**Малишев Віктор Володимирович. Теоретичні основи нових металургійних процесів одержання молібдену, вольфраму та їх сполук : Дис... д-ра наук: 05.16.03 - 2006.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Малишев В.В. Теоретичні основи нових металургійних процесів одержання молібдену, вольфраму та їх сполук. –**Рукопис.  Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.03 «Металургія кольорових металів». – Запорізька державна інженерна академія, Запоріжжя, 2006 р.  Дисертація присвячена узагальненню результатів теоретичних та експериментальних досліджень і вирішенню наукової проблеми створення основ нових металургійних процесів одержання молібдену, вольфраму та їх сполук з вуглецем, бором, кремнієм, сплавів та інтерметалідів.  Запропоновано йонні моделі будови розплавів та шкали основності, побудовано ряди напруг металів у вольфраматно-молібдатних розплавах. Показано, що електровідновлення металів визначається кислотно-основними властивостями розплаву.  Побудовано діаграми складів катодних продуктів у вольфрамо-(молібдено)вмісних галогенідно-оксидних і оксидних розплавах, які містять сполуки вуглецю, кремнію і бору, що дозволило чітко розмежувати області виділення металів, їх оксидів, бронз, карбідів, силіцидів і боридів. Встановлено, що залежно від схожості їх кристалічних граток і різниці стандартних електродних потенціалів співосаджуваних металів можливе одержання різних типів осадів.  Визначено оптимальні умови та запропоновано електроліти для здійснення високотемпературної селективної екстракції вольфраму з вольфрамових руд і концентратів, анодного селективного розчинення відходів твердих сплавів карбід вольфраму–кобальт. Методами металотермічного відновлення і відновлення вуглецевмісними газами вольфрамо(молібдено)вмісних розплавів здійснено синтез силіцидів і карбідів молібдену та вольфраму. | |
| |  | | --- | | 1. У дисертації наведено узагальнення результатів теоретичних та експериментальних досліджень і вирішення наукової проблеми, що виявляється в створенні основ нових металургійних процесів одержання молібдену, вольфраму та їх сполук з вуглецем, бором і кремнієм, сплавів та інтерметалідів з іншими металами за результатами комплексу фундаментальних досліджень у галузі високотемпературної фізичної хімії та електрохімії, електро- і пірометалургії. 2. Обгрунтовано використання різних донорів і акцепторів кисневих йонів для керування кислотно-основними властивостями вольфрамо- (молібдено)вмісних розплавів, складів розплавів і матеріалів електродів для здійснення електро- і пірометалургійних процесів одержання молібдену, вольфраму, їх сполук, сплавів та інтерметалідів. 3. Теоретично та експериментально обгрунтовано використання йонних моделей будови розплавів і шкали основності у вольфраматно-молібдатних розплавах. Встановлено, що залежно від складу розплаву молібден і вольфрам містяться в них у вигляді моно- та димерних форм або катіонізованих комплексів. 4. Доведено, що в багатоелектронних системах на основі оксидних вольфраматно-молібдатних розплавів можливе існування рівноваж-них систем, в яких реалізується рівновага між металевим (Mo,W), металоподібним (Mo2C,W2C,WC) або напівпровідниковим (SiC, B4C) електродами і складними, різними за природою аніонами. 5. Виявлено, що механізм і кінцевий продукт процесів електро-відновлення й електроосадження молібдену, вольфраму, срібла, міді, нікелю, кобальту і ренію визначаються кислотно-основними властивостями вольфраматно-молібдатних розплавів. Побудовано ряди напруг металів у них.   Побудовано діаграми й визначено області та умови, які розмежовують різні склади та форми осадів при електроосадженні молібдену, вольфраму і їх сполук (оксидів, бронз різного складу, карбідів, боридів, силіцидів), сплавів та інтерметалідів залежно від складу розплаву й умов здійснення електролізу.  Запропоновано нові електроліти на основі вольфраматних розплавів, що містять кисневмісні сполуки у вигляді оксидів, молібдатів і вольфраматів, та визначено оптимальні умови електролізу (температура 1123-1223К, катодна густина струму 6-15 А/дм2) і матеріали основ для осадження покриттів (Mo,W, Co, Ni, Re, Si).  Показана можливість керування структурою осадів зміною атмосфери над розплавом (повітря, діоксид вуглецю та їх суміші) та нестаціонарними струмовими режимами ведення електролізу (початкові імпульси струму катодної густини (2-5) 103 А/дм2 і реверсні режими з густиною струму катодного і анодного періодів 8-15 і 15-50 А/дм2 відповідно, відношенням їх тривалостей від 30 до 60, тривалістю анодного періоду 0.5-1.5с).  Визначено фізико-механічні й хімічні характеристики осаджених металів, синтезованих сполук, експлуатаційні харак-теристики окремих металізованих матеріалів (SiC, B4C).   1. Встановлені основні закономірності співосадження металів у оксидних вольфраматно-молібдатних розплавах: склад і структура катодного осаду при співосадженні металів визначаються схожістю їх кристалічних граток і відмінністю стандартних електродних потенціалів. Показана принципова можливість одержання монокристалічних ниток (Mo,W), Mo-W сплавів та інтерметалідів з Co і Ni. 2. Доведено, що вольфрамові руди та концентрати розкладаються в хлоридно-метасилікатних розплавах з утворенням двох фаз, що не змішуються, перша з них містить 96-99% вольфраму, а друга – понад 90% складових руди або концентрату. Запропоновано склади електролітів (NaCl–35-60, Na2SiO3–10-40 мас.%) і визначено оптимальні умови (температура-1273-1373К, тривалість процесу – до 2 год.) для здійснення високотемпературної екологічно чистої безвідходної селективної екстракції вольфраму.   Оптимізовано режими анодних процесів (потенціал розчинення – (0.25…0.05) В, тривалість процессу – 5-30 год.) для екологічно чистого селективного розчинення відходів твердих сплавів карбід вольфраму-кобальт у розчинах фосфорної кислоти з повторним використанням продуктів у виробництві.   1. Досліджено початкові стадії зародження кристалів карбідів молібдену та вольфраму при електролізі вольфраматно-молібдатно-карбонатних розплавів. Доведено, що фазова перенапруга визначається природою матеріалу основи та умовами електроосадження. Структурна відповідність осадів визначається природою та будовою кристалів основи. 2. Показано, що відновлення молібдену і вольфраму з наступною взаємодією з кремнієм та вуглецем і отриманням силіцидів та карбідів може бути здійснено методами металотермічного відновлення фторсилікатів лужних металів і галогенідів молібдену (вольфраму) лужними металами при температурі 923-1123К і тривалості процесу 10-15 год. та відновлення вольфрамо (молібдено)вмісних розплавів вуглецевмісними газами (CH4, C2H2, CO та їх суміші) при температурі 1273-1373К. 3. Рeaлізовано оборотні електрохімічні рівноваги напівпровідник (SiC,B4C) – оксидний розплав, потенціали яких залежать від кислотно-основних властивостей розплаву. Здійснено осадження покриттів (Mo, W, Mo2C, W2C, WC) на карбідо-кремнієві й карбідо-борні матеріали та розроблені відповідні умови металізації (температура електролізу - 1023-1173К, катодна густина струму -5-10 А/дм2, тривалість процесу – до 1 год.). 4. Проведені з підприємствами України та Росії спільні дослідження з високотемпературної екстракції вольфраму з руд і концентратів, селективного розділення твердих сплавів карбід вольфраму – кобальт та металізації зерен карбідів кремнію та бору та відповідні акти свідчать про можливість впровадження технологій у виробництво. | |