

УДК 669.85/.86

## **Физико-химические основы взаимодействия присадочных компонентов с вольфрамовыми ангидридами**

**Л.П. Колмакова,  
О.Н. Ковтун, Н.Н. Довженко\***  
*Сибирский федеральный университет,  
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79<sup>1</sup>*

Received 13.08.2012, received in revised form 20.08.2012, accepted 27.08.2012

*Приведены физико-химические закономерности взаимодействия щелочного и кислого силикатных растворов присадочных компонентов с вольфрамовыми ангидридами. Предложенная технология пропитки промышленного синего оксида вольфрама кислым алюмосиликатным раствором позволяет получать вольфрамовую проволоку с высокой эффективностью.*

*Ключевые слова: присадочные компоненты, силикатные растворы, механизм, кинетика, взаимодействие, вольфрамовые ангидриды, технология.*

### **Введение**

Использование синего оксида вольфрама (СОВ) в мировой промышленности для производства электровакуумных приборов началось в конце 80-х годов XX века, и все это время присадочные компоненты вводятся в вольфрамовые ангидриды в виде коллоидных щелочных растворов силикатов. Установлено [1-3], что введение оксида калия в вольфрам позволяет получать проволоку со стапельной кристаллической структурой, обеспечивающей продолжительность и надежность эксплуатации электронных и электровакуумных устройств. Основными недостатками щелочных растворов присадочных компонентов являются необходимость их нейтрализации кислотой для введения кислых солей микроприсадок ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  и др.) и неравномерное распределение присадок по поверхности вольфрамовых оксидов.

Промышленный синий оксид вольфрама (ПСОВ) кроме  $\text{WO}_{2,9}$  содержит различные вольфрамовые оксиды, его состав зависит от областей применения и определяется условиями прокаливания паравольфрамата аммония (ПВА). ПСОВ, полученный прокаливанием ПВА в восстановительной атмосфере водорода, состоит в основном из трех оксидов:  $\text{A}_{0,33}\text{WO}_3$ , (где А –  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ) – аммониевая вольфрамовая бронза (АВБ),  $\text{WO}_{2,9}$  и  $\text{WO}_3$  [4, 5]. В атмосфере со значительной восстановительной способностью аммониевая вольфрамовая бронза (АВБ) превращается в  $\text{WO}_{2,9}$ , а затем в  $\text{WO}_2$  [6].

\* Corresponding author E-mail address: n.dovzhenko@sfu-kras.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

Нами в полупромышленном масштабе в «автогенной» атмосфере (слабовосстановительной) получен ПСОВ [7], который содержит 22,8 %  $WO_{2,9}$ , 0,3 – 0,4 %  $NH_3$ , остальное  $WO_3$  [8, 9]. Присутствие  $NH_3$  в ПСОВ свидетельствует о том, что часть  $WO_3$  находится в виде гексагонального поливольфрамата  $h-WO_3$  или в аммонийно-вольфрамовой бронзе  $A_{0,33}WO_3$  [6, 11, 12]. Гексагональные туннельные каналы в кристаллической решетке  $h-WO_3$  имеют размеры отверстий от 1,24 до 1,33 нм [13].

Синий оксид вольфрама – это кристаллы с моноклинной структурой, в которой также имеются гексагональные и тригональные каналы [14-17].

В отличие от  $h-WO_3$  и  $A_{0,33}WO_3$  в гексагональных каналах СОВ отсутствуют катионы  $NH_4^+$  и нейтральные молекулы  $NH_3$  [10, 18].

Автоматический перенос технологии введения присадочных компонентов щелочного раствора в ПСОВ без учета его состава и свойств не обоснован и не позволяет получать новые вольфрамовые изделия с уникальными свойствами.

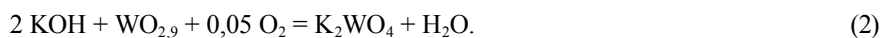
Мы предложили способ получения кислого раствора присадочных компонентов на основе кремнекалиевых соединений [19], который содержит все необходимые компоненты для получения высококачественной продукции (вольфрамовая проволока марок ВА, ВЛ, ВТ, ВАР и др.).

В данной статье на основании аналитических, экспериментальных и полупромышленных исследований представлены физико-химические основы взаимодействия коллоидных щелочных и кислых растворов присадочных компонентов с вольфрамовыми оксидами и рекомендованы оптимальные параметры введения присадок в ПСОВ.

### 1. Взаимодействие коллоидного щелочного раствора присадочных компонентов с оксидами вольфрама

В настоящее время отечественные и зарубежные заводы по производству вольфрамовой проволоки марок ВА, ВМ и ВАР применяют добавки в вольфрамовые ангидриды  $SiO_2$ ,  $K_2O$  и  $Al_2O_3$ ,  $ThO_2$ ,  $ReO_2$ . Компоненты  $SiO_2$  и  $K_2O$  вводятся в вольфрамовые оксиды в виде коллоидного щелочного раствора с содержанием от 2 до 8 г/л каждого элемента. Добавки  $Al_2O_3$ ,  $ThO_2$ ,  $ReO_2$  дозируют в пульпу после нейтрализации щелочи соляной кислотой до  $pH = (3,0 \div 3,5)$  в виде растворимых азотно-кислых солей.

Анализ литературных данных по свойствам исходных реагентов и конечных продуктов взаимодействия щелочного раствора с вольфрамовыми оксидами [20, 21] позволяет установить механизм этого процесса. При пропитке  $WO_3$  и  $WO_{2,9}$  щелочным кремнекалиевым раствором проходит реакция между КОН и оксидами вольфрама по уравнениям [3]:



Если предположить, что процесс получения  $K_2WO_4$  протекает по закономерностям внешней диффузии, то в соответствии с уравнением Фика [22] плотность потока гидроксида калия к поверхности вольфрамовых оксидов при  $C_{KOH} \approx 2,5$  г/л составит  $0,094 \cdot 10^{-11}$  моль/(м<sup>2</sup>·с). При такой скорости диффузионного потока гидроксид калия должен израсходоваться на 50 % за

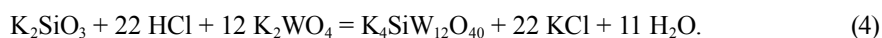
30÷40 минут. Однако ни в лабораторных условиях, ни в полупромышленных испытаниях этого не наблюдается: компоненты присадок (КОН) остаются в растворе на (99,8 ÷ 99,9) % до начала подачи соляной кислоты. Учитывая, что в реакциях (1, 2), не образуются твердые продукты, исключается из рассмотрения и внутридиффузионная область протекания процесса. Следовательно, взаимодействие КОН с вольфрамowymi оксидами может протекать в кинетической области. Основными факторами, влияющими на скорость реакций (1, 2), будут температура и начальная концентрация КОН в растворе. В этом случае для описания скорости процесса можно воспользоваться уравнением формальной кинетики [22]

$$J_{\text{кин}} = K \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_{\text{КОН}}^2 \approx K_1 \cdot C_{\text{КОН}}^2 \quad (3)$$

где  $E$  – энергия активации процесса;  $K$  и  $K_1$  – константы скорости реакции;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $C_{\text{КОН}}$  – начальная концентрация КОН в растворе.

Щелочной коллоидный раствор присадочных компонентов (КОН и  $K_2SiO_3$ ,  $H_4SiO_4$ ) для снижения вероятности гелеобразования во время пропитки вольфрамowych ангидридов разбавляют в 10 ÷ 15 раз [23, 24], поэтому концентрация гидроксида калия снижается с (20÷50)г/л до (2,7÷4) г/л, что обуславливает уменьшение скорости взаимодействия КОН с вольфрамowymi ангидридами в 100 ÷ 220 раз.

При нейтрализации щелочного раствора силиката и вольфрамата калия соляной кислотой может образовываться растворимая соль гетерополивольфрамовой кислоты [21]:



Скорость этой реакции невелика, так как при нейтрализации в местах соприкосновения  $K_2SiO_3$  и  $H_4SiO_4$  с  $HCl$  происходит гелеобразование коллоидных соединений, вязкость пульпы повышается, скорость конвективно-диффузионного переноса реагирующих веществ снижается. Следовательно, образование гетерополивольфрамата кремния-калия при использовании щелочного раствора присадочных компонентов маловероятно.

Основное количество присадочных компонентов при нагревании отгоняется из вольфрамового порошка в виде летучих хлоридов. Отгонка хлоридов металлов происходит быстро в случае, когда присадочные компоненты находятся в непрочных химических соединениях ( $MeCl_2$ ,  $Me(NO_3)_2$ ). Хлорид калия ( $t_{\text{пл}} \approx 1800$  °C) [21] испаряется при сварке вольфрамowych штабиков ( $t_{\text{св}} \approx 2900 \div 3000$  °C), а более прочные соединения – лейцит  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ , нефелин  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  или соли гетерополивольфрамовой кислоты – в микроколичествах остаются в вольфрамowych штабиках и после сварки, обеспечивая получение вольфрамовой проволоки со стапельной структурой металла.

Введение присадок  $Al(NO_3)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $La(NO_3)_3$  и т.д. в гелеобразную пульпу вольфрамового ангидрида при  $pH = 3 \div 3,5$  приводит к гидролизу этих кислых солей и полному гелеобразованию алюмосиликатных соединений [25]. Гелеобразование затрудняет равномерное распределение микроприсадок алюминия по всему объему пульпы, калий и кремний без алюминия не образуют прочных химических соединений, что приводит к потере калия на ранних стадиях переработки вольфрамового порошка и получению низкокачественной вольфрамовой проволоки. Это подтверждается практикой работы электровакуумных заводов: из одного вольфра-

мового штабика получают при волочении по длине проволоку двух марок – ВА (с присадками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ) и ВЧ (без присадок) [26].

Закрепление присадок на вольфрамовых оксидах при использовании щелочного кремнекалиевого раствора происходит за счет адгезии силикатного геля к поверхности вольфрамового ангидрида. При выпаривании пульпы и сушке твердого материала на его поверхности образуется силикагель. При этом прочность силикагеля и сила его адгезии к поверхности вольфрамовых ангидридов определяют равномерность распределения присадочных компонентов по всему материалу. При слабом сцеплении силикагеля с твердой поверхностью происходит его отслаивание и сегрегация с мелкими частицами вольфрамовых оксидов на операциях просеивания, перемешивания и транспортировки, что дополнительно приводит к неравномерному распределению присадок.

При использовании СОВ для получения вольфрамовой проволоки на стадии его пропитки щелочным раствором возможно проникновение воды, хлорида и гидроксида калия в гексагональные каналы  $\text{WO}_{2,9}$  (за счет этого улучшается качество вольфрамовой проволоки на зарубежных заводах) [24], однако коллоидные частички  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  туда не могут проникнуть ввиду их больших размеров ( $d = 5 \div 70$  нм) [20]. Последующая нейтрализация щелочного раствора соляной кислотой и добавка кислой соли  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  или  $\text{AlCl}_3$  приводят к образованию геля, который адсорбируется на поверхности СОВ, закрывает отверстия каналов в кристаллической решетке и замедляет диффузию ионов  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{AlO}_2^-$ ) в каналах. Поэтому использование ПСОВ с щелочными растворами присадочных компонентов не позволяет на последующих операциях сварки,ковки и волочения вольфрамовых штабиков получить проволоку со стапельной структурой. Таким образом, щелочные растворы присадочных компонентов, содержащие только  $\text{SiO}_2$  и  $\text{KOH}$ , не обеспечивают получения вольфрамовой проволоки высокого качества как при использовании  $\text{WO}_3$ , так и  $\text{WO}_{2,9}$ . Кроме того, при механической обработке вольфрамовых полуфабрикатов из-за неравномерного распределения присадочных компонентов, преждевременного удаления калия из вольфрамовых штабиков наблюдаются низкая производительность оборудования и выход годной продукции не превышает 70 % [26, 27].

Для устранения отмеченных недостатков щелочных силикатно-калиевых растворов при пропитке ПСОВ необходимо создание растворов, содержащих все присадочные компоненты, проникающие в гексагональные каналы  $\text{WO}_{2,9}$ ,  $h\text{-WO}_3$ ,  $A_{0,33}\text{WO}_3$  и образующие гель только при нагревании и выпаривании пульпы.

Таким условиям могут отвечать кислые растворы присадочных компонентов, растворяющие большинство солей алюминия, лантана, рения, тория, церия, иттрия и т.д. Перевод щелочных силикатных растворов обычной нейтрализацией  $\text{HCl}$  в кислую среду ( $\text{pH} \leq 3,0 \div 3,5$ ) приводит к гелеобразованию, а в силикатном геле невозможно растворить и равномерно распределить любые присадочные компоненты.

В полупромышленном масштабе разработан и опробован способ получения кислых растворов присадочных компонентов, содержащих коллоидную основу из кремневой кислоты и добавок любых кислых солей [19]. Гелеобразование коллоидного раствора, содержащего все ингредиенты присадок, происходит при определенных  $\text{pH}$  и только при нагреве и выпаривании раствора, что обеспечивает равномерное распределение присадок по вольфрамовому ангидриду.

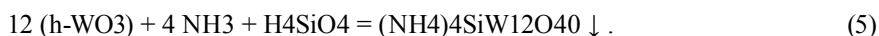
Коллоидные частички  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  и алюмосиликата калия в кислом растворе присадочных компонентов имеют диаметр не более  $(1 \div 2)$  нм [20, 25], что обеспечивает их проникновение в любые тонкие капилляры и трещинки. Кислые растворы хорошо стабилизируются с солями алюминия и соляной кислоты, что не ограничивает срок их хранения.

## 2. Механизм и кинетика взаимодействия присадочных компонентов кислого алюмосиликатно-калиевого раствора с оксидами вольфрама

В лабораторных и полупромышленных условиях с использованием рН-метрии, потенциометрии, нефелометрии, растрового электронного микроскопа JEOL JSM 7001F [28], анализа литературных данных нами исследованы физико-химические основы взаимодействия кислого раствора присадочных компонентов с вольфрамовыми ангидридами.

С желтым оксидом вольфрама  $\text{WO}_3$  компоненты кислого раствора химически не взаимодействуют [21], а закрепление их на  $\text{WO}_3$  происходит за счет образования алюмосиликатно-калиевого геля при нагревании и выпаривании раствора и адгезии образующегося при нагревании пульпы силикагеля к поверхности  $\text{WO}_3$ . Так как коллоидные частички кислых растворов кремнезема имеют небольшие размеры ( $d \leq 1 \div 2$  нм), то на поверхности  $\text{WO}_3$  образуется непрочная пленка силикагеля в виде «островков» диаметром от 8 до 15 нм (рис. 1). При просеивании, перемешивании и транспортировке просушенного  $\text{WO}_3$  «островковый» силикагель частично отстает от поверхности твердого материала и концентрируется в верхних слоях вольфрамового ангидрида. Такое поведение кислого силикагеля приводит к неравномерному распределению присадок по массе порошкообразного  $\text{WO}_3$ , что при последующих операциях получения вольфрамовой проволоки приводит к низкому выходу ( $\approx 70\%$ ) годной продукции [8, 26].

Промышленный СОВ, полученный в «автогенной» атмосфере при температуре менее  $680^\circ\text{C}$  [7, 26], в своем составе содержит гексагональный поливольфрамат аммония ( $\text{h-WO}_3$ ), аммонийно-вольфрамовую бронзу  $\text{Al}_{0,33}\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_{2,9}$  и  $\text{WO}_3$ . Поскольку  $\text{h-WO}_3$  и АББ имеют гексагональные каналы, в которых могут находиться молекулы аммиака [13, 26, 29], то при попадании коллоидных частичек кремневой кислоты в эти каналы образуется аммонийная соль гетерополивольфрамовой кислоты [21]:



Образующийся гетерополивольфрамат аммония кремния является труднорастворимым соединением [21], осаждается в каналах вольфрамового ангидрида  $\text{h-WO}_3$  или АББ и закупоривает там все компоненты кислого раствора ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), которые попали туда за счет молекулярной диффузии и капиллярных сил.

Для оценки прочности адгезии этого осадка к поверхности каналов  $\text{h-WO}_3$  можно воспользоваться критерием Пиллинга–Бедвордса [10]:

$$K_{\text{ПБ}} = v \frac{(\mu_{\tau} / \rho_{\tau})_{\text{прод}}}{(\mu_{\sigma} / \rho_{\sigma})_{\text{исх}}}, \quad (6)$$

где  $v$  – число молей твердого продукта, образующегося из одного моля исходного вещества в уравнении (3),  $v = 1/12$ ;

$\mu_{\tau}$  – молекулярный вес твердого продукта реакции  $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\mu_{\tau} = 2945,8$ ;

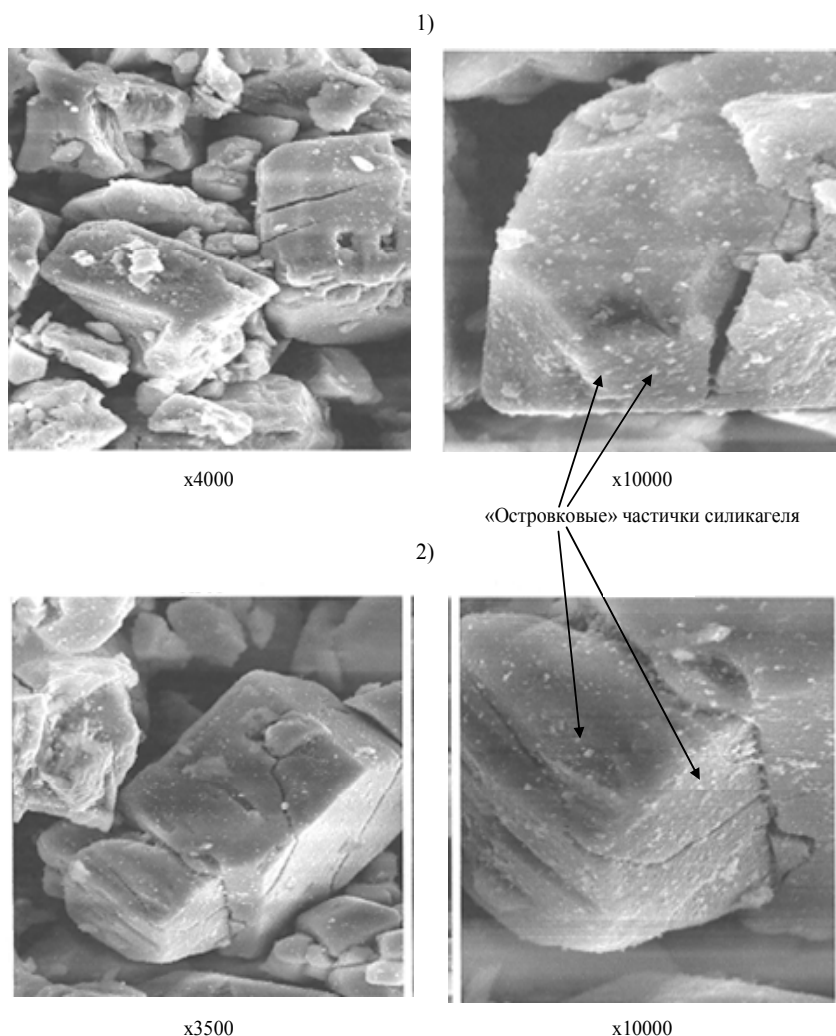


Рис. 1. Структура порошков вольфрамовых ангидридов, пропитанных кислым раствором присадочных компонентов и высушенных при  $T = 180 \pm 10$  °C: 1 – желтый оксид вольфрама  $WO_3$ ; 2 – промышленный СОВ (22,7 %  $WO_{2,9}$ ), полученный в условиях Новосибирского электроввакуумного завода

$\mu_o$  – молекулярный вес исходного вещества  $h-WO_3$ ,  $\mu_o = 231,85$ ;

$\rho_r$  – плотность продукта реакции,  $\rho_r = 7,3 \div 7,4$  г/см<sup>3</sup> [21];

$\rho_o$  – плотность исходного вещества,  $\rho_o = 7,16$  г/см<sup>3</sup> [3, 21].

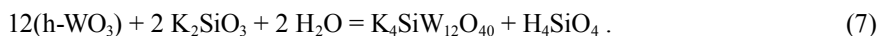
Если принять  $\rho_r = 7,35$  г/см<sup>3</sup>, то  $K_{ПБ} = 1,032$ . Такое значение критерия  $K_{ПБ}$  свидетельствует о прочной адгезии нерастворимого осадка к вольфрамовому ангидриду  $h-WO_3$  [30].

Прочная закупорка гексагональных каналов со всеми компонентами кислого раствора алюмосиликата калия обеспечивает сохранение калиевой присадки в вольфраме до ротационнойковки штабиков, а хлоридсодержащих компонентов – до операций восстановления вольфрамового ангидрида и спекания вольфрамовых штабиков.

Вследствие протеканий реакции (5) в каналах  $h-WO_3$  или АБВ и образования нерастворимого плотного осадка  $(NH_4)_4SiW_{12}O_{40}$  процесс взаимодействия вольфрамового ангидрида с кремниевой кислотой описывается закономерностями нестационарной внутренней диффузии

[22, 30]. Поэтому скорость реакции (5) зависит от размера коллоидных частиц  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  и коэффициентов диффузии реагентов в капиллярах  $\text{h-WO}_3$  и АББ.

В гексагональных каналах  $\text{h-WO}_3$  и АББ за счет наличия молекул аммиака и воды создается слабощелочная среда, поэтому возможно протекание реакции  $\text{h-WO}_3$  и АББ с силикатом калия [21]:



Растворимый гетерополивольфрамат кремния калия [21] может оставаться в каналах  $\text{h-WO}_3$  либо диффундировать в объем кислого раствора присадочных компонентов.

При нагревании пульпы ПСОВ с кислым раствором присадочных компонентов и выпаривании в течение (0,5÷1) ч происходит гелеобразование алюмосиликатных коллоидных частиц и гель равномерно адсорбируется на вольфрамовых ангидридах. Высушивание загустевшей пульпы при температуре  $(180 \pm 10)$  °С приводит к образованию силикагеля (рис. 1), и он прочно закрепляет все компоненты кислого раствора на частицах ПСОВ. Механизм адгезии присадочных компонентов кислого раствора на поверхности ПСОВ аналогичен процессу закрепления щелочного раствора силикатов калия на желтом оксиде вольфрама  $\text{WO}_3$ .

Кислый раствор присадочных компонентов может храниться в течение  $(180 \div 360)$  суток, так как имеет значение  $\text{pH} \approx 2,0$  (изопотенциальная точка коллоидной кремневой кислоты [20, 25]), при котором скорость полимеризации мелких коллоидных частиц  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  минимальная, а продолжительность коагуляции и гелеобразования максимальная [20]. Кроме того, в кислой среде коллоидов  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  реализуются стабилизирующие свойства катиона  $\text{Al}^{3+}$ , связывающего фторид-ион в малодиссоциированный комплексный анион  $\text{AlF}_6^{3-}$ . Фторид-ион является сильнейшим катализатором процессов полимеризации и гелеобразования коллоидных силикатных растворов [20, 21]. Фториды в небольших количествах до  $(0,001 \div 0,01)$  % присутствуют в реагентах для приготовления раствора присадочных компонентов и в исходном сырье – ПВА.

Коллоидный кислый раствор алюмосиликатов хорошо корректируется по содержанию  $\text{HCl}$  и  $\text{AlCl}_3$ , что можно использовать при переработке ПВА с различной концентрацией примесей. Если исходное сырье низкого качества, необходимо увеличивать количество  $\text{HCl}$ .

Кислый алюмосиликатный раствор присадочных компонентов испытан в полупромышленном масштабе для пропитки ПСОВ с содержанием 22,8 %  $\text{WO}_{2,9}$ , остальное  $\text{h-WO}_3$  и АББ. В процессе испытаний было переработано ~ 140 кг ПВА, содержащего 88,8 %  $\text{WO}_3$  и примеси, ppm: 12 Al; 15 As; 10 Ca; 20 Cr; 5 Cu; 30 Fe; 28 K; 1 Mg; 3 Mn; 50 Mo; 30 Na; 18 P; 12 S; 10 Si; 2 Sn; 9 Ti; 256 неконтролируемых примесей. Сумма неконтролируемых примесей в ПВА составляла 0,0264 %, сумма  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  – до 100 %.

Пропитанный кислым раствором присадок ПСОВ прошел полный цикл технологического производства вольфрамовой проволоки. Получены пластичные вольфрамовые штабики, которые можно обрабатывать давлением в 2 ÷ 3 раза быстрее, чем металл из  $\text{WO}_3$  со щелочным раствором присадочных компонентов. В вольфрамовой проволоке марки ВА содержание контролируемых примесей снизилось в ~ 2,5 раза и составило, ppm: 5 Al; 7 As; 6 Ca; 10 Cr; 2 Cu; 20 Fe; 10 K; 1 Mg; 20 Mo; 4 Na; 7 P; 1 S; 1 Sn; 3 Ti. Количество неконтролируемых примесей с

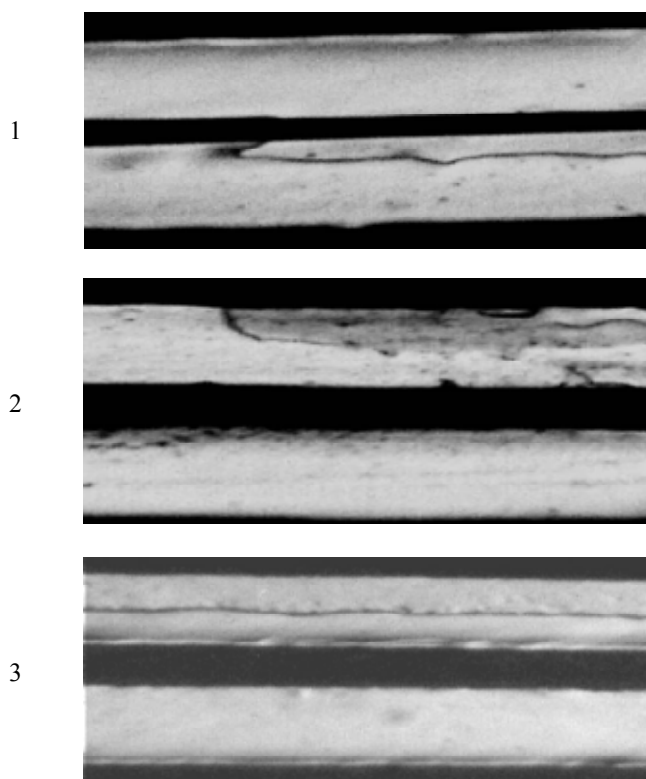


Рис. 2. Структура вольфрамовой проволоки марки ВА, полученной из ПСОВ с кислым раствором присадочных компонентов диаметром, мм: 1 – 0,044; 2 – 0,068; 3 – 0,086

кремнием и калием осталось на прежнем уровне  $\sim 0,0243$  %. Выход годного продукта при спирализации вольфрамовой проволоки с диаметрами ( $0,086 \div 0,044$ ) мм составил 99,2 %, для всех образцов характерна стапельная структура кристаллов (рис. 2). Опытная партия вольфрамовой проволоки (200 шт.) выдержала испытание под током в центробежном поле в течение 180 суток и по всем показателям отвечала российским требованиям ГОСТа [8, 26].

Использование новых технологий получения ПСОВ и кислого раствора присадочных компонентов обеспечивает извлечение вольфрама из ПВА в штабики на уровне 92,2 %, сокращение количества переходов волочения проволоки на 25 %, снижение в 1,6 раза количества промежуточных отжигов, уменьшение на 30 % энергозатрат и увеличение производительности труда на (25  $\div$  30) %.

Использование кислого раствора присадочных компонентов для пропитки вольфрамовых ангидридов обеспечивает высокую эффективность производства и стабильное качество продукции при широком интервале концентрации  $WO_{2,9}$  в ПСОВ (от 20 до 75 %), что позволяет отказаться от применения водорода при прокатке ПВА.

Кислый раствор силиката калия может служить основой для равномерного и прочного введения различных кислых солей легирующих присадок ( $HReO_4$ ,  $LaCl_3$ ,  $ThCl_4$ ,  $YCl_3$  и т.д.) в вольфрамовые ангидриды. Это позволит сократить расход дорогих и дефицитных реагентов, повысить выход и качество вольфрамовых изделий.



### Заключение

Изучение физико-химических основ взаимодействия присадочных компонентов с вольфрамовыми ангидридами позволило установить следующие оптимальные параметры «пропитки» ПСОВ алюмосиликатным раствором:

1. Для введения присадок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ПСОВ эффективной основой является кислый коллоидный алюмосиликатный раствор.
2. Промышленный СОВ должен иметь в своем составе гексагональный поливольфрамат аммония или аммонийно-вольфрамовую бронзу, которые обеспечивают прочное закрепление присадочных компонентов в их гексагональных каналах.
3. Пропитка ПСОВ кислым раствором осуществляется с минимальным разбавлением пульпы водой при температуре  $(40 \div 60)^\circ\text{C}$ , исключающей гелеобразование в течение  $(1 \div 1,5)$  ч. На заключительной стадии необходим подъем температуры и выпаривание пульпы до начала гелеобразования коллоидных алюмосиликатов.
4. Для дополнительного рафинирования исходного сырья от сопутствующих примесей и получения пластичного вольфрамового штабика необходимо в кислый раствор вводить присадочные компоненты в виде водорастворимых хлоридных солей.
5. Температура сушки пропитанного кислым раствором присадок ПСОВ составляет  $(180 \pm 10)^\circ\text{C}$ .

### Выводы

1. Системный анализ литературных данных, физико-химических свойств коллоидных систем и электронная микроскопия позволили установить, что основным механизмом закрепления присадочных компонентов щелочных растворов является их адгезия к поверхности вольфрамовых ангидридов при гелеобразовании коллоидных силикатов.
2. Гелеобразная среда, образующаяся после нейтрализации щелочного силикатного раствора соляной кислотой, и введение в пульпу кислых солей алюминия не позволяют равномерно распределить  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по поверхности вольфрамового оксида, что обуславливает низкие выход и качество готовой продукции.
3. Применение ПСОВ для изготовления вольфрамовых изделий ставит новые требования к химическому и коллоидному составу присадочных компонентов: он должен хорошо растворять все компоненты присадок, коллоидные частички должны иметь диаметр менее  $(1,24 \div 1,33)$  нм, гелеобразование коллоидных частиц должно происходить при нагревании и выпаривании пульпы. Таким требованиям соответствует кислый силикатный раствор.
4. Впервые изучены механизм и кинетика взаимодействия присадочных компонентов кислого силикатного раствора с вольфрамовыми оксидами. Закрепление присадочных компонентов на ПСОВ происходит по двум механизмам: адгезией реагентов к поверхности ПСОВ при гелеобразовании коллоидного раствора, содержащего все необходимые ингредиенты, и химически – с образованием труднорастворимого гетерополивольфрамата аммония кремния, который осаждается в гексагональных каналах h-WO<sub>3</sub> и АВБ.
5. Химическое взаимодействие компонентов присадок с h-WO<sub>3</sub> или АВБ протекает по закономерностям нестационарной внутренней диффузии и зависит от диаметра коллоидных частиц кремневой кислоты и силиката калия и их коэффициентов диффузии. Кислый раствор

силикатов эффективен и при использовании ПСОВ с низким содержанием СОВ  $\sim (20 \div 25) \%$ , что позволяет получать этот продукт прокаливанием ПВА в «автогенной» атмосфере без применения водорода.

6. Благодаря прочному закреплению компонентов кислого раствора в гексоганальных каналах  $h\text{-WO}_3$  и АВБ повышается рафинирующее действие хлорид-иона и соляной кислоты на операциях восстановления вольфрамового порошка и спекания вольфрамового штабика.

7. Эффективность применения кислого раствора присадочных компонентов с ПСОВ подтверждена полупромышленными испытаниями: получена высококачественная вольфрамовая проволока марки ВА со стапельной структурой кристаллов, извлечение вольфрама из ПВА в штабики составило 92,2 %, сокращено число переходов волочения проволоки на 25 %, снижены  $\sim$  на 30 % энергозатраты и увеличена на  $(25 \div 30) \%$  производительность труда.

### Список литературы

- [1] *Андреева Р.Т.* Свойства и применение металлов и сплавов для электровакуумных приборов. – М.: Энергия, 1973. – 336 с.
- [2] *Зеликман А.Н., Меерсон Г.А.* Металлургия редких металлов. – М.: Metallurgia, 1973. – 608 с.
- [3] *Зеликман А.Н.* Металлургия тугоплавких редких металлов. – М.: Metallurgia, 1986. – 440 с.
- [4] *Slade R.C.-T., Hirst P.R., West B.C.* // J.Mater.Chem. 1991. N ½. P. 281-288.
- [5] *Gier T.E., Pease D.C., Sleight A.W., Bither T.A.* // Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 1646-1647.
- [6] *Zou Zhiqiang, Wu Enxi, Tan Aichun, Qian Chungliang.* // Proc. 11th Plansee Seminar'85. Reutte (Austria), 1985. V. 1. RM 42. P. 337-348.
- [7] Патент № 2362654 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup> B22F 9/22 C22B 34/36 Способ получения вольфрамового порошка / Л.П. Колмакова, Н.Н. Довженко, О.Н. Ковтун, А.А. Колмакова, В.Ю. Гурская; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет». – №2008120740/02; заявл. 23.05.2008; опублик. 27.07.2009, Бюл. № 21. – 6с.
- [8] Отчет по х/д НИР № 27/001-06. Разработка технологии получения вольфрамовой проволоки для источников света с использованием в качестве промежуточного продукта синего оксида вольфрама. Красноярск, 2006. – 102 с.
- [9] *Колмакова Л.П., Ковтун О.Н., Довженко Н.Н.* Изучение механизма и кинетики получения синего оксида вольфрама прокаливанием паравольфрамата аммония. // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии. 2010. Т. 3. № 3. С. 293-304.
- [10] *Вольдман Г.М., Ракова Н.Н., Бальзовский А.В.* Состав, способы получения и применение синего оксида вольфрама. // Цветные металлы. 1998. № 9. С. 54 – 60.
- [11] *Van Put J.W., Duyvesteyn W.P.-C., Luger F.G.-J.* // Hydrometallurge. 1991. V. 26. P. 1-18.
- [12] *Lunk H.-J., Ziemer B., Salmen M., Heidemann D.* // Refractory metals and hard materials. 1993/94. V. 12. P. 17-26.
- [13] *Figlarz M.* // Prog. Solid State Chem. 1989. V. 19. P. 1-46.
- [14] *Magneli A.* // Ark. Kemi. 1950. V. 1. P. 513.
- [15] *Glemser O., Sauer H.* // Z. anorg. Und allg. Chem. 1943. Bd. 252. S. 144-146.

[16] Choain C., Marion F. // C.r. Acad. Sci. A. 1961. V. 252. P. 3258-3262.

[17] Griffis R. C. // J.Electrochem. Soc. 1959. V. 106. N 5. P. 418-422.

[18] Lunk H.-J., Salmen M., Heidemann D. // Proc. 14th Intern. Plansee Seminar'97. – Reutte (Austria), 1997. V.1. RM 14. P.111-127.

[19] Пат. 2361315 Российская Федерация МПК<sup>51</sup> H01K 1/08 B22F 1/02 Способ получения присадок / А.А. Колмаков, Н.Н. Довженко, А.А. Колмакова, В.Ю. Гурская; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет». – № 2008120741/02; заявл. 23.05.2008; опубл. 10.07.2009, Бюл. № 19 – 6 с.

[20] Айлер Р.К. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. Ч. I. – 416 с.

[21] Краткая химическая энциклопедия / ред. кол. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. энцикл., 1961. – Т. 1. А-Е – 1262 с.

[22] Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Metallurgia, 1983. – 424 с.

[23] Технологическая инструкция Новосибирского электровакуумного завода, Новосибирск, 1961, 46 с.

[24] Милюхин Е.А. Отчет о командировке в Китай. Новосибирск, 2004. 12 с.

[25] Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Химия, 1959. – 423 с.

[26] Научный отчет по проекту «Исследование закономерностей процессов получения синего оксида вольфрама и раствора легирующих компонентов для разработки технологии получения проволоки, используемой электронной и электротехнической промышленностью» выполняемому в рамках «Программы развития СФУ на 2007–2010 годы», 2008. – 158 с.

[27] Довженко Н.Н. Развитие теории и совершенствование процессов прессования и волочения, инженерных методов проектирования и прогнозирования с целью улучшения качества продукции: дис. ... д-ра техн. наук. Красноярск, 2001. – 651 с.

[28] Денисова Л.Т., Биронт В.С., Денисов В.М., Зеер Г.М., Осипович Т.В., Кирик С.Д. О катастрофическом окислении расплавов Ag-Sn. Журн. Сиб. федерал. ун-та. Техника и технологии. – 2009. – т.2. – №3. – с. 283-293.

[29] Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. – М.: Наука, 1974. – 232 с.

[30] Леонов С.Б., Минеев Г.Т., Жучков И.А. Гидрометаллургия. Рудоподготовка и выщелачивание. – Изд-во Иркут. технологич. ун-та. Т. 1. 2000. – 701 с.

## **Physicochemical Foundation of Interaction of Doped Components with Tungsten Anhydrides**

**Ludmila P. Kolmakova,  
Olga N. Kovtyn and Nikolay N. Dovzhenko**  
*Siberian Federal University,  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

---

*A physicochemical mechanism of interaction of alkaline and acid silicate solutions of doped components with tungsten anhydrides was presented.*

*Introduced technology of impregnation of industrial tungsten blue oxide by acid silica-alumina solution allows producing tungsten wire with high efficiency.*

*Keywords: doped components, silicate solutions, mechanism, kinetics, interaction, tungsten anhydrides, technology.*

---