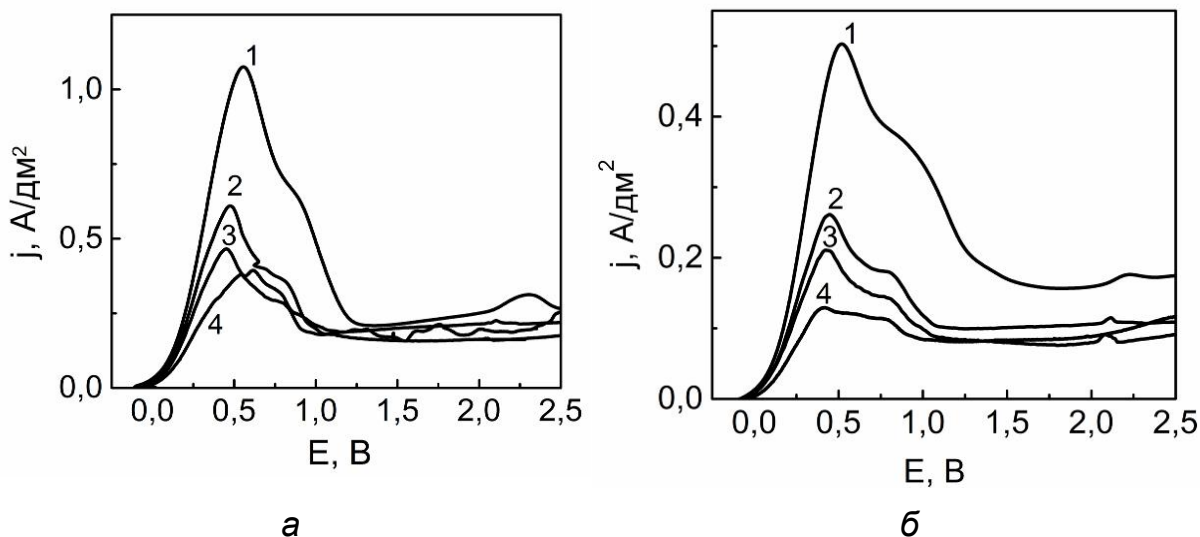


Рисунок 2.2. Анодні поляризаційні залежності вольфраму у розчині 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при додаванні K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, моль/дм<sup>3</sup>: 0,1 (а), 0,05 (б); швидкість розгортки потенціалу s, В/с: 1·10<sup>-1</sup>(1), 2·10<sup>-2</sup>(2), 1·10<sup>-2</sup>(3), 2·10<sup>-3</sup>(4)

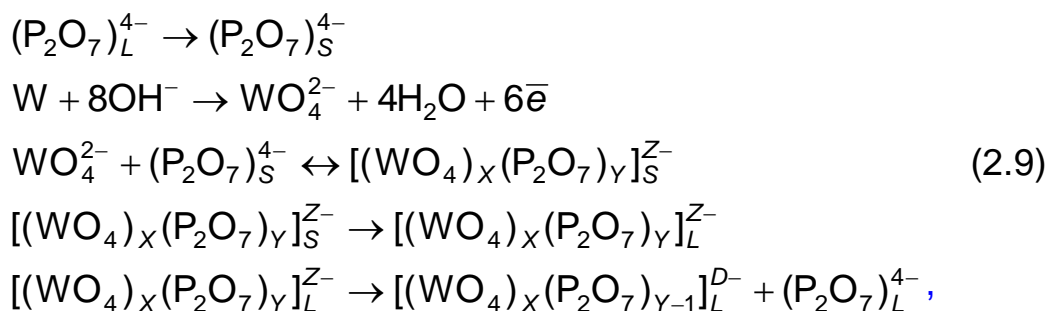
Незважаючи на загальноприйняті у практиці корозійних процесів визначення потенціалів та струмів на анодній поляризаційній залежності як потенціал (струм) пасивації, потенціал (струм) повної пасивності, при дослідженні кінетичних закономірностей оперують поняттями відповідно потенціал (струм) піку, які саме і надалі будуть вживатися в тексті. При збільшенні швидкості розгортки потенціалу густина струму піку зростає, потенціал піку зсувається у позитивний бік (табл. 2.2), що є доволі прогнозованим, але геометрія поляризаційних залежностей змінюється і спостерігається загострення піку та виродження післяпіку. Оскільки післяпик на поляризаційній залежності в області активно-пасивного стану свідчить про формування низки оксидів змінної валентності [134], концентрація дифосфат-іонів на його характеристики практично не впливає.

Таблиця 2.2 – Кількісні характеристики процесу анодного окиснення вольфраму у розчині 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> за присутності дифосфат-іонів

Вміст дифосфат-іонів, моль/дм <sup>3</sup> (рН 10)	Швидкість сканування потенціалу, В/с	$E_c, В$	Потенціал піку, $E_p, В$	Густина струму піку, $j_p, А/дм^2$
0,1	0,1	-0,11	0,57	1,12
	0,02	-0,11	0,50	0,6
	0,01	-0,10	0,48	0,45
	0,002	-0,10	0,55	0,38
0,05	0,1	-0,09	0,51	0,52
	0,02	-0,11	0,46	0,26
	0,01	-0,09	0,45	0,21
	0,002	-0,08	0,43	0,13

Величина критерію Семерано  $X_s$  при анодному окисненні вольфраму у дифосфатному розчині дорівнює 0,28 і 0,35 при

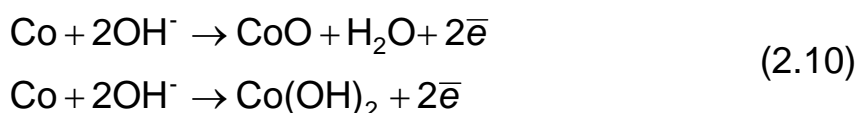
концентрації дифосфату 0,1 і 0,05 моль/дм<sup>3</sup> відповідно, що свідчить про уповільнену стадію перенесення заряду. Уявний порядок реакції за дифосфат-іонами  $p_i$  становить 1, що підтверджує справедливість припущення про наступну хімічну стадію формування гетерополікомплексів вольфраматів з дифосфатами. Концентрація  $\text{OH}^-$ -іонів на межі електрод / електроліт знижується внаслідок перебігу електродної реакції, отже рН в об'ємі розчину буде вищий за рН в прианодному просторі. Оскільки гетерополісполукам, як відомо, притаманна схильність до розпаду у лужному середовищі [135], можна стверджувати, що у досліджуваному розчині послідовно перебігатимуть реакції:



де значення коефіцієнтів  $X$  та  $Y$  залежать від концентрації і знаходяться в межах 1...2, а індекси  $( )_L$  та  $( )_S$  позиціонують частинки в розчині та на поверхні електроду, відповідно.

**2.3.2. Анодна поведінка кобальту в лужному електроліті на основі дифосфату калію.** Аналіз анодних поляризаційних залежностей кобальту (рис. 2.3 а) у розчині на фоні 1,0 моль/дм<sup>3</sup> натрію сульфату з варійованою концентрацією дифосфат-іонів свідчить, що активне розчинення металу відбувається в інтервалі потенціалів +0,3...+1,0 В, далі спостерігається різке падіння густини струму з його наступним незначним підвищенням та переходом до пасивного стану при подальшій анодній поляризації. Зменшення швидкості сканування потенціалу  $s$  приводить до розширення

області пасивації, а густина струму пасивації та струм у пасивному стані зменшуються. Це відбувається досить закономірно, оскільки кобальту взагалі не притаманне активне розчинення у лужному середовищі завдяки основному характеру оксидів і гідроксидів Co (II), які і входять до складу пасивних поверхневих шарів. Отже, утворення на поверхні аноду нерозчинних сполук кобальту за реакціями:



суттєво знижує швидкість анодного окиснення. При потенціалах, позитивніших за +1,7 В, спостерігається значне підвищення густини струму, яке обумовлено перебігом реакції виділення кисню.

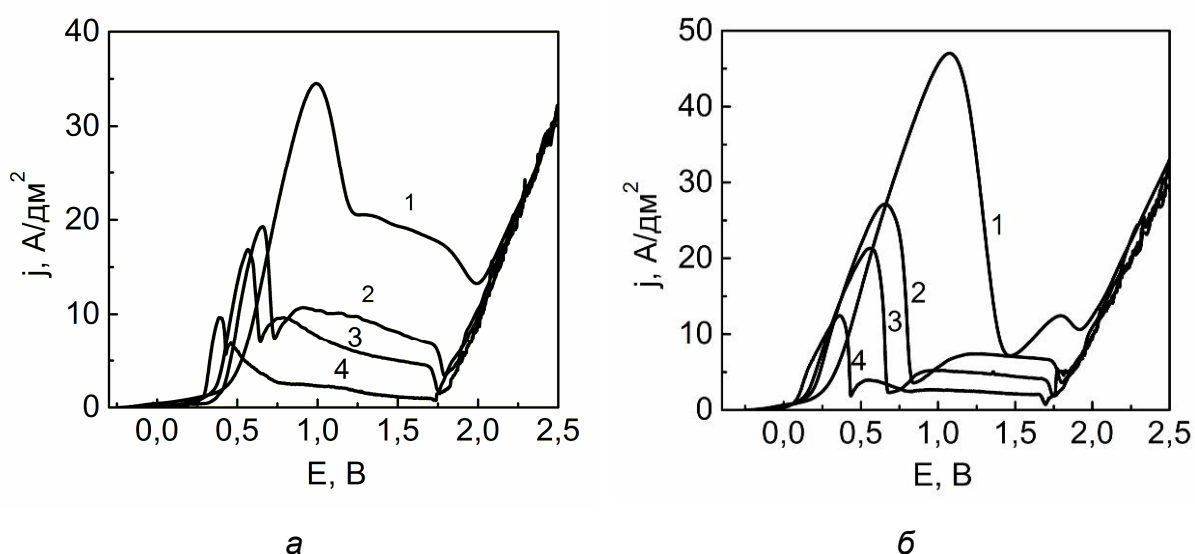
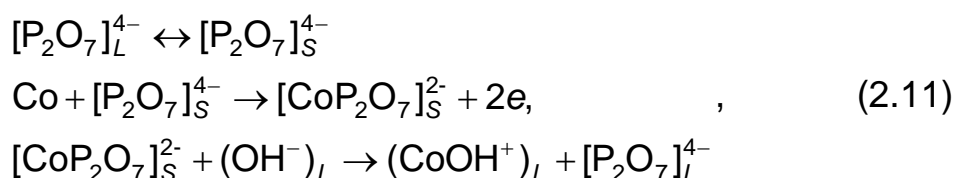


Рисунок 2.3. Анодні поляризаційні залежності кобальту у розчині 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при додаванні K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, моль/дм<sup>3</sup>: 0,1 (а), 0,05 (б); швидкість розгортки потенціалу  $s$ , В/с:  $1 \cdot 10^{-1}$ (1),  $2 \cdot 10^{-2}$ (2),  $1 \cdot 10^{-2}$ (3),  $2 \cdot 10^{-3}$ (4)

Критерій Семерано  $X_s$ , розрахований для реакції окиснення кобальту у лужному розчині за присутності дифосфат-іонів, незалежно від їх концентрації становить 0,35 і свідчить про гальмування стадії іонізації, ускладненої хімічною реакцією. Слід

відзначити, що підвищення концентрації дифосфатів у розчині викликає зниження швидкості розчинення (табл. 2.3), водночас густина струму пасивного стану при цьому зростає (рис. 2.3 б), а порядок реакції за дифосфат-іонами становить близько  $-1$ . Отже процес анодного розчинення кобальту перебігає через послідовні стадії адсорбції лігандів, іонізації, утворення поверхневих комплексів, причому цей процес є більш інтенсивним при наявності надлишку лігандів порівняно з концентрацією гідроксид-іонів.

Таким чином, присутність дифосфат-іонів ініціює перебіг суміщеного з вищенаведеними реакціями конкуруючого процесу утворення розчинних комплексних сполук кобальту за схемою:



Підвищення струму в стані повної пасивності при зростанні концентрації дифосфат-іонів (рис.2.3) підтверджує їх участь в анодному процесі та депасивуючу дію.

Таблиця 2.3 – Кількісні характеристики процесу розчинення кобальту у розчині  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  при додаванні дифосфат-іонів (рН 10)

Вміст дифосфат-іонів, моль/дм <sup>3</sup>	Швидкість сканування потенціалу, В/с	$E_c, \text{В}$	Потенціал піку, $E_p, \text{В}$	Густина струму піку, $j_p, \text{А/дм}^2$
0,1	0,1	-0,23	1,00	35,60
	0,02	-0,23	0,67	19,28
	0,01	-0,23	0,58	16,35
	0,002	-0,23	0,41	9,17
0,05	0,1	-0,30	1,1	47,75
	0,02	-0,30	0,66	27,17
	0,01	-0,30	0,58	21,16
	0,002	-0,30	0,38	12,08

**2.3.3. Анодна поведінка псевдосплаву ВК8 в лужному електроліті на основі дифосфату калію.** Група сплавів типу ВК має досить широкий діапазон марок, які відрізняються між собою співвідношенням вмісту складових (див. додаток 3), що, власне, і зумовлює їх властивості та галузі застосування. Дослідження електрохімічної поведінки псевдосплавів ВК нами проведено на зразках з різним вмістом компонентів (табл.2.4), елементний склад яких визначали рентгенівським флуоресцентним методом з використанням портативного рентгенівського універсального технічного спектрометра «Спрут». За результатами досліджень встановлено, що розбіжність у складі зразків не впливає на механізм процесу анодного розчинення, що цілком природно, оскільки електродні процеси перебігають на поверхні матеріалу і супроводжуються постійною зміною складу поверхні матеріалу аноду. Наведені у цьому розділі результати досліджень анодної поведінки псевдосплавів ВК і визначення механізму електродних реакцій відносяться до псевдосплаву ВК8.

Таблиця 2.4 – Хімічний склад досліджуваних зразків псевдосплавів вольфраму, мас %

Зразок	WC	Co	Fe
1	92,4	6,6	1,0
2	88,2	10,7	1,1
3	79,7	16,9	3,4
4	98,6	0,5	0,9
5	97,2	2,7	0,1

Характер анодних поляризаційних залежностей (АПЗ) псевдосплаву ВК8 у розчині на основі дифосфату (рис. 2.4) суттєво відрізняється від вольтамперограм, отриманих для окремих складових – вольфраму і кобальту. Так, наявні два піки в інтервалі потенціалів +0,3...+0,7 В і +1,9...+3,3 В (табл. 2.5), які відбивають

внесок окремих компонентів у процес розчинення сплаву. Пік на вольтамперограмах сплаву ВК8 при потенціалі +0,32 В відповідає процесу окиснення кобальту, який супроводжується утворенням нерозчинних оксидів і гідроксидів, оскільки величина густини струму  $j_{п1}$  залежить від вмісту кобальту в сплаві. При подальшому зростанні потенціалу на АПЗ з'являється друга хвиля при потенціалах +1,9 ... +2,8 В, яка відбиває процес окиснення поверхневої пасивної плівки з утворенням розчинних комплексів  $[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$  і оксовольфраматів  $(\text{WO}_4)^{2-}$ .

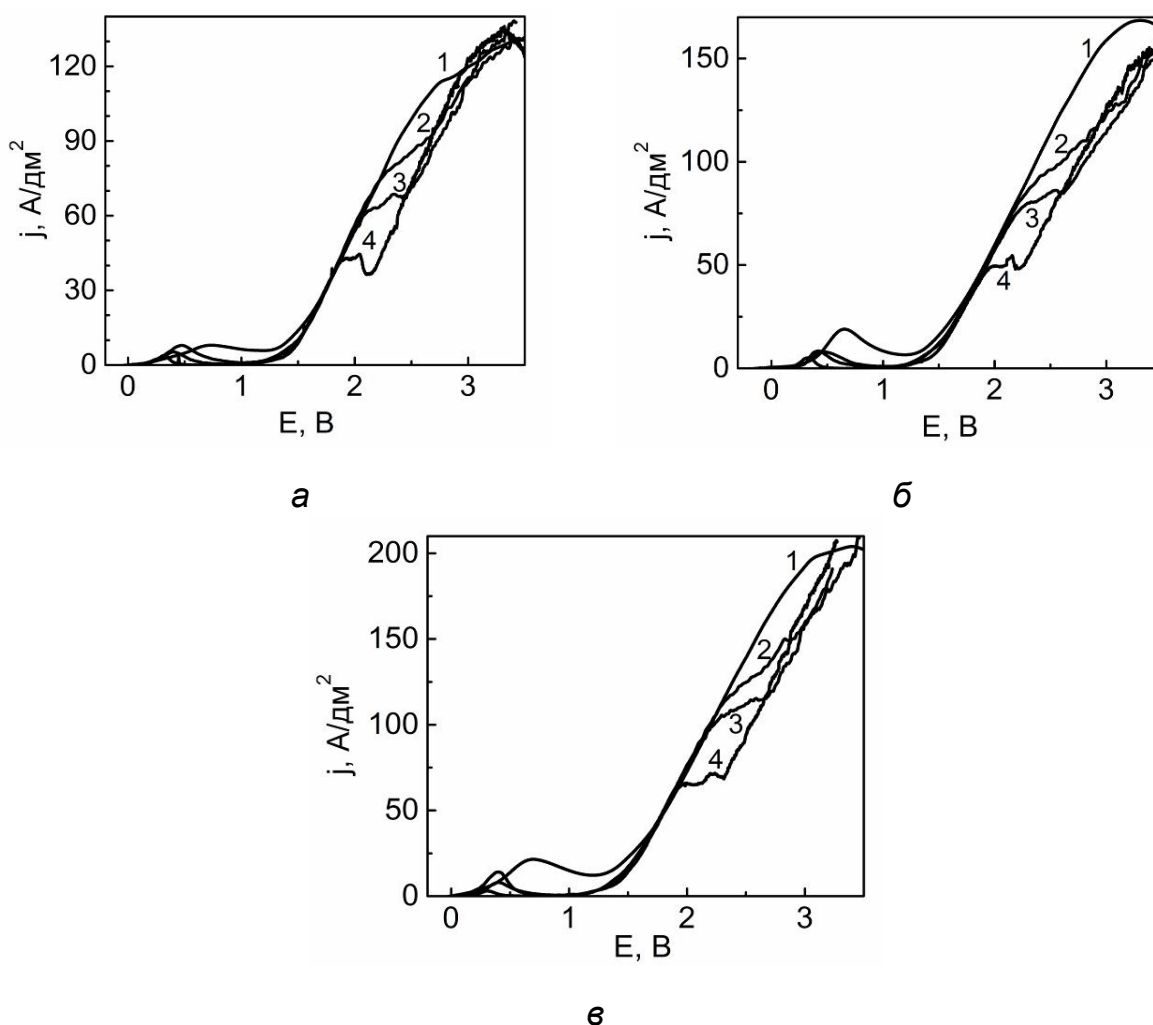


Рисунок 2.4. Поляризаційні залежності анодного розчинення сплаву ВК8 у розчині 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при додаванні K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, моль/дм<sup>3</sup>: 0,1 (а), 0,05 (б), 0,01 (в); швидкість розгортки потенціалу  $s$ , В/с:  $1 \cdot 10^{-1}$ (1),  $2 \cdot 10^{-2}$ (2),  $1 \cdot 10^{-2}$ (3),  $2 \cdot 10^{-3}$ (4)

Зростання  $j_p$  при збільшенні  $s$ , лінійний характер залежності  $j_p - \sqrt{s}$  для першої хвилі АПЗ (рис. 2.5 а, б), як і зростання густини струму в області низьких концентрацій при збільшенні швидкості розгортки потенціалу (рис. 2.6) вказують на гальмування стадії перенесення заряду, ускладненої адсорбцією реагентів та наступною хімічною реакцією. Отже, можна зробити висновок, що на поверхні аноду відбувається адсорбція лігандів, а наступною хімічною реакцією є утворення дифосфатних комплексів кобальту складу  $[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$ . Наявність адсорбційних ускладнень анодного процесу відбиває і зростання кінетичного критерію на залежності  $j_p / c - c$  в області низьких концентрацій дифосфату (рис. 2.6 б).

Таблиця 2.5 – Кількісні характеристики анодного розчинення сплаву CoWC у лужному електроліті на основі калію дифосфату (рН 10)

Вміст $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , моль/дм <sup>3</sup>	Швидкість сканування потенціалу, В/с	$E_{\text{стац}}, \text{В}$	I хвиля		II хвиля	
			$E_{\text{п1}}, \text{В}$	$j_{\text{п1}}, \text{А/дм}^2$	$E_{\text{п2}}, \text{В}$	$j_{\text{п2}}, \text{А/дм}^2$
0,1	0,1	-0,063	0,71	8,15	2,74	114,11
	0,02	-0,059	0,51	7,60	2,32	78,78
	0,01	-0,059	0,45	5,51	2,16	63,15
	0,002	-0,053	0,36	2,62	1,93	42,92
0,05	0,1	-0,14	0,62	19,81	3,30	168,58
	0,02	-0,10	0,48	8,12	2,43	93,50
	0,01	-0,15	0,45	8,10	2,34	80,23
	0,002	-0,10	0,35	4,93	2,01	49,40
0,01	0,1	-0,11	0,66	21,85	3,41	204,5
	0,02	-0,10	0,42	13,92	2,38	117,24
	0,01	-0,12	0,41	8,03	2,23	104,76
	0,002	-0,13	0,33	2,93	2,06	65,58

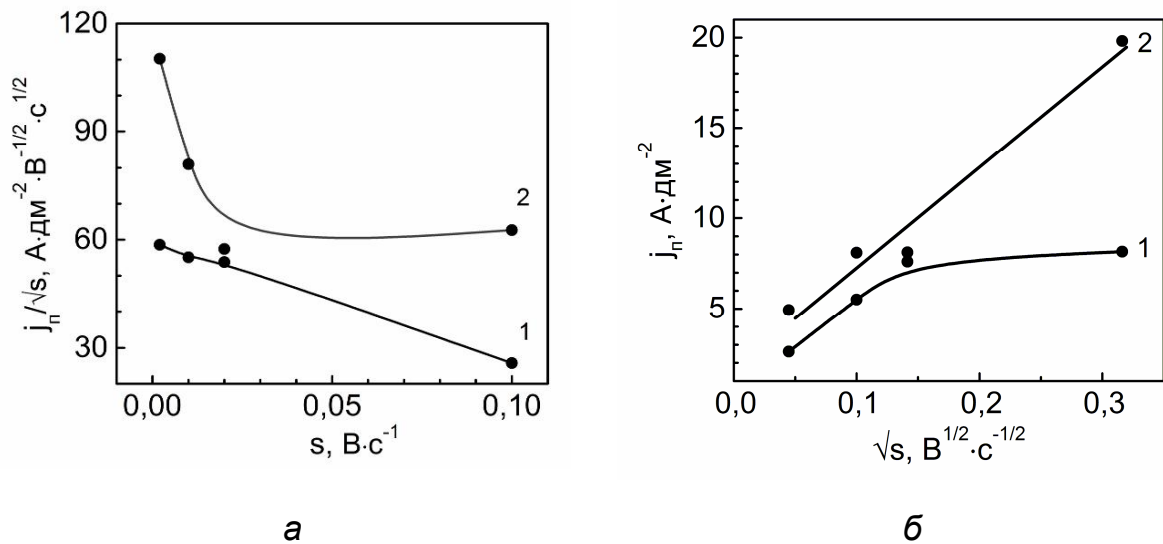


Рисунок 2.5. Залежність характеристичного критерію  $j_p / \sqrt{s}$  (а) і густини струму піку (б) першої хвилі АПЗ сплаву ВК8 від швидкості розгортки потенціалу при розчиненні псевдосплаву ВК8 на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при концентрації K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, моль/дм<sup>3</sup>: 0,1 (1), 0,05 (2), 0,01 (3)

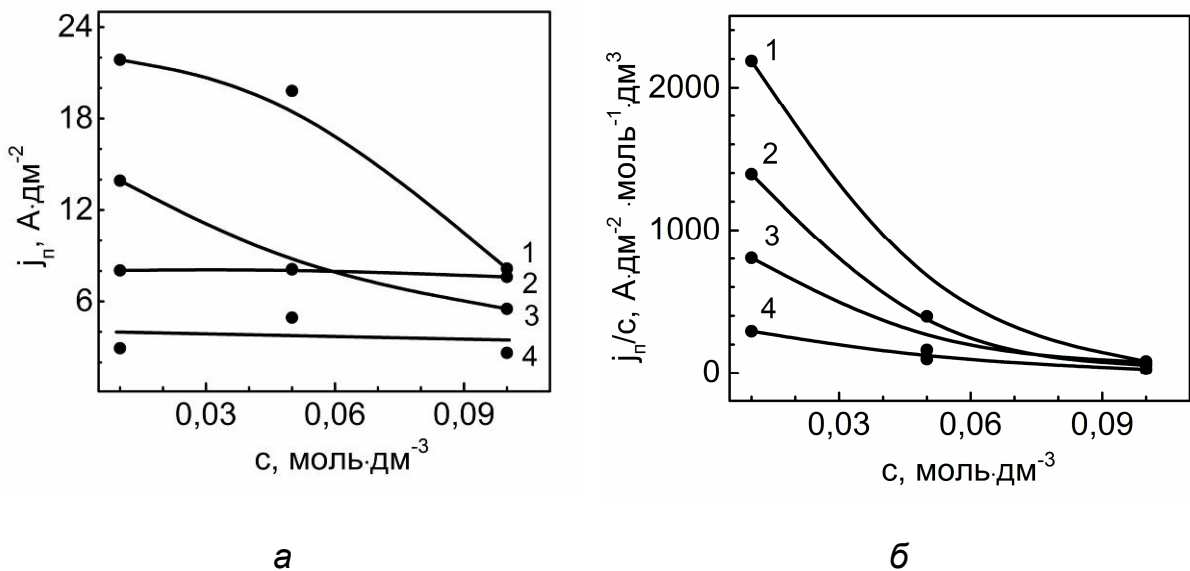


Рисунок 2.6. Залежність густини струму піку (а) та характеристичного критерію  $j_p / c$  (б) першої хвилі АПЗ сплаву ВК8 від концентрації K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> у розчині на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; швидкість розгортки потенціалу  $s$ , В/с:  $1 \cdot 10^{-1}$  (1),  $2 \cdot 10^{-2}$  (2),  $1 \cdot 10^{-2}$  (3),  $2 \cdot 10^{-3}$  (4)

Значення критерію Семерано  $X_s$  для псевдосплаву ВК8, розраховане для першої хвилі АПЗ за присутності 0,1; 0,05 і 0,01 моль/дм<sup>3</sup>  $P_2O_7^{4-}$  становить 0,35; 0,40 і 0,55 відповідно, що також характеризує процес анодного розчинення як необоротний з уповільненою стадією переносу заряду.

Лінійний характер залежності  $E_n - \sqrt{s}$ , особливо при низьких концентраціях ліганду (залежність 3 на рис.2.7 а), та нелінійність залежності  $E_n - \lg s$  для першої хвилі АПЗ (рис.2.7 б) свідчать, що наступна пасивація при зростанні анодного потенціалу відбувається за рахунок утворення фазових оксидів, а не адсорбційних шарів на поверхні сплаву. Таким чином, за недостатньої концентрації ліганду в електроліті та прианодному просторі зберігається імовірність пасивації сплаву. Критерій Семерано  $X_s$  другої хвилі АПЗ, яка відповідає окисненню вольфрамвмісної складової псевдосплаву ВК, при концентрації  $P_2O_7^{4-}$  0,1; 0,05 і 0,01 моль/дм<sup>3</sup> становить 0,30; 0,35 і 0,32 відповідно, що вказує на ускладнення процесу розчинення адсорбцією дифосфат-іонів і продуктів електрохімічної реакції та гальмуванням їх відведення з прианодного простору. Характер залежності  $j_n - \sqrt{s}$  лінійний,  $j_n$  зростає при збільшенні  $s$ , що вказує на наступну реакцію комплексотворення (рис. 2.8 б), причому при збільшенні концентрації дифосфату у розчині внесок хімічної стадії в анодний процес зменшується (рис. 2.8 б, залежність 1).

Лінійний характер залежності  $E_n - \sqrt{s}$  вказує на пасивацію аноду внаслідок адсорбції фазових оксидів компонентів сплаву. Слід відзначити, що при підвищенні концентрації дифосфат-іонів (до 0,1 моль/дм<sup>3</sup>) спостерігається лінеаризація залежності  $E_n - \lg s$  другої хвилі АПЗ (рис.2.9 а, залежність 1), що говорить про паралельну адсорбцію ліганду на поверхні аноду. На гальмування стадії іонізації і наявність адсорбційних ускладнень вказує також геометрія залежностей  $j_n / \sqrt{s}$  від швидкості сканування потенціалу (рис. 2.8 а) і  $j_n / c$  від концентрації ліганду (рис. 2.8 б).

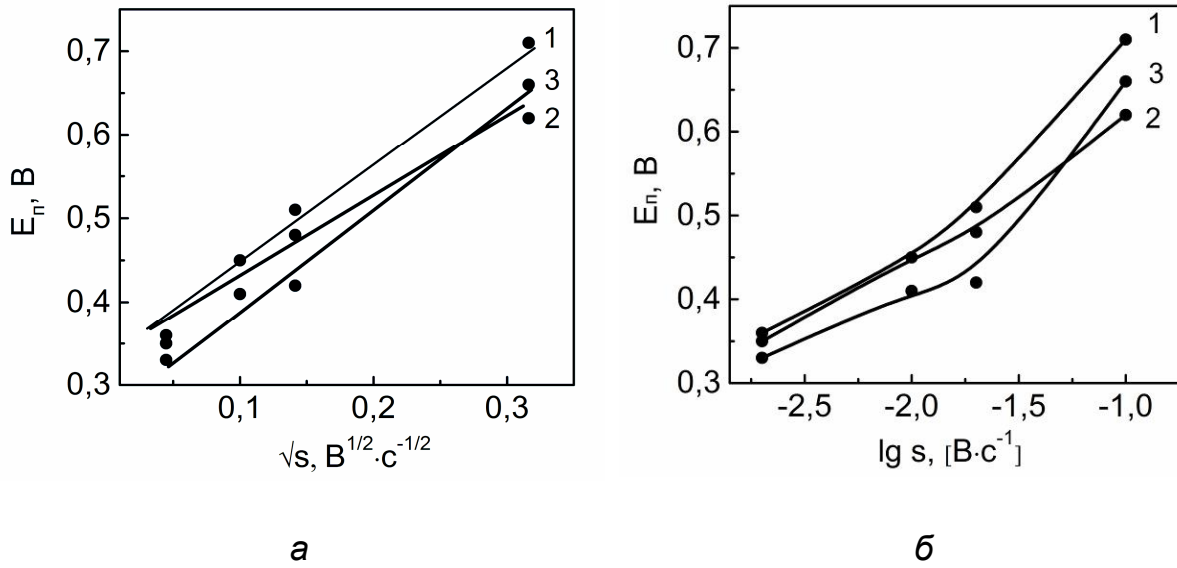


Рисунок 2.7. Залежність потенціалу піку першої хвилі АПЗ сплаву ВК8 від швидкості розгортки потенціалу при розчиненні псевдосплаву вольфраму на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при концентрації K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, моль/дм<sup>3</sup>: 0,1 (1), 0,05 (2), 0,01 (3)

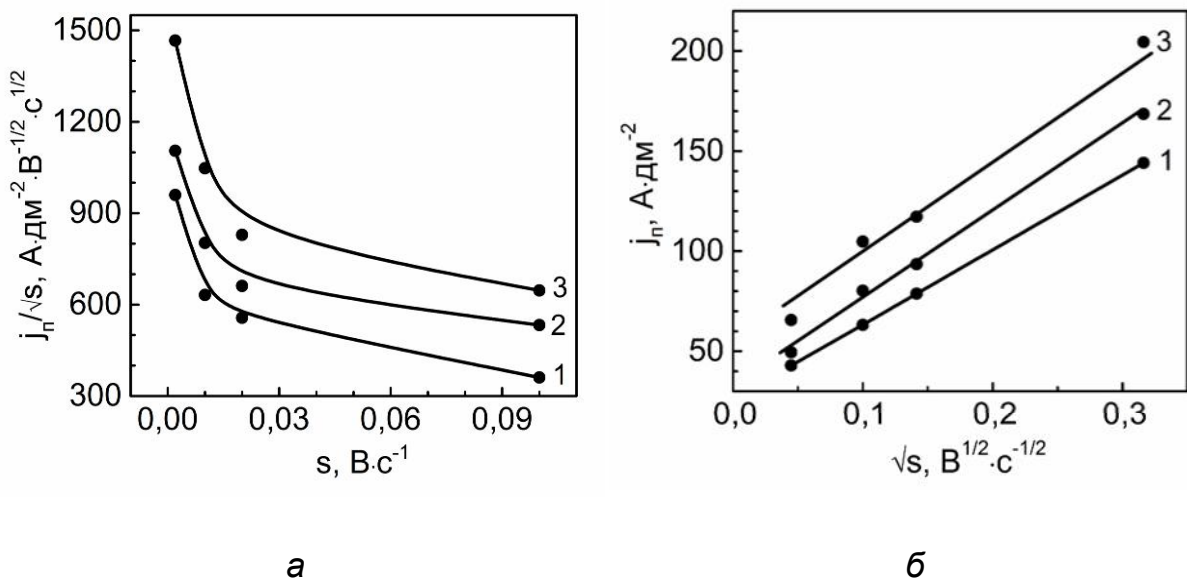


Рисунок 2.8. Залежність характеристичного критерію  $j_p / \sqrt{s}$  (а) і густини струму піку (б) другої хвилі АПЗ сплаву ВК8 від швидкості розгортки потенціалу при розчиненні псевдосплаву вольфраму на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при концентрації K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, моль/дм<sup>3</sup>: 0,1 (1), 0,05 (2), 0,01 (3)

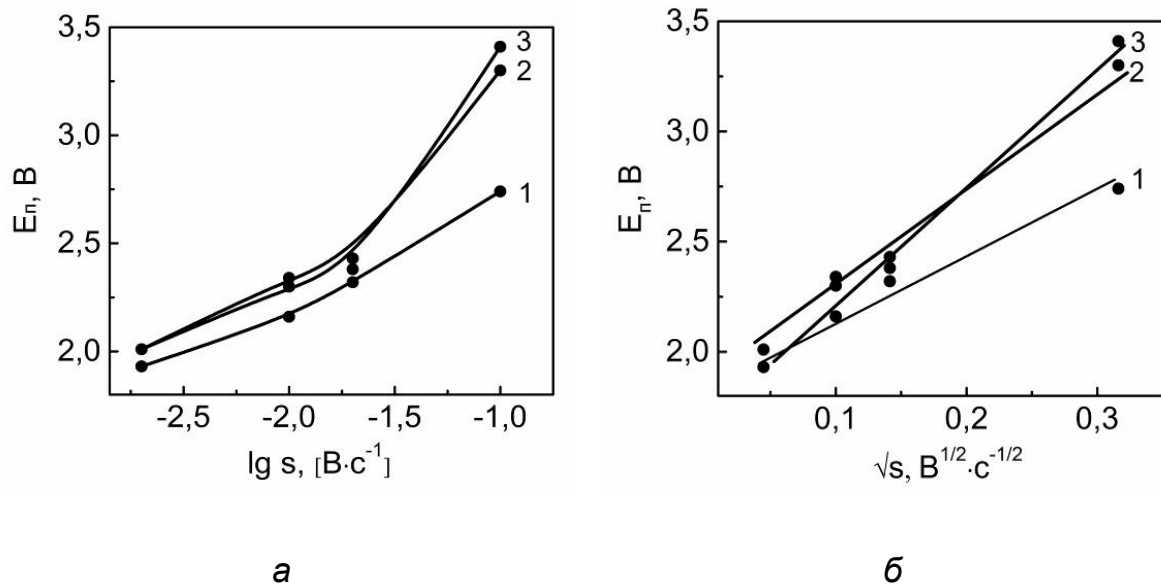


Рисунок 2.9. Залежність потенціалу піку другої хвилі АПЗ сплаву ВК8 від швидкості розгортки потенціалу при розчиненні псевдосплаву вольфраму на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при концентрації  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , моль/дм<sup>3</sup>: 0,1 (1), 0,05 (2), 0,01 (3)

Зменшення густини струму піку при збільшенні концентрації дифосфату (рис.2.10 а), як і зростання відношення  $j_p / s$  в інтервалі низьких концентрацій дифосфат-іонів при пришвидшенні сканування потенціалу (рис.2.10 б), цілком логічно і підтверджує факт утворення поверхневих гетерополікомплексів за реакцією (2.9).

Отже, за присутності дифосфат-іонів розчинення псевдосплаву ВК8 відбувається з утворенням розчинних комплексів  $[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$  і гетерополікомплексів вольфраму з дифосфатами з подальшим розпадом останніх в об'ємі електроліту на оксоаніони вольфраму і дифосфат-іони, а процес лімітується стадією перенесення заряду.

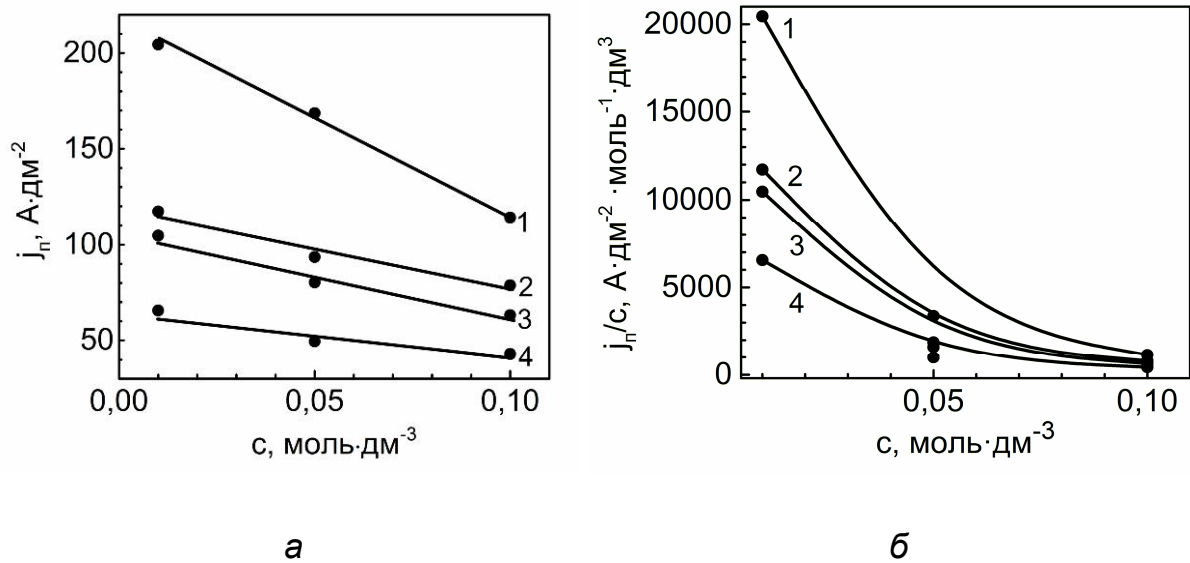


Рисунок 2.10. Залежність густини струму піку (а) та характеристичного критерію  $j_p / c$  (б) другої хвилі АПЗ сплаву ВК8 у розчині на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> від концентрації K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; швидкість розгортки потенціалу  $s$ , В/с: 1·10<sup>-1</sup>(1), 2·10<sup>-2</sup>(2), 1·10<sup>-2</sup>(3), 2·10<sup>-3</sup>(4)

**2.3.4. Анодна поведінка псевдосплаву вольфраму у лужному електроліті при додаванні хлорид-іонів.** Як вже було зазначено, наявність двох піків на вольтамперограмах анодного розчинення псевдосплаву ВК8 віддзеркалює внесок окремих складових псевдосплаву у загальний процес окиснення (рис. 2.11). При потенціалах  $-0,3...-0,2$  В спостерігаються ділянки активного розчинення кобальту, що співпадає з відомостями про анодну поведінку кобальту у лужних розчинах при рН 10,5...12,0 (на фоні 0,5 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [85]. В інтервалі потенціалів  $-0,2...+0,4$  В відбувається пасивація сплаву, а наступне зростання густини струму при потенціалах  $+0,4...+1,5$  В відбиває окиснення карбідної фази і кобальтової складової з наступною пасивацією матеріалу аноду і подальшою репасивацією та виділенням кисню при потенціалах, позитивніших за +1,6 В. Підвищення концентрації дифосфату до 1 моль/дм<sup>3</sup> викликає зсув потенціалу початку другої

хвилі у негативний бік і зростання густини струму з 31 до 40 А/дм<sup>2</sup>, що свідчить про прискорення процесу іонізації карбідно-вольфрамової складової. Водночас, перший пік, який характеризує окиснення кобальту, у 0,5 моль/дм<sup>3</sup> розчині калію дифосфату вироджується. Отже, збільшення концентрації дифосфат-іонів прискорює процес окиснення саме вольфрамвмісної складової сплаву.

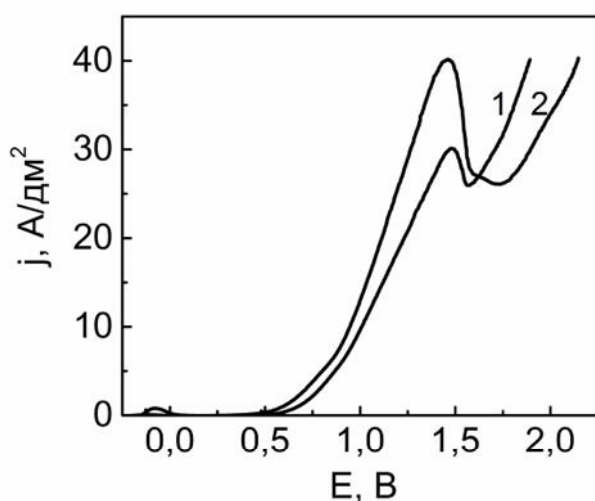


Рисунок 2.11. Анодні поляризаційні залежності псевдосплаву ВК8 у розчині  $K_4P_2O_7$ , моль/дм<sup>3</sup>: 0,5 (1), 1 (2); рН = 9,7

Суттєвий вплив на процес анодного розчинення псевдосплавів вольфраму має величина рН електроліту : при підвищенні рН потенціал напівхвилі та потенціал піку окиснення вольфраму зсуваються у негативному напрямку, що вказує на інтенсифікацію розчинення кислотних складових (рис. 2.12). В той же час густина струму знижується з 31 А/дм<sup>2</sup> при рН 9,7 до 14 А/дм<sup>2</sup> при рН 12,2. Така поведінка вбачається цілком прогнозованою, оскільки розчинення кобальту у водних розчинах відбувається через утворення поверхневих комплексних сполук при взаємодії з аніонами, які знаходяться у розчині [132], тобто підвищення концентрації  $OH^-$  іонів викликає утворення нерозчинних гідроксидів кобальту і, як наслідок, гальмування розчинення матеріалу аноду.

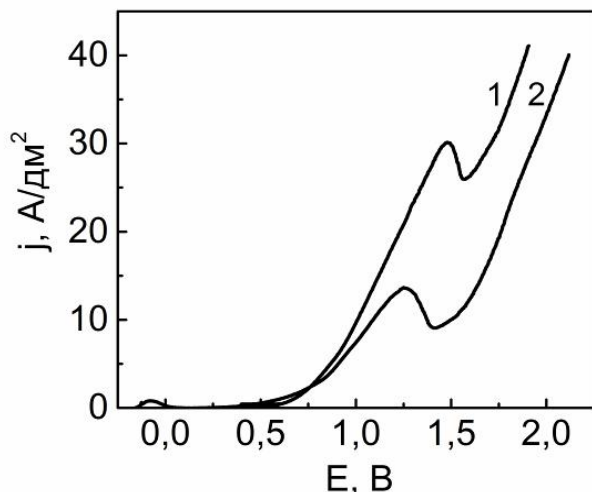


Рисунок 2.12. Анодні поляризаційні залежності псевдосплаву ВК8 у розчині 0,5 моль/дм<sup>3</sup> K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, при рН 9,7 (1), 12,2 (2)

При додаванні до дифосфатного електроліту хлорид-іонів геометрія вольтамперограм не змінюється, але зростання концентрації хлоридів 0,7 моль/дм<sup>3</sup> загальмовує другу хвилю (рис. 2.13), що свідчить про уповільнення стадії іонізації вольфраму. Водночас на поляризаційній залежності спостерігається передпік другої хвилі, який вказує на наявність попередньої хімічної реакції та адсорбційні ускладнення процесу окиснення. Зменшення концентрації хлорид-іонів до 0,35 моль/дм<sup>3</sup> приводить до зростання густини струму піку до 35 А/дм<sup>2</sup>, але відбувається незначний зсув потенціалу піку у позитивний бік.

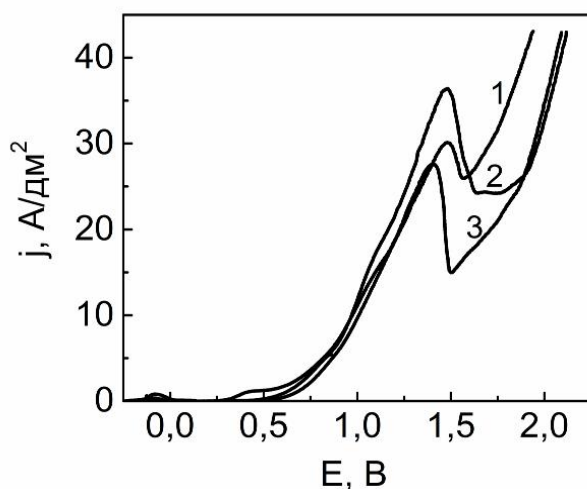


Рисунок 2.13. Поляризаційні залежності анодного розчинення псевдосплаву ВК8 у розчині 0,5 моль/дм<sup>3</sup> K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, при додаванні NaCl, моль/дм<sup>3</sup>: 0 (1), 0,35 (2), 0,7 (3); рН = 9,7

Таким чином, використання лужного електроліту на основі дифосфату інтенсифікує анодне окиснення як вольфрамової, так і кобальтової складової псевдосплавів вольфраму. Враховуючи суттєвий вплив кислотності електроліту на окиснення матеріалу аноду, доцільно підтримувати рН розчину в інтервалі 10...11,5. Додавання до складу електроліту хлорид-іонів дозволяє деяким чином усунути явище пасивації аноду [136, 137], але суттєвого зростання анодного струму не спостерігається, тому, з огляду на імовірність виділення газоподібного хлору за робочих потенціалів (+1,3...+1,5 В), використання хлоридів не вбачається доцільним.

В ряді робіт, присвячених електрохімічній розмірній обробці тугоплавких металів і сплавів [138], запропоновано використання органічних розчинників та лігандів для забезпечення перебігу процесу в активному режимі. Але такий шлях реалізації процесу пов'язаний із суттєвими ускладненнями, тому не виглядає обґрунтованим, в той час як застосування полілігандного електроліту на основі дифосфатів та цитратів лужних металів відкриває перспективи для перероблення вольфрамвмісної вторинної сировини.

## **2.4. Електрохімічна поведінка системи WC – Co – Cit<sup>3-</sup>**

**2.4.1. Анодна поведінка вольфраму в лужному електроліті за присутності цитрат-іонів.** Дослідження кінетичних закономірностей і визначення механізму окиснення вольфраму у розчині 1,0 моль/дм<sup>3</sup> натрію сульфату з концентрацією цитрат-іонів 0,1; 0,05 і 0,01 моль/дм<sup>3</sup> при швидкості сканування потенціалу в інтервалі  $2 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1}$  В/с свідчить, що за присутності у розчині цитрат-іонів відбувається зсув стаціонарного потенціалу  $E_c$  у негативний бік (табл. 2.6). Вольфрам активно розчиняється в інтервалі потенціалів  $-0,2 \dots +0,9$  В, причому густина струму піку та

його форма суттєво залежать від концентрації цитрату. При низьких концентраціях цитрату (до 0,01 моль/дм<sup>3</sup>) на вольтамперограмах наявні дві хвилі, що говорить про стадійне окиснення вольфраму до проміжних сполук (рис. 2.14 а). При збільшенні концентрації цитрату (рис. 2.14 б, в) перший пік стає більш чітким, особливо це спостерігається при зменшенні швидкості розгортки потенціалу. Пасивний стан вольфраму стабілізується – піки стають більш чіткими, а не «розмитими», їх ширина зменшується, а друга хвиля в області активно-пасивного стану вироджується у післяпік (рис. 2.14 б), що свідчить про перебіг наступної хімічної стадії та ускладнення анодного розчинення вольфраму процесами адсорбції.

Таблиця 2.6 – Кількісні характеристики процесу розчинення вольфраму в електроліті 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з додаванням цитрат-іонів

Вміст цитрат-іонів, моль/дм <sup>3</sup> , (рН 10)	Швидкість сканування потенціалу, В/с	$E_c, V$	Потенціал піку, $E_p, V$	Густина струму піку, $j_p, A/dm^2$
0,1	0,1	-0,21	0,90	1,89
	0,02	-0,22	0,54	0,47
	0,01	-0,22	0,54	0,43
	0,002	-0,23	0,53	0,42
0,05	0,1	-0,07	0,57	0,64
	0,02	-0,07	0,52	0,37
	0,01	-0,07	0,50	0,26
	0,002	-0,07	0,48	0,17
0,01	0,1	-0,03	0,57	0,24
	0,02	-0,03	0,53	0,15
	0,01	-0,03	0,51	0,14
	0,002	-0,03	0,48	0,07

На відміну від дифосфатного електроліту, за присутності у розчині цитратів на поляризаційній залежності при потенціалі +2,0 В

спостерігається хвиля, яка при зниженні швидкості розгортки потенціалу стає більш чіткою. Це пояснюється перебігом процесу репасивації вольфраму, при якому він переходить до максимального ступеню окиснення.

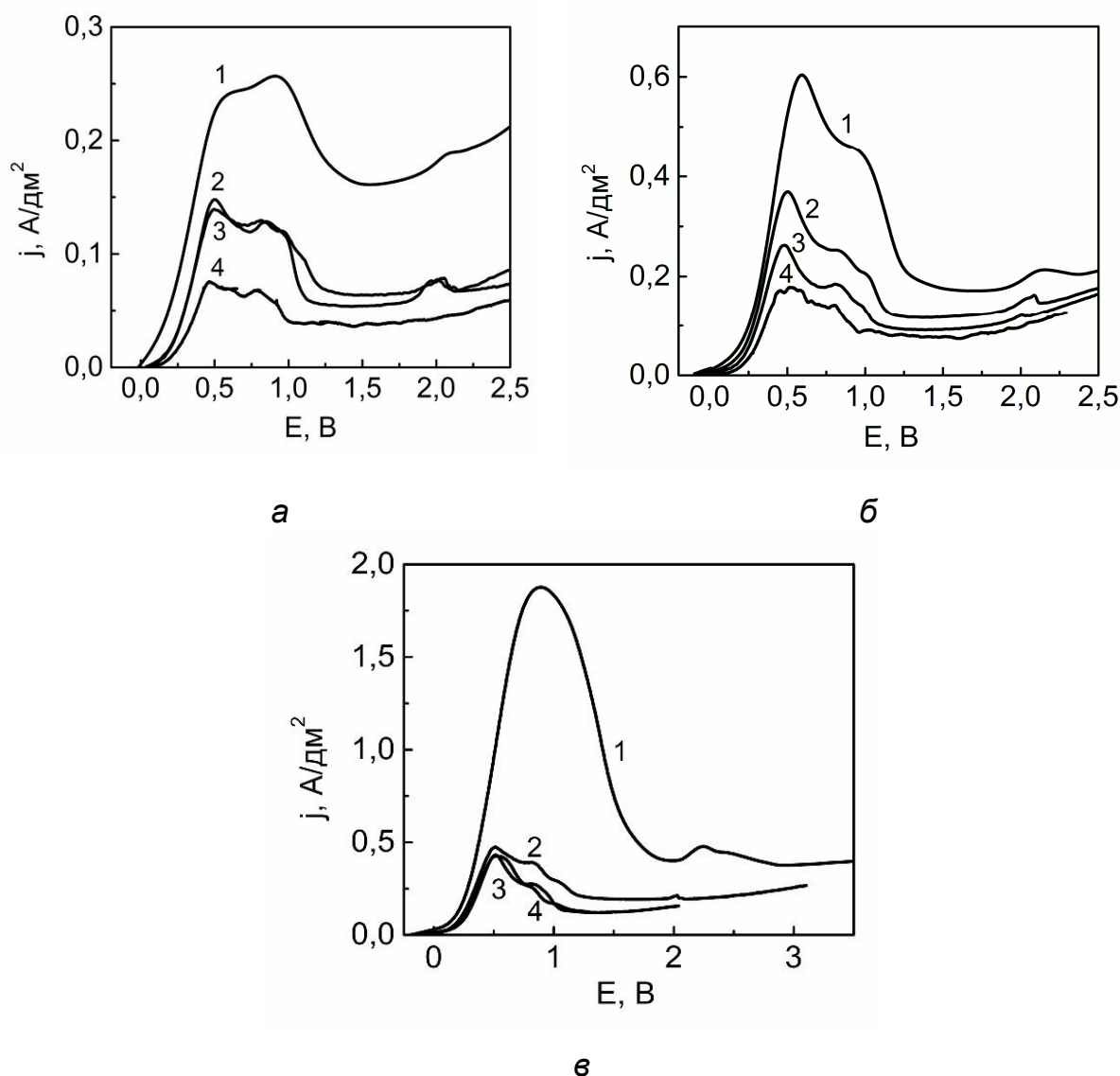
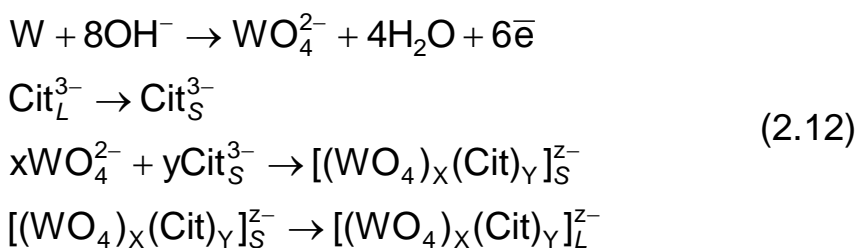


Рисунок 2.14. Анодні поляризаційні залежності вольфраму у розчині 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при концентрації цитрат-іонів, моль/дм<sup>3</sup>: 0,01 (а), 0,05 (б), 0,1 (в); швидкість розгортки потенціалу  $s$ , В/с:  $1 \cdot 10^{-1}$  (1),  $2 \cdot 10^{-2}$  (2),  $1 \cdot 10^{-2}$  (3),  $2 \cdot 10^{-3}$  (4)

Слід відзначити, що густина струму репасивації у цитратному електроліті більша, ніж у дифосфатному, що цілком прогнозовано,

оскільки відбувається утворення стійких гетероядерних комплексів вольфраму з цитратами [139]. Тобто наявність цитрат-іонів у розчині сприяє інтенсифікації процесу анодного розчинення вольфраму.

Розраховані значення критерію Семерано  $X_s$  для реакції анодного окиснення вольфраму у лужному розчині при концентраціях цитрат-іонів 0,05 і 0,01 моль/дм<sup>3</sup> становлять відповідно 0,34 і 0,32, що свідчать про уповільнену стадію перенесення заряду. Слід відзначити, що при підвищенні концентрації цитрат-іонів до 0,1 моль/дм<sup>3</sup> спостерігається зменшення критерію Семерано до 0,05 при низьких швидкостях сканування потенціалу (0,002...0,02 В/с), а при збільшенні швидкості розгортки потенціалу до 0,1 В/с критерій Семерано складає 0,87, що вказує на ускладнення процесу окиснення вольфраму адсорбцією реагенту. Уявний порядок реакції за цитрат-іонами  $\rho(\text{Cit}^{3-})$ , визначений при потенціалі 0,4 В, який відповідає стану активного розчинення вольфраму, становить 0,7, тобто наближається до одиниці. Таким чином можна вважати, що процес анодного окиснення вольфраму в лужному середовищі за присутності цитрат-іонів лімітується стадією іонізації та визначається адсорбцією означених іонів на поверхні аноду і наступною стадією утворення змішаних вольфраматно-цитратних комплексів:



**2.4.2. Анодна поведінка кобальту в лужному електроліті за присутності цитрат-іонів.** Геометрія поляризаційних залежностей анодного розчинення кобальту за присутності цитрат-

іонів у розчині не змінюється, але спостерігається зсув як стаціонарного потенціалу, так і потенціалів пасивації у позитивний бік на 0,2 В. Активне розчинення кобальту відбувається в інтервалі потенціалів  $-0,2 \text{ В} \dots +1,2 \text{ В}$ . Оскільки анодне окиснення кобальту у водних розчинах електролітів відбувається через утворення поверхневих комплексних сполук при взаємодії з аніонами  $\text{OH}^-$ , які відображені у рівняннях (2.10), на поляризаційних залежностях спостерігається різке зниження і наступне незначне зростання густини струму з утворенням «плато» пасивації (рис. 2.15).

Швидкість анодного процесу при цьому залежить від швидкості розчинення оксидної плівки на поверхні аноду. Але за присутності цитрат-іонів густина струму в області пасивності практично у 2 рази вища, ніж у дифосфатному електроліті, та на два порядки величини перевищує аналогічні параметри у лужному розчині (рН 10,0...12,0) на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup> натрію сульфату [85]. Підвищення густини струму в пасивній області відбиває той факт, що за присутності цитрату на поверхні аноду відбувається його адсорбція з наступним утворенням поверхневих моноцитратних комплексів кобальту. Збільшення швидкості сканування потенціалу приводить до зсуву потенціалу піку у позитивний бік, що свідчить про гальмування стадії іонізації. Густина струму піку значно менша порівняно з дифосфатним електролітом (табл. 2.6; 2.7), але при низькій (до 0,01 В/с) швидкості розгортки потенціалу швидкість розчинення кобальту в цитратному електроліті вища, ніж, за інших рівних умов, у розчині дифосфату, що підтверджує припущення про участь цитратів у електродній реакції. Водночас, при зростанні концентрації цитрат-іонів густина струму піку зменшується: за концентрацій цитрат-іонів 0,1; 0,05 і 0,01 моль/дм<sup>3</sup> при швидкості сканування потенціалу 0,02 В/с вона становить 20,44; 23,75 і 27,68 А/дм<sup>2</sup> відповідно.

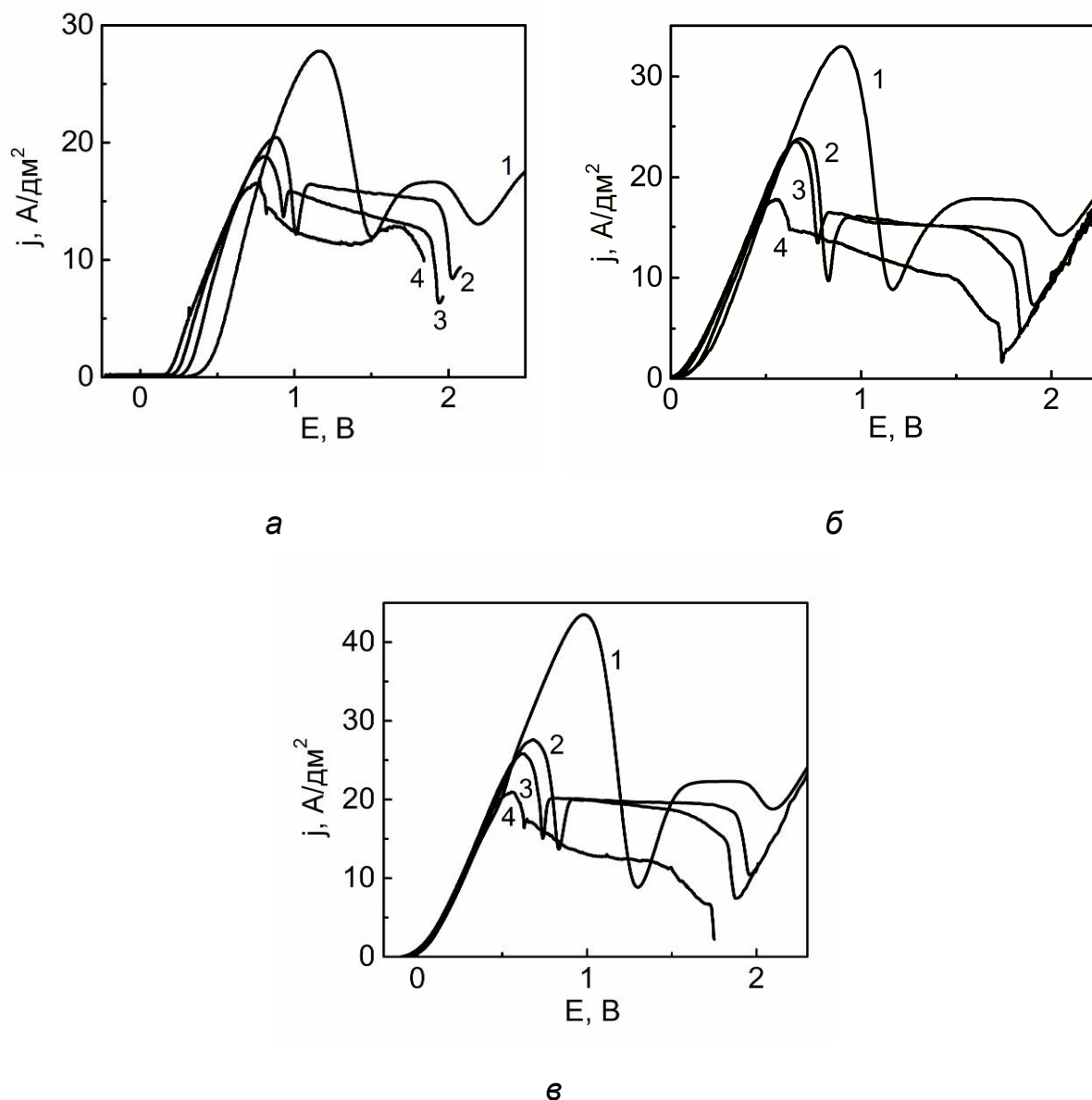


Рисунок 2.15. Анодні поляризаційні залежності кобальту у розчині 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при концентрації цитрат-іонів, моль/дм<sup>3</sup>: 0,1 (а), 0,05 (б), 0,01 (в); швидкість розгортки потенціалу  $s$ , В/с:  $1 \cdot 10^{-1}$  (1),  $2 \cdot 10^{-2}$  (2),  $1 \cdot 10^{-2}$  (3),  $2 \cdot 10^{-3}$  (4)

Такий характер концентраційної залежності можна пояснити впливом процесу адсорбції цитрат-іонів, адсорбційна активність яких у порівнянні з дифосфатами вища. При низьких концентраціях цитрат-іонів (до 0,01 моль/дм<sup>3</sup>) різниця між їх вмістом в об'ємі електроліту  $[\text{Cit}]_L^{3-}$  і на поверхні аноду  $[\text{Cit}]_S^{3-}$  залежить від швидкості

адсорбції, а швидкість анодного процесу визначається саме поверхневою концентрацією електродно-активних частинок. Отже, при недостатній концентрації цитрат-іонів зберігається імовірність пасивації аноду внаслідок перебігу конкуруючої реакції утворення кобальту (II) гідроксиду. Водночас, при надмірному зростанні об'ємної концентрації ліганду поверхневий шар насичується цитрат-іонами, тому і внесок їх у загальний процес розчинення кобальту нівелюється.

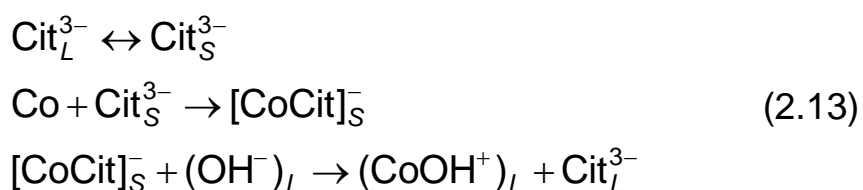
Таблиця 2.7 – Кількісні характеристики процесу розчинення кобальту у розчині 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при додаванні 0,1 моль/дм<sup>3</sup> цитрат-іонів

Вміст цитрат-іонів, моль/дм <sup>3</sup> , (рН 10)	Швидкість сканування потенціалу, В/с	$E_c, В$	Потенціал піку $E_n, В$	Густина струму піку $j_n, А/дм^2$
0,1	0,1	-0,23	1,20	28,07
	0,02	-0,23	0,90	20,44
	0,01	-0,23	0,82	18,80
	0,002	-0,23	0,76	16,53
0,05	0,1	-0,30	0,86	33,13
	0,02	-0,30	0,69	23,75
	0,01	-0,30	0,68	23,28
	0,002	-0,30	0,56	17,78
0,01	0,1	-0,10	1,00	44,24
	0,02	-0,10	0,68	27,68
	0,01	-0,10	0,65	25,68
	0,002	-0,10	0,57	20,58

Значення критерію Семерано  $X_s$  при анодному окисненні кобальту у розчині цитрат-іонів становить 0,14; 0,16 і 0,20 при концентрації цитратів 0,1; 0,05 та 0,01 моль/дм<sup>3</sup> відповідно, що підтверджує висновок про адсорбційні ускладнення анодного

процесу. Уявний порядок реакції за цитрат-іонами, розрахований при сталому значенні потенціалу, становить  $-1,0$ . Отже, можна вважати підтвердженим факт утворення поверхневого цитратного комплексу кобальту при анодному окисненні та його наступне руйнування при десорбції з аноду і переході до розчину.

На підставі визначених кінетичних параметрів процес анодного окиснення кобальту в лужному електроліті за присутності цитратів можна надати у вигляді послідовних стадій:



**2.4.3. Анодна поведінка псевдосплаву ВК8 у лужному електроліті при додаванні цитрат-іонів.** Поляризаційні залежності окиснення псевдосплаву ВК8 у лужному електроліті при додаванні цитрат-іонів характеризуються наявністю двох піків (рис. 2.16), при цьому форма і кількісні характеристики першого піку АПЗ, який відображає окиснення кобальтової складової, ідентичні параметрам першого піку на вольтамперограмі розчинення псевдосплаву за присутності дифосфат-іонів. Друга хвиля, яка відповідає окисненню вольфрамової складової, є більш пологою, що свідчить про гальмування електродної реакції та є цілком прогнозовано для анодної поведінки вольфраму. Слід відзначити, що коли за присутності дифосфат-іонів у розчині зростання густини струму другої хвилі відбувається практично до потенціалів виділення кисню, то хвиля окиснення вольфраму на АПЗ сплаву у розчині цитрату характеризується наявністю піку струму і зони активно-пасивного стану в інтервалі потенціалів  $+1,9 \dots +2,8$  В. При зменшенні швидкості сканування потенціалу на другій хвилі

спостерігається післяпик (рис. 2.16 в). Це можна пояснити тим, що в інтервалі потенціалів +1,9...+2,8 В відбувається розчинення вольфраму до максимального ступеню окиснення (+6) і утворення координаційно насичених гетероядерних комплексів вольфраму з цитратами  $\text{Na}_2[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]$ .

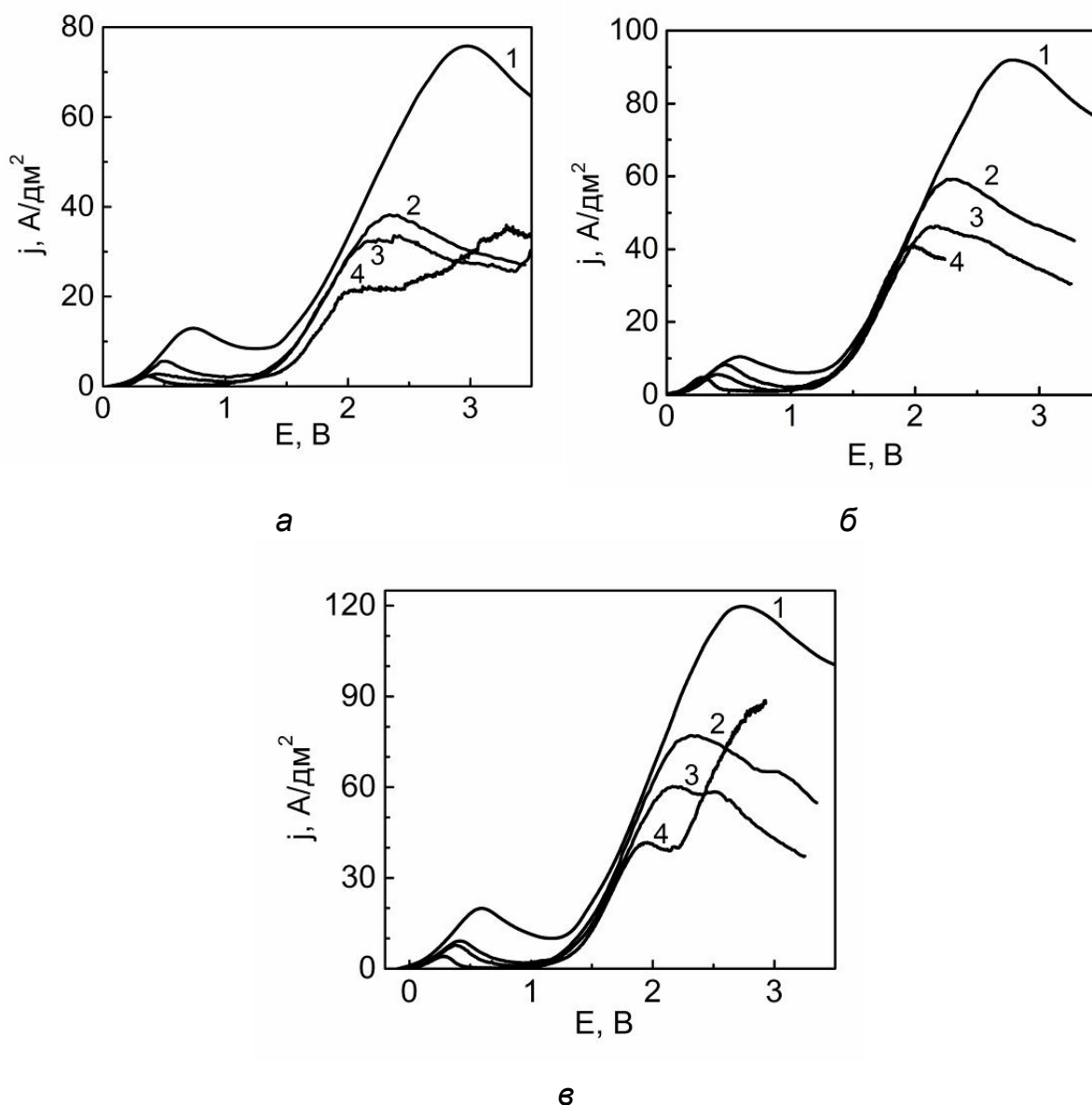


Рисунок 2.16 . Анодні поляризаційні залежності сплаву ВК8 у розчині 1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при додаванні Cit, моль/дм<sup>3</sup>: 0,1 (а), 0,05 (б), 0,01 (в); швидкість розгортки потенціалу  $s$ , В/с:  $1 \cdot 10^{-1}$ (1),  $2 \cdot 10^{-2}$ (2),  $1 \cdot 10^{-2}$ (3),  $2 \cdot 10^{-3}$ (4)

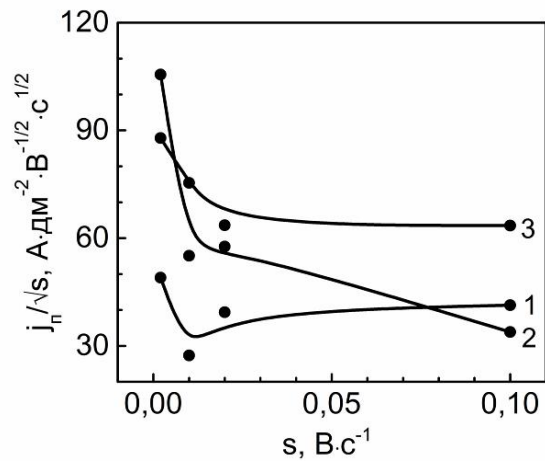
При збільшенні концентрації цитрату спостерігається антибатна зміна густини струму піку другої хвилі (табл. 2.8). На наш погляд, це відбувається внаслідок адсорбції продуктів реакції і уповільненням процесу їх відведення з прианодного шару.

Для більш коректного визначення механізму анодного процесу проаналізуємо характеристичні критерії електрохімічної реакції (рис. 2.17, 2.18).

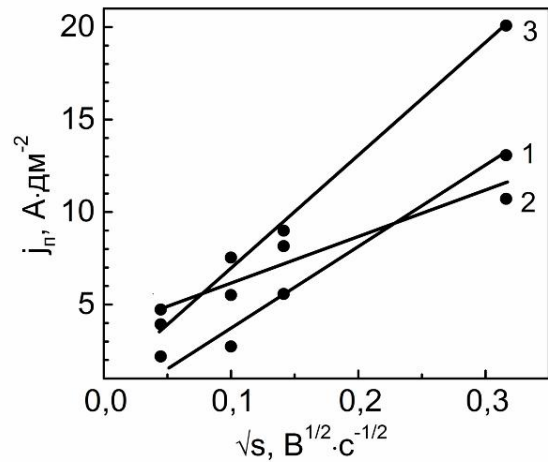
Таблиця 2.8 – Кількісні характеристики анодного розчинення сплаву CoWC у лужному електроліті на основі  $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 5,5H_2O$  (pH 10)

Вміст $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 5,5H_2O$ , моль/дм <sup>3</sup>	Швидкість сканування потенціалу, В/с	$E_c, В$	I хвиля		II хвиля	
			$E_{п1}, В$	$j_{п1}, A/дм^2$	$E_{п2}, В$	$j_{п2}, A/дм^2$
0,1	0,1	-0,07	0,70	13,07	2,92	75,85
	0,02	-0,11	0,51	5,57	2,39	37,96
	0,01	-0,10	0,46	2,73	2,23	32,28
	0,002	-0,08	0,38	2,19	2,06	21,35
0,05	0,1	-0,09	0,56	10,71	2,78	92,19
	0,02	-0,09	0,49	8,15	2,31	59,14
	0,01	-0,09	0,43	5,51	2,18	46,28
	0,002	-0,09	0,30	4,72	1,99	40,73
0,01	0,1	-0,12	0,55	20,08	2,69	119,84
	0,02	-0,12	0,44	8,99	2,32	77,01
	0,01	-0,12	0,40	7,54	2,22	60,06
	0,002	-0,12	0,30	3,93	1,97	41,27

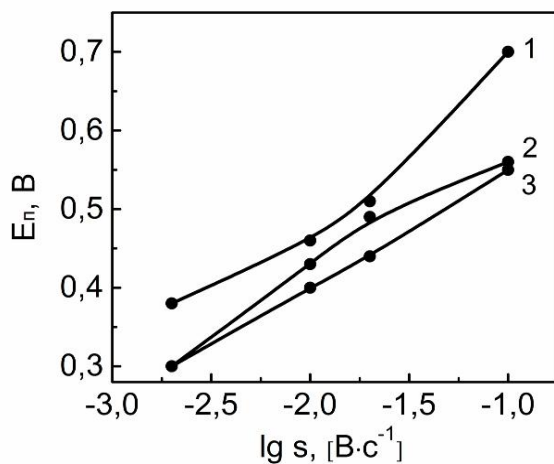
Значення критерію Семерано  $X_s$  для першої хвилі вольтамперограми, яка відображає внесок кобальтової складової в процес окиснення псевдосплаву ВК8, при концентрації цитрат-іонів 0,1; 0,05 і 0,01 моль/дм<sup>3</sup> становить 0,48; 0,35 і 0,41 відповідно, що характеризує процес як необоротний з уповільненою стадією перенесення заряду.



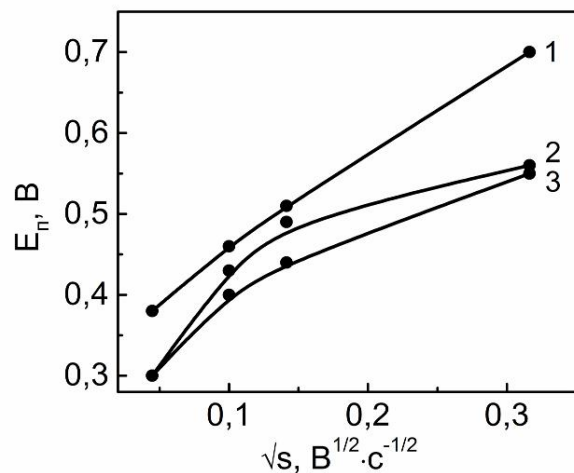
а



б



в



г

Рисунок 2.17. Залежність характеристичного критерію  $j_p / \sqrt{s}$  (а), густини струму піку (б) і потенціалу піку (в,г) першої хвилі АПЗ сплаву ВК8 від швидкості розгортки потенціалу при розчиненні псевдосплаву вольфраму в електроліті 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при концентрації C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>·5,5H<sub>2</sub>O, моль/дм<sup>3</sup>: 0,1 (1), 0,05 (2), 0,01 (3)

Залежність характеристичного критерію  $j_p / \sqrt{s}$  від швидкості сканування потенціалу  $s$  (рис. 2.17 а), в саме – значне зменшення критерію при низьких швидкостях сканування і його незмінність при високих швидкостях розгортки потенціалу свідчать про гальмування стадії перенесення заряду, ускладнену адсорбцією реагенту.

Зростання  $j_p$  при збільшенні швидкості розгортання потенціалу і лінійний характер залежності  $j_p - \sqrt{s}$  також вказує на те, що анодний процес лімітується швидкістю перенесення заряду.

Характер залежностей  $E_p - \lg s$  для першої хвилі на АПЗ і  $E_p - \sqrt{s}$  вказує, що при низьких концентраціях цитратів ( $0,01$  моль/дм<sup>3</sup>) відбувається пасивація поверхні аноду за рахунок адсорбції цитрат-іонів і подальше необоротне окиснення кобальту (залежність 3 на рис. 2.17 в). Збільшення концентрації цитратів у розчині не впливає на електродний процес, навпаки, анод пасивується за рахунок фазових оксидів (залежність 1 на рис. 2.17 г), що пов'язано з утворенням на поверхні більш стійких гідроксидів кобальту. Наявність адсорбційних ускладнень підтверджується і характером залежностей густини струму піку від концентрації цитрат-іонів (рис. 2.18).

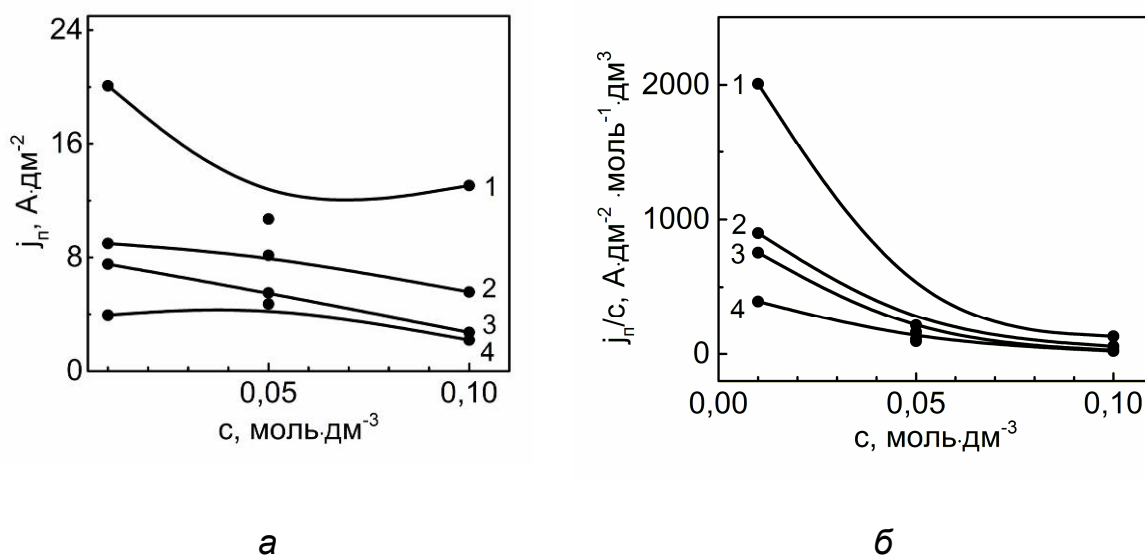


Рисунок. 2.18. Залежність густини струму піку (а) та характеристичного критерію  $j_p / c$  (б) першої хвилі АПЗ сплаву ВК8 у розчині на фоні  $1$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  від концентрації  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ ; швидкість розгортки потенціалу  $s$ , В/с:  $1 \cdot 10^{-1}$ (1),  $2 \cdot 10^{-2}$ (2),  $1 \cdot 10^{-2}$ (3),  $2 \cdot 10^{-3}$ (4)

Розрахований для другої хвилі АПЗ сплаву ВК, яка відповідає окисненню вольфрамової складової, критерій Семерано  $X_s$  у розчинах електролітів з концентрацією натрію цитрату 0,1; 0,05 і 0,01 моль/дм<sup>3</sup> становить 0,32; 0,50 і 0,31 відповідно, що підтверджує необоротність процесу і гальмування стадії іонізації.

Характер залежності густини струму і характеристичного критерію  $j_n/\sqrt{s}$  від швидкості сканування потенціалу (рис. 2.19 а, б) свідчать про гальмування стадії перенесення заряду, адсорбцію іонів  $\text{Cit}^{3-}$  та наступну реакцію комплексотворення. Лінеаризація залежності  $E_n$  від швидкості поляризації у координатах  $E_n - \sqrt{s}$ , підтверджує припущення про пасивацію аноду саме внаслідок утворення фазових оксидів вольфраму змінного ступеню окиснення (рис. 2.19 в), що цілком прогнозовано для анодної поведінки вольфраму.

Зростання кінетичного критерію  $j_n/c$  в області низьких концентрацій цитрату при збільшенні швидкості сканування потенціалу свідчить про адсорбцію цитратів на поверхні аноду (рис. 2.20 б). Зменшення густини струму з підвищенням концентрації цитрат-іонів (рис. 2.20 а) пов'язано зі зростанням координаційного числа вольфраму і стійкості утворених вольфрамат-цитратних комплексів. Враховуючи результати аналізу АПЗ розчинення окремих компонентів сплаву у лужному розчині за присутності цитратів та близькі значення констант стійкості моноцитратів кобальту і комплексів вольфраму з цитратами, можна зробити висновок про ненульову вірогідність існування у розчині змішаних гетероядерних комплексів

Таким чином, аналіз характеристичних критеріїв анодного окиснення сплаву ВК8 свідчить, що за присутності цитрат-іонів анодне розчинення псевдосплавів вольфраму з кобальтовою зв'язуючою відбувається з утворенням розчинних змішаних

цитратних комплексів вольфраму і кобальту, що сприяє підвищенню швидкості розчинення і має депасивуючу дію.

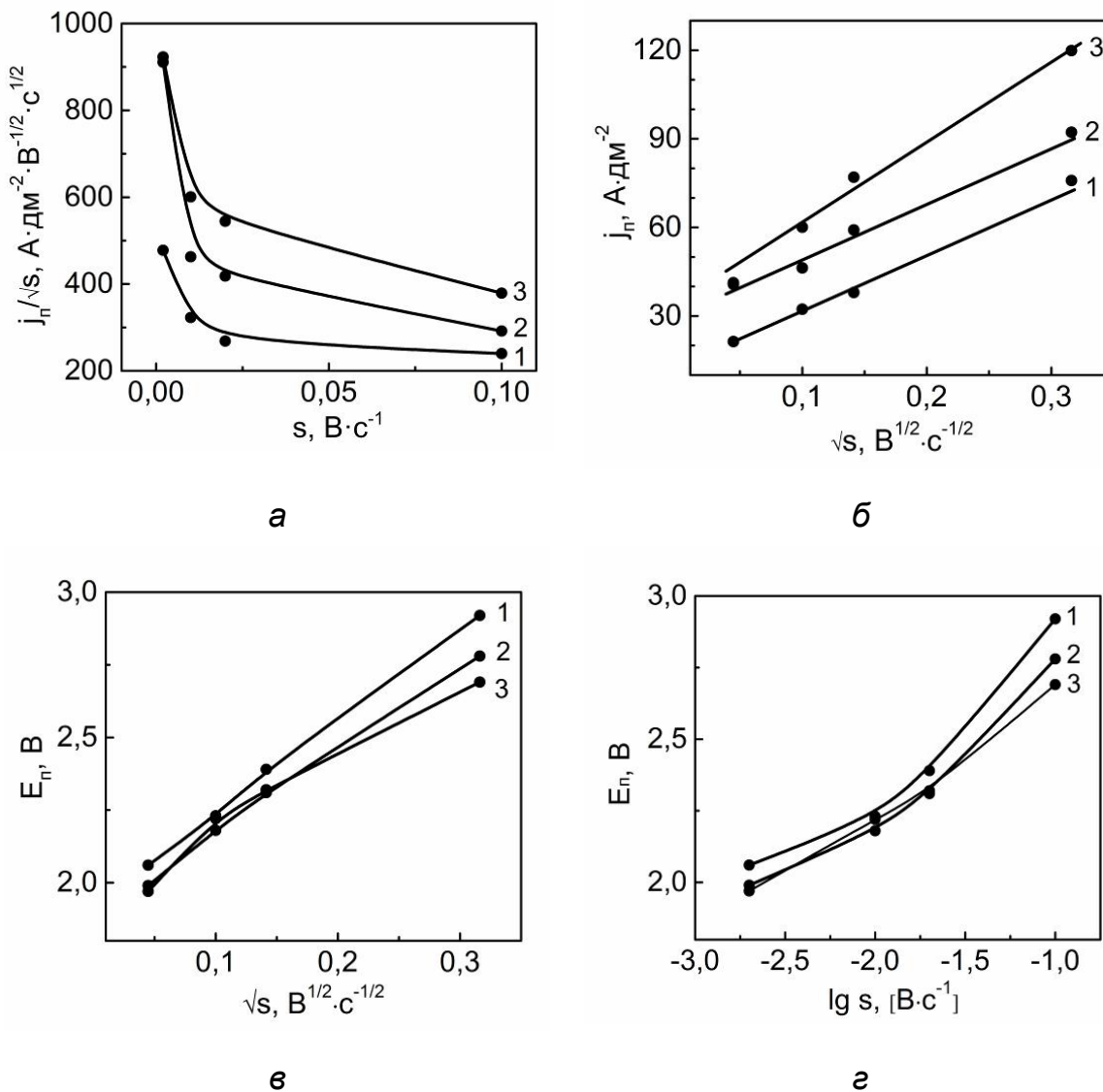


Рисунок 2.19. Залежність характеристичного критерію  $j_p / \sqrt{s}$  (а), густини струму піку (б) і потенціалу піку (в,г) другої хвилі АПЗ сплаву ВК8 від швидкості розгортки потенціалу при розчиненні псевдосплаву вольфраму на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при концентрації C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub> · 5,5H<sub>2</sub>O, моль/дм<sup>3</sup>: 0,1 (1), 0,05 (2), 0,01 (3)

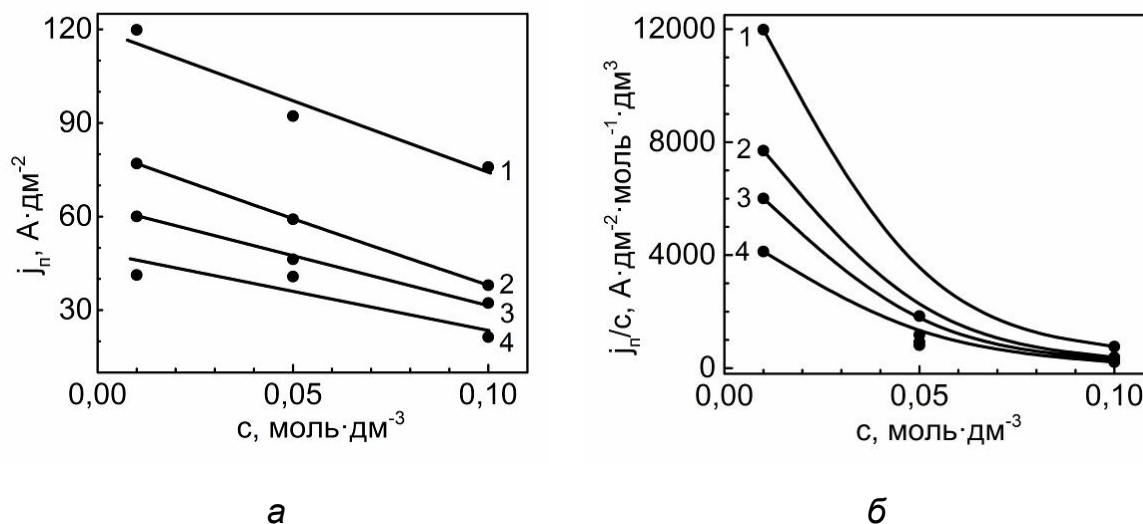


Рисунок 2.20. Залежність густини струму піку (а) та характеристичного критерію  $j_p / c$  (б) другої хвилі АПЗ сплаву ВК8 у розчині на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> від концентрації C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>·5,5H<sub>2</sub>O; швидкість розгортки потенціалу  $s$ , В/с:  $1 \cdot 10^{-1}$ (1),  $2 \cdot 10^{-2}$ (2),  $1 \cdot 10^{-2}$ (3),  $2 \cdot 10^{-3}$ (4)

## 2.5. Електрохімічна поведінка системи WC–Co – P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>/Cit<sup>3-</sup>

**2.5.1. Анодна поведінка вольфраму у полілігандному електроліті на основі дифосфат/цитрат-іонів.** Дослідження проведено при анодній поляризації електродів на фоні 1,0 моль/дм<sup>3</sup> сульфату натрію при концентрації дифосфат-іонів 0,05 моль/дм<sup>3</sup>, цитрат-іонів 0,05 моль/дм<sup>3</sup>, швидкість розгортки потенціалу  $2 \cdot 10^{-2}$  В/с.

Вольтамперограма окиснення вольфраму, отримана при анодній поляризації електродів на фоні 1,0 моль/дм<sup>3</sup> натрію сульфату за присутності 0,05 моль/дм<sup>3</sup> калію дифосфату і 0,05 моль/дм<sup>3</sup> натрію цитрату при швидкості сканування  $2 \cdot 10^{-2}$  В/с, має ідентичну монолігандним системам форму (рис.2.21). Активне розчинення вольфраму відбувається при потенціалах  $-0,2 \dots +0,45$  В, але спостерігається зниження густини струму піку до 0,28 А/дм<sup>2</sup>, а післяпік в зоні активно-пасивного стану стає більш чітким, що

свідчить про зростання адсорбційних ускладнень процесу і уповільнення стадії десорбції продуктів реакції та їх відведення з прианодного простору.

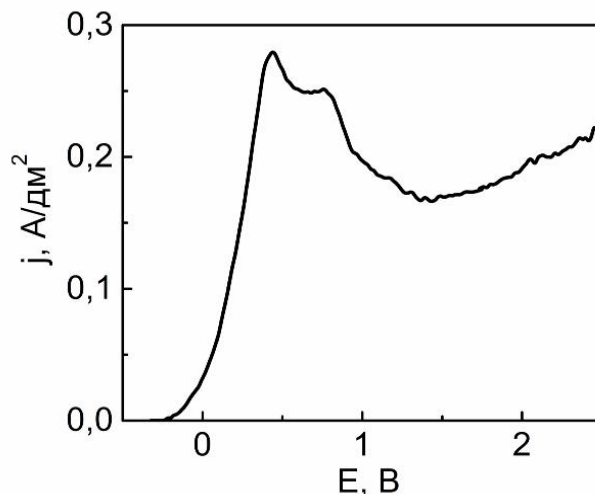


Рисунок 2.21. Анодна поляризаційна залежність вольфраму у розчині 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при додаванні 0,05 моль/дм<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>·5,5H<sub>2</sub>O і 0,05 моль/дм<sup>3</sup> K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; швидкість розгортки потенціалу 2·10<sup>-2</sup> В/с

Проте слід відзначити, що у полілігандному електроліті спостерігаються зсуви стаціонарного потенціалу (табл. 2.9), потенціалу початку хвилі та потенціалу піку у негативний бік, що свідчить про зменшення енергії активації іонізації, отже присутність у розчині обох лігандів сприяє прискоренню стадії іонізації за рахунок утворення гетероядерних комплексів вольфраму з цитратами і гетерополісполук з дифосфатами [140]. Водночас, розрахунок порядків реакцій за цитрат-іонами виявив концентраційну залежність характеристичних критеріїв анодного процесу, а саме: при підвищенні концентрації цитрат-іонів величина  $r_1$  зростає до 0, тобто надлишок адсорбованих [Cit]<sub>s</sub><sup>3-</sup> приводить до підвищення концентрації вольфрамат-цитратних комплексів на поверхні аноду і швидкість визначальною стадією процесу буде стадія десорбції і відведення в об'єм розчину означених сполук.

Таблиця 2.9 – Кількісні характеристики процесу анодного окиснення вольфраму у розчині 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при варійованому вмісті лігандів (pH=10)

Вміст лігандів у розчині, моль/дм <sup>3</sup>	Швидкість сканування потенціалу, В/с	$E_c, \text{В}$	Потенціал початку хвилі, $E_{пх}, \text{В}$	Потенціал піку, $E_p, \text{В}$	Густина струму піку, $j_p, \text{А/дм}^2$
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 0,1	0,02	-0,11	0,1	0,50	0,60
Cit <sup>3-</sup> – 0,1	0,02	-0,22	0,2	0,54	0,47
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 0,1 Cit <sup>3-</sup> – 0,1	0,02	-0,32	-0,20	0,45	0,28

Отже, використання полілігандного електроліту на основі дифосфат/цитрат-іонів сприяє підвищенню швидкості стадії іонізації електрохімічної реакції окиснення вольфраму, а передумовою створення ефективного електроліту для розчинення вольфрам-вмісних псевдосплавів є визначення оптимального співвідношення концентрацій лігандів у розчині.

**2.5.2. Анодна поведінка кобальту у полілігандному електроліті на основі дифосфат/цитрат-іонів.** Геометрія анодних поляризаційних залежностей окиснення кобальту, отриманих при поляризації електродів у полілігандному електроліті на фоні 1,0 моль/дм<sup>3</sup> натрію сульфату та концентрації дифосфат-іонів 0,05 моль/дм<sup>3</sup>, цитрат-іонів 0,05 моль/дм<sup>3</sup> і швидкості сканування  $2 \cdot 10^{-2}$  В/с не змінюється порівняно з вольтамперограмами, отриманими у монолігандних розчинах за інших рівних умов, зона активного розчинення кобальту знаходиться в інтервалі потенціалів +0,1...+0,65 В (рис. 2.22), а густина струму піку зростає до 27 А/дм<sup>2</sup>.

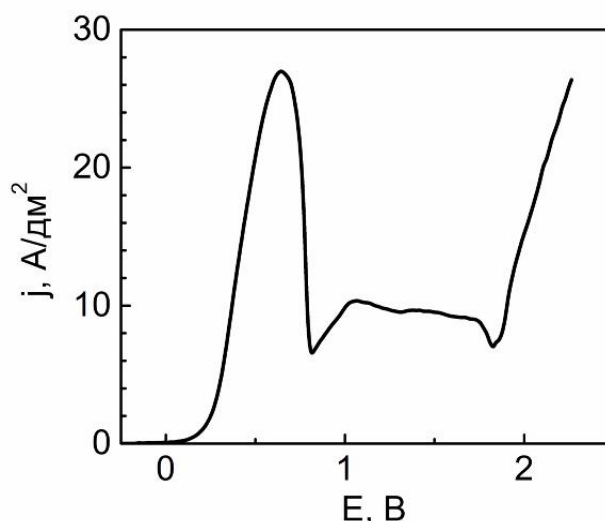


Рисунок 2.22. Анодна поляризаційна залежність кобальту у розчині складу, моль/дм<sup>3</sup>: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>·5,5H<sub>2</sub>O – 0,05; K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 0,05 моль/дм<sup>3</sup>; швидкість розгортки потенціалу 2·10<sup>-2</sup> В/с

Зсув потенціала піку у негативний бік свідчить про зменшення енергії активації реакції окиснення, тобто стадія іонізації прискорюється. Це можна пояснити синергічним ефектом присутності дифосфат-/цитрат-іонів у розчині, який полягає, на нашу думку, в наступному. Відомо, що кобальт здатний утворювати розчинні комплексні сполуки як з дифосфатами, так і з цитратами, але останні є більш поверхнево-активними, тому краще адсорбуються поверхнею металу, утворюючи [Cit]<sub>S</sub><sup>3-</sup>. Виходячи з цього, на поверхні під час анодного окиснення переважатимуть адсорбовані цитратні комплекси кобальту [CoCit]<sub>S</sub><sup>-</sup>, які, до речі, є і більш розчинними. В той же час, як це витікає з аналізу розрахованих уявних порядків реакцій за відповідними іонами, в об'ємі електроліту відбувається руйнування цитратних та утворення дифосфатних комплексів в конкурентній боротьбі за комплексотвірний іон, що обумовлено вищою стійкістю дифосфатних комплексів кобальту (pK[CoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> = 6,1) порівняно з цитратними (pK[CoCit]<sup>3-</sup> = 5,0).

Слід відзначити, що ширина піку і густина струму в області пасивації зменшуються, що відповідає стабілізації пасивного стану. Імовірно, це пов'язано як зі стійкістю комплексів, які утворюються, так і ускладненням процесу розчинення адсорбцією продуктів реакції при локальному перевищенні добутку розчинності дифосфатів кобальту та недостатньою концентрацією ліганда в прианодному просторі. Таким чином, в процесі окиснення кобальту беруть участь обидва ліганди, і саме визначення оптимального співвідношення їх концентрацій в розчині стає передумовою розробки ефективного електроліту для рециклінгу псевдосплавів вольфраму зі зв'язкою кобальту.

За результатами аналізу анодної поведінки компонентів сплаву ВК у лужних електролітах за присутності лігандів можна зробити висновок, що саме застосування полілігандного електроліту на основі дифосфат-/цитрат-іонів дозволить інтенсифікувати селективне вилучення складових сплаву.

**2.5.3. Анодна поведінка псевдосплаву ВК8 у полілігандному електроліті на основі дифосфат-/цитрат-іонів.** Геометрія поляризаційної залежності окиснення сплаву ВК у полілігандному електроліті на фоні  $1,0 \text{ моль/дм}^3$  натрію сульфату при концентрації дифосфат-іонів  $0,05 \text{ моль/дм}^3$ , цитрат-іонів  $0,05 \text{ моль/дм}^3$  ідентична за формою одержаній у монолігандних системах. В той же час, присутність у розчині як дифосфат-, так і цитрат-іонів викликає зсув потенціалів  $E_{\text{пх}}$  та  $E_{\text{п}}$  у негативний бік, що вказує на прискорення стадії іонізації (рис. 2.23). В інтервалі потенціалів  $+0,4 \dots +1,0 \text{ В}$  спостерігається область пасивації з наступним зростанням струму при потенціалах  $+1,0 \dots +2,5 \text{ В}$ , яке відповідає процесу розчинення фазових оксидів і репасивації вольфраму з утворенням розчинних сполук найвищого ступеню окиснення. При потенціалі  $+2,5 \text{ В}$  окиснення уповільнюється внаслідок збільшення внеску конкуруючої суміщеної реакції виділення кисню в загальний анодний процес.

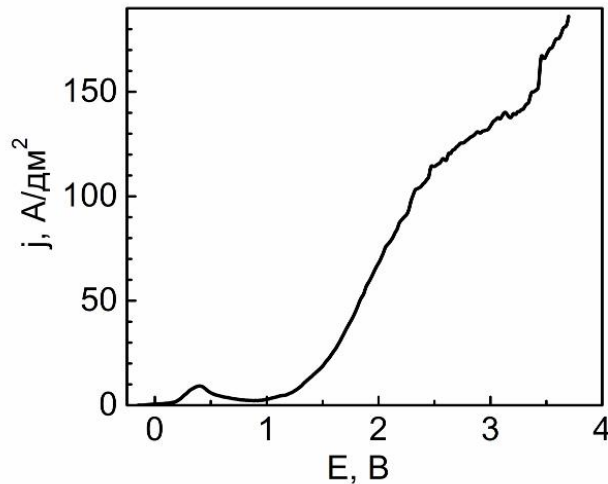


Рисунок 2.23. Анодні поляризаційні залежності псевдосплаву BK8 у розчині 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при додаванні 0,05 моль/дм<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>·5,5H<sub>2</sub>O і 0,05 моль/дм<sup>3</sup> K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; швидкість розгортки потенціалу 2·10<sup>-2</sup> В/с

Густина струму піку  $j_p$  в полілігандній системі з сумарною концентрацією лігандів 0,1 моль/дм<sup>3</sup> значно перевищує  $j_p$  у монолігандних розчинах з аналогічними концентраціями лігандів (рис. 2.24), що свідчить про суттєве прискорення процесу окиснення сплаву. Слід відзначити, що на поляризаційній залежності псевдосплаву в полілігандному електроліті відсутня зона пасивації і другої хвилі, яка характерна для вольтамперограм за присутності в електроліті цитратів, а розчинення сплаву відбувається практично до потенціалів виділення кисню.

Таким чином, механізм розчинення складових псевдосплаву BK8 можна надати у вигляді схеми (рис. 2.25), яка у явному вигляді надає інформацію про участь лігандів та гідроксид-іонів у формуванні розчинних комплексів компонентів сплаву, а саме: кислотні складові розчинюються з утворенням оксополук (WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>2</sub>), а основні компоненти, зокрема кобальт – розчинних дифосфатних комплексів [CoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>. Крім того, у розчині формуються змішані гетероядерні вольфраматно-цитратні комплекси.

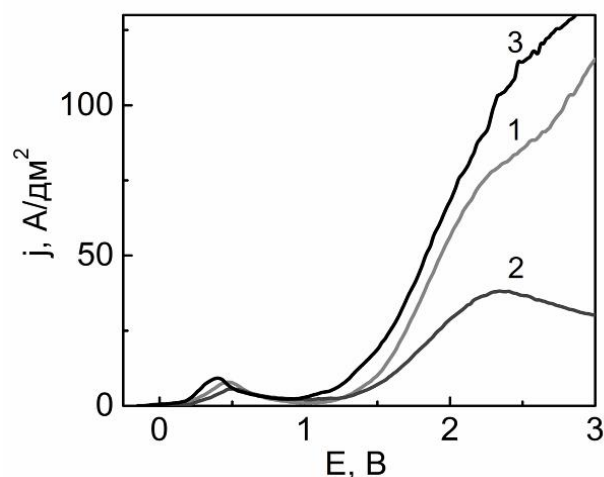


Рисунок 2.24. Анодні поляризаційні залежності псевдосплаву BK8 у розчині 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при додаванні 0,1 моль/дм<sup>3</sup> K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1), 0,1 моль/дм<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>·5,5H<sub>2</sub>O (2), 0,05 моль/дм<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>·5,5H<sub>2</sub>O і 0,05 моль/дм<sup>3</sup> K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (3); швидкість розгортки потенціалу 2·10<sup>-2</sup> В/с

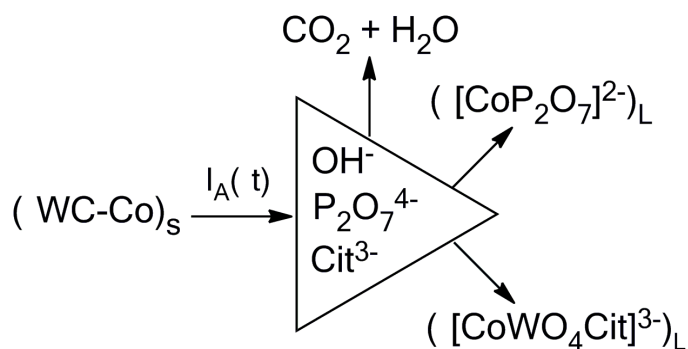


Рисунок 2.25. Схема анодного розчинення сплаву WC–Co у лужному середовищі за присутності дифосфат/цитрат-іонів

Сукупність наведених результатів складає інформаційно-методологічну базу для розробки складу електролітів [141] і визначення режимів електрохімічного перероблення вольфрам-вмісних псевдосплавів, зокрема сплаву BK8, з метою селективного вилучення компонентів для організації рециклінгу і одержання покриттів сплавами вольфраму з широким спектром функціональних властивостей.

## РОЗДІЛ 3

### СКЛАД ЕЛЕКТРОЛІТУ І РЕЖИМИ АНОДНОГО РОЗЧИНЕННЯ ПСЕВДОСПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ

Результати кінетичних досліджень анодної поведінки псевдосплаву ВК8 підтвердили доцільність використання полілігандного електроліту, оскільки у разі сумісної присутності в розчині дифосфат- і цитрат-іонів спостерігається ефект синергізму, свідченням якого є зменшення поляризації анодної реакції і підвищення швидкості окиснення сплаву.

Крім того, виходячи з встановленого механізму і особливостей анодного окиснення псевдосплаву, можна зробити висновок про необхідність використання нестационарних режимів електролізу, серед яких найбільш придатним вбачається імпульсний, що дозволяє гнучко керувати швидкістю стадії іонізації (амплітудою густини струму під час імпульсу) та повнотою реалізації стадій адсорбції, дифузії і хімічної реакції (під час паузи).

Для розробки ефективної технології електрохімічної переробки необхідно встановити вплив співвідношення концентрацій компонентів робочих електролітів і рН, енергетичних і часових параметрів електролізу на швидкість розчинення сплаву, селективність вилучення компонентів та вихід за струмом.

### 3.1. Вплив рН і складу електроліту на ефективність розчинення псевдосплавів вольфраму

Анодне розчинення зразків сплаву ВК8 проведено із застосуванням імпульсної гальваностатичної поляризації (в інтервалі густин струму  $50 \dots 110 \text{ А/дм}^2$ , тривалість імпульсу  $1 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}$  та паузи  $2 \cdot 10^{-3} \dots 2 \cdot 10^{-1} \text{ с}$ ) в електролітах варійованого складу (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Склад електролітів для анодного розчинення псевдо сплавів вольфраму

№ електроліту	1	2	3	рН
Концентрація $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,25	0,25	0,5	10-12
Концентрація $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{ H}_2\text{O}$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,5	0,25	0,25	

Суттєвий вплив лужності розчину на швидкість і ефективність розчинення псевдосплавів вольфраму обумовлений, як вказано раніше, не тільки наявністю кислотних компонентів (WC), а й різною стійкістю утворюваних кобальтом комплексних сполук з дифосфат-, цитрат- і гідроксид-іонами. Як витікає з рис.3.1, найбільш стійкими в лужному середовищі виявляються саме гідроксидні сполуки кобальту. Зважаючи на зниження рН у прианодному просторі внаслідок перебігу реакції виділення кисню ( $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$ ), а також основний характер гідроксидів кобальту (II), що можуть утворюватися під час окиснення на поверхні аноду та викликати пасивацію, до складу електроліту необхідно залучати ліганди, які запобігають формуванню нерозчинних  $\text{Co}(\text{OH})_2$  в поверхневих шарах.

Ефективність дифосфатів і цитратів, зокрема у нейтральному та слабо лужному середовищах, обумовлюється близькими значеннями констант стійкості відповідних комплексів до добутку

розчинності  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (див. рис.3.1). До того ж вірогідність утворення розчинних комплексів кобальту суттєво зростає при значному об'ємному і поверхневому надлишку лігандів.

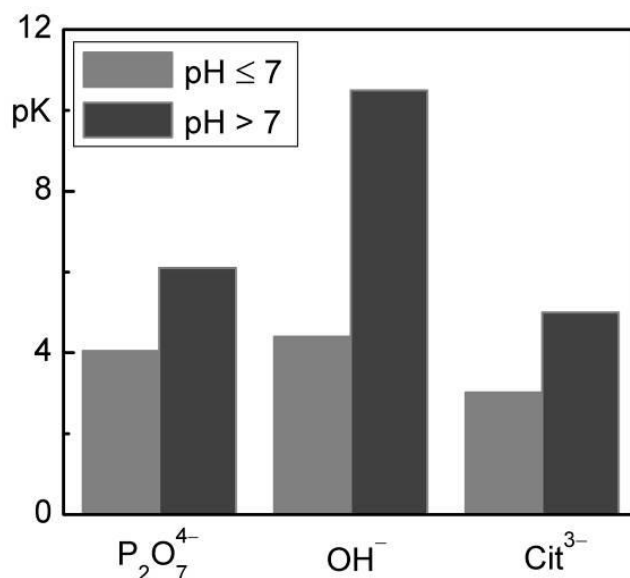


Рисунок 3.1. Константи утворення комплексів катіонами  $\text{Co}^{2+}$  з різними лігандами та показник добутку розчинності  $\text{Co}(\text{OH})_2$  в залежності від pH

Результати досліджень [136] довели, що при  $\text{pH}=12$ , загальному вмісті лігандів  $0,5 \text{ моль/дм}^3$  та їх співвідношенні 1:1 вихід за струмом при анодному розчиненні в інтервалі  $j_a = 50-60 \text{ А/дм}^2$  зростає майже на 25 % порівняно з  $\text{pH} < 9$  (табл. 3.2). Це пояснюється, по-перше, інтенсифікацією розчинення карбиду вольфраму в більш лужному середовищі, а, по-друге, відсутністю пасивації аноду через інгібування процесу утворення нерозчинних кобальту (II) гідроксидів.

Підвищення pH розчину до 13 за інших рівних умов (вміст лігандів  $0,5 \text{ моль/дм}^3$ , співвідношення їх концентрацій 1:1,  $j_a=50-60 \text{ А/дм}^2$ ) призводить до суттєвого падіння виходу за струмом через стійку пасивацію аноду з утворенням на поверхні темно-коричневого осаду. Це пов'язано з руйнуванням комплексів кобальту ( $\text{pK}[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}=6,1$ ) у розчинах підвищеної лужності та переходом

катіонів  $\text{Co}^{2+}$  до складу важкорозчинних гідроксидів ( $\text{pK}[\text{Co}(\text{OH})_2]=9,2$ ) (див. рис. 3.1), які накопичуються в прианодному шарі.

Таблиця 3.2 – Вплив рН електроліту, концентрації лігандів ( $\Sigma c_L$ ) та їх співвідношення на вихід за струмом при  $j_a = 50-60 \text{ A/дм}^2$  і температурі 313–318 К

$\Sigma c_L, \text{ моль/дм}^3$	Співвідношення $c(\text{Cit}^{3-}) / c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})$	рН	Вихід за струмом, Вс, %
0,5	1:1	8-9	65-71
0,5	1:1	11-12	81-85
0,75	2:1	8-9	72-77
0,75	2:1	11-12	88-94
0,75	1:2	8-9	80-86
0,75	1:2	11-12	93-98

Отже наступні дослідження, які спрямовані на опрацювання складу електроліту, а саме – визначення впливу загальної концентрації лігандів та їх співвідношення на вихід за струмом і швидкість анодного розчинення псевдосплаву, виконували в інтервалі рН 10 – 12. Слід відзначити, що залежно від рН вихід за струмом процесу анодного розчинення сплаву ВК8 в електролітах № 1 і № 3 (див.табл.3.1) змінюється від 65 до 98 %, втім максимум залежності Вс–рН спостерігається при рН 11 (рис. 3.2). До того ж в електроліті №3 при рН 11 вихід за струмом перевищує 100 %, що свідчить про одночасний перебіг як електрохімічної, так і хімічної реакції окиснення складових сплаву.

Аналіз і статистична обробка експериментальних результатів (див. рис.3.2) дозволяють зробити висновок, що електроліт з еквімолярним співвідношенням лігандів при загальній їх концентрації  $0,5 \text{ моль/дм}^3$  є ефективним (Вс перевищує 90 %) лише

за умов підтримки рН на рівні 12, а при зниженні рН, що здебільшого й відбувається в прианодному просторі, вихід за струмом знижується. Найбільш ефективним та стабільним (Вс за всіх значень рН перевищує 80 %) виявляється електроліт № 3, в якому загальна концентрація лігандів 0,75 моль/дм<sup>3</sup> перерозподілена між дифосфат- і цитрат-іонами у співвідношенні 2:1. Цей висновок цілком узгоджується з наведеним раніше механізмом анодного окиснення складових псевдосплавів і даними щодо констант стійкості комплексів кобальту та вольфраму [142]. Отримані результати свідчать, що маршрут наступної хімічної стадії, як складової процесу анодного розчинення сплаву, залежить від того, вміст якого ліганду у розчині переважає. Враховуючи вищенаведене, найбільш доцільним слід вважати електроліт № 3.

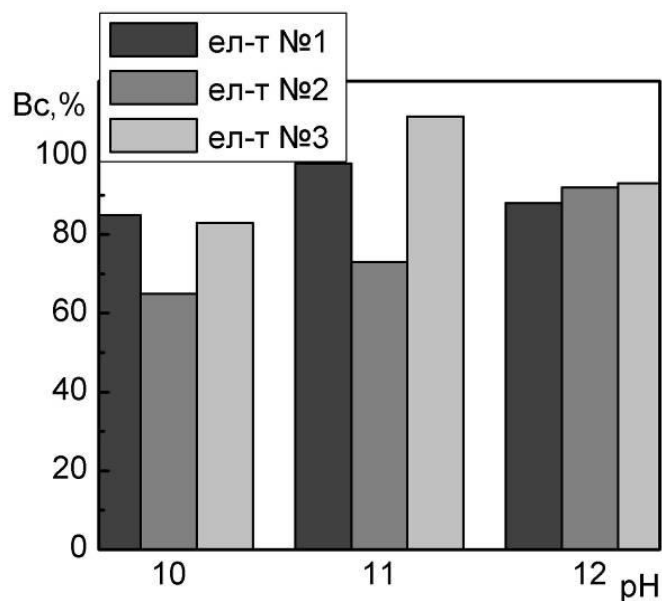


Рисунок 3.2. Залежність виходу за струмом від рН електроліту у розчинах з різним вмістом дифосфат- і цитрат-іонів;  $j_a=65\dots70$  А/дм<sup>2</sup>, температура 318 К, час електролізу 60 хв.

### **3.2. Вплив енергетичних параметрів електролізу на вихід за струмом процесу анодного розчинення сплаву ВК8**

До енергетичних параметрів, які є вагомими чинниками будь-якого хімічного процесу, слід, в першу чергу, віднести температуру. Але електрохімічні методи мають суттєву перевагу в керуванні маршрутом і швидкістю навіть термодинамічно імовірних реакцій за рахунок такого додаткового інструменту, як густина струму, а відтак, і потенціал, що набуває особливого значення для гетерогенних реакцій. Оскільки залежно від густини анодного струму змінюється потенціал електрода, стає можливим цілеспрямоване підтримання заданого стану оброблюваного матеріалу – активного розчинення, пасивації або транспасивності.

Вище було надано залежності струмів або піків пасивації від швидкості розгортки потенціалу, з яких випливає, що з прискоренням поляризації (збільшенням швидкості розгортки потенціалу) зростає струм активного розчинення сплаву ВК8 і його складових та поширюється зона активно-пасивного стану. Це стало підґрунтям для запропонованого імпульсного режиму поляризації, який дозволяє додатково застосовувати більш високі густини струму, що сприяє активації розчинення в імпульсі та запобігає пасиваційним процесам за рахунок різкого зниження струму в паузі.

Вибір найбільш ефективних для анодного розчинення сплаву ВК енергетичних параметрів здійснювали для електролітів №№1–3 (див.табл.3.1), а не зосереджувались лише на одному з них, оскільки зі зміненням густини струму і потенціалу електрода, особливо при тривалому електролізі, може змінюватись як компонентний склад (гідратовані або комплексні іони, рН тощо), так і концентраційні межі у приелектродному просторі та в об'ємі електроліту.

Слід особливо відзначити, що процесам анодного розчинення металів, схильних до пасивації, притаманне таке явище, як авторозігрівання електроліту за рахунок виділення джоулевої теплоти, яке може виникати при локальному підвищенні питомого електричного опору внаслідок утворення оксидів на поверхні металу [143]. Виходячи з цього, необхідно встановити зв'язок між густиною струму та температурою електроліту та визначити інтервал робочих температур, що забезпечують перебіг процесу активного розчинення сплаву ВК8.

Проведені експерименти довели, що залежно від густини поляризуючого струму температура електроліту за рахунок виділення джоулевого тепла зростає до 303...308 К за відсутності термостатування та температури оточуючого середовища на рівні 293 К. В той же час, в умовах термостатування електроліту підвищення температури від 313 до 343 К викликає зростання виходу за струмом та швидкості процесу анодного розчинення сплаву ВК8 лише на 5...8 %. Така незначна температурна залежність обумовлена описаним вище механізмом процесу окиснення та дозволяє відпрацьовувати технологічні режими в інтервалі температур 313...323 К, що суттєво знижує витрати енергоносіїв. Слід відзначити, що внесок співвідношення концентрацій лігандів за сталої температури є більш вагомим, оскільки швидкість розчинення в електроліті № 3 зростає вдвічі порівнянно з електролітом № 2.

Результати низки паралельних дослідів свідчать, що залежно від амплітуди густини струму і рН вихід за струмом процесу анодного розчинення сплаву ВК8 в електроліті із загальним вмістом лігандів 0,5 моль/дм<sup>3</sup> при співвідношенні концентрацій дифосфат-/цитрат-іонів 1:1 коливається від 65 до 92 %. Зниження  $V_c$  при зростанні густини струму обумовлено недостатньою кількістю

лігандів, з одного боку, та інтенсифікацією реакції виділення кисню – з іншого. Підвищення загальної концентрації лігандів до 0,75 моль/дм<sup>3</sup> за рахунок збільшення вмісту цитрат-іонів до 0,5 моль/дм<sup>3</sup> практично не змінює ефективність процесу розчинення (табл. 3.3), а тенденція до зниження  $V_c$  з підвищенням густини струму залишається. Крім того, на поверхні аноду при означених концентраціях накопичується сіра пухка маса, під якою візуалізується щільний осад темносинього кольору, що відповідає оксидам вольфраму змінного ступеню окиснення.

Таблиця 3.3 – Вплив густини струму на вихід за струмом процесу анодного розчинення сплаву ВК при температурі 313...318 К в електролітах з різними значеннями рН, загальної концентрації лігандів ( $\sum c_L$ ) та їх співвідношення

$\sum c_L$ , моль/дм <sup>3</sup>	Співвідношення $c(\text{Cit}^{3-}) / c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})$	рН	$j_a$ , А/дм <sup>2</sup>	Вихід за струмом, $V_c$ , %
0,5	1:1	10 – 11	90	60 – 65
		11 – 12	90	68 – 73
		11 – 12	65	87 – 92
0,75	2:1	10 – 11	65	82 – 87
		10 – 11	73	93 – 98
		10 – 11	110	50 – 55
0,75	1:2	10 – 11	73	78 – 83
		11 – 12	73	88 – 93
		11 – 12	85	100 – 110

Підвищення температури електроліту до 318 К при загальному вмісті лігандів у розчині 0,75 моль/дм<sup>3</sup> і співвідношенні концентрацій цитрат-/дифосфат-іонів 2:1 підвищує вихід за струмом практично до 90%, але на поверхні аноду продовжується утворення фазових оксидів компонентів сплаву, хоча їх кількість значно зменшується. Однією з причин накопичення останніх може бути недостатня

концентрація дифосфат-іонів на поверхні аноду для забезпечення перебігу наступної хімічної реакції утворення розчинних поверхневих комплексів складових сплаву.

Оскільки концентрація цитрат-іонів вища за дифосфат-іони, зростає імовірність формування на поверхні та в прианодному шарі електроліту гетероядерних цитратних комплексів вольфраму ( $pK [W(C_6H_4O_7)_2]^{2-} = 5,1$ ) і моноцитрату кобальту ( $pK [CoCit]^- = 4,8$ ). Беручи до уваги майже однакові показники стійкості згаданих комплексів, можна стверджувати, що існує вірогідність утворення в об'ємі електроліту змішаних цитратних комплексів вольфраму і кобальту складу  $[CoCitWO_4]^{3-}$ . Дійсно, результати атомно-абсорбційного аналізу електроліту, отриманого при анодному розчиненні сплаву ВК8 протягом 1 години в полілігандному електроліті (далі по тексту використовується словосполучення «*напрацьований електроліт*»), підтвердили існування іонів  $[W(C_6H_4O_7)_2]^{2-}$ . Причому, при загальному виході за струмом 90 % вміст вільних іонів  $Co^{2+}$  у розчині становить 20 % від теоретично розрахованого, що свідчить про збагачення напрацьованого електроліту сполуками вольфраму. Отримані дані підтверджують наведені вище висновки щодо селективності процесу анодного розчинення сплаву ВК8 у дифосфатні-цитратному електроліті, які ґрунтуються на гіпотезі про диференційовану спорідненість складових сплаву до лігандів [144,145].

Зростання  $V_s$  з підвищенням густини струму анодної поляризації в електроліті № 3 при співвідношенні концентрацій дифосфат-/цитрат-іонів 2:1 (див. табл. 3.3) можна пояснити низкою причин. По-перше, збільшення концентрації дифосфат-іонів у розчині сприяє утворенню координаційно насичених більш стійких, порівняно з цитратними, поверхневих комплексів кобальту і вольфраму. Розчинність таких сполук сприяє тому, що матеріал

аноду не пасивується, отже і вихід за струмом зростає. По-друге, в результаті перебігу електродного процесу, зокрема окиснення кислотних складових сплаву (WC) за брутто-реакцією (2.2) і виділення кисню, відбувається зменшення рН у прианодному шарі електроліту, і рівноваги на поверхні електроду зсуваються у бік утворення розчинних дифосфатних комплексів кобальту і вольфраму, за рахунок чого забезпечується відведення продуктів з прианодного простору. Водночас, концентрації цитрат-іонів достатньо для утворення моноцитратних комплексів кобальту.

Таким чином, співвідношення концентрацій цитрат-/дифосфат-іонів 1:2 при загальному вмісті лігандів 0,75 моль/дм<sup>3</sup> і рН 11...12 забезпечує активне розчинення обох складових сплаву [146]. Температуру розчину доцільно підтримувати в інтервалі 313...323 К, тоді як подальше підвищення температури стає економічно не вигідним та недоцільним.

### **3.3. Вплив часових параметрів імпульсного електролізу на ефективність анодного розчинення псевдосплавів ВК8**

Процес анодного розчинення псевдосплавів вольфраму лімітується стадією іонізації, яка пов'язана з перебігом брутто-реакції за рівнянням (2.2) і ускладнюється адсорбцією реагентів та наступною хімічною стадією утворення поверхневих комплексів. Підвищення загальної швидкості розчинення можливо за умов прискорення стадії іонізації і контролю за співвідношенням швидкостей інших парціальних стадій анодного процесу. Пришвидшити процес окиснення сплаву ВК8 дозволяє підвищення густини струму, але, як показано у розділі 3.2., існує її граничне значення, після якого  $V_c$  знижується внаслідок гальмування процесу, зумовленого накопиченням на поверхні аноду продуктів реакції і уповільнення стадії їх відведення з прианодного шару. Крім

того, при зростанні густини струму інтенсифікується реакція виділення кисню. Застосування нестационарних режимів електролізу дозволяє нівелювати як дифузійні обмеження, так і здійснювати керування хімічною стадією і адсорбційними процесами шляхом варіювання швидкістю поляризації, терміном проходження струму або його включення/виключення. Так, при проходженні змінного струму перенапряга анодних реакцій зменшується, а енергетичні рівні електродних процесів окиснення знижуються порівняно з процесом на постійному струмі [89]. Однак, в режимі зміннострумного електролізу під час зворотного струму на поверхні робочого електроду відбувається часткове відновлення катіонів металу, внаслідок чого його поверхня блокується, що призводить до зниження швидкості розчинення та додаткових втрат електроенергії. На наш погляд, найбільш ефективним шляхом вирішення питання інтенсифікації рециклінгу вольфраму при одночасному зниженні енерговитрат є застосування імпульсного режиму, який дозволяє працювати при підвищених густинах струму, оскільки під час паузи реалізуються процеси адсорбції лігандів, десорбції продуктів і їх відведення з прианодного простору [147]. Таким чином, визначення найбільш придатних для інтенсифікації процесу часових параметрів електролізу, до яких відносяться тривалість імпульсу  $t_i$  і паузи  $t_n$ , їх співвідношення  $t_i/t_n$ , частота  $f$  і шпаруватість  $q$  імпульсів та коефіцієнт наповнення  $D$ , є неодмінною складовою на шляху удосконалення технології рециклінгу сплавів ВК та підвищення його ефективності.

Для кількісної інтерпретації результатів імпульсного електролізу використовували коефіцієнт наповнення імпульсу  $D$  – величину, зворотну шпаруватості імпульсів:

$$D = \frac{t_i}{t_i + t_n} \quad (3.1)$$

В нестаціонарних режимах розрізняють амплітуду струму і діючу робочу густину струму, які, власне, і пов'язані коефіцієнтом наповнення:

$$j_a' = D \cdot j_a. \quad (3.2)$$

Як показано у розділі 3.2., анодне розчинення псевдосплавів вольфраму за густин струму  $j_a = 55-95 \text{ A/дм}^2$  супроводжується авторозігрівом електроліту до температури 303-308 К, тому певну зацікавленість викликає дослідження закономірностей перебігу реакцій без додаткового підігріву розчину. При загальній концентрації лігандів ( $\sum c_L$ )  $0,5 \text{ моль/дм}^3$  і співвідношенні концентрацій цитрат-/дифосфат-іонів 1:1 (табл. 3.4) підвищення амплітуди струму до  $90...92 \text{ A/дм}^2$  інтенсифікує процес травлення вольфрамвмісної складової псевдосплаву, а поверхня аноду збагачується кобальтом. Після проходження електрики в кількості  $Q=0,66 \text{ A}\cdot\text{год}$  вміст вольфраму на поверхні сплаву зменшується на 6,31 %, а кобальту – зростає на 7,22 %. Зменшення амплітуди струму  $j_a$  до  $50-60 \text{ A/дм}^2$  приводить до падіння виходу за струмом, при цьому, за даними мікрорентгеноспектрального аналізу зразків до та після анодного розчинення, відбувається збагачення поверхні аноду вольфрамом.

Однак, не менш суттєво на процес розчинення матеріалу впливають тривалості імпульсу і паузи та їх співвідношення, що віддзеркалює коефіцієнт наповнення (табл. 3.4.). Такий вплив, крім іншого, обумовлений експериментально встановленим у попередніх дослідженнях [148] ефектом залежності робочої або діючої густини струму  $j_a'$  від тривалості імпульсу. Згідно з цим ефектом спостерігається нелінійна залежність між  $j_a'$  та струмом поляризації  $j_a$ , причому при зменшенні  $t_i$  до 1 мс  $j_a'$  становить не більш 70 % від  $j_a$ , що може викликати значне уповільнення стадії іонізації.

Таблиця 3.4 – Вплив тривалості імпульсу і паузи та коефіцієнту наповнення  $D$  на вихід за струмом процесу анодного розчинення сплаву ВК8 в електроліті із загальним вмістом лігандів  $0,5 \text{ моль/дм}^3$ , співвідношенням концентрацій цитрат-/дифосфат-іонів 1:1,  $\text{pH}=12$ ,  $t = 303\text{--}308 \text{ K}$

$t_i, \text{ c}$	$t_p, \text{ c}$	$D$	$j_a, \text{ A/дм}^2$	$V_c, \%$
$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,6	90 – 92	72 – 77
$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,82	58 – 60	50 – 55
$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,18	65 – 67	87 – 92
$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,15	72 – 74	3 – 5

Результати дослідження анодного розчинення сплаву ВК8 в електроліті із загальним вмістом лігандів  $0,5 \text{ моль/дм}^3$  та співвідношенням їх концентрацій 1:1 (див. табл. 3.4) свідчать, що тривалість імпульсу не повинна бути нижчою за 5 мс, оскільки за цих умов вихід за струмом становить лише 5 %, тобто матеріал знаходиться у вихідному пасивному стані і не досягається потенціал, який відповідає зоні активного його розчинення, а електрика витрачається лише на розігрів електроліту. Підвищення тривалості імпульсу до 5 мс, навіть при зменшенні густини струму поляризації, забезпечує зростання виходу за струмом на півтора порядки величини в межах однакових співвідношень тривалості імпульсу та паузи, тобто сталому значенні коефіцієнту наповнення.

Втім, збільшення  $t_i$  до 20 мс при  $D > 0,5$  не виглядає доцільним, навіть при симбатному змінненні густини струму, оскільки за таких умов вихід за струмом не перевищує 80 %. Таку поведінку сплаву можна пояснити з огляду на те, що при  $D > 0,5$  тривалість імпульсу більше, ніж паузи, тобто умови електролізу наближаються до стаціонарних, в яких схильність до пасивації та гальмування супутніх стадій анодного процесу зростають, причому тим більше, чим менша пауза і більше густина струму поляризації. Збільшення

тривалості паузи відносно імпульсу (наприклад,  $t_i=5 \cdot 10^{-3}$ ,  $t_n=2 \cdot 10^{-2}$ ) сприяє інтенсифікації анодного розчинення сплаву, оскільки, на наш погляд, при такому співвідношенні  $t_i / t_n$  досягається ефективний перерозподіл загальної енергії між паралельними і послідовними стадіями анодного процесу.

Отже, найвищі значення виходу за струмом та швидкості анодного розчинення сплаву ВК8 в електроліті із загальним вмістом лігандів 0,5 моль/дм<sup>3</sup>, співвідношенням концентрацій цитрат-/дифосфат-іонів 1:1 при рН 12 та температурі 303–308 К забезпечує поляризація уніполярними імпульсами струму густиною 65–67 А/дм<sup>2</sup> при тривалості імпульсу 5 мс, а паузи – 20 мс.

Загальні тенденції впливу часових параметрів імпульсної поляризації на ефективність анодного розчинення сплаву ВК8 зберігаються і в електролітах із сумарним вмістом лігандів 0,75 моль/дм<sup>3</sup>, однак оптимальні режими електролізу цілком природно змінюються. Наприклад,  $V_c$  досягає максимального значення при тривалості імпульсу 20 мс, паузи – 50 мс, коефіцієнті наповнення – 0,26 в інтервалі густин струму 70–75 А/дм<sup>2</sup>. Такий характер залежностей обумовлений необхідністю підвищення швидкості іонізації складових сплаву для забезпечення більш повного перебігу всіх стадій анодного процесу в електроліті з вищою концентрацією лігандів. Втім, підвищення амплітуди густини струму до 110 А/дм<sup>2</sup> в електроліті № 1 при незмінних інших параметрах електролізу приводить до зменшення виходу за струмом удвічі (табл. 3.5), що пояснюється зсувом потенціалу у позитивний бік і, як наслідок, збільшенням внеску в анодний процес парціальної реакції виділення кисню.

Слід відзначити, що на поверхні аноду при розчиненні в електроліті № 1, незважаючи на підвищення виходу за струмом, утворюється нухка сіра кірка важкорозчинних сполук вольфраму і

кобальту, хоча їх кількість значно зменшується порівняно з електролітом № 2. Збільшення вмісту дифосфат-іонів у розчині сприяє утворенню координаційно насичених більш стійких, порівняно з цитратними, комплексів кобальту та вольфраму, тому при анодному розчиненні сплаву в електроліті № 3 поверхня залишається блискучою, нерозчинні продукти не візуалізуються, хоча вихід за струмом дещо нижчий (табл. 3.6).

Таблиця 3.5 – Вплив тривалості імпульсу і паузи та коефіцієнту наповнення  $D$  на вихід за струмом анодного розчинення сплаву ВК8 в електроліті із загальним вмістом лігандів  $0,75 \text{ моль/дм}^3$ , співвідношенням концентрацій цитрат-/дифосфат-іонів 2:1, рН = 10,  $t = 318 \text{ К}$

$t_i, \text{ с}$	$t_n, \text{ с}$	$D$	$j, \text{ А/дм}^2$	Вс, %
$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,26	108 – 110	50 – 55
$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,18	90 – 92	73 – 76
<b><math>2 \cdot 10^{-2}</math></b>	<b><math>5 \cdot 10^{-2}</math></b>	<b>0,26</b>	<b>72 – 74</b>	<b>96 – 98</b>
$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,18	65 – 67	83 – 88

Таблиця 3.6 – Вплив тривалості імпульсу і паузи та коефіцієнту наповнення  $D$  на вихід за струмом анодного розчинення сплаву ВК8 в електроліті із загальним вмістом лігандів  $0,75 \text{ моль/дм}^3$ , співвідношенням концентрацій цитрат-/дифосфат-іонів 1:2, рН=11,5;  $t = 318 \text{ К}$

$t_i, \text{ с}$	$t_n, \text{ с}$	$D$	$j, \text{ А/дм}^2$	Вс, %
$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,26	72 – 75	79 – 82
$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,45	72 – 75	30 – 33
$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,30	72 – 75	63 – 66
$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,30	72 – 75	64 – 67

Таким чином, найбільш доцільним для підвищення ефективності процесу анодного розчинення сплаву ВК8 в електролітах № 1 і № 3 слід вважати режим імпульсного електролізу з таким значеннями параметрів : тривалість імпульсу 20 мс, паузи – 50 мс, інтервал амплітуд густини струму 70...75 А/дм<sup>2</sup> [149].

Дослідження впливу співвідношення тривалості імпульсу і паузи, частоти імпульсів та коефіцієнту наповнення на швидкість розчинення сплаву ВК в електролітах № 1 і № 3 (табл. 3.1) при незмінних амплітуді густини струму  $j_a$ , рН електроліту і температурі довели, що в електроліті № 1, незалежно від параметрів електролізу, спостерігається накопичення продуктів реакції на поверхні аноду. Зміна співвідношення  $t_i/t_n$  деяким чином дозволяє знизити їх кількість за рахунок змінення характеру масопереносу, але повного розчинення продуктів реакції не відбувається. Оскільки робоча густина струму  $j_a'$  є функцією коефіцієнту наповнення  $j_a' = f(D)$ , суттєве збільшення тривалості паузи відносно імпульсу до  $t_i/t_n = 1/5$ , при якому  $D = 0,16$ , викликає значне зменшення  $j_a'$  і, як наслідок, зсув робочого потенціалу електроду у негативний бік, при якому існує вірогідність переходу в інтервал потенціалів, що відповідають зоні пасивного стану матеріалу. Слід відзначити, що навіть при високих показниках виходу за струмом в цих умовах швидкість розчинення остається дуже низькою (табл. 3.6). При збільшенні  $D$  до 0,28...0,35 робочий потенціал електроду підтримується в інтервалі 2,2–2,7 В, спостерігається прискорення процесу розчинення, але вихід за струмом зменшується внаслідок інтенсифікації реакції виділення кисню. При співвідношенні  $t_i/t_n = 2/1$  і  $D = 0,66$  швидкість розчинення сплаву зростає до 0,55 г/год·см<sup>2</sup>, але продукти реакції накопичуються на поверхні аноду.

Таблиця 3.6 – Залежність виходу за струмом та швидкості розчинення  $v$  від часових параметрів анодного розчинення сплаву ВК в електроліті з вмістом лігандів 0,75 моль/л, співвідношенням концентрацій цитрат-/дифосфат-іонів 2:1, рН 11,6,  $t = 318$  К,  $j_a = 73,3$  А/дм<sup>2</sup>

$t_i$ , с	$t_n$ , с	$D$	$f$ , Гц	Потенціал аноду $E_a$ , В	$v$ , г/год·см <sup>2</sup>	Вс, %
$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,285	14,3	2,2 – 2,7	0,20 – 0,25	78 – 83
$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,500	25,0	2,1 – 2,5	0,35 – 0,40	73 – 78
$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,160	8,3	1,3 – 1,7	0,12 – 0,17	68 – 73
$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,660	33,3	1,9 – 2,6	0,50 – 0,55	77 – 82
$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,330	6,7	1,3 – 1,8	0,20 – 0,25	63 – 68
$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,500	10,0	2,5 – 3,1	0,37 – 0,42	74 – 79
$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,200	4,0	1,8 – 2,1	0,12 – 0,17	70 – 75
$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,710	14,3	2,0 – 3,2	0,50 – 0,55	92 – 97
$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,330	33,3	2,0 – 2,4	0,30 – 0,35	93 – 98
$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,500	50,0	3,2 – 3,5	0,33 – 0,38	66 – 71
$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,660	66,7	3,7 – 4,0	0,53 – 0,58	81 – 86
$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,160	16,7	1,3 – 1,7	0,14 – 0,17	92 – 97

При анодному розчиненні сплаву ВК в електроліті № 3 зберігається тенденція до уповільнення швидкості розчинення при  $D = 0,16$ , при якому потенціал електроду відповідає області пасивації вольфраму на поляризаційній залежності (0,5...1,5 В). Підвищення тривалості імпульсу в інтервалі  $10 < t_i < 50$  мс при  $t_i/t_n = 2/1$  забезпечує прискорення реакції іонізації карбїду вольфраму і зростання швидкості розчинення сплаву до 0,5...0,6 г/год·см<sup>2</sup>. (табл. 3.7), але за цих умов зростає робоча густина струму  $j_a^1$  і потенціал електроду зсувається до +3,8 В.

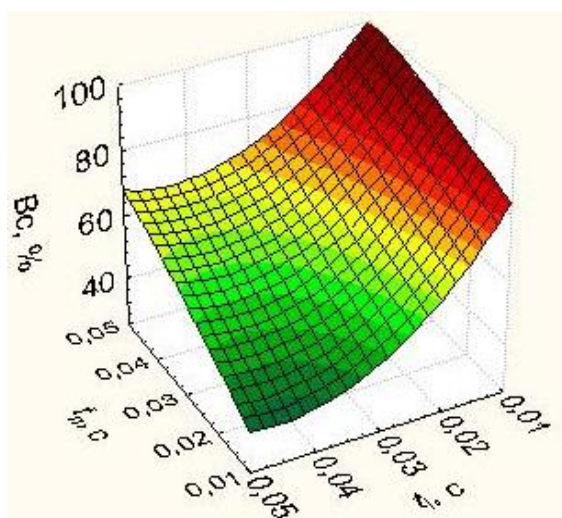
Таблиця 3.7 – Залежність виходу за струмом та швидкості розчинення  $v$  від часових параметрів анодного розчинення сплаву ВК в електроліті з вмістом лігандів 0,75 моль/л, співвідношенням концентрацій цитрат-/дифосфат-іонів 1:2, рН 11,6,  $t = 318$  К,  $j_a = 73,3$  А/дм<sup>2</sup>

$t_i$ , с	$t_n$ , с	$D$	$f$ , Гц	Потенціал аноду під струмом $E_a$ , В	$v$ , г/год·см <sup>2</sup>	Вс, %
$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,285	14,3	2,2 – 2,4	0,23 – 0,27	89 – 94
$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,500	25,0	2,1 – 2,5	0,15 – 0,19	32 – 37
$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,160	8,3	1,1 – 1,3	0,12 – 0,17	88 – 93
$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,660	33,3	3,0 – 3,2	0,60 – 0,70	84 – 89
$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,330	6,7	2,1 – 2,5	0,22 – 0,25	68 – 73
$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,500	10,0	2,5 – 2,6	0,48 – 0,55	74 – 79
$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,200	4,0	0,9 – 1,3	0,20 – 0,25	95 – 100
$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,710	14,3	3,8 – 4,0	0,25 – 0,30	37 – 42
$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,330	33,3	2,1 – 2,5	0,25 – 0,30	85 – 90
$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,500	50,0	2,1 – 2,5	0,42 – 0,47	86 – 91
$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,660	66,7	3,8 – 4,0	0,40 – 0,45	66 – 71
$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,160	16,7	1,4 – 1,8	0,05 – 0,10	54 – 59

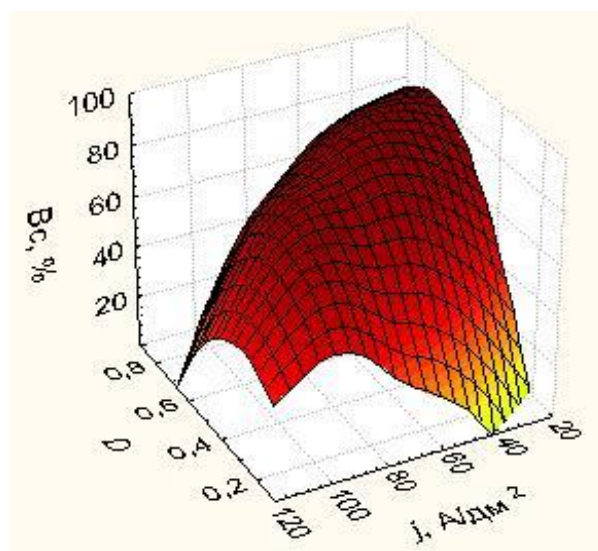
За такого потенціалу зростає внесок реакції виділення кисню в загальний анодний процес, тому вихід за струмом цілком логічно зменшується, а в прианодному просторі накопичуються продукти реакції. Крім того, при  $t_i/t_n = 2/1$  тривалість паузи виявляється недостатньою для повного перебігу наступної хімічної стадії утворення розчинних поверхневих комплексів складових сплаву та відведення продуктів реакції з прианодного шару. Слід відзначити, що підвищення тривалості паузи відносно імпульсу при сталій частоті ( $f = \text{const}$ ) і співвідношенні  $t_i/t_n = 2/5$  позитивно впливає на перебіг наступної хімічної реакції, а вихід за струмом зростає до 94 %. Час електролізу за цих умов зростає, але з'являється

можливість отримання продуктів реакції у вигляді розчинних комплексних сполук, що підтверджується більш інтенсивним забарвленням електроліту.

Експериментальні результати щодо впливу параметрів електролізу на швидкість і вихід за струмом процесу анодного розчинення псевдосплаву ВК доцільно візуалізувати у формі 3D-залежностей (рис.3.3.). Такі графічні матеріали, отримані шляхом статистичної обробки результатів паралельних дослідів ( $n=110$ ) та апроксимації з використанням стандартних пакетів прикладних програм Statistica, дозволяють прогнозувати вихід за струмом при варіюванні часових і енергетичних параметрів електролізу. Втім їх не можна вважати фізичними або математичними моделями процесу, оскільки вони не враховують вплив варіативності складу електроліту або змінення складу оброблюваної поверхні та її площі на параметр відгуку.



а



б

Рисунок 3.3. Вплив параметрів електролізу (тривалість імпульсу та паузи – а; амплітуда струму та коефіцієнт наповнення – б) на вихід за струмом анодного розчинення псевдосплаву ВК8

### **3.4. Вплив режимів імпульсного електролізу на склад і морфологію поверхні сплаву ВК8**

Для врахування зазначених чинників необхідно провести дослідження, що стосуються селективності процесу анодного розчинення сплаву ВК в полілігандному електроліті, а саме визначити різницю у складі поверхневих шарів до та після електролізу.

Для дослідження поверхні зразків застосовували сканівний електронний мікроскоп ZEISS EVO 40XVP (ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАНУ). Зображення поверхні зразків отримували за допомогою реєстрації вторинних електронів шляхом сканування електронним пучком поверхні, що дозволило з високою роздільною здатністю і контрастністю дослідити топографію поверхні [150]. Фотографічне зображення поверхні отримували при збільшенні 100–10000 раз. Обробку зображення проводили із застосуванням програмного середовища SmartSEM.

Хімічний склад поверхні визначали за допомогою аналізу характеристичного рентгенівського спектру, який реєстрували енерго-дисперсійним спектрометром INCA Energy 350. Візуальний аналіз поверхні здійснювали за допомогою оптичного мікроскопа марки МБС-9 при 15-кратному збільшенні.

Для визначення вмісту кобальту в електроліті, що утворюється, застосовували атомно-абсорбційний метод, за допомогою якого визначали атомні спектри поглинання вільними атомами випромінювання від первинного джерела [151]. Аналіз виконували за допомогою атомно-абсорбційного спектрометру "Сатурн" (Харківський Національний Університет ім. В. Н. Каразіна).

Вихід за струмом визначали гравіметрично [152]. Теоретичне зменшення маси протягом анодного розчинення розраховували з

закону Фарадея, при цьому електрохімічний еквівалент сплаву визначали як :

$$\frac{1}{k_e} = \sum \frac{\omega_i}{k_i}, \quad (3.3)$$

де  $\omega_i$  – вміст  $i$ -го компонента в сплаві, мас. %;

$k_i$  – електрохімічний еквівалент  $i$ -го компонента сплаву, кг/Кл.

За результатами сканівної електронної спектроскопії та даними рентгенівського мікроаналізу, виконаних у ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАНУ кандидатом хімічних наук Корнієм С.А., встановлено, що хімічний склад і морфологія поверхні сплаву ВК після травлення суттєво змінюється. Усереднена масова частка вольфраму на поверхні зразків псевдосплаву до анодної обробки (рис. 3.4 а) становить близько 98 % мас. (80,5 % ат.), поверхня має щільну структуру чітких кубічних кристалітів карбиду вольфраму з міжчастинковим простором, який заповнено розплавом (WC+C) [153]. Усереднений вміст кобальту у поверхневому шарі не перевищує 0,18 % мас. (0,45 % ат.), а залізо у поверхневому шарі не дає відгуку (рис. 3.4 а), але відчутна присутність кисню в кількості 2,65 % мас. (23,75 % ат.), тобто на поверхні сформована пасивна плівка оксидів складових сплаву.

Втім, кількісний склад вихідного сплаву різниться на виступах (рис. 3.4 б) та в упадинах (рис. 3.4 в), тобто матеріал є досить гетерогенним: на виступах виявлено лише вольфрам 98,96 % мас. (89,20 % ат.) та кисень 1,0 % мас. (10,8 % ат.), а в упадинах відносний вміст кобальту зростає до 0,33 % мас. (0,88 % ат.).

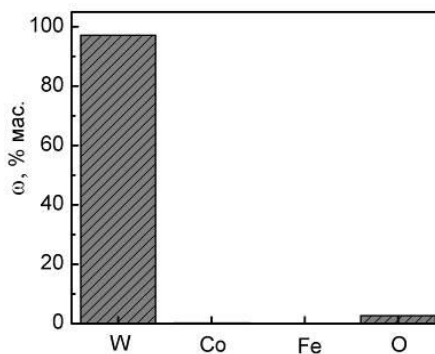
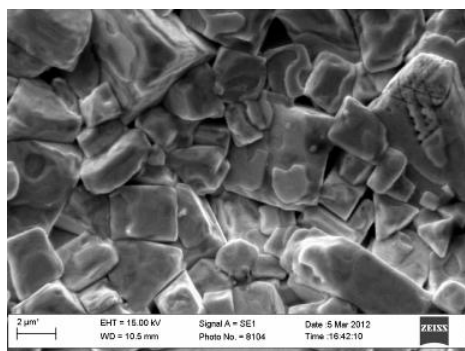
Після анодного розчинення сплаву в електроліті № 3 в імпульсному режимі при густині струму  $73,3 \text{ А/дм}^2$ , співвідношенні  $t_i/t_n = 1/2$  та  $D = 0,33$  спостерігається зменшення вмісту вольфраму до 19,8 % ат., зростання кількості кисню до 73,2 % ат., а вміст

кобальту залишається майже незмінним (0,6 % ат.), причому на виступах залишається лише вольфрам, а в упадинах зосереджується кобальт (рис. 3.5.).

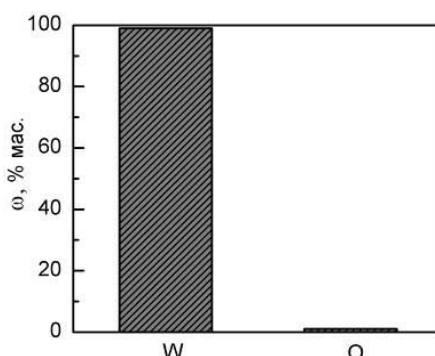
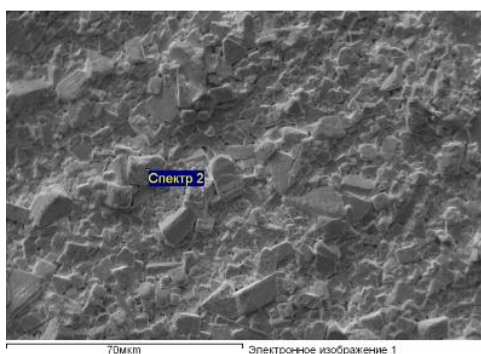
Морфологія поверхні суттєво змінюється, а саме кристалітна структура майже не візуалізується – поверхня вкрита кіркою сполук аморфного характеру. Виходячи з отриманих результатів, можна зробити висновок, що за вищенаведених умов анодне розчинення сплаву ВК супроводжується утворенням на поверхні електроду оксидів вольфраму змінного ступеню окиснення. Зокрема, спектр 2 на рис. 3.5 б відповідає атомному співвідношенню W : O як 1:2, тобто оксиду  $WO_2$ , а спектр 4 на рис. 3.5 г – оксиду  $WO_3$ .

Змінення часових параметрів імпульсної поляризації у бік підвищення відносної тривалості паузи  $t_i/t_n = 2/5$  при зниженні коефіцієнту наповнення до  $D = 0,28$  забезпечує одержання зовсім іншої морфології та складу поверхні оброблюваного сплаву (рис. 3.6). По-перше, зберігається кристалічна структура матеріалу (рис. 3.6 а, б), тобто відсутнє накопичення нерозчинних продуктів на поверхні. По-друге, усереднений вміст кисню на поверхні не перевищує 21,0 % ат., тобто майже у 4 рази нижчий за попередній режим. По-третє, в упадинах (спектри 3 і 4 на рис. 3.6 в, г) суттєво знижується вміст вольфраму до 27,0...31,0 % ат. і зростає кількість кобальту до 45,0...55,0 % ат., хоча на виступах все одно домінує вольфрам (рис. 3.6 б). Наведені результати аналізу поверхні безумовно свідчать про селективність процесу анодного розчинення сплаву ВК, яка досягається у полілігандному електроліті за наведеного режиму електролізу, внаслідок чого поверхня аноду збагачується кобальтом, а напрацьований електроліт – розчинними сполуками вольфраму. Крім того, лише за цих умов електролізу на рентгенівських спектрах оброблюваного сплаву ВК з'являється відгук феруму, причому усереднений поверхневий вміст його не перевищує 0,41 % мас. (0,64 % ат.).

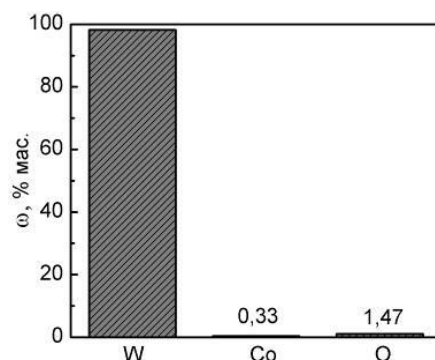
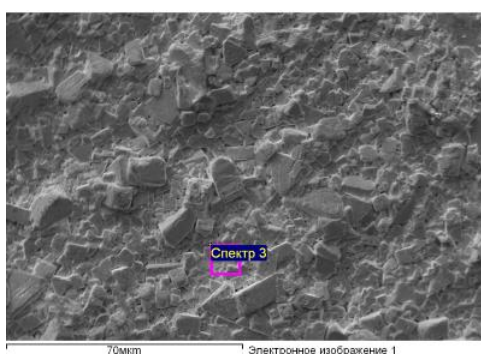
Отримане після анодного розчинення сплаву ВК співвідношення поверхневих концентрацій вольфраму і кобальту дає підстави вважати можливим використання обробленого матеріалу як розчинного аноду для процесів осадження електролітичних сплавів на основі кобальту і вольфраму.



а

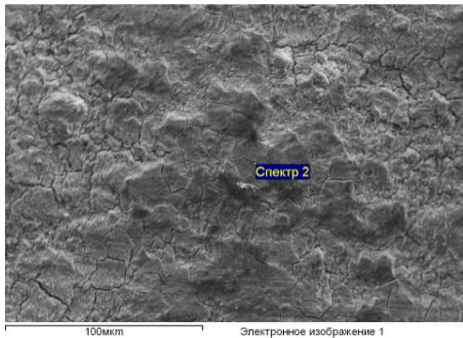
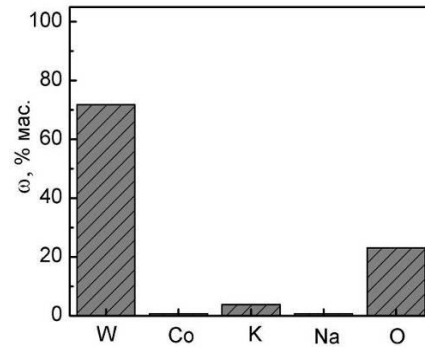
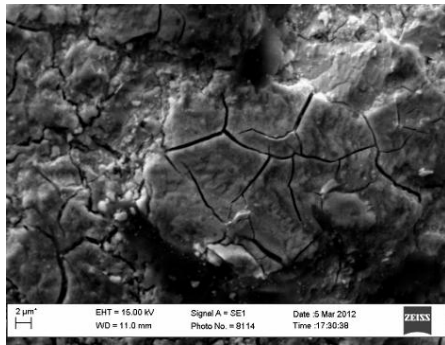


б

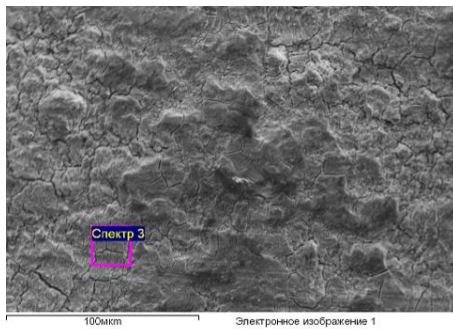
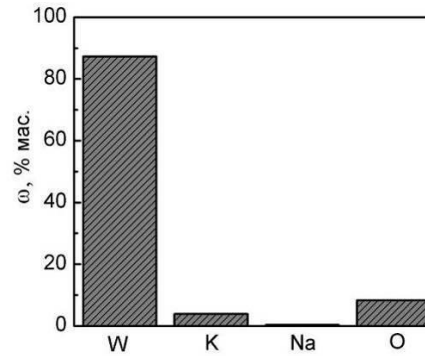


в

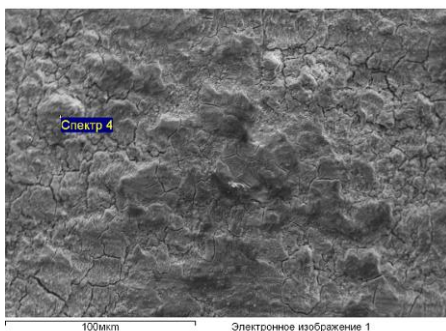
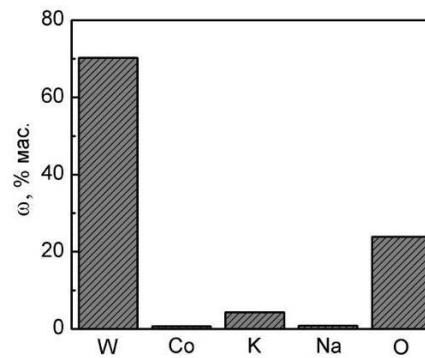
Рисунок 3.4. Мікрофотографії та хімічний склад поверхні сплаву ВК10 до анодної обробки: усереднений (×3000) (а), на виступах (б) та в упадинах (в) (×500)



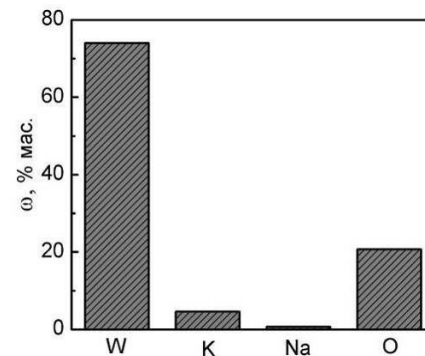
а



б

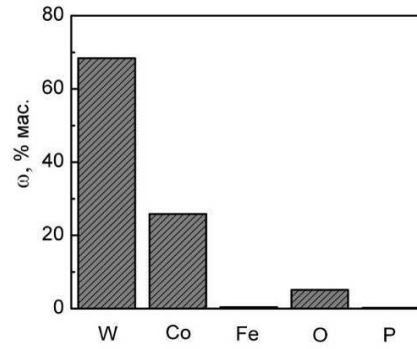
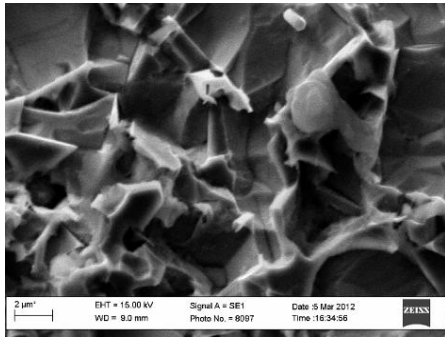


в

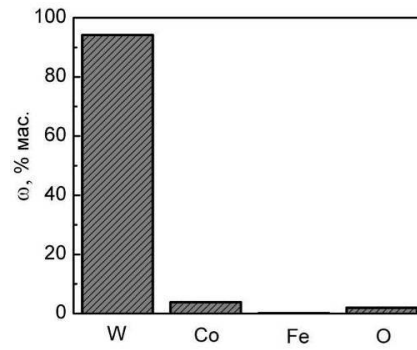
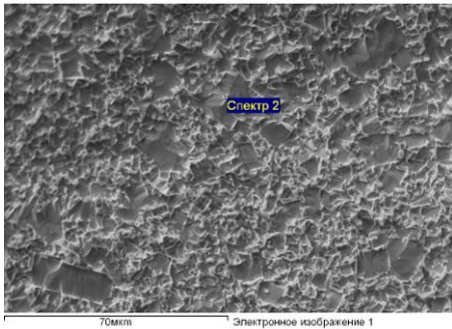


г

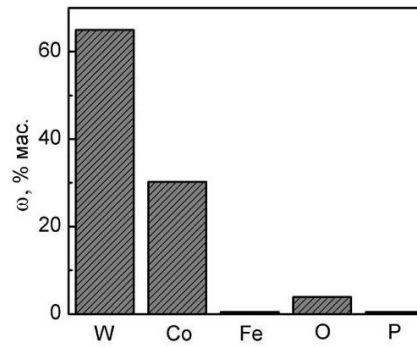
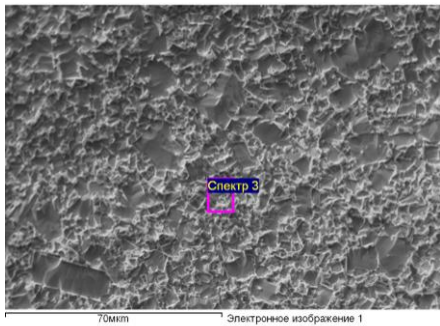
Рисунок 3.5. Мікрофотографії та хімічний склад поверхні сплаву BK8 після 60 хв. анодного розчинення в електроліті № 3 при  $t_i / t_n = 1/2$ ,  $D = 0,33$ ,  $j_a = 73,3$  А/дм<sup>2</sup>: усереднений (×3000) (а), на виступах (б, в) та в упадинах (г) (×500)



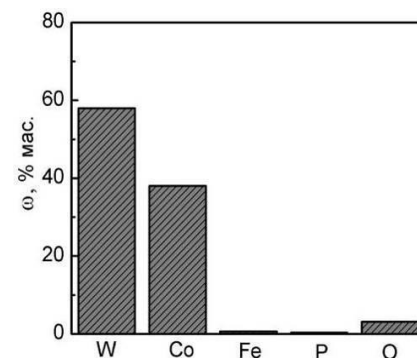
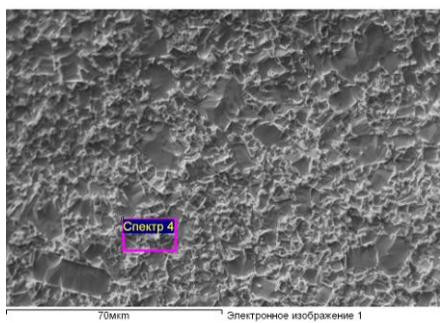
а



б



в



г

Рисунок 3.6. Мікрофотографії та хімічний склад поверхні сплаву ВК8 після 60 хв. анодного розчинення в електроліті № 3 при  $t_i = 2 \cdot 10^{-2} \text{с}$ ,  $t_i/t_n = 2/5$ ,  $D = 0,28$ ,  $j_a = 73,3 \text{ А/дм}^2$ : усереднений ( $\times 3000$ ) (а), на виступах (б) та в упадинах (в) ( $\times 500$ )

## РОЗДІЛ 4

### МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ АНОДНОГО РОЗЧИНЕННЯ ПСЕВДОСПЛАВУ ВК

Головною метою більшості експериментів в хімії та хімічній технології є визначення окремих кількісних характеристик речовин або встановлення взаємозв'язків типу «склад – властивості». Саме такі відомості складають підґрунтя до реалізації заповітної мрії кожного дослідника – прогнозування поведінки хіміко-технологічних систем, незалежно від ступеню їх складності, на зовнішні впливи.

Існуючі розрахункові моделі, адаптовані до розв'язання проблеми анодного розчинення металів і сплавів, умовно можна поділити на декілька типів, серед яких найважливішими будуть емпіричні (і напівемпіричні) та фізико-хімічні (кінетичні).

При побудові фізико-хімічних моделей застосовуються модельні уявлення щодо механізму перебігу реально існуючих процесів в хіміко-технологічних системах [154], зокрема системах електрохімічних технологій (СЕХТ). На наш погляд під визначення СЕХТ підпадають такі технологічні системи, які дозволяють виробляти продукцію заданої якості і в необхідній кількості та

характеризуються сукупністю головних ознак – наукоємністю, системністю, можливістю фізичного та математичного моделювання з метою структурно-параметричної оптимізації, комп'ютеризованим технологічним середовищем, автоматизацією всіх етапів розробки і реалізації, надійністю і екологічною чистотою.

Методологічні принципи їх створення базуються на визнанні того факту, що підґрунтям різних хіміко-технологічних процесів є однакові закони фізики і хімії [155], які враховують, зокрема, закономірності так званих елементарних процесів (гідродинаміки, масо- та теплопередачі, хімічної та електрохімічної кінетики, фазових перетворень та ін.). Узагальнення цих закономірностей надає змогу з єдиних позицій, згідно з принципами системного аналізу, розробляти моделі окремих елементарних процесів з наступним їх інтегруванням в узагальнені блоки та ланцюги [156].

Емпіричні моделі знаходять застосування у випадках, коли закономірності елементарних процесів у СЕХТ мало вивчені або недостатньо відомі. Для математичного опису реальних процесів застосовують відомий кібернетичний принцип «чорної скриньки» і аналізують експериментальні результати щодо вихідних змінних системи (умовно незалежних) та кінцевих змінних системи (залежних). Зазначимо, що в останні десятиріччя з цією метою застосовують засоби штучного інтелекту, зокрема штучні нейронні мережі [157]. Щодо емпіричних і напівемпіричних моделей, то вони складають групу найпростіших способів апроксимації експериментальних результатів. В них фізико-хімічні та/або фізико-механічні характеристики речовин і середовищ пов'язують з кінетичними параметрами процесів із застосуванням емпіричних коефіцієнтів, які не мають чітко визначеного фізичного сенсу. В той же час експериментальна оцінка цих параметрів дозволяє проводити аналіз реальних фізичних явищ, а розрахункові

залежності і таких моделях будують із загальних феноменологічних уявлень з урахуванням розмірностей параметрів.

Усталеною є теза, що єдині методологічні засади моделювання СЕХТ включають наступні етапи:

- математичну формалізацію задачі;
- аналіз числових математичних методів, на яких базується розв'язання рівнянь математичного опису;
- побудову розрахункових алгоритмів для проведення відповідних розрахункових процедур моделювання.

Цілком істотно, перевагу при побудові математичних моделей процесів слід віддати кінетичним моделям, оскільки вони адекватні до опису поведінки реальних перетворень в значно ширшому діапазоні зміни режимних та конструкційних параметрів, ніж емпіричні моделі, і тому більш придатні для розв'язання задач оптимізації електрохімічних виробництв. В той же час стосовно опису саме анодного розчинення металів і сплавів можна відзначити наявність деяких специфічних обмежень, які ускладнюють формалізацію фізичного стану таких гетерогенних систем, оскільки поверхня полікристалічних металів складається з поверхонь окремих кристалітів, перерізаних вузькими перехідними ділянками з суттєво порушеною кристалічною структурою – межами зерен, та навіть технічно «чисті» метали містять гомогенно розчинені або гетерогенно виділені металеві та неметалеві домішки, що створюють дефекти в кожному окремому кристаліті. Тобто, формалізація опису ускладнена, по-перше, гетерогенністю електродного матеріалу, а відтак – і варіативністю складу поверхневих шарів.

Друге обмеження полягає в тому, що псевдосплави вольфраму з точки зору хімічного матеріалознавства треба розглядати як композиційні матеріали, швидкості електрохімічних

реакцій розчинення окремих складових яких (металевої матриці та зміцнювальної фази) можуть суттєво різнитись, як саме і механізми анодних процесів за їх участю. Цей факт можна позначити як гетерорезистивність поверхні електрода в електрохімічних реакціях.

По-третє, з позицій формальної кінетики хімічних реакцій швидкість будь-якого перетворення можна описати кінетичним рівнянням, яке є добутком константи швидкості на концентрації (активності) реагентів у ступенях, що відповідають порядку реакції за окремими компонентами. Але у випадку анодних процесів ця теза не може бути реалізована напряду, оскільки відбувається розчинення твердої фази, активність якої не змінюється залежно від кількісного показника компонента системи (маси, геометричних розмірів, площі поверхні і т.і.) – тобто інтенсивних властивостей.

За таких обставин для побудови опису реакцій анодного розчинення металів і сплавів доцільно застосовувати модельні уявлення, які повинні враховувати не тільки природу і структуру металу, закономірності фарадеївських перетворень, склад і реакційну здатність розчину, але і весь спектр імовірних взаємодій – адсорбцію, декристалізацію, пасивацію, розчинність утворених сполук, гідроліз, комплексоутворення та ін., а також можливість реалізації каталітичних явищ за участю тих чи інших інтермедіатів, як це було доведено ще в роботах Бонгоффера і Хойслера на прикладі анодного розчинення заліза [158]. Завдання надто складне, аби одержати прозоре і додатне для практичного застосування рішення, але важливі результати можна одержати, скориставшись феноменологічними уявленнями.

Незважаючи на велику якісну та кількісну різноманітність явищ в електрохімічних системах, обумовлених варіативністю природи та структури металів і сплавів, природи та складу провідників другого роду, умов перебігу, чинників та продуктів електролізу – всі вони

мають загальні властивості, а саме: є структурно складними (гетерофазними), тобто побудованими з окремих частин; в них відбуваються перетворення речовин та перехід між окремими видами енергії; існує взаємозв'язок з довкіллям (потoki маси, енергії, тепла) та ін. З огляду на вищезначене вони відповідають класифікаційним ознакам систем, тобто таких сукупностей елементів, що характеризуються наявністю численних зв'язків, наявністю у системи функції, яка відсутня у окремих складових. Зв'язки між елементами систем будуть характеризуватися її організацією, що є основою для класифікації систем.

Якщо застосувати термінологію загальної теорії систем, то реалізації електрохімічного процесу – це фізичні системи, і в такому разі вони не мають стабільної організації та явно вираженої цільової функції, а опір зовнішнім впливам і стабільність по відношенню до чинників визначаються принципом Ле-Шательє.

Реалізацію процесу анодного розчинення металу внаслідок взаємодії складових фізичної системи: метал (М), технологічне середовище (С) та зовнішні впливи (В), можна надати схемою Ейлера-Венна (рис. 4.1), яка містить як окремі елементи, так і області їх перетину (1 – 4). Останні відповідають перебігу самодовільних реакцій на гетерофазовій межі електрод – електроліт (1); руйнуванню кристалічної структури металу під дією окремих та/або сукупних зовнішніх чинників – електричних, механічних, термічних, магнітних та ін. (2); зміні параметрів стану середовища та/або фазовим переходам під дією зовнішніх збурень (3). Анодному розчиненню металів у результаті перебігу фізико-хімічних процесів відповідає область перетину саме всіх трьох елементів системи (4).

Таку систему (рис. 4.1) можна формалізувати сукупністю елементарних фрагментів у припущенні, що окремі фази є підмножинами системи, які можна характеризувати відповідними векторами параметрів стану. За такого підходу області перетину підмножин (1 - 4) можна описати відповідними наборами кінетичних констант, що відбивають прояв системою нових властивостей. Із застосуванням схожого алгоритму нами раніше було побудовано теоретичне підґрунтя електрохімічного моніторингу корозійного стану систем метал-полімерне покриття та прогнозування ресурсу в умовах експлуатації [159]. Але такий шлях побудови опису процесу анодного розчинення сплавів вольфраму також вбачається доволі складним, тому для його конструювання скористаємось іншими вихідними положеннями.

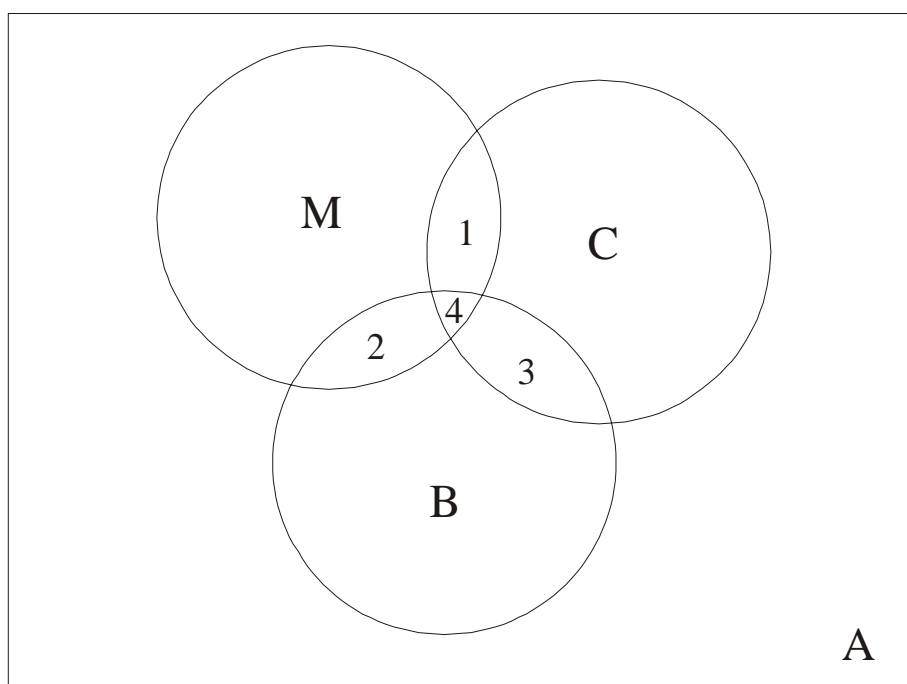


Рисунок 4.1. Спрощена схема електрохімічної системи:  
А – гіпотетична оболонка, М – метал електроду,  
С – технологічне середовище, В – зовнішні впливи.

В піонерській щодо наноелектрохімії роботі Герішера було встановлено, що кількість ад-атомів срібла, які знаходяться у стані рівноваги з розчином його солі, дорівнює  $\approx 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>, що відповідає ступеню заповнення поверхні електрода  $\theta_{ад} \approx 0,01$ . Цей експериментально встановлений факт був одним з таких, що склали підґрунтя модельних уявлень. Дійсно, якщо вважати, що стадія перенесення заряду полягає в переході атомів метала, адсорбованих на металевій поверхні  $(M)_{ад}$ , які є рухомими на відміну від атомів, що входять до складу кристалічної ґратки  $(M)_{гр}$ , в катіони метала  $(M^{z+})^*$  безпосередньо у поверхні, то механізм анодної реакції можна надати послідовністю наступних стадій [160]:



Стадія (4.1) передуює руйнуванню кристалічної ґратки, (4.2) – стадія перенесення заряду через подвійний електричний шар, а (4.3) – наступна стадія перенесення катіону з іонної обкладинки ПЕШ в об'єм розчину. Якщо застосовувати для побудови кінетичної моделі такий параметр, як  $\theta$  – ступінь заповнення поверхні електрода, до опису електродної реакції (4.1) – (4.3), в якій швидкість визначальною буде стадія (4.1), перенапругу розчинення металу можна надати рівнянням :

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{(\theta_M)_{рівн}}{\theta_M}, \quad (4.4)$$

де  $(\theta_M)_{рівн}$  – рівноважний ступінь заповнення поверхні ад-атомами,  
 $(\theta_M)$  – ступінь заповнення поверхні ад-атомами при заданій швидкості реакції.

Наступним кроком в побудові опису поляризаційної залежності є необхідність знайти зв'язок між ступенем заповнення поверхні ( $\theta_M$ ) і густиною струму розчинення металу, для чого різними авторами висувались гіпотези на підставі спрощених уявлень щодо стану поверхні металі. Однак немає сенсу аналізувати такі припущення, оскільки експериментальні результати для перевірки достовірності таких кількісних співвідношень відсутні. Це і не дивно, оскільки саме на визнанні факту гетерогенності і, внаслідок цього – гетерорезистивності поверхні електрода, ґрунтуються вищенаведені обмеження кількісного опису анодних поляризаційних залежностей.

В будь-якому разі мета конструювання прогностичних залежностей стосовно анодної поведінки матеріалів повинна зумовлюватись не тільки намаганням віднайти прозорий і адекватний опис залежностей, які спостерігаються експериментально, а й утилітарними потребами виробництва. З цих позицій моделювання процесу анодного розчинення псевдосплавів вольфраму не тільки не становить виняткок, а навпаки – саме потреби створення теоретичного підґрунтя рециклінгу вольфрамвмісної сировини зумовлюють сенс моделювання.

Наразі для гнучкого керування технологічним процесом практично значущою є інформація про зміну складу поверхневих шарів оброблюваного матеріалу під час анодного розчинення сировини. Залежність концентрації елементів (вольфраму, кобальту, кисню) на поверхні анодно обробленого сплаву від кількості пропущеної електрики  $Q$ , яка, до речі, є одночасно енергетичним і часовим чинником процесу, віддзеркалює збагачення матеріалу кобальтом та асимптотичне наближення вмісту вольфраму до сталого значення (рис. 4.2). Оскільки основним компонентом псевдосплавів ВК є вольфрам, то саме динаміка його вмісту відбиває загальні тенденції анодного процесу.

Побудову опису залежності вмісту сплавотвірних елементів, зокрема вольфраму  $\omega(W)$ , в поверхневому шарі псевдосплаву ВК при анодному розчиненні останнього в полілігандному електроліті, зробимо за результатами мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні. Вихідними даними є залежності хімічного складу поверхні, виміряні в атомних відсотках, від кількості пропущеної електрики  $Q$ . Деяке статистичне розсіювання обумовлено застосуванням результатів вимірювань на локальних, відмінних за станом і хімічним складом, ділянках поверхні зразків при її скануванні.

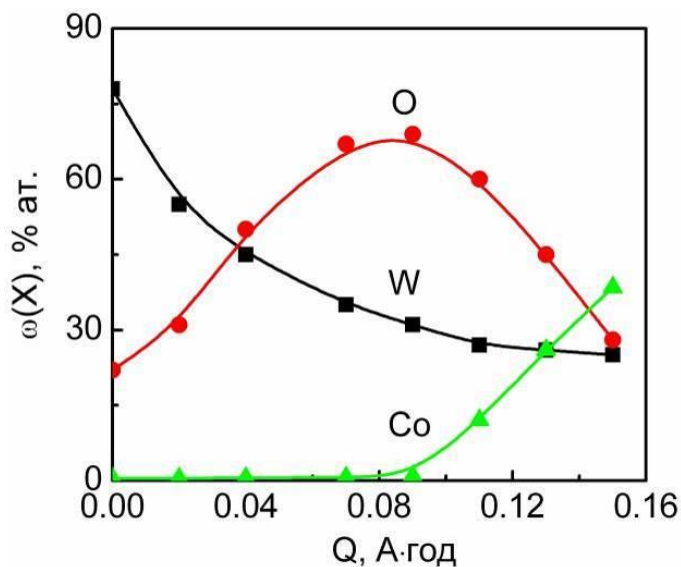


Рисунок 4.2. Залежність атомної частки елементів на поверхні анодно обробленого сплаву ВК8 від кількості пропущеної електрики

Для побудови очікуваної залежності  $\omega(Q)$  використано масиви експериментальних даних  $\omega(X)=f(Q)$ , де  $X$  – сплавотвірний компонент, з урахуванням їх статистичного розсіювання, яке враховували шляхом відповідної обробки за стандартним алгоритмом. Функцію  $\omega(Q)$  відповідно до [161] можна назвати «функцією відмови», оскільки вона відбиває видалення (втрату) окремих сплавотвірних компонентів з поверхневого шару під дією зовнішніх чинників : в даному випадку – анодної поляризації.

Аби уникнути деяких розбіжностей, що виникають при роботі з псевдосплавами вольфраму, хімічний склад яких може варіюватись, застосовано безрозмірну змінну  $\lambda(Q)$ , яку визначали як відношення поточного значення вмісту елемента  $\omega(X)$  в поверхневому шарі до його максимального значення  $\omega_{\max}(X)$ , тобто

$$\lambda(Q) = \omega(X) / \omega_{\max}(X) \quad (4.5)$$

Це дозволило піддавати аналізу результати мікрорентгено-спектрального аналізу поверхні сплавів різного складу, одержані при варіювання енергетичних та часових параметрів анодного розчинення.

З огляду на геометрію залежностей  $\omega(X)=f(Q)$  (рис. 4.2) завдання опису динамічної ділянки полягає у визначенні аналітичного вигляду функції  $\lambda(Q)$ . Для розв'язання цієї задачі вельми ефективним вбачається метод вирівнювання, враховуючи, що в найпростішому випадку означена функція може бути надана двоохпараметровим рівнянням

$$\lambda(Q) = a \cdot Q^b, \quad (4.6)$$

де  $a$  – параметр масштабу,  $b$  – параметр форми.

Після логарифмування рівняння (4.6) лінеаризується в координатах

$$Y = A + bX \quad (4.7)$$

з урахуванням заміни  $Y = \ln \lambda(Q)$ ,  $A = \ln a$ ,  $X = \ln Q$ .

Експериментальна залежність  $\lambda(Q)$  має доволі чіткий тренд з незначним рівнем розсіювання (рис.4.3).

Параметри апроксимації, що відповідають лінійній залежності, для сплаву ВК8 складають : параметр форми  $b = - 0,33$  та параметр масштабу  $a = 0,15$ .

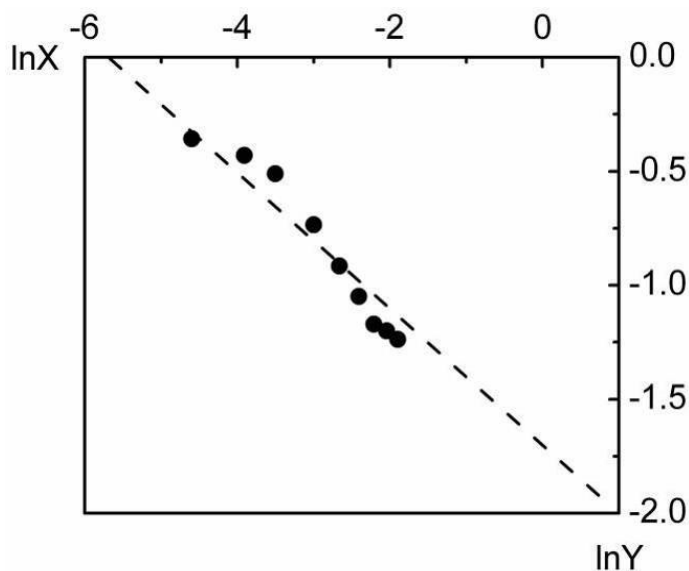


Рис.4.3. Апроксимація залежності поверхневого вмісту вольфраму від кількості електрики, витраченої на анодне розчинення сплаву ВК8

Відзначимо, що рівняння (4.6) має досить прозорий фізико-хімічний сенс : від'ємний характер параметру форми відбиває стадійність механізму окиснення вольфраму при анодній поляризації в запропонованому електроліті при визначених режимах електролізу, а його кількісне значення вказує на частку загальної кількості електрики, що витрачається на розчинення металу. Параметр масштабу  $a$  наближається за значенням до уявного коефіцієнту переносу анодної реакції  $(1 - \alpha)$  і віддзеркалює послідовну віддачу 6 електронів при окисненні вольфраму.

Зміну вмісту вольфраму в поверхневому шарі псевдосплаву ВК8 при його анодному розчиненні  $\omega(W)$  (рис.4.4.), розраховану за рівнянням, що в явному вигляді можна представити як

$$\omega(W) = 0,15 \omega_{\max}(W) / \sqrt[3]{Q}, \quad (4.8)$$

адекватно відбиває характер процесу і демонструє високу збіжність з експериментальними даними.

Досить цікавими виявились результати співставлення отриманих залежностей з раніше одержаними при дослідженні закономірностей анодних реакцій гомогенізації поверхні

високоміцних сплавів алюмінію типу Д 16Т [162]. Виявилось, що в обох випадках значення параметрів масштабу за фізичним сенсом симбатно пов'язані зі швидкістю реакцій за участю сплавотвірних елементів, що цілком збігається з результатами кінетичних досліджень.

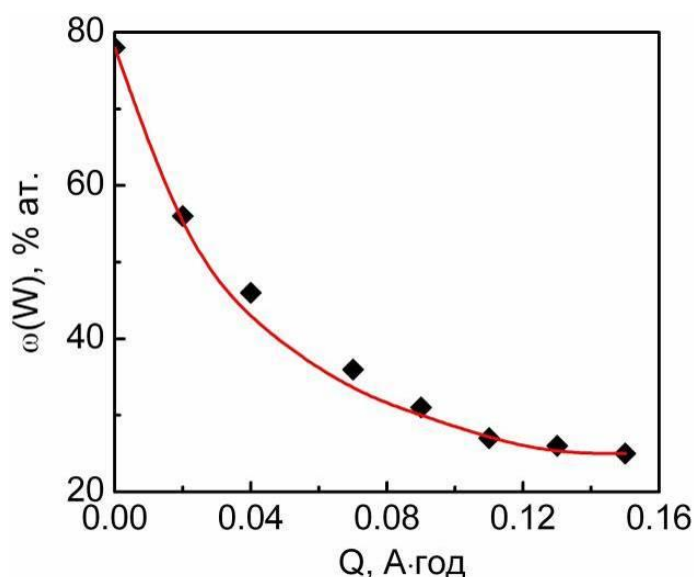


Рисунок 4.4.  
Експериментальна (точки)  
та розрахована за (4.8)  
(лінія) залежності  
поверхневого вмісту  
вольфраму від кількості  
електрики

Але найцікавіших висновків можна дійти на підставі аналізу параметру форми  $b$ , який, на наш погляд, характеризує особливості механізму реакцій. Дійсно, достатньо від'ємні значення параметру характерні для процесів розчинення металів з низькою перенапругою, зростання параметру – є свідченням гальмування анодної реакції або утворенням захисних та фазових плівок, а іммобілізацію кисню до складу плівки відбиває позитивне дробове значення параметру форми. За таких обставин створюються умови до безперервного моніторингу стану поверхні і розробки на цих засадах інструментальних засобів керування анодними процесами.

Наостанок відзначимо, що нечисленна група способів вирішення задач прогнозу властивостей в електрохімічних системах

та їх моделювання базується на застосуванні програмних засобів штучного інтелекту, зокрема, раніше згаданого методу штучних нейронних мереж. Означений підхід був успішно застосований до розв'язання проблем пошуку залежностей "структура – властивості" ряду органічних сполук [163], моделювання атмосферної корозії металів [164], оптимізації режимів безхроматної пасивації сплавів алюмінію [165], прогнозування корозійної стійкості [166] та воднепроникності [167] легованих сталей, каталітичної активності гальванічних сплавів [168], ресурсу полімерних покриттів і ряду інших завдань. Хоча в поточний час такий потужний метод ще не набув достатнього розповсюдження, але це – справа часу.

## РОЗДІЛ 5

### ОРГАНІЗАЦІЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО РЕЦИКЛІНГУ ПСЕВДОСПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ

За результатами досліджень кінетичних закономірностей анодного розчинення псевдосплавів вольфраму в полілігандному електроліті, впливу складу електроліту і технологічних параметрів на ефективність процесу, склад напрацьованого розчину і морфологію оброблюваного матеріалу запропоновано схему рециклінгу вольфрамвмісного брускового брухту електрохімічним методом (рис. 5.1).

Узагальнена схема візуалізує варіативність рециклінгу як за хімічними ( $j=0$ ), так і електрохімічними ( $j\neq 0$ ) технологіями. Так, хімічний спосіб ( $j=0$ ) розчинення вихідної сировини складу  $[WC_x \cdot M]_{кр}$  реалізується за маршрутом  $S_2$  під дією таких чинників, як склад реакційної суміші  $V_1$  та технологічні параметри процесу  $V_2$ . Елементами  $V_1$  є хімічні потенціали реагентів  $\mu$ , рН середовища, наявність і форма лігандів  $L$ , аніонний склад розчину  $A$  та ін. До технологічних параметрів  $V_2$  віднесено температуру  $T$ , тиск  $P$  та час перебігу реакції  $t$ , примусове перемішування  $\rho$  тощо. Подальше перетворення вихідної сировини можна спрямувати за різними керованими стадіями і напрямками, перебіг яких дозволяє

вольфрам вилучити у вигляді карбіду, вольфрамату  $WO_4^{2-}$ , оксиду та інших сполук [70, 103]. Метал-зв'язку можна виділити у вигляді розчину простих гідратованих іонів, комплексів  $ML^{n-}$ , переводити у нерозчинні сполуки.

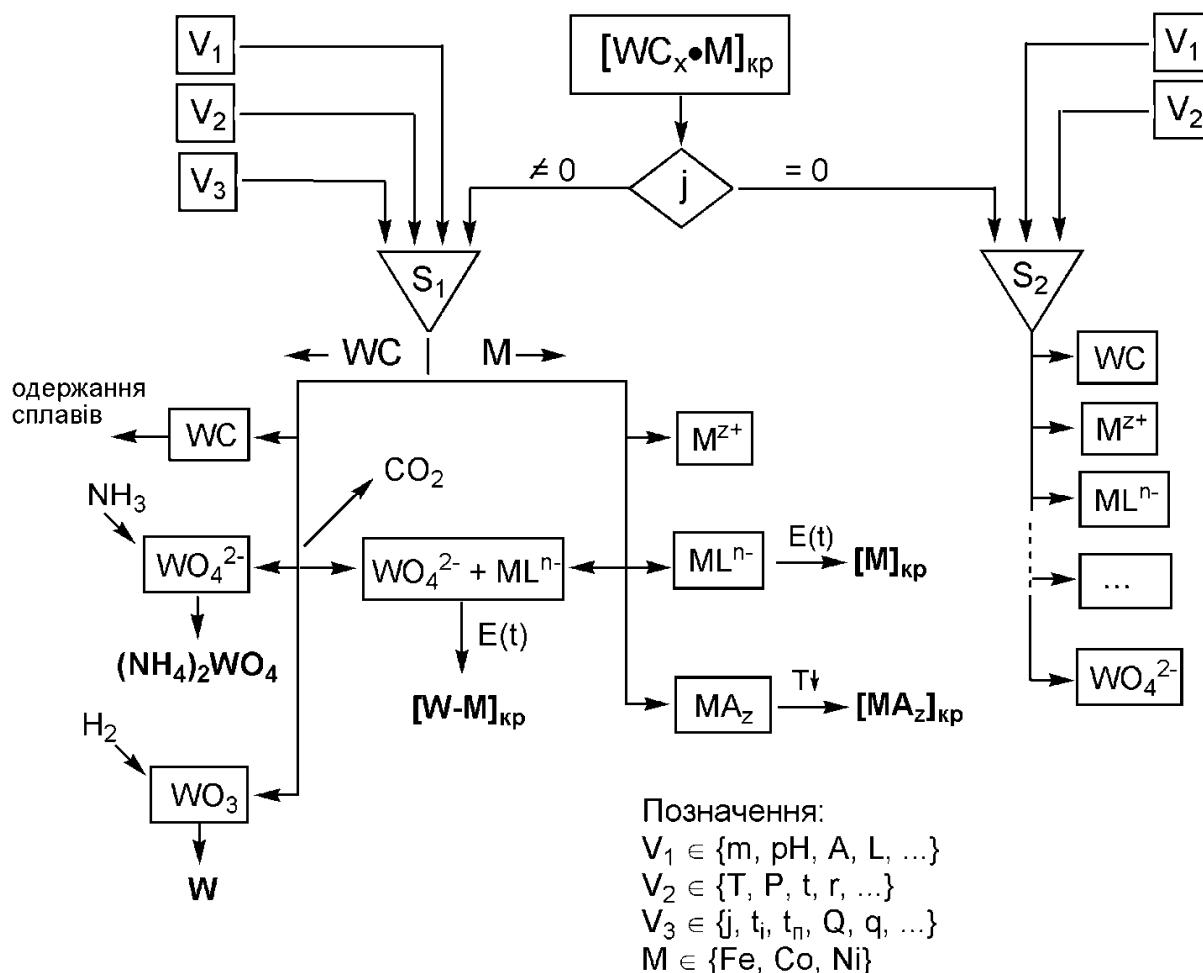


Рисунок 5.1. Схема рециклінгу вольфрамвмісних сплавів

При електрохімічному способі ( $j \neq 0$ ) рециклінгу вольфрамвмісних сплавів за маршрутом  $S_1$  до означених вище чинників  $V_1$  та  $V_2$  залучають і параметри електролізу  $V_3$ , варіювання яких, як показано у розділі 4, дозволяє гнучко керувати перебігом окремих стадій і процесу в цілому. До складу  $V_3$  слід віднести

густину струму, напругу на електрохімічному реакторі  $U$ , кількість пропущеної електрики  $Q$ , тривалість імпульсу  $t_i$  і паузи  $t_n$ , коефіцієнт наповнення  $D$  у випадку нестационарного програмованого електролізу та ін. У такий спосіб отримують такі ж самі цільові продукти, однак без використання дорогих та/або небезпечних реагентів, громіздкого обладнання та при зменшенні стадійності процесу, а відтак, і енерговитрат. Водночас, крім вилучення вищезазначених сполук, цей спосіб відкриває перспективи електролітичного осадження покриттів  $[W-M]_{кр}$  з напрацьованого при анодному розчиненні вихідного сплаву електроліту [169]. Отже, запропонована схема рециклінгу принципово відрізняється від відомих технічних рішень наявністю в одному технологічному процесі процедури нанесення покриттів сплавами  $[W-M]_{кр}$  з наперед заданими функціональними властивостями, широкий спектр яких може задовольняти потреби у зносо- та корозійностійких, каталітично активних та інших матеріалах [30].

Для реалізації вищенаведеного підходу необхідно визначити режими електроосадження покриттів з напрацьованого електроліту, встановити їх склад та властивості.

### **5.1. Одержання покриттів сплавами вольфраму з напрацьованого електроліту**

Цільовим продуктом процесу анодного розчинення псевдосплаву ВК8 є електроліт, який містить розчинні сполуки кобальту і вольфраму, що робить його придатним для подальшого використання і нанесення покриттів сплавами. Напрацьований електроліт потребує лише попереднього фільтрування від механічних домішок і нерозчинних забруднень, які утворюються при руйнуванні аноду в кількості, що не перевищує 0,1...0,2 % мас. від маси оброблюваного зразка. Аналіз напрацьованого протягом 3

годин анодного розчинення псевдосплаву ВК електроліту показав, що концентрація кобальту всіх форм (катіони, комплексні частинки) в ньому становить 0,04...0,06 моль/дм<sup>3</sup>, а вольфраматів і змішаних комплексів – 0,07...0,08 моль/дм<sup>3</sup>.

Як було наведено у розділі 3, в процесі анодної обробки вихідного псевдосплаву відбувається змінення складу матеріалу, збагачення його кобальтом, що, поряд із здатністю до активного розчинення, надає можливість використання обробленого зразка як розчинного анода процесі електроосадження сплавів кобальту з вольфрамом.

Режими електроосадження сплавів визначали, виходячи з попереднього досвіду формування електролітичних сплавів на основі тугоплавкого металу з металами родини феруму [148] та результатів аналізу складу напрацьованого електроліту. Дослідження показали, що покриття Co–W з високим вмістом вольфраму  $\omega(W)$  (до 55 % мас.) можна отримувати гальваностатично при дотриманні ряду умов: висока густина струму, надлишок вольфрамат-іонів в порівнянні зі співосаджуваним металом, нейтральний розчин [170]. Однак, за цих умов формуються надзвичайно напружені покриття, внаслідок чого утворюються мікротріщини, що ускладнює їх практичне використання. Зменшення концентрації вольфрамат-іонів і густини струму не дозволяє досягти високих показників вмісту тугоплавкого компоненту у сплаві Co–W. Частка тугоплавкого компоненту у покритті та вихід за струмом змінюються антибатно до співвідношення  $c(WO_4^{2-})/c(Co^{2+})$ , тому доцільно його підтримувати в інтервалі 0,5 – 1,2 [171]. Слід відзначити, що при збільшенні рН вміст вольфраму у сплаві та вихід за струмом також зростають, вочевидь, за рахунок гальмування побічної реакції виділення водню.

Опрацювання технологічних параметрів електролітичного

осадження сплаву Co–W проводили за результатами гальваностатичного електролізу при катодній густині струму  $4,5 \text{ A/дм}^2$ , рН електроліту 9,5 – 10 та температурі 318 K в скляній комірці за двохелектродною схемою із застосуванням радіально розташованого аноду. Для визначення ресурсу електроліту, його стабільності і працездатності, а також з метою визначення кількісного складу напрацьованого електроліту використовували два варіанти анода: нерозчинний – з нержавіючої сталі марки X18H10T, розчинний – з попередньо анодно обробленого брухту сплаву ВК8.

Загальна тривалість електроосадження покриттів сплавом з нерозчинним анодом становила 60 хв. з періодичним аналізом складу покриття рентгенівським флуоресцентним методом кожні 15 хвилин. Без додаткового коригування напрацьованого електроліту осаджено покриття Co-W-Fe з вмістом вольфраму 20...26 % мас., кобальту 71...77 % мас. та заліза 2,0...2,7 % мас. (табл. 5.1).

За результатами аналізу наведених експериментальних даних можна зробити низку важливих висновків. По-перше, осаджені покриття збагачені кобальтом, незважаючи на той факт, що в електроліті, одержаному при анодному розчиненні сплаву ВК8, навпаки, накопичуються сполуки вольфраму. Таке явище є позитивним для підвищення селективності процесу рециклінгу вольфрамвмісного брухту та забезпечення роздільного вилучення сплавотвірних компонентів у вигляді різноманітних цільових продуктів. По-друге, склад покриттів практично не змінюється з часом електролізу, оскільки масові частки складових сплаву навіть зростають, і лише після 1 години роботи електроліту вміст вольфраму і заліза в осаджених покриттях несуттєво знижується, а кобальту – зростає. Вихід за струмом катодного процесу протягом всього терміну електролізу залишається в межах 75...80 %, що, поряд з вищенаведеними даними, свідчить про стабільність та

працездатність електроліту.

Таблиця 5.1 – Вміст Co,W і Fe в електролітичному покритті при застосуванні нерозчинного аноду

<i>t</i> , хв.	W, % мас	Co, % мас	Fe, % мас
15	20,41	76,80	2,47
30	22,85	74,76	2,39
45	25,84	71,46	2,69
60	22,81	75,00	2,19

Необхідно відзначити досить значний вміст заліза у складі електролітичних покриттів сплавами (див. табл.5.1), що можна зв'язати з локальним окисненням базового компонента сталі X18H10T у полілігандному електроліті.

Загальна тривалість електроосадження покриттів із напрацьованого електроліту при застосуванні розчинного анода, виготовленого з попередньо анодно обробленого сплаву ВК8, становила 120 хвилин з періодичним аналізом складу покриття рентгенівським флуоресцентним методом кожні 30 хвилин. Без додаткового коригування напрацьованого електроліту осажденію покриття потрійним сплавом Co-W-Fe з вмістом кобальту 70...78 % мас., вольфраму 20...30 % мас. та заліза 1,2...1,9 % мас. (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Вміст Co,W і Fe в електролітичному покритті при застосуванні розчинного аноду

<i>t</i> , хв.	Co, мас %	W, мас %	Fe, мас %
30	71,57	21,16	1,27
60	69,10	29,51	1,39
90	77,51	20,65	1,84
120	75,06	23,59	1,35

Слід відзначити, що вміст кобальту і вольфраму в електролітичних покриттях майже не залежить від природи використаного анода, що свідчить про працездатність електроліту та відтворюваність експериментальних даних. Втім, зменшення практично удвічі вмісту заліза в катодних покриттях при електролізі з розчинним анодом підтверджує припущення щодо локального окиснення заліза зі сталі X18H10T.

Використання розчинного аноду дозволяє подовжити термін безвідмовної експлуатації електроліту та забезпечує вихід за струмом катодного процесу протягом всього терміну електролізу на рівні 80...85 %.

Таким чином, результати серії експериментів свідчать, що з напрацьованого полілігандного електроліту, який збагачується при анодному розчиненні сплаву ВК8 сполуками вольфраму, можна осаджувати електролітичні сплави з підвищеним вмістом кобальту. Тобто в організованому технологічному процесі комплексної переробки брухту одночасно відбувається формування функціональних вольфрамвмісних покриттів і накопичення розчинних сполук вольфраму в електроліті [172,173].

## **5.2. Функціональні властивості електролітичних покриттів сплавом Co-W**

**5.2.1. Фазовий склад.** Рентгенофазовий аналіз синтезованих електрохімічним способом покриттів показав, що отримані осади являють собою тверді розчини заміщення на основі кобальту (рис. 5.2). Інших фаз, зокрема інтерметалідів, в покриттях не було виявлено навіть після 3-годинного відпалювання зразків за присутності повітря при температурі 600 °С.

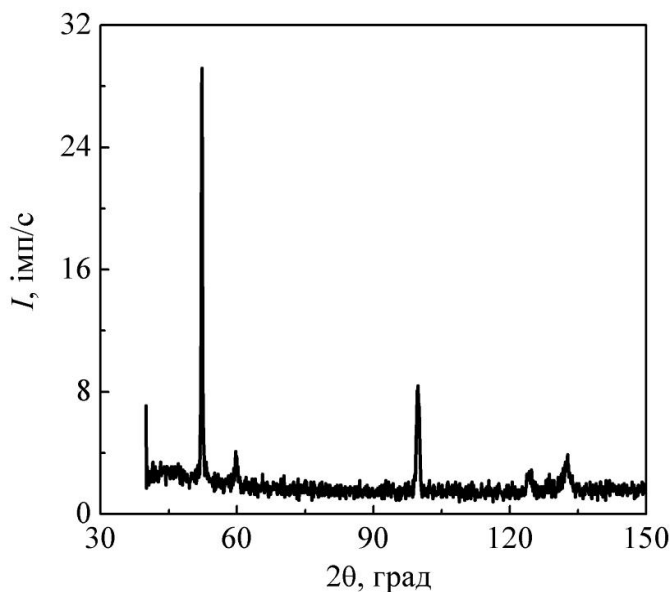


Рисунок 5.2. Рентгенограма електролітичного покриття сплавом Co-W-Fe

**5.2.2. Корозійна стійкість покриттів.** Визначення корозійної стійкості осаджених з напрацьованого електроліту покриттів сплавами Co-W (Co-W-Fe) проводили методом поляризаційного опору  $R_p$ , який передбачає реєстрацію катодної і анодної вольтамперограм при незначній поляризації відносно потенціалу корозії [174, 175]. До переваг методу поляризаційного опору відноситься можливість отримання великої кількості вимірювань за доволі короткий проміжок часу.

Враховуючи, що поляризаційний опір визначається як:

$$R_p = \left( \frac{\partial E}{\partial I} \right)_{E_{\text{кор}}} , \quad (5.1)$$

де  $E_{\text{кор}}$  – потенціал корозії, можна розрахувати силу струму корозії за рівнянням Штерна – Гірі:

$$I_{\text{кор}} = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)} \left( \frac{\partial E}{\partial I} \right)_{E_{\text{кор}}}^{-1} , \quad (5.2)$$

де  $b_a$ ,  $b_c$  – сталі Тафеля для анодної і катодної реакцій.

Якщо в рівнянні (5.2) об'єднати константи

$$B = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)}, \quad (5.3)$$

то в конденсованій формі розрахункове рівняння матиме вигляд:

$$I_{\text{кор}} = \frac{B}{R_p}. \quad (5.4)$$

Для експериментального визначення поляризаційного опору проводили аналіз поляризаційних залежностей біля потенціалу корозії, а саме – початкові ділянки залежності  $\Delta E - I$ . Для отримання значення  $R_p$ , яке б не залежало від площі поверхні досліджуваного електроду, та густини струму корозії:

$$j_{\text{кор}} = \frac{I_{\text{кор}}}{S} \quad (5.5)$$

застосовували величину питомого поляризаційного опору з розмірністю Ом·см<sup>2</sup>.

Значення  $b_a$  і  $b_k$  визначали за лінійними ділянками залежностей у тафелівських координатах, отриманих за даними паралельних вимірювань для того ж самого матеріалу в ідентичних умовах при зсуві від потенціалу корозії більше 60 мВ.

Корозійний опір покриттів електролітичними сплавами оцінювали за глибинним показником швидкості корозії  $k_n$ , який розраховували за результатами поляризаційних вимірювань у середовищах різного рН з використанням відомого значення швидкості корозії за рівнянням:

$$k_h = \frac{8,76ktj_{\text{кор}}}{\rho}, \quad (5.6)$$

де  $k$  – електрохімічний еквівалент металу або сплаву, кг/Кл;

$j_{\text{кор}}$  – густина струму корозії, А/м<sup>2</sup>;

$\rho$  – густина металу або сплаву, кг/м<sup>3</sup>.

Дослідження отриманих з напрацьованого електроліту покриттів товщиною 3 мкм з різним вмістом сплавотвірних компонентів виявило їх подібну корозійну стійкість у нейтральному та лужному середовищах (залежності 1 і 2 на рис. 5.3) та значну відмінність корозійної поведінки матеріалу у кислому середовищі (залежність 3 на рис. 5.3). Швидкість корозії у лужному та нейтральному середовищах з підвищенням вмісту вольфраму знижується від 0,08...0,09 до 0,06...0,07 мм/рік, тоді як і кислому при  $\omega(W) \leq 25$  % мас. – зростає до 0,11 мм/рік. Таку залежність можна пояснити формуванням на поверхні покриттів захисних оксидних плівок основного (кобальт, залізо) та кислотного (вольфрам) характеру. Оксидні сполуки кобальту виявляють хімічну інертність до дії лужного і нейтрального середовищ, а оксиди вольфраму, навпаки, можуть розчинятися в лужному середовищі. Беручи до уваги той факт, що в нейтральному середовищі відбувається локальне залуження приелектродного шару внаслідок перебігу спряженої реакції водневої деполаризації, близьку корозійну поведінку електролітичних сплавів у обох середовищах можна вважати цілком природною.

Втім, у розчині 0,001 моль/дм<sup>3</sup> сульфатної кислоти (рН = 3) на фоні 1 моль/дм<sup>3</sup> натрію сульфату при збільшенні вмісту вольфраму корозійна стійкість суттєво зростає, а саме  $k_h$  зменшується від 0,11 до 0,04 мм/рік, а при  $\omega(W) \geq 25$  % мас. – суттєво не змінюється. Чітка тенденція до зниження швидкості корозії із зростанням вмісту

вольфраму, що спостерігається у кислому середовищі, пояснюється зростанням кількості оксидних сполук вольфраму на поверхні та їх хімічною стійкістю у відповідному середовищі [176].

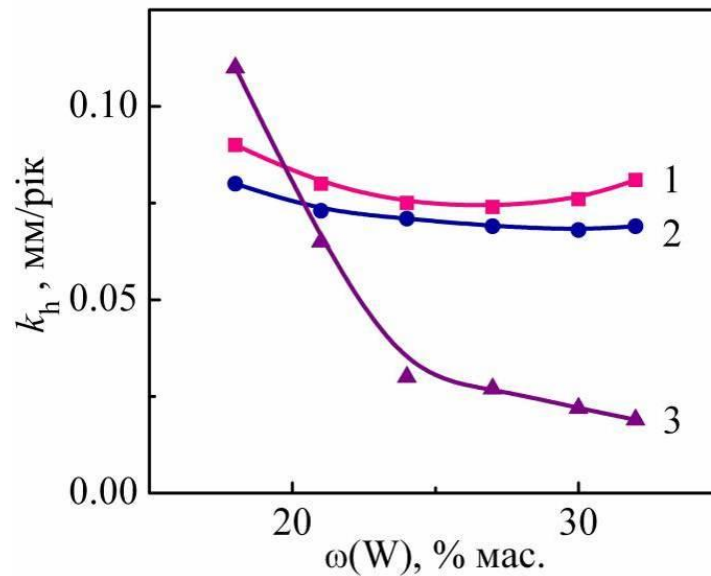


Рисунок 5.3. Залежність глибинного показника швидкості корозії  $k_n$  від вмісту вольфраму  $\omega(W)$  в сплавах Co-W-Fe при pH: 1 – 11; 2 – 7; 3 – 3.

Таким чином, за значеннями глибинного показника швидкості корозії досліджувані електролітичні сплави Co-W-Fe можна віднести до групи досить стійких та рекомендувати їх як захисні покриття в агресивних середовищах [177].

**5.2.3. Мікротвердість покриттів.** Мікротвердість за Віккерсом  $H_v$  покриттів сплавами Co-W (Co-W-Fe), а також матеріалу підкладки визначали шляхом вдавлення алмазної піраміди на твердомері ПМТ–3 (навантаження  $P = 0,2$  кг, час витримки 10 с). Експеримент проводили після 24-годинного старіння покриттів при кімнатній температурі. Значення  $H_v$  розраховували за рівнянням:

$$H_v = 1854P / d^2, \quad (5.7)$$

де  $d$  – діагональ вдавнення піраміди, мкм. Замір проводили мінімум у 3 точках з наступним усередненням даних, довірчий інтервал  $\pm 10$ . Товщина покриттів, які аналізували, становила не менш, ніж 30 мкм.

Відомо [178], що електролітичні сплави вольфраму з металами родини феруму є синергетичними, тобто їм притаманне нададитивне зростання не тільки корозійної стійкості, каталітичної активності в окисно-відновних реакціях, але й фізико-механічних властивостей. Мікротвердість за Віккерсом  $H_v$  сплавотвірних компонентів становить, відповідно : кобальту 130, заліза 120, вольфраму 350, а  $H_v$  електролітичних покриттів сплавами Co-W-Fe, одержаних з напрацьованого електроліту, залежить від вмісту вольфраму та знаходиться в інтервалі 420...520 (рис. 5.4). Такий феномен можна пояснити дією декількох чинників, зокрема аморфізацією покриттів порівняно з індивідуальними металами, зменшенням розмірів зерен з підвищенням вмісту вольфраму і одночасним збільшенням їх асоціатів, що забезпечує глобулярну структуру сплаву Co-W-Fe (рис. 5.5). Підвищення рівномірності осаду (див. рис. 4.5 а) та його аморфізація сприяють також і зниженню швидкості корозії  $k_h$  сплавів.

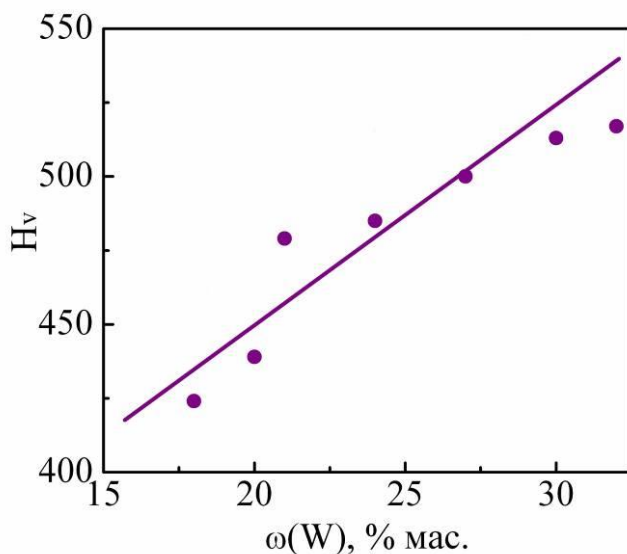


Рисунок 5.4. Залежність мікротвердості за Віккерсом електролітичних покриттів сплавом Co-W-Fe від вмісту вольфраму

Дослідження топології електролітичних сплавів з використанням атомно-силової мікроскопії (АСМ) дозволило визначити розмір зерен, асоціатів (500...600 нм) і ступінь розвинення поверхні (рис. 5.5 б, в).

Виходячи з отриманих показників, можна рекомендувати електролітичні сплави Co-W-Fe як заміну твердих покриттів хромом, оскільки електроліти для осадження таких сплавів є значно безпечнішими для навколишнього середовища [179].

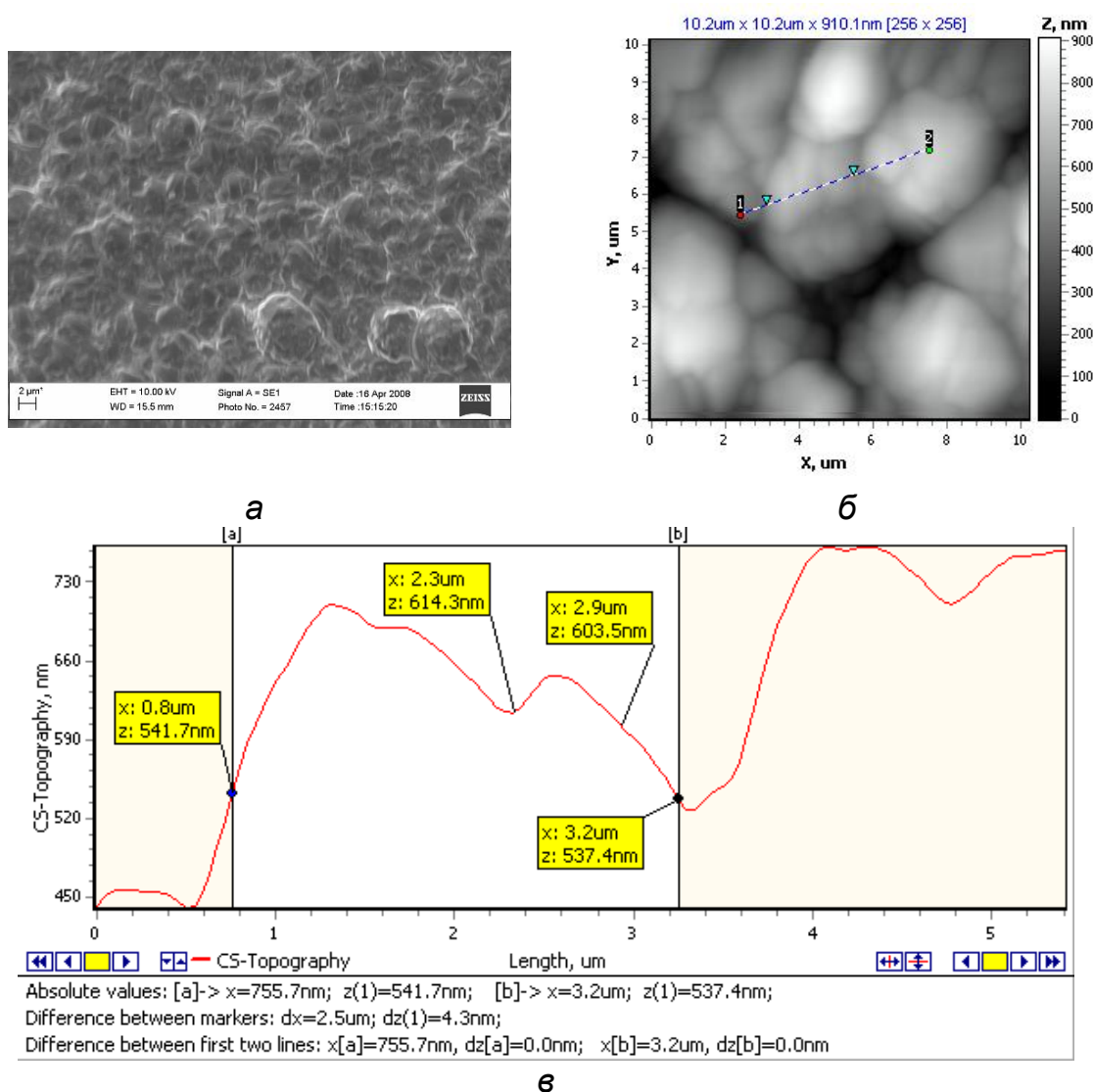


Рис. 5.5. Морфологія покриттів сплавами Co-W25-Fe за даними:  
 а – сканівна електронна мікроскопія (x2000);  
 б – атомно-силова мікроскопія,  
 в – розміри зерен і асоціатів на профілі 1 – 2.

**5.2.4. Магнітні характеристики покриттів.** Магнітні властивості покриттів оцінювали за величинами коерцитивної сили  $H_c$ , намагніченості насиченості  $\sigma_s$  і залишкової намагніченості  $\sigma_R$ , визначення яких проводили зі співробітниками кафедри фізики металів та напівпровідників НТУ «ХПІ». Експеримент проводили при кімнатній температурі із застосуванням вібраційного магнітометра у полях в межах від  $-2000$  до  $+2000$  Е. Чутливість приладу складала  $0,1 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ , похибка вимірювань магнітних характеристик  $\pm 2\%$ . Лінії поля були направлені паралельно поверхні плівки.

Сплави на основі кобальту і заліза залежно від складу можуть бути магнітом'якими або магнітотвердими, отримання останніх у тонких шарах покриттів є особливо привабливим. Було встановлено, що коерцитивна сила  $H_c$  знижується з ростом вмісту вольфраму, але при  $\omega(W)$  до 20 мас. % знаходиться у межах 140...150 Е. За цих умов намагніченість насичення  $\sigma_s$ , як і залишкова намагніченість  $\sigma_R$ , зменшуються відповідно з 100 до 80  $\text{Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$  і  $\sigma_R$  – з 39 до 37  $\text{Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ . Наведені характеристики покриттів відповідають параметрам магнітом'яких матеріалів та дозволяють рекомендувати електролітичні сплави як тонкошарові системи для накопичення інформації та захисту сучасних постійних магнітів на основі рідкісноземельних металів, зокрема, неодиму і самарію, від корозійного руйнування.

**5.2.5. Каталітичні властивості покриттів.** Каталітичні властивості покриттів сплавом Co-W-Fe тестували в модельних процесах електролітичного виділення водню та безполум'яного окиснення бензолу. Аналіз каталітичної активності покриттів сплавами Co-W (Co-W-Fe) різного складу проводили за показником густини струму обміну реакції електрохімічного відновлення водню  $j_0(H_2)$ , оскільки ця величина не залежить від потенціалу електроду. За допомогою екстраполяції лінійних ділянок поляризаційних

залежностей в тафелівських координатах, віддалених від рівноважного потенціалу не менш, ніж на 200 – 300 мВ, проводили визначення  $j_0(\text{H}_2)$ .

Активність отриманих покриттів сплавами в реакції безполум'яного окиснення бензолу досліджували на спеціальному стенді у проточному реакторі за атмосферного тиску відповідно до [180]. Експеримент проводили при варійованій питомій швидкості потоку  $W$ , яка становила 20 000 і 40 000 год<sup>-1</sup>. Суміш повітря і бензолу подавали на вхід реактора в різному співвідношенні компонентів. Аналіз складу газів, які виходили з реактору, проводили за допомогою хроматографу ОКСИ 5М–5; відносна похибка визначення об'ємної частки CO і CO<sub>2</sub> складала 2,1 %, NO<sub>x</sub> – 1,5 %. Для тестування каталітичної активності покриття на носії попередньо подрібнювали на смужки розміром 10x5 мм і розташовували у реакторі, при цьому робоча поверхня сплаву складала  $1 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-2}$  дм<sup>2</sup>. До початку тестування ніякий додатковій обробці покриття не піддавались. Температуру в реакторі змінювали в межах 293 – 923 К при швидкості розігріву 1 К/с. Каталітичну активність покриттів сплавами оцінювали з температурної залежності вмісту CO і CO<sub>2</sub> на виході з реактора за низкою показників: температура початку роботи каталізатора (при якій об'ємна частка CO<sub>2</sub> у вихідних газах досягає 1 %), повнота окиснення бензолу.

Електрокаталітичну активність сплавів Co-W (Co-W-Fe) тестували в реакції виділення водню при водно-лужному електролізі шляхом заміру потенціалів катоду і аноду протягом процесу. Ефективність одержаних матеріалів в реакції конверсії токсичних компонентів відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згоряння автотранспорту вивчали на спеціалізованому стенді. Досліджували матеріали різного якісного і кількісного складу активного шару

однакової геометричної формі і видимої поверхні при незмінному розташуванні каталізатора та інших рівних умовах.

Встановлено, що на катоді з покриттям Co75-W24-Fe1 густина струму обміну водню зростає майже на порядок величини порівняно з кобальтом і залізом та суттєво перевищує показник на вольфрамі (рис. 5.6). Це свідчить про синергетичність електролітичного сплаву, яка обумовлена присутністю у його складі металів з різною спорідненістю до водню та кисню [181], оскільки виділення водню з слабкокислих, лужних та нейтральних розчинів перебігає через руйнування зв'язку гідроген-кисень в молекулах води або іонах гідроксонію. Нададитивне зростання інтенсивності виділення водню поряд із високою корозійною стійкістю покриттів є запорукою їх ефективного використання у водневій енергетиці.

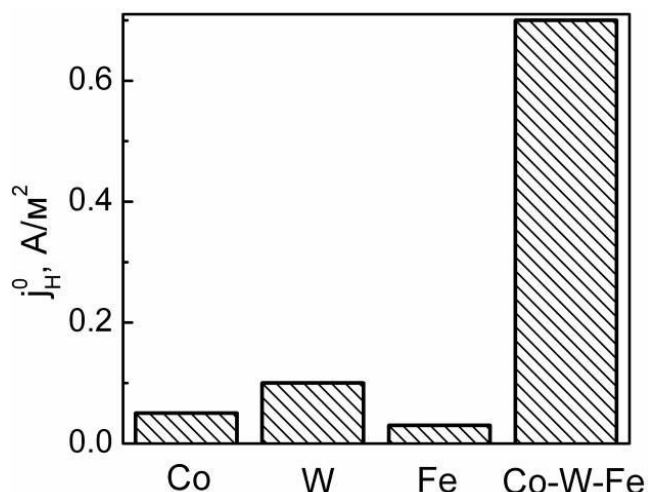


Рисунок 5.6. Густина струму обміну реакції електролітичного виділення водню з розчину складу, моль/дм<sup>3</sup>: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,001; на електродах із сплавотвірних компонентів та покритті Co75-W24-Fe1

Аналіз температурних залежностей об'ємних часток CO і CO<sub>2</sub> (рис. 5.7) у газах на виході з реактору безполум'яного окиснення бензолу на контактах з електролітичним покриттям сплавом Co-W-Fe дозволив оцінити каталітичну активність

матеріалу щодо перетворення монооксиду карбону до карбону (IV) оксиду. Повноту окиснення бензолу оцінювали за об'ємною часткою карбону (IV) оксиду  $\varphi(\text{CO}_2)$  у газовій суміші на виході реактора. Результати свідчать, що найбільш повно окиснення відбувається при температурі 500 °С, але починаючи вже з 200 °С спостерігається тенденція до зниження вмісту СО у газових викидах. Такі характеристики суттєво перевершують показники відомих промислових контактів [182].

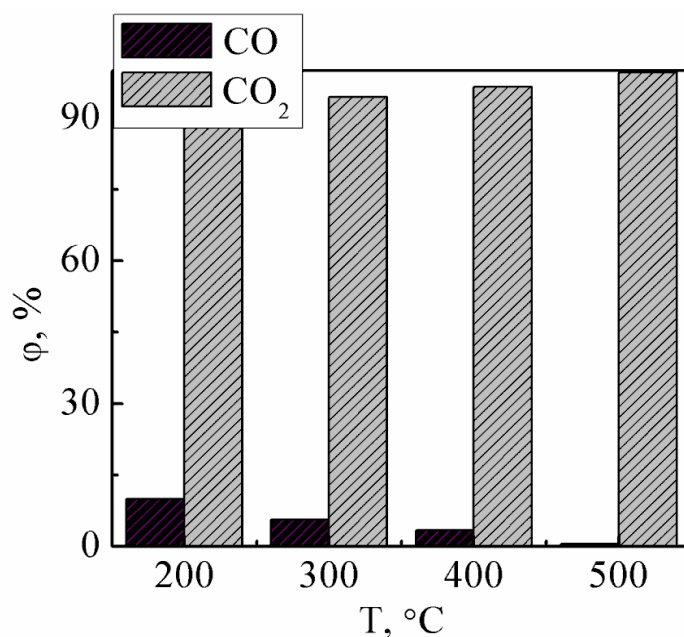


Рисунок 5.7. Температурна залежність об'ємних часток ді- та монооксиду карбону у газах на виході з реактора окиснення бензолу на контактах з електролітичного сплаву Co-W-Fe

Встановлено, що температура початку реакції окиснення бензолу також знижується порівняно з відомим паладійвмісним каталізатором на керамічному носії з 400 °С до 250 °С. Слід відзначити, що при використанні контактів з електролітичним покриттям Co-W-Fe у газах на виході з реактора відсутні навіть сліди оксидів нітрогену, тоді як процес окиснення на традиційному каталізаторі супроводжується викидами токсичних газів на рівні 6,7

мг/м<sup>3</sup>. Цей факт обумовлений зниженням температури окиснення бензолу до рівня, при якому не відбувається реакція між киснем і азотом з повітряної суміші, яка виконує, зокрема, і роль газу-носія в реакторі.

Таким чином, наведені вище результати переконують у можливості використання електролітичного покриття Co-W-Fe як активного компонента каталізатора окиснення вуглеводнів і монооксиду карбону, а також як альтернативу для заміни металів платинової групи в каталітичних нейтралізаторах [183–185].

### **5.3. Принципова технологічна схема електрохімічного рециклінгу псевдосплавів вольфраму**

Результати проведених досліджень створюють підґрунття для розробки принципової технологічної схеми електрохімічного рециклінгу брускового брухту псевдосплавів вольфраму (рис. 5.8), яка включає ряд послідовних та паралельних операцій.

Ванну для приготування електроліту на половину об'єму наповнюють дистильованою або деіонізованою водою. При перемішуванні додають розраховану кількість калію дифосфату і натрію цитрату. Після цього електроліт готовий до використання.

Після попередньої обробки кускового брухту псевдосплавів, яка передбачає механічне видалення технологічних забруднень, знежирення у водному розчині Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (30 г/л) впродовж 3–5 хвилин при температурі 333–343 К, промивку в гарячій воді 1–2 хвилини при температурі 333–343 К і хімічну обробку в концентрованій нітратній кислоті протягом 15-20 хвилин для очистки від контактних металів (зокрема, міді) з подальшою промивкою у холодній воді 1–2 хвилини при температурі 293–298 К матеріал для анодного розчинення розміщують в електролізері.

Електроліз рекомендовано проводити в електроліті наступного

складу, г/л:  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$  – 90;  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – 165. Катоди з нержавіючої сталі марки X18H10T, попередньо оброблені наждаковим папером № 0 і промиті дистильованою водою розташовують радіально. Співвідношення площі поверхні електродів визначається співвідношенням густин струму анодного та катодного процесів і складає : катод / анод = (10 - 15) / 1.

Анодне розчинення рекомендовано [186] проводити в умовах імпульсного режиму при амплітуді струму  $j_a=70-75 \text{ A/дм}^2$ , тривалості імпульсу  $t_i = 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ , тривалості паузи  $t_n = 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}$  при температурі 318-323 К. Для ефективного перемішування доцільно застосовувати вібрацію.

Для визначення кислотності розчину застосовують потенціометричний метод вимірювання рН з використанням електроду (скляний), потенціал якого залежить від рН. Бажано підтримувати рН розчину в межах 11,5...12,0 (корегування рН електроліту здійснюють впродовж електролізу шляхом додавання до розчину натрію гідроксиду).

Напрацьований електроліт відфільтровують і подають до електролізу для одержання електролітичних покриттів. Катодне осадження проводять у гальваностатичному режимі при катодній густині струму  $4,5 \text{ A/дм}^2$ , температурі 318 К та рН електроліту 9,5-10. Тривалість електролізу (60-120 хв.) залежить від потрібної товщини покриття. Якщо в ролі анода (анодного контейнера) застосовують корзину з нержавіючої сталі, на поверхні вихідних зразків попередньо залізо не спостерігається, але з'являється в складі покриття протягом анодного розчинення і кількісного переходу у розчин. При застосуванні попередньо анодно обробленого брухту сплаву ВК8 як розчинного аноду на катоді відбувається кількісне осадження заліза, що є бажаним для даного процесу. Наступний

крок – струминна холодна промивка покриття протягом 1–2 хвилин при температурі 293–298 К з подальшою сушкою 4–5 хвилин.

Отриманий після катодного осадження покриттів електроліт придатний для одержання відомим хімічним способом паравольфрамату амонію, який є цільовим продуктом вольфраму [187].

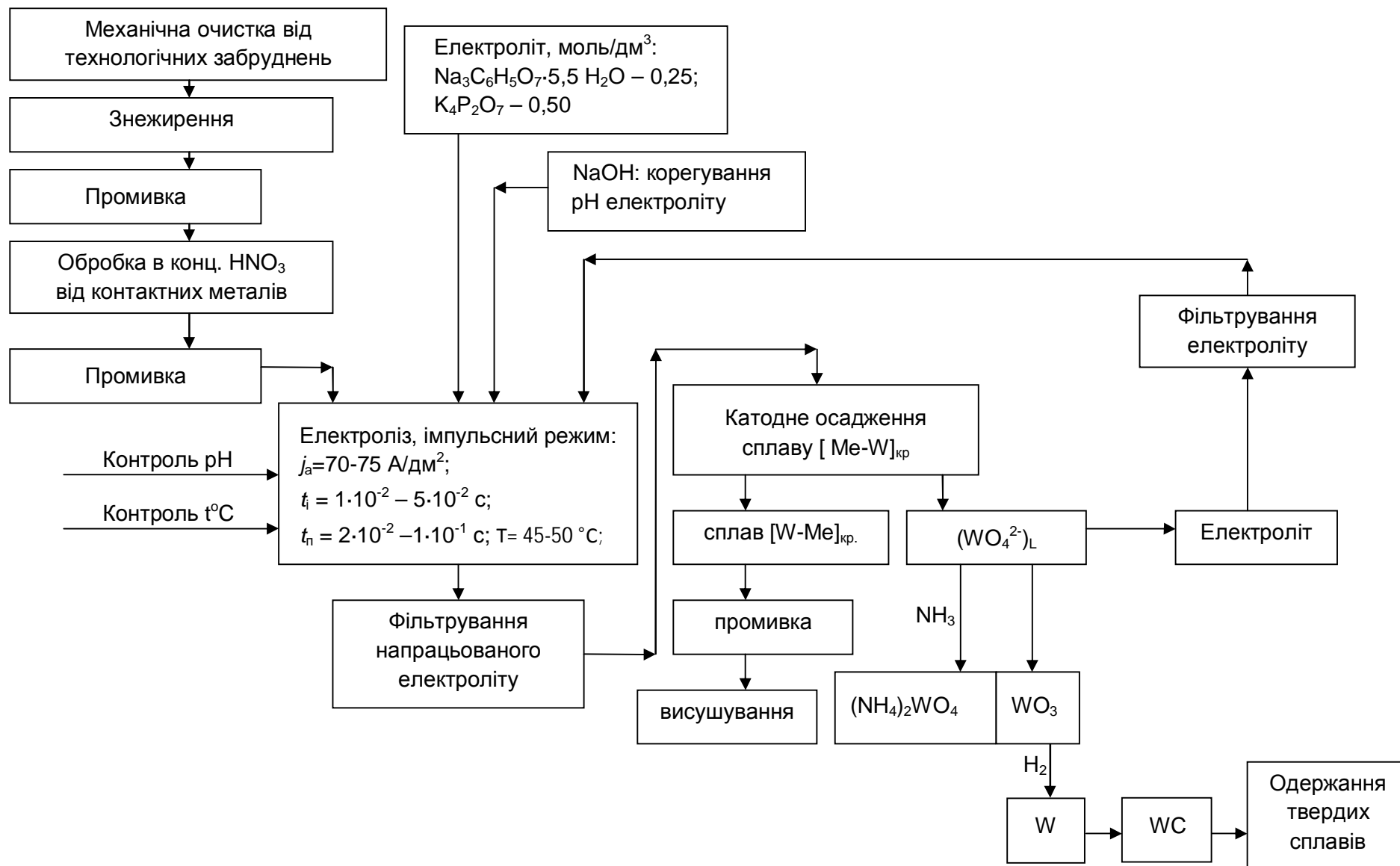


Рисунок 5.8. Технологічна схема електрохімічного рециклінгу псевдосплавів вольфраму

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Обзор рынка вольфрама в СНГ: Изд-е 10-е, доп. и перераб.: Демонстрационная версия / Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности. Инфолайн. – М., 2011.
2. Машковцев Г. А. Современное состояние минерально-сырьевой базы отечественной металлургии / Г. А. Машковцев // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2007. – №5. – Режим доступа: <http://www.vipstd.ru/gim/content/view/503/205/>.
3. Об утверждении Общегосударственной программы развития минерально-сырьевой базы Украины на период до 2030 года: Закон Украины N 3268-VI, 21 апреля 2011 г. / Верховна Рада України. – К.: Відомості Верховної Ради України (ВВР), 2011. – N 44. – Ст. 457.
4. Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.
5. Химия и технология редких и рассеянных элементов: Ч.III. / Под ред. К. А. Большакова. – Учеб. пособие для вузов. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1976. – 320 с. с ил.
6. Савицкий Е. М. Тугоплавкие металлы и сплавы / [Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, К. Б. Поварова и др.]. – М.: Металлургия, 1986. – 352 с.
7. Савицкий Е. М. Металловедение вольфрама / Е. М. Савицкий, К. Б. Поварова, П. В. Макаров. – М.: Металлургия, 1978. – 223 с.
8. Плющев В. Е. Справочник по редким металлам / В. Е. Плющев. – Москва: Изд. «Мир», 1965. – 946 с.
9. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга II: Учебник для вузов / С. С. Коровин, В. И. Букин, П. И. Федоров, А. М. Резник. / Под редакцией С. С. Коровина. – М.: МИСИС, 2003. – 440 с.
10. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., испр. / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева / Под ред. Р. А. Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.: ил.
11. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 2 / Г. Реми – М.: Мир, 1966. – 833 с.

12. Лазарев В. Б. Электропроводность окисных систем и пленочных структур / В. Б. Лазарев, В. Г. Красов, И. С. Шаплыгин – М.: Наука, 1979. – 168 с.
13. Вольдман Г. М. Состав, способы получения и применение синего оксида вольфрама / Г. М. Вольдман, Н. Н. Ракова, А. В. Бальзовский // Цветные металлы. – 1998. – № 9. – С. 54–60.
14. Угай Я. А. Неорганическая химия: Учебн. для хим. спец. вузов. / Я. А. Угай. – Высш. шк., 1989. – 463 с.
15. Уильямс У. Дж. Определение анионов: Справочник. Пер. с англ. / У. Дж. Уильямс. – Москва: «Химия», 1982. – 624 с., ил.
16. Поп М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: пер. с англ./ М. С. Поп. – Новосибирск: Наука, сиб. отд., 1990. – 232 с.
17. Пыхтеев О. Ю. Влияние температуры на координацию ионов переходных металлов в водных растворах / О. Ю. Пыхтеев, А. А. Ефимов, Л. Н. Москвин // Журнал органической химии. – 1997. – Т. 67. – Вып. 3. – С. 363–366.
18. Райхштат М. М. Закономерности внутренних и внешних координационных оболочек переходных металлов / М. М. Райхштат, В. В. Жогина // Журнал структурной химии. – 1995. – Т. 36. – № 2. – С. 370–374.
19. Сахаров Г. Комплексы переходных металлов с р - донорными двухцентровыми лигандами / Г. Сахаров, Ю. А. Буслаев // Координационная химия. – 1994. – Т. 20. – № 1. – С. 3–34.
20. Скопенко В. В. Координаційна хімія / В. В. Скопенко, Л. І. Савранський. – Київ: Либідь, 1997. – 336 с.
21. Вольдман Г. М. Состав, способы получения и применение синего оксида вольфрама / Г. М. Вольдман, Н. Н. Ракова, А. В. Бальзовский // Цветные металлы. – 1998. – № 9. – С. 54–60.
22. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Качественный анализ / А. П. Крешков. – Москва: Изд. «Химия», 1970.
23. Поварова К.Б. Новые конструкционные сплавы вольфрама / К. Б. Поварова // Новые цветные сплавы. Материалы семинара. – М.: Общество «Знание» РСФСР, 1990. – С. 165–174.

24. Хмелькова М. А., Поварова К. Б., Савицкий Е. М. – В кн.: Сплавы тугоплавких и редких металлов для работы при высоких температурах. – М.: Наука, 1984. – С. 5–17.

25. Конструкционные материалы / Под ред. Б. Н. Арзамасова. – Москва: Изд. «Машиностроение», 1990.

26. Попова Н. М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств / Н. М. Попова – М.: Химия. 1991. – 176 с.

27. Стайлз Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы: теория и практика / Под ред. А. А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. – 240 с.

28. Ландау М. Катализаторы на основе молибдена и вольфрама для процессов гидропереработки нефтяного сырья / М. Ландау. – М.: ЦНИИТЭИННП, 1985. – 79 с.

29. Разина Н. Ф. Окисные электроды в водных растворах / Н. Ф. Разина. – Алма-Ата: Наука, 1982. – 160 с.

30. Ведь М. В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей [Текст]: монографія / М. В. Ведь. М. Д. Сахненко. – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – 272 с.

31. Гасик М. И. Теория и технология производства ферросплавов / М. И. Гасик. – М: Metallurgy, 1988. – 784 с.

32. Технология конструкционных материалов / Под ред. А. М. Дальско-го. – Москва: Изд. «Машиностроение», 1985.

33. Металлы и сплавы: справочник / [В. К. Афонин, Б. С. Ермаков и др.]; под редакцией Ю. П. Солнцева. – Санкт-Петербург: НПО Профессионал, 2003. – 376 с.

34. Панов В. С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / В. С. Панов, А. М. Чувгшин, В. А. Фальковский. – М.: МИСиС, 2004. – 464 с.

35. Тучинский Л.И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки / Л.И.Тучинский. - М.: Metallurgy, 1986. □ 208 с.

36. Андреева А. В. Основы физикохимии и технологии композитов / А. В. Андреева. □ М., 2001. □ 193 с.

37. Скороход В. В. Порошковые материалы на основе тугоплавких металлов и соединений / В. В. Скороход. – К.: Техніка, 1982. – 167 с.

38. Фальковский В. А. Твердые сплавы / В. А. Фальковский, Л. И. Клячко. – М.: Руда и металлы, 2005. – 416 с.

39. Киффер Р. Твердые сплавы / Р. Киффер, Ф. Бенезовский; перев. с нем. – Изд-во «Металлургия», 1971. – 392 с.

40. Применение катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама в реакции конверсии оксида углерода с водяным паром / Г. Л. Семин, А. Р. Дубровский, П. В. Сныткин [и др.] // Катал. в пром-ти. – 2011. – № 5. – С. 44 – 53.

41. Kim B. Shedd Tungsten Recycling in the United States in 2000 / Open – File Report 2005 – 1028. – U. S. Geological, Survey, Reston, Virginia 2005. – 23 p.

42. Bicherl A. Core-Shell-Structured Tungsten Composite Powders / A. Bicherl, A. Bock, B. Zeiler, W. D. Schubert // 17 th Plansee Seminar 2009. – V. 3. – P. GT 27/1–27/8.

43. Никитина Л. С. Производство вольфрама из вторичного сырья // Л. С. Никитина. – Цветные металлы, 1989. – № 1. – С. 84–89.

44. Шаповал В. И. Извлечение алмазов и вольфрама из отработанного режущего и бурового инструмента / В. И. Шаповал, В. В. Малышев, Н. М. Сушинский // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 6. – С. 46–50.

45. Гидрометаллургический способ переработки вольфрамсодержащих отходов твердых сплавов / Г. Р. Золотарев, А. Н. Шаповал, А. А. Сытник [и др.] // Инструментальный світ. Спец. выпуск. – 1998. – № 3. – С. 37.

46. New process for reclaiming tungsten scrap / Brooker Kenneth J.A. // Int. J. Refract. Metals and Hard Mater. – 1990. – 9. N 3. – С. 121–122.

47. Хазан А. З. Переработка отходов вольфрамокобальтовых твердых сплавов окислительно-восстановительным способом / А. З. Хазан, В. А. Резниченко, М. С. Липихина // Цветная металлургия. – 1989. – №7. – С. 95–98.

48. Колобов Г. А. Новые технологии переработки отходов вольфрама и твердых сплавов / Г. А. Колобов, В. С. Панов // Металургія / ред. В. І. Пожуєв. - Запоріжжя, 2013. – Вип. 1 (29). – С. 64–72.

49. Способ переработки отходов редких тугоплавких металлов окислением [Текст]: А. с. 528341 СССР, МПК С 22 В 7/00 / Д. М. Чижиков,

В. Г. Трусова, А. З. Хазан (СССР). □ № 2079163; заявитель и патентообладатель ИМЕТ им. А. А. Байкова АН СССР. заявл. 27.11.74; опубл. 10.09.76.

50. Зарубицкий, О. Г. Пирохимическая технология переработки вольфрам- и кобальтсодержащего сырья [Текст] / О. Г. Зарубицкий, В. П. Орел, Б. Ф. Дмитрук // Журнал прикладной химии. □ 2004. □ 77, № 11. □ С. 1761□1763.

51. Николаев, А. И. Малоотходная технология твердосплавного материала с получением соединений кобальта и вольфрама [Текст] / А. И. Николаев, В. Г. Майоров, В. К. Копков // ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: материалы II междунар. конф., Москва, 15-18 сент. 2003 г. □ М. : изд-во РУДН. □ 2003. □ С. 148□149.

52. Троценко И. Г. Метод деструкции твердого сплава на кобальтовой и никелевой связке / И. Г. Троценко Н. В. Свистунов / Материалы 6 Международной конференции инновационной технологии для устойчивого развития горных территорий. Владикавказ: 28-30.05.2007. – С. 723–724.

53. Алкацев М. И. Регенерация твёрдого сплава WC-Co с использованием газообразного цинка / М. И. Алкацев, Н. В. Свистунов, И. Г. Троценко // Изв. вуз. Цветная металлургия. – 2008. – № 3. – С. 17–21.

54. Чистяков В. А. Переработка отходов твердосплавного производства “цинковим” методом / В. А. Чистяков, В. А. Попов // Цв. металлы. – 1991. – № 2. – С. 47–48.

55. A. A. Alhazza Recycling of Tungsten Alloy Swarf // World Academy of Science, Engineering and Technology. – 2008. – V. 45. – P. 1–4.

56. Троценко И. Г. Исследование закономерностей деструкции твердых сплавов газообразным цинком методом промышленного планируемого эксперимента // Владикавказский научный центр РАН. Труды молодых ученых. – 2007. – № 3.

57. Диффузионные процессы, протекающие при переработке вольфрам-медного композиционного материала цинковым методом [Текст] / Г. М. Вольдман, С. Л. Бульба, С П Науменко, А. В. Таравов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1991. – № 5. – С. 24–28.

58. А.С. 778285. МКИ С 22 В 7/00, В 22 F 1/00. Способ регенерации карбидсодержащих отходов твердых сплавов: / Дейнека С.С., Доронькин Е.Д. и др. – № 2333024/02 ; заявл. 09.03.76 ; опубл. 23.06.91, Бюл. № 25.

59. Дейнека С. С. Хлоридная и регенеративная переработка отходов металлического вольфрама и твердых сплавов / С. С. Дейнека, В. Г. Трусова, А. З. Хазан // Цветные металлы. – 1995. – № 10. – С. 17–19.

60. Способ переработки материалов с низким содержанием молибдена и вольфрама [Текст]: пат. 2002839 Рос. Федерация: МКИ5 С 22 В 34/34 / Тараканов Б. М., Кренев В. А., Сергеев А. В. и др. ; заявитель и патентообладатель Ин-т общей и неорганической химии им. С. Н. Курнакова РАН. □ № 5054006/02 ; заявл. 13.07.92 ; опубл. 15.11.93. Бюл. № 41 □ 42.

61. Носкова О. А. Научные основы метода переработки вторичного сырья тугоплавких металлов путем хлорирования в среде диметилформамида [Текст] / О. А. Носкова, Н. Ф. Дробот, В. А. Кренев // Металлургия цветных и редких металлов : российско-индийский симп., Москва, 2002 : сб. статей. □ М., 2002. □ С. 282 □ 289.

62. Извлечение меди и вольфрама из лома электрических контактов [Текст]: заявка 57-110629 Япония: МКИ С 22 В 7/00, С 22 В 15/08 / *Кобаяси Синъитиро, Араи Хидео, Мицубиси Киндзоку*. □ заявл. 27.12.80 ; опубл. 09.07.82.

63. Извлечение металлов из лома сплавов медь-вольфрам [Текст]: заявка 57-114627 Япония: МКИ С 22 В 34/36, С 22 В 15/08 / *Кобаяси Синъитиро, Араи Хидео, Мицубиси Киндзоку*. □ заявл. 29.12.80 ; опубл. 16.07.82.

64. Резніченко В. В. Технологія переробки вольфрамвмісної сировини: автореф. дис. на здобуття наук. ступ. канд. техн. наук: 05.17.01 "Технологія неорганічних речовин" / В.В. Резніченко. □ Харків, 2012. □ 20 с.

65. Ситтинг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов / Ред. Эммануэль Н. М. – М.: «Металлургия», 1985. – 409 с.

66. Ситтинг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов / Ред. Эммануэль Н. М. – М.: «Металлургия», 1985. – 409 с.

67. Фридрих Ч., Хайм В., Климан А., (патент США 4 197161, 8 апреля 1980г., фирма «Дойче Гольд унд Зильбер Шайдеанштальт», бывшая «Рёсслер», ФРГ).

68. Ф. Дж. Пике (патент США 4 170513, 9 октября 1979 г., фирма «Фернан Пике Энтепрайсез Лимитед», Канада).

69. Паршутин В. В. Электрохимическая размерная обработка спеченных твердых сплавов / В. В. Паршутин, В. В. Береза. – Кишинев: Штиинца, 1987. – 232 с.

70. Швец К. С. Анодная переработка псевдосплавов с получением порошка вольфрама или карбида вольфрама / К. С. Швец, Д. Г. Усенко, В. Л. Коваленко, В. А. Коток / Хімія та сучасні технології: V міжнародна наук.-техн. конф. студентів і аспірантів: Тез.доп. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2011. – С. 157.

71. Богоявленский А. Ф. О механизме анодного окисления металлов / А. Ф. Богоявленский // Анодное окисление металлов. – Казань: Изд-во Казанского авиационного института, 1983. – С. 3–7.

72. Reclamation of cementeed carbide scrap by selective electrolytic dissolution process / Dai Enzhong // Recyol. Metalliferaus Mater. Pap. Mater Conf., Birmingham, 23-25 Apr., 1990. – London. – С. 67–73.

73. Пат. 2048561 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup>. С 22 В 34/36, С 22 В 7/00. Способ переработки лома вольфрамсодержащих металлокерамических композиций / Красиков Б. С., Николаева Л. А., Яковлева С. В.; заявитель и патентообладатель Красиков Б. С.; Николаева Л. А.; Яковлева С. В. – Заявл. 14.04.1992; опубл. 20.11.1995.

74. Цирлина Г. А. О природе процессов, протекающих на поверхностях карбидов вольфрама при анодных потенциалах / Г. А. Цирлина, О. А. Петрий // Электрохимия. – 1987. – № 1. – С. 43–50.

75. Пивоваров М. Н. Новый метод переработки кусковых отходов твердых сплавов / М. Н. Пивоваров, А. В. Власова // Нові технології. – 2003. – №1. – С. 89–93.

76. Madhavi Latha T. Electrolitic recovery of tungsten and cobalt from tungsten carbide scrap / T. Madhavi Latha, S. Venkatachalam // Hydrometallurgy. – 1989. – Vol. 22. – № 3. – P. 353–361.

77. Capel, H., Shipway, P. H., and Harris, S. J., Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-Iron Alloys, *Wear*, 2003, – vol. 255. – P. 917.

78. Maruthi, B., Ramesh, L., Mayanna, S., and Landolt, D., Electrodeposition and Characterization of Co-W, *Plating Surface Finishing*, 1999. – Vol. 86. – P. 85.

79. Васько А. Т. Электрохимия тугоплавких металлов / А. Т. Васько, С.К. Ковач. – Киев: Техника, 1983. – 160 с.

80. Флорианович Г. М. Роль компонентов раствора в процессах активного растворения металлов / Г. М. Флорианович, Р. М. Лазоренко–Маневич // Итоги науки и техники. Серия «Коррозия и защита от коррозии». – М.: ВИНТИ, 1990. – Т.16. – С.3–54.

81. Фролов В. В. Влияние микроструктуры вольфрама на характер анодного растворения в щелочных электролитах / В. В. Фролов, С. Л. Березина // Изд. вузов. Машиностроение, 1977. – № 12. – С.103.;

82. Ларин В. И. Прогнозирование состава пассивирующих слоев при анодном растворении металлов / В. И. Ларин, Е. А. Самойлов, С. А. Шаповалов // Вестник ХНУ. – 2005. № 648. – С. 381–384.

83. Электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов. Проблемы теории и практики: Монография / О. И. Невский, В. М. Бурков, Е. П. Гришина и др. – ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. Ун-т. – Иваново, 2006. – 287 с.

84. Исследование кинетики анодного окисления вольфрама в щелочных растворах / В. В. Исаев, В. В. Бакаев, В. И. Флеров и др. // Химия и хим. технология. – 1995. – Т. 38 (1–2). – С.86–90.

85. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1988. – 488 с.

86. Ваграмян А.Т. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция / А.Т. Ваграмян, М.А. Жамагорцяц. – М.: Наука, 1969. – 199 с.

87. Reclamation of cementeed carbide scrap by selective electrolytic dissolution process / Dai Enzhong // Recyol. Metalliferous Mater. Pap. Mater Conf., Birmingham, 23–25 Apr., 1990. – London. – С. 67–73.

88. Пат. 2110590 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 22 В 7/00. Способ переработки карбидных отходов твердых сплавов / Палант А. А., Левин А. М., Брюквин В. А.; заявитель и патентообладатель Институт

металлургии им. А. А. Байкова РАН. – № 96114262/02 : заявл. 11.07.1996; опубл. 10.05.1998.

89. Брюквин В. А. Оптимізація електрохімічної переробки металевих відходів вольфраму при накладенні змінного струму / В. А. Брюквин, А. А. Палант, О. М. Грачова // Кольорові метали. – 2006. – № 11. – С. 50–52.

90. Палант А. А. Электрохимическая переработка вольфрамсодержащих карбидных отходов твердых сплавов / А. А. Палант, А. М. Левин, В. А. Брюквин // Цветные металлы. – 1999. – № 8. – С. 42–45.

91. Патент РФ №2340707. Спосіб електрохімічної переробки металевих відходів W і Re / Брюквин В. А.; Палант А. А.; Левчук О. М. : опубл. 10.12.2008.

92. Гуриев Р. А. Электрохимическое растворение вольфрама под действием переменного тока / Р. А. Гуриев, М. И. Алкацев // Изв. ВУЗов Цветн. Metallургия. – 1980. – № 1. – С. 61–64.

93. Гуриев Р. А. Влияние частоты переменного тока на электрохимическое растворение тугоплавких металлов / Р. А. Гуриев, А. Д. Подгорелый // Изв. ВУЗов Цветн. Metallургия. – 1982. – № 3. – С. 45–48.

94. Пат. 2189402 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 25 С 1/06, С 22 В 34/36, С 22 В 7/00. Способ переработки отходов твердых сплавов / Алкацев М. И., Гуриев В. Р.; заявитель и патентообладатель Северо-Кавказский гос. тех-й ун-т. – № 2001105132/02; заявл. 21.02.2001; опубл. 20.09.2002.

95. Черногоренко В. Б. Электрохимическая переработка отходов вольфрамокобальтовых тугоплавких сталей в растворе серной кислоты / В. Б. Черногоренко, К. Г. Давидян, В. Н. Зайченко // Журн. прикл. химии. – 1999. – т. 72. – № 6. – С. 958–960.

96. Вплив рН на електрохімічну поведінку металокерамічних WC-Co сплавів сірчаноокислих розчинах / О. Т. Цирульник, А. І. Бассараб, Б. Д. Василів, А. Д. Іванишин // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – № 1. – С. 352–354.

97. Электрохимическая переработка отходов вольфрамокобальтовых тугоплавких сплавов в растворе серной кислоты

/ А. Сатывалдиев, Ж. Сагындыков, А. Абдукаримов, Г. Осмонканова // Журн. прикл. химии. – 1999. – Т. 72. – № 9. – С. 1554.

98. Давыдов А. Д. Высокоскоростное электрохимическое формообразование / А. Д. Давыдов, Е. Козак. – М.: Наука, 1990. – 272 с.

99. Поздеева А. А. Электрохимическое поведение вольфрама в кислых и щелочных средах. Природа и состав окисных анодных пленок. / А. А. Поздеева, Э. И. Антоновская, А. М. Сухотин // Труды государственного института прикладной химии (ГИПХ). – 1970. – Вып. 66. – С. 75–93.

100. Кунтий О. І. Одержання та морфологія електрохімічно нікельованого вольфрамового порошку з некондиційного дроту / О. І. Кунтий, Р. В. Мінакова, С. І. Козак та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – № 1. – С. 123–125.

101. Яворський В. Анодна поведінка системи WC–Ni у водних розчинах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і HCl та диметилформамідних розчинах хлоридів / В. Яворський, В. Івашків, О. Кунтий, Р. Оленич // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. випуск. – 2006. – № 5. – С. 476–480.

102. Яворський В. Електрохімічна поведінка псевдосплаву WC–Co у водних розчинах мінеральних кислот та лугів / В. Яворський, А. Срібна, В. Івашків, О. Кунтий // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. випуск. – 2008. – № 7. – С. 171–175.

103. Яворський В. Т. Технологічний процес електрохімічної конверсії карбіду вольфраму вторинних псевдосплавів WC–Ni в амонію паравольфрамат і Ni(II) сульфат / В. Т. Яворський, О. І. Кунтий, А. В. Срібна, В. Р. Івашків // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 2. – С. 72–76.

104. Вольдман Г. М. Состав, способы получения и применение синего оксида вольфрама / Г. М. Вольдман, Н. Н. Ракова, А. В. Бальзовский // Цветные металлы. – 1998. – № 9 – С. 54–60.

105. Кунтий О. І. Електрохімічне перероблення сплаву WC–Ni у розчинах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / О. І. Кунтий, В. Т. Яворський, В. Р. Івашків, Я. І. Козіборода // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 5. – С. 169–172.

106. Пат. 23360 Україна, МПК С 25 В 1/00. Спосіб електрохімічного перероблення вторинної сировини вольфраму / Зозуля Г. Г.,

Івашків В. Р., Яворський В. Т., Срібний В. М., Кунтий О. І.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № u200612342: заяв. 24.11.2006; Опубл. 25.05.2007, Бюл. № 7/2007.

107. Малышев В. В. Переработка отходов твёрдых сплавов карбид вольфрама – кобальт в растворах фосфорной кислоты / В. В. Малышев, С. А. Бутов, А. И. Габ // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 4. – С. 33–36.

108. Малишев В. В. Розділення кобальту та карбиду вольфраму анодним розчиненням твердих сплавів у фосфорній кислоті [Текст] / В. В. Малишев, А. І. Габ // Фіз.-хім. мех. матер. □ 2004. □ 40, №4. □ С. 109□111.

109. Хофман Б. Вольтамперометрические характеристики электродов на основе карбидов вольфрама в некоторых неводных и смешанных растворителях / Б. Хофман, Х. Шёлль // Электрохимия. – 1988. – № 9. – С. 1199–1203.

110. Фиалков Ю. Я. Электровыделение металлов из неводных растворов / Ю. Я. Фиалков, В. Ф. Грищенко. – Киев: Наукова думка, 1985.

111. Хофман Б. Анодное поведение карбидных электродов типа (WC, M) (M = Fe, Co, Ni) в метаноле / Б. Хофман, Х. Шёлль // Электрохимия. – 1990. – № 10. – С. 769–771.

112. Лилин А. Научные и прикладные аспекты применения водно-органических и неводных растворов электролитов для анодной электрохимической обработки металлов и сплавов : Автореферат дисс. на соискание уч. степ. д-ра хим. Наук / А. Лилин. – Тамбов, 2001. – 38 с.

113. Козлова Н. Б. Электрохимическое растворение молибдена, вольфрама и сплавов на их основе в водных и водно-органических растворах электролитов : Автореферат дисс. на соискание уч. степ. канд. техн. наук / Н. Б. Козлова. – Иваново, 2003. – 15 с.

114. Белов С. Ф. Анодное растворение вольфрама в гидроксиде натрия в присутствии ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  / С. Ф. Белов, М. С. Игумнов, А. М. Левин // Изд. вузов. «Цветная металлургия». – 1991. – № 1. – С. 124–127.

115. Пат. 1804129 Российская Федерация, МПК С 22 в 34/36. Способ извлечения вольфрама из пылевидных отходов от заточки твердосплавного инструмента / Дорофеев И. В., Булыжев Е. М.,

Тарасов П. А., Богданов В. В., Михайлов Н.Д.; заявитель и патентообладатель Ульяновский автомобильный завод. – № 4879769/02: заяв. 06.09.90; опубл. 27.03.96, Бюл. № 9.

116. Балмасов А. В. Влияние цитрат-ионов на анодное поведение вольфрама / А. В. Балмасов, Е. И. Виноградов, С. А. Лилин // Защита металлов. – 2006. – Т. 42, № 6. – С.551–553.

117. Грачова О. М. Електрохімічна переробка карбідних вольфрамових відходів під дією асиметричного змінного струму / О. М. Грачова // Тези докл. II ежег. конф. мол. фахівців ИМЕТ ім. А. А. Байкова РАН, Москва 6–8 грудня 2005 г. – С. 85–88.

118. Королева Е. В. Поведение вольфрамокобальтового сплава ВК8 при нестационарном режиме анодной обработки / Е. В. Королева, А. В. Балмасов, Е. М. Румянцев // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2006. – Т. 49. – Вып. 4. – С. 52–56.

119. Гуриев Р. А. Влияние частоты переменного тока на электрохимическое растворение тугоплавких металлов / Р. А. Гуриев, А. Д. Подгорелый // Изв. ВУЗов Цветн. Metallургия. – 1982. – № 3. – С. 45–48.

120. Сахаров Г. Особенности динамического поведения оксиматных комплексов молибдена (VI) и вольфрама (VI) / Г. Сахаров, Н. А. Овчинникова, Ю. А. Буслаев // Доклады АН. – 1995. – Т. 344. – № 5. – С. 642–645

121. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта / И. В. Пятницкий. – М.: «Наука», 1965. – 260 с.

122. Бусев А. И. Аналитическая химия вольфрама / А. И. Бусев, В. М. Иванов, Т. А. Соколова. – М.: «Наука», 1976. – 240 с.

123. Байрачная Т. Н. Анодное поведение вольфрама в цитратном электролите / Т. Н. Байрачная, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2007. – № 9. – С. 100–103.

124. Ненастина Т. А. Электродные процессы с участием пирофосфатных комплексов / Т. А. Ненастина, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – № 11. – С. 137–144.

125. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / [И. К. Маршаков, А. В. Введенский, В. Ю. Кондрашин]. – Изд-во Воронежского университета, 1988. – 205 с. Єрмоленко І. Ю.

126. Анодна поведінка вольфрамвмісних сплавів у лужних комплексних електролітах / [М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, І. Ю. Єрмоленко, М. С. Панкратьєва] // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ «ХПІ». – 2009. – № 21. – С. 37–42.

127. Єрмоленко І. Ю. Анодна поведінка вольфрамвмісних сплавів у комплексних лужних розчинах / М. С. Панкратьєва, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, І. Ю. Єрмоленко / Тези доповідей науково-технічної конференції "Молодіжний електрохімічний форум", 22–25 вересня 2009 р. – Харків: НТУ "ХПІ", 2009. – С. 85.

128. Єрмоленко І. Ю. Обґрунтування чинників інтенсифікації електрохімічного розчинення сплавів на основі вольфраму / М. В. Ведь, І. Ю. Єрмоленко, М. Д. Сахненко, Д. І. Любімов / Тези доповідей науково-технічної конференції "Молодіжний електрохімічний форум", 21–24 вересня 2010 р. – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – С. 93–94.

129. Левчук О.М. Электрохимическое окисление отходов редких тугоплавких металлов под действием переменного тока: автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. техн. наук: 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» / О.М. Левчук. – М., 2011. – 17 с.

130. Багоцкий В. С. Основы электрохимии / В. С. Багоцкий. М.: Химия, 1988. – 400 с.

131. Гороховская В. И. Практикум по электрохимическим методам анализа / В. И. Гороховская, В. М. Гороховский. – М.: Высшая школа, 1983. – 191 с.

132. Киш Л. Кинетика электрохимического растворения металлов: Пер. с англ. / Л. Киш. – М.: Мир, 1990. – 272с., ил.

133. Желиговская Н. Н. Химия комплексных соединений / Н. Н. Желиговская, И. И. Черняев. – М.: «Высшая школа», 1966. – 388 с.

134. Новосельский И. М. Метод вольтамперометрии в исследовании многостадийного процесса пассивации металлов / И. М. Новосельский, Н. Р. Менглишева // Электрохимия. – 1981. – Т. 17. – № 11. – С. 1621–1627.

135. Желиговская Н. Н. Химия комплексных соединений / Н. Н. Желиговская, И. И. Черняев. – М.: «Высшая школа», 1966. – 388 с.

136. Єрмоленко І. Ю. Анодна поведінка вольфрамвмісних сплавів у лужних комплексних електролітах / [М. В. Ведь, М. Д. Сахненко,

І. Ю. Єрмоленко, М. С. Панкратьєва] // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ «ХПІ». – 2009. – № 21. – С. 37–42.

137. Єрмоленко І. Ю. Анодна поведінка вольфрамвмісних сплавів у комплексних лужних розчинах / М. С. Панкратьєва, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, І. Ю. Єрмоленко / Тези доповідей науково-технічної конференції "Молодіжний електрохімічний форум", 22-25 вересня 2009 р. – Харків: НТУ "ХПІ", 2009. – С. 85.

138. Электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов. Проблемы теории и практики: Монография / О. И. Невский, В. М. Бурков, Е. П. Гришина, Е. Л. Гаврилова, А. В. Балмасов, А. В. Носков, М. Г. Донцов. – ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. Ун-т. – Иваново, 2006. – 287 с.

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

140. Єрмоленко І. Ю. Кінетичні закономірності розчинення сплавів вольфраму в полілігандних електролітах / І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, С. І. Зюбанова, Д. С. Андрощук / Тези доповідей XVIII Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених в рамках Міжнародного року хімії ООН, 27 червня – 1 липня 2011 р. – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна. – 2011. – С. 236.

141. Патент 50653 Україна, МПК С22В 34/36, С25В 1/00. Електроліт для швидкісного розчинення сплавів вольфраму / І. Ю. Єрмоленко, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, М. С. Панкратьєва; заявник і патентовласник НТУ "ХПІ". – № u200909621; заяв. 21.09.2009; опубл. 25.06.2010, Бюл. № 12.

142. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 480 с.

143. Гуревич В. Л. Выделение джоулева тепла при прохождении тока в наноструктурах / В. Л. Гуревич, М. И. Мурадов // Физика твердого тела. – М.: Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН. – Т. 54. – № 4. – С. 625–641.

144. Єрмоленко І. Ю. Полілігандні електроліти для анодного розчинення сплавів вольфраму / І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь,

С. І. Зюбанова, Д. С. Андрощук // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ. – 2011. – № 4. – С.192–195.

145. Єрмоленко І. Ю. Кінетичні особливості анодного розчинення сплавів вольфраму / М. В. Ведь, І. Ю. Єрмоленко, О. В. Богоявленська, Д. С. Андрощук / Збірник наукових праць Тринадцятої наукової конференції "Львівські хімічні читання – 2011", 28 травня – 1 червня 2011 р. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2011. – НС1.

146. Єрмоленко І. Ю. Енергозаощаджувальний рециклінг псевдосплавів вольфраму / І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, О. В. Богоявленська // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: 2011. – № 3. – С. 12–14.

147. Єрмоленко І. Ю. Рециклінг вольфраму з вторинної сировини / І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, О. В. Богоявленська / Збірник тез доповідей І Всеукраїнської науково-технічної конференції "Хімічна технологія: наука та виробництво", 7-9 листопада 2011 року, м. Шостка. – Суми: СумДУ, 2011. – С. 53.

148. Ведь М. В. Особливості електрохімічного синтезу каталітичних сплавів вольфраму з металами родини феруму / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Б. І. Байрачний // Укр. хим. журн. – 2008. – Т.74. – № 8. – С. 98–103.

149. Єрмоленко І. Ю. Анодне розчинення псевдосплавів вольфраму із застосуванням імпульсного електролізу / Д. С. Андрощук, І. Ю. Єрмоленко / Збірка тез доповідей учасників IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 4-6 квітня 2012 р. – Київ: 2012 р. – С. 155.

150. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2005. – 144 с.

151. Кельнер Р. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: Пер. с англ. под ред. Ю.А. Золотова. / Р. Кельнер. – М.: «Мир», «АСТ», 2004. – 726 с

152. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія / Л. І. Антропов. – Київ: Либідь, 1993. – 544 с.

153. Курлов А. С. Влияние температуры спекания на фазовый состав и микротвердость твердого сплава WC-C-Co (8 масс. % Co) /

А. С. Курлов, А. А. Ремпель // Неорганические материалы, 2007. – т. 43. – № 6. – С. 685–691.

154. Химико-технологические системы. Синтез, оптимизация и управление / Под ред. И.П.Мухленова. – Л. : Химия, 1986. – 424 с.

155. Гартман Т.Н. Основы компьютерного моделирования Химико-технологических процессов : учеб.пособие для вузов / Т.Н. Гартман, Д.В. Клушин. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.

156. Царева З.М. Основы теории химических реакторов : Компьютерный курс / З.М. Царева, Л.Л. Товажнянский, Е.И.Орлова. – Х. : ХГПУ, 1997. – 624 с.

157. Осовский С. Нейронные сети для обработки информации: пер. с польского / С.Осовский. – М. : Финансы и статистика, 2004. – 344 с.

158. Vonhoefer K.F., Heusler K.E. Z. Phys.Chem. N.F., 1956. – Bd.8, S.390.

159. Сахненко Н.Д. Мониторинг и прогнозирование защитных свойств органических покрытий / Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь. – Х. : Новое слово, 2012. – 288 с.

160. Г. Кеше. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / пер. с нем. – М. : Металлургия, 1984. – 400 с.

161. Вентцель Е.С. Теория случайных процессов и ее инженерные приложения / Е.С. Вентцель, Л.А. Овчаров. – М. : Наука, 1991. – 384 с.

162. Сахненко Н.Д. Принципы повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия: гомогенизация поверхности / Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, И.Н. Зинь, С.А. Корний // Укр. хим. журн. – 2010. – Т.76, № 9. – С. 50–55.

163. Нейронные сети как метод поиска зависимостей структура–свойство органических соединений / Н. М. Гальберштам, И. И. Баскин, В. А. Палюхин и др.// Успехи химии. – 2003. – Т.72, № 7. – С.706–725.

164. Cai J. Phenomenological modeling of atmospheric corrosion using an artificial neuron network / J. Cai, R. A. Cottis, S. B. Lyon // Corrosion Sci. – 1999.– Vol.41. – P.2001– 2030.

165. Ved M., Sakhnenko N., Simulation of the Chromate free treatment for aluminum alloys using artificial neuron networks // Advances in Materials Science (Gdansk). – 2007. – V.7, №2 (12).-P. 284–289

166. Rosen E. M. Corrosion prediction from polarization scans using an artificial neuron network integrated with an expert system / E. M. Rosen, D. C. Silverman // Corrosion. – 1992. – Vol.48, № 9. – P.734–745.

167. Сахненко Н. Д. Нейросетевое моделирование параметров системы металл – водород / Н. Д. Сахненко, С. Г. Желавский, М. В. Ведь / Труды пятой Междунар. конф. "Водородная экономика и водородная обработка материалов" (ВОМ – 2007).– Донецк: ДонНТУ, ДониФЦ ИАУ, 2007. – Т.2. – С.646–650.

168. Ведь М.В., Сахненко М.Д., Ведь М.М. Моделювання каталітичної активності гальванічних сплавів із застосуванням штучних нейронних мереж // Вопросы химии и хим.технологии. –2008. – №2 . – С. 169–173.

169. Єрмоленко І. Ю. Дослідження впливу параметрів електролізу на ефективність анодного розчинення псевдосплавів вольфраму / І. Ю. Єрмоленко, Д. С. Андрощук / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Ч.ІІ (15-17 травня 2012 р., Харків) / за ред. проф. Товажнянського Л. Л. – Харків, НТУ "ХПІ". – С. 252.

170. Podlaha E. J. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron / E. J. Podlaha, D. Landolt // J. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144. – P. 1672–1680.

171. Bairachnaya T. New approach to catalytic Co–W alloy electrodeposition / M. Ved, V. Shtefan, T. Bairachnaya, N. Sakhnenko // Functional materials. – Kharkiv : Institute for Single Crystals, 2007. – V. 14, № 4. – P. 580–584.

172. Єрмоленко І. Ю. Електрохімічне перероблення псевдосплавів вольфраму в режимі імпульсного електролізу / І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Д. С. Андрощук / Четверта Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2012": тези доповідей. Харків, 23-26 квітня 2012 р. – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2012. – С. 233–234.

173. Єрмоленко І. Ю. Оптимізація електрохімічної технології перероблення вольфрамвмісних псевдосплавів / І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Д. С. Андрощук // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: 2012. – № 3. – С. 29–31.

174. Штефан В. В. Коррозионная стойкость конверсионных покрытий сплава Д16 / В. В. Штефан, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко и др. // Вестник НТУ «ХПИ». – 2006. – № 12. – С. 116–121.

175. Визначення швидкості корозії методом поляризаційного опору : методичні вказівки до організації лабораторних, практичних занять та самостійної роботи для студентів спеціальності «Технічна електрохімія», «Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів і матеріалів на їх основі» та «Прикладне матеріалознавство» денної та заочної форм навчання / [М. Д. Сахненко, В. В. Штефан, М. В. Ведь]. – Харків : НТУ «ХПИ», 2007. – 48 с.

176. Єрмоленко І. Ю. Електрохімічна та корозійна поведінка сплавів на основі перехідних металів / М. В. Ведь, М. А. Глушкова, М. Д. Сахненко, М. В. Майба, І. Ю. Єрмоленко, І. І. Степанова // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Спецвипуск № 9.– Львів: ФМІ, 2012.– Т. 1. – С. 16–20.

177. Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи : матеріали ХХ Відкритої науково-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів “КМН–2007”, 3–4 жовтня 2007 р., Львів / відп ред. З. Т. Назарчук. – Львів : ФМІ ім. Г. В. Карпенка, 2007. – 324 с.

178. Функциональные свойства покрытий сплавами кобальта и никеля / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, Т. Н. Байрачная, В. О. Савченко // Коррозия: материалы, защита. – 2010. – № 6. – С. 30–35.

179. Байрачная Т. Н. Новые технические решения для ресурсо- и энергосбережения / И. А. Афонина, В. О. Савченко, А. М. Панчева, Т. Н. Байрачная / Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф., 19–20 ноября 2008 г., Минск : в 2 ч. – Ч. 1 / под ред. И. М. Жарского. – Минск : БГТУ, 2008. – С. 233–237.

180. Стенд для изучения аэродинамических и кинетических процессов конверсии вредных примесей в выхлопных газах / Л. Ф. Зубков, В. Е. Ведь, А. И. Ровенский [и др.] // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2003. – № 2. – С. 122–126.

181. Электролитические каталитические покрытия сплавами  $d^{4-8}$  металлов / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, Т. Н. Байрачная, Т. А. Ненастина // Энерготехнологии и ресурсосбережение.– 2008. – № 4. – С. 37–43.

182. Электролитические каталитические покрытия сплавами  $d^{4-8}$  металлов / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, Т. Н. Байрачная, Т. А. Ненастина // Энерготехнологии и ресурсосбережение.– 2008. – № 4. – С. 37–43.

183. Тезисы докладов Всерос. конф. с междунар. участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта», 11–14 декабря 2007 г., Санкт-Петербург / под ред. А. С. Носкова, З. Р. Исмагилова. – Новосибирск : Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 2007. – 383 с.

184. Book of abstracts of Internat. conf. "Modern chemistry for advanced materials", June 26–30, 2007, Kharkiv. – Kharkiv : KKhNU, 2007. – 398 p.

185. Каталітична активність електролітичного сплаву Co – W в гетерогенних окисно-відновних реакціях / М. В. Ведь, Т. М. Байрачна, М. Д. Сахненко [та ін.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 4. – С. 186–190.

186. Єрмоленко І. Ю. Патент 70311 Україна, МПК С25С 3/00. Спосіб електрохімічного перероблення псевдосплавів вольфраму / І. Ю. Єрмоленко, М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, О.В. Богоявленська, Д.С. Андрощук; заявник і патентовласник НТУ "ХПІ". – № u201112740; заяв. 31.10.2011; опубл. 11.06.2 Бюл. № 11.

187. Неорганическая химия: в 3 т. / под. ред. Ю.Д. Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 / [А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо и др.]. – М.: Химия, Издательский центр «Академия», 2007. – 352 с.

## ДОДАТКИ

### Додаток 1

#### Потенціали реакцій відновлення сполук вольфраму і кобальту

Реакція	Рівняння Нернста (справ.химика)	E <sup>0</sup> , В (Сухотин)
$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = W + 8OH^-$		-1,05
$[CoW_{12}O_{40}]^{6-} + 2H^+ + 2e = [H_2CoW_{12}O_{40}]^{6-}$		-0,287
$WO + 2H^+ + 6e = W + H_2O$ (1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		-0,13
$WO_2 + 4H^+ + 4e = W + 2H_2O$ (1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	-0,119 – 0,059 pH	-0,1
$WO_3 + 2H^+ + 2e = WO_2 + H_2O$ (1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		-0,09
$WO_2 + 2H^+ + 2e = WO + H_2O$ (1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		-0,09
$WO_3 + 6H^+ + 6e = W + 3H_2O$		-0,09
$WO_3 + 4H^+ + 4e = WO + 2H_2O$ (1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		-0,08
$W_2O_5 + 2H^+ + 2e = 2WO_2 + H_2O$	-0,031 – 0,059 pH	-0,043
$2WO_3 + 2H^+ + 2e = W_2O_5 + H_2O$		-0,03
$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = W + 4H_2O$	0,049 – 0,0788pH + 0,0098lgc(WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,049
$WO_4^{2-} + 6H^+ + 4e = WO + 3H_2O$		0,07
$WO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = WO_2 + 2H_2O$		0,218
$WO_3 + 4H^+ + e = WO^{3+} + 2H_2O$		0,26
$WO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = WO_2 + 2H_2O$	0,386 – 0,1182pH + 0,0295lgc(WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,386
$2WO_4^{2-} + 6H^+ + 2e = W_2O_5 + 3H_2O$	0,801 – 0,1773pH + 0,059lgc(WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,801
$Co(OH)_2 + 2e = Co + 2OH^-$	0,7 – 0,0295pH + 0,0886lgc(HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	-0,73
$Co_3O_4 + 2H_2O + 2e = 3HCoO_2^- + H^+$		-0,700
$Co^{2+} + 2e = Co$	-0,277 – 0,0295lgc(Co <sup>2+</sup> )	-0,277
$Co_2O_3 + H_2O + 2e = 2HCoO_2^-$	-0,128 – 0,059lgc(HCoO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	-0,128

Продовження додатка 1

$\text{Co}(\text{OH})_2^{3+} + 2e = \text{HCoO}_2^- + 3\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	$-0,065 + 0,1773\text{pH} + 0,059 \lg \frac{c(\text{Co}^{3+})}{c(\text{HCoO}_2^-)}$	-0,065
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	$0,095 - 0,059\text{pH}$	0,095
$\text{CoO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$		0,166
$\text{Co}(\text{OH})_3 + e = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$		0,17
$\text{Co}^{3+} + 3e = \text{Co}$		0,4
$\text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$		0,777
$\text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{CoO} + 2\text{OH}^-$		0,9
$\text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e = 3\text{Co}(\text{OH})_2$	$0,993 - 0,059\text{pH}$	0,993
$3\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$1,018 - 0,059\text{pH}$	1,018
$\text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Co}(\text{OH})_2^{3+}$	$1,416 - 0,2364\text{pH} - 0,059\lg c(\text{Co}^{3+})$	1,416
$2\text{CoO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,477 - 0,059\text{pH}$	1,477
$\text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Co}(\text{OH})_2^{2+}$	$1,612 - 0,1182\text{pH} - 0,0295\lg c(\text{Co}^{2+})$	1,612
$\text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 14\text{H}_2\text{O} + 2e = 3\text{Co}(\text{OH})_2^{2+}$ $\text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e = 2\text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$1,746 - 0,1773\text{pH} - 0,059\lg c(\text{Co}^{2+})$	1,746
$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	$1,808 + 0,059\lg \frac{c(\text{Co}^{3+})}{c(\text{Co}^{2+})}$	1,8
$\text{Co}(\text{OH})_2^{3+} + e = \text{Co}(\text{OH})_2^{2+}$		1,81
$\text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e = 3\text{Co}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$2,112 - 0,2364\text{pH} - 0,0886\lg c(\text{Co}^{2+})$	

Додаток 2

**Константи нестійкості ( $-\lg K_n$ ) комплексів вольфраму та кобальту**

Комплекс	$pK_n$
$[\text{WO}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7]$ (pH 1-3)	13,47
$[\text{WO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7]^{2-}$ (pH 3-7,5)	23,52
$[\text{WO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7]^{2-}$ (pH 5)	2,65
$[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{2-}$ (pH 9)	5,1
$\text{CoOH}^+$	4,4
$\text{Co}(\text{OH})_2$	4,6
$[\text{Co}(\text{OH})_3]^-$	10,5
$[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$	6,1
$[\text{CoCit}]^-$	4,8
$\text{Co}^{2+} + \text{HCit}^{2-} = \text{CoHCit}$	3,02
$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{Cit}^- = \text{CoH}_2\text{Cit}^+$	1,25

Додаток 3

**Застосування сплавів ВК**

Марка сплаву ВК	Застосування
<b><i>Для обробки матеріалів різанням</i></b>	
ВК3	Чистового точіння з малим перерізом зрізу, остаточного нарізування різьби, розгортання отворів та інших аналогічних видів обробки сірого чавуну, кольорових сплавів і неметалевих матеріалів (гуми, фібри, пластмаси, скла, склопластиків, і т.д.).
ВК3-М	Чистої обробки (точіння, розточування, нарізування різьби, розгортання) твердих, легованих і вибілених чавунів, цементованих і загартованих сталей, а також високоабразивних неметалічних матеріалів
ВК6-ОМ	Чистої та напівчистої обробки твердих, легованих і вибілених чавунів, загартованих сталей і деяких марок нержавіючих високоміцних і жароміцних сталей і сплавів, особливо сплавів на основі титану, вольфраму і молібдену (точіння, розточування, розгортання, нарізування різьби)
ВК6-М	Напівчистої обробки жароміцних сталей і сплавів, нержавіючих сталей аустенітного класу, спеціальних твердих чавунів, загартованого чавуну, твердої бронзи, сплавів легких металів, абразивних неметалічних матеріалів, пластмас, паперу, скла, а також загартованих сталей, сирих вуглецевих і легованих сталей при тонких перетинах зрізу на вельми малих швидкостях різання
ВК6	Чорнового і напівчорнового точіння, попереднього нарізування різьби токарськими різцями, напівчистового фрезерування суцільних поверхонь, розсвердлювання і розточування отворів, зенкерування сірого чавуну, кольорових металів та їх сплавів і неметалевих матеріалів
ВК8	Чорнового точіння при нерівномірному перетині зрізу і переривчастому різанні, струганні, чорнового фрезерування, свердління, чорнового зенкерування сірого чавуну, кольорових сплавів і неметалевих матеріалів. Обробки нержавіючих, високоміцних і жароміцних важкооброблюваних сталей і сплавів, зокрема сплавів титану

Продовження додатка 3

ВК10-ХОМ	Свердління, зенкерування, розгортання, фрезерування стали, чавуну, деяких важкооброблюваних матеріалів і неметалів цільнотвердосплавні, дрібнорозміченою інструментом
ВК15	Ріжучого інструменту для обробки дерева
<b><i>Для бесстружкової обробки металів, швидкозношуваних деталей машин, приладів та пристроїв</i></b>	
ВК3, ВК6, ВК3-М, ВК6-М	Сухого волочіння дроту зі сталі, кольорових металів та їх сплавів при невеликому ступені обтиснення. Швидкозношуваних деталей машин, приладів і вимірювального інструмента, що працюють без ударних навантажень
ВК8	Волочіння, калібрування і пресування прутків і труб зі сталі кольорових металів та їх сплавів. Швидкозношуваних деталей машин, приладів і вимірювального інструмента, що працюють при невеликих ударних навантаженнях
ВК10	Волочіння і калібрування прутків і труб зі сталі, кольорових металів та їх сплавів при середнього ступеня обтиснення Швидкозношуваних деталей машин, приладів і вимірювального інструмента, що працюють при ударних навантаженнях середньої інтенсивності
ВК15	Волочіння та пресування прутків і труб зі сталі при підвищеному ступеню обтиснення. Штамування, висадки, обрізки, витяжки вуглецевих і якісних сталей при ударних навантаженнях малої інтенсивності
ВК10-КС	Штамування, висадки, витяжки легованих і спеціальних сталей при ударних навантаженнях малої інтенсивності
ВК20-КС	Штамування, висадки, обрізки легованих і спеціальних сталей і сплавів при ударних навантаженнях середньої інтенсивності
ВК20К	Об'ємного штампування і висадки при звичайній і підвищеній температурах вуглецевих легованих і спеціальних сталей при ударних навантаженнях високої інтенсивності

ЄРМОЛЕНКО Ірина Юріївна  
ВЕДЬ Марина Віталіївна  
САХНЕНКО Микола Дмитрович

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ РЕЦИКЛІНГ ПСЕВДОСПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ

Монографія

Роботу до друку рекомендував Я.М. Пітак  
В авторській редакції

План 2013 р., поз. 42  
Підп. до друку 28.07.2014 р. Формат 60 x 84 1/16. Папір офсетн.  
Друк цифровий. Гарнітура Arial. Ум. друк. арк. 13  
Наклад 300 прим. Перший завод 40 прим.  
Зам.№ ZE 1844. Ціна договірна.

Видавництво ТОВ «Щедра садиба плюс»  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:  
серія. ДК № 4666 від 18.12.2013 р.  
61052, Україна, м. Харків, вул. Ярославська, 11.  
(057) 754-49-42

Надруковано у ТОВ «Смугаста типографія»  
Україна, 61002, м. Харків, вул. Чернишевська, 28а.