



2025-1021-11/2
1MIS-SU--283/A

НАУЧНЫЙ СОВЕТ АН СССР ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ
(Секция высокотемпературной электрохимии)
ОРДЕНА ЛЕНИНА КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР им.
С.М.КИРОВА
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
МУРМАНСКИЙ ОБЛАСТНОЙ ДОМ ТЕХНИКИ ИТО

VI КОЛЬСКИЙ СЕМИНАР
ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ РЕДКИХ И ЦВЕТНЫХ
МЕТАЛЛОВ

(Тезисы докладов)

АПРАТИТ - 1989

УІ КОЛЬСКИЙ СЕМИНАР ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ РЕДКИХ И ЦВЕТНЫХ
МЕТАЛЛОВ

Тезисы докладов. Апатиты, Кольский научный центр, 1989

Тезисы докладов, представленные на семинар, отражают современное состояние теоретических и экспериментальных исследований в области электрохимии расплавленных солей, технологии редких и цветных металлов и их сплавов.

Ответственный
редактор

Кандидат технических
наук
Полякова Л.П.

Вопросы автоматизации отечественных приборов для
электрохимического анализа и исследования

Р.М.-Ф. Салихджанова, Г.И. Иннабург

Московский институт радиотехники, электроники и автоматики,
ПО "Измеритель"

Вопрос автоматизации приборов для электрохимического анализа и исследований должен решаться исходя из экономической целесообразности и производственной оправданности автоматизированных систем. В исследовательской практике находят широкое применение приборы аналитического контроля, в том числе и реализующие электрохимические методы. Эти приборы по функциональным возможностям делятся на одно- и многофункциональные. Все большее расширение объема анализируемых объектов и количества решаемых при этом задач требует повышения производительности этого вида работ, что может быть решено автоматизацией методов исследования. Автоматизация находится в тесной зависимости от функциональных возможностей приборных систем. Учет этого положения определяет правильность подхода в решении основных инженерных вопросов, выбора технических средств реализации автоматизации, определения степени автоматизации и роботизации аналитических систем. Так, одофункциональные системы целесообразно оснащать микропроцессорами или БИС, а многофункциональные, универсальные, многоцелевые приборы следует сопрягать с мини-ЭВМ. В электрохимическом анализе к первой группе приборов относятся рН-метры, ионометры, кондуктометры, ко второй - полярографы, кулонометры, хронопотенциометры, потенциостаты. Особо требуется подчеркнуть, что техническая реализация автоматизирования аналитических приборов может осуществляться как средствами цифровой, так и аналоговой техники. Причем последние средства в настоящее время достигли значительного совершенства, что делает их при решении ряда вопросов автоматизации конкурентно способными с цифровыми средствами. Автоматизирование электрохимических приборов сейчас решается по всем направлениям: созданы автоматизированные ионометры, хронопотенциометры, кондуктометры, на стадии разработки - автоматизация полярографов, потенциостатов и кулонометров.

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ВОДЫ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Л. Новожилов

Днепропетровский политехнический институт

Поведение растворов паров воды в расплавленных хлоридах щелочных металлов представляет большой интерес для понимания многих высокотемпературных технологических процессов. Полученные нами данные по растворимости впервые позволили рассчитать коэффициенты активности воды в этих расплавах, которые приведены в таблице, наряду с концентрациями (X , мольные доли) и летучестью (f_0 , атм.) воды в паровой фазе при соответствующих температурах.

NaCl				KCl			
T, K	X · 10 ³	f ₀	γ	T, K	X · 10 ³	f ₀	γ
1095	0,476	1014	2,07	1086	0,680	989	1,49
1265	0,303	1545	2,14	1222	0,491	1406	1,45
RbCl				CsCl			
T, K	X · 10 ³	f ₀	γ	T, K	X · 10 ³	f ₀	γ
1026	0,953	822	1,26	974	1,209	687	1,20
1198	0,667	1327	1,13	1173	0,905	1250	0,88

Выявленные закономерности удалось объяснить на основе анализа механизма межчастичных взаимодействий в растворах. Так, если в растворах умеренных концентраций определяющая роль принадлежит процессам гидратации — дегидратации, то в концентрированных растворах и, особенно, расплавах доминирующее значение приобретают эффекты термического ослабления ионных связей. Именно они обуславливают понижение величин γ , в то время как процессы дегидратации приводят к их повышению.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.П.Хайменов, Л.И.Горяева

Институт электрохимии УрО АН СССР

Структуру расплавленных ПЩМ и их смесей определяют нейтронно-рентгенографическими методами. Подробно исследованы расплавы индивидуальных солей. В последние годы резко возрос интерес к математическим методам моделирования структуры и свойств этих солей и их смесей. Основная трудность при этом - выбор парного потенциала взаимодействия между ионами. Многие авторы оперируют полумпирическими потенциалами. Наличие эмпирических параметров затрудняет использование их при моделировании свойств расплавов и особенно их смесей /1, 2/.

Нами предложено использовать при моделировании структуры и свойств расплавов ПЩМ и их смесей квантовохимический потенциал Гордона-Кима, преимуществом которого является отсутствие в нем эмпирических параметров. При вычислении энергии парного взаимодействия ионов по методу Гордона-Кима предполагают аддитивность электронных плотностей ионов, рассчитанных на основе волновых функций, учет кинетической, обменной и корреляционной энергий электронов в приближении статистической модели (свободного электронного газа) /3/.

Моделирование структуры и термодинамических свойств бинарных смесей расплавленных хлоридов щелочных металлов проводили методом Монте-Карло для NVT -ансамбля частиц.

Основная ячейка содержала 64 иона (32 катиона и 32 аниона). Длину ребра ячейки определяли из экспериментальных значений плотности соответствующего расплава при заданной температуре и давлении 1 атм. В качестве исходной выбрали конфигурацию ионов в идеальной решетке. Учет кулоновской компоненты проводили методом Эвальда. Электронные плотности ионов рассчитывали через волновые функции Хартри-Фока-Слетера. Равновесие системы характеризовалось постоянством внутренней энергии. В состоянии равновесия были рассчитаны во всем концентрационном интервале при $T = 1083^\circ\text{K}$ парциальные функции радикального распределения, первые координационные числа, n_1 , кратчайшие катион-анионные рас-

стояния, $\langle Z \rangle$, внутренние энергии, E , теплоты смешения, ΔH , теплоемкости, C_v , коэффициенты изотермической сжимаемости, K_T . В таблице приведены эти параметры с указанием случайных погрешностей, соответствующих статистическим колебаниям параметров на отрезках марковской цепи из $5 \cdot 10^3$ шагов.

Параметры \ Расплав	$x \text{ NaCl} + (1-x) \text{ NaCl}$			$x \text{ NaCl} + (1-x) \text{ KCl}$		$x \text{ NaCl} + (1-x) \text{ KCl}$
	$x=1$	$x=0,5$	$x=0$	$x=0,5$	$x=0$	$x=0,5$
$(E \pm 3) \cdot \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-790	-743,6	-693,7	-713,8	-627,3	-656,8
$(\langle Z \rangle \pm 0,1) \text{ \AA}$	2,2	2,6	2,8	3,0	3,2	3,0
$n, \pm 0,5$	4,1	4,5	4,9	4,2	3,8	4,1
$(C_v \pm 4,5) \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{м.гр.}}$	57,9	57,5	56,9	58,7	54,1	56,2
$(K_T \pm 1,5) \cdot 10^{\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}}$	23,0	25,5	27,6	33,7	37,1	34,8

Литература

1. Kawamura K., Okada J. Computer simulation on molten ionic salts. — Atomic energy review. 1978, 16, p. 209-245.
2. Sangster M.J.L., Dixon M. Interionic potentials in alkali halides and their use in simulations of the molten salts. — Adv. Phys., 1976, 25, p. 247-342.
3. Gordon R.G., Kim Y.S. Theory for the forces between closed-shell atoms and molecules. — J. Chem. Phys., 1972, 56, p. 3122-3133.
4. Хайменов А.П., Торяева Л.И., Лыцков А.А. Моделирование расплавов NaCl, KCl и 0,5NaCl + 0,5KCl методом Монте-Карло с использованием потенциала Гордона-Кима. — Расплавы, 1987, 1, вып. 5, с. 104-111.
5. Хайменов А.П., Торяева Л.И., Кутаева И.Б. Расчет термодинамических свойств смесей расплавленных хлоридов лития и натрия методом Монте-Карло. — Расплавы, 1988, 2, вып. 5, с. 113-116.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА С ХЛОРИДОМ НАТРИЯ

А.Б.Селюков, Э.Г.Бовкотруб, В.Н.Стрекаловский

Институт электрохимии УрО АН СССР

Тетрахлорид титана и хлорид натрия (твёрдый или расплавленный) присутствуют совместно во многих технологических процессах (например, при электролитическом и натрий-термическом получении металлического титана из его тетрахлорида). Литературные сведения о характере их взаимодействия между собой противоречивы, в ряде обобщающих работ отмечается, что соединение Na_2TiCl_6 не образуется [1, 2].

Мы подошли к решению этого вопроса, обратив особое внимание на чистоту исходных реагентов и условия проведения опытов с привлечением современного структурочувствительного аналитического метода контроля.

Воздействию паров тетрахлорида титана подвергали в одной серии опытов твёрдый хлорид натрия, нагревая его мелкий порошок (в ряде случаев сублимат) при температурах 520–1060 К, $P_{\text{TiCl}_4} = (0,2-4,3)$ МПа в течение 1–5 ч, затем соль медленно охлаждали. Цвет хлорида натрия не изменялся по сравнению с первоначальным. После четырёхчасовой выдержки при ~ 1 Па и 350 К он содержал, по данным химического анализа, следы TiCl_4 (0,01–0,05 мол. %). Аналогичные результаты были получены, когда порошкообразный NaCl выдерживали в контакте с жидким TiCl_4 при температуре на несколько градусов ниже его критической точки (638 К; 4,6 МПа).

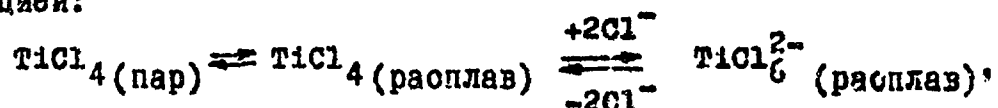
В другой серии опытов хлорид натрия нагревали до плавления, давление паров TiCl_4 , насыщающего расплав, в течение 1–2 ч постепенно повышали до заданных его значений, затем весь прибор быстро охлаждали в воде. Когда давление превысило 1,1 МПа, застывший солевой плавл стал приобретать отчетливо различимый голубовато-зеленоватый оттенок. Он постепенно усиливался при повышении давления паров TiCl_4 от опыта к опыту вплоть до 11 МПа, пока не стал доминирующим цветом. Плавы представляли собой прозрачную массу, пронизанную множеством пузырей и полостей, напоминающую пену.

Для идентификации структурных составляющих снимали спектры КР солевых плавов непосредственно с расплавленных квар-

цевых реакционных ячейках. Использовали рамановский микро-анализатор "Микрозонд МОЛЗ" (Франция) с ионизированным аргонным лазером при длине волны 514,5 нм в диапазоне 50-600 см⁻¹. Локальное облучение позволяло снимать спектры в разных точках плавов. Фиксацию соединения проводили по линиям $\nu_1(A_{1g}) \sim 190$, $\nu_2(E_g) \sim 250-270$ и $\nu_5(F_{2g}) \sim 330$ см⁻¹ октаэдрической группировки $TiCl_6^{2-}$. Их удалось обнаружить лишь в опытах с участием расплавленного NaCl.

Была обнаружена определённая корреляция между появлением и интенсивностями линий группы $TiCl_6^{2-}$ с P_{TiCl} в опытах, с возникновением и усилением зеленоватой окраски и характером её распределения на разных участках плавов. Свободный, не связанный в химическом соединении, $TiCl_4$ можно было полностью отогнать из плавов, нагревая их в вакууме до 350 К в течение нескольких часов (о чём можно было судить по исчезновению линий индивидуального $TiCl_4$ в спектрах ИР). После такой обработки плавы ещё содержали до 1,5 мол. % $TiCl_4$ (в составе его двойного соединения с NaCl).

Очевидно, что растворение газообразного тетрахлорида титана в расплавленном хлориде натрия сопровождается химической реакцией:



равновесие которой резко смещено влево. Смещению его в сторону образования комплексных анионов $TiCl_6^{2-}$ (при неизменной температуре) способствует повышение давления паров тетрахлорида титана над растворами. При резком же замораживании расплавов, при высоком давлении паров $TiCl_4$, часть химически связанного тетрахлорида титана в его растворах в расплавленном хлориде натрия сохраняется в застывших плавах в количествах достаточных для их надёжной идентификации.

Литература

1. Резниченко В.А., Устинов В.С., Карягин И.А., Халимов Ф.Б. Химическая технология титана. - М.: Наука, 1983. - 248 с.
2. Чиканов Н.Д. Журнал неорганической химии, 1975, т. 20, № II, с. 3072-3075.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАХЛОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С ХЛОРИДОМ МАГНИЯ

А.Б.Салалев, Э.Г.Вовкотруб, В.Н.Стрекаловский

Институт электрохимии УрО АН СССР

В литературе отсутствуют сведения о том, что взаимодействие тетрахлоридов циркония или гафния с хлоридом магния может сопровождаться образованием их комплексных соединений. Выяснение этого важно как с теоретической точки зрения, так и с практической: так, например, в процессах магниитермического восстановления газообразные $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ контактируют с расплавленным $MgCl_2$.

Взаимодействие хлоридов циркония, гафния и магния высокой чистоты проводили в запаянных приборах из кварцевого стекла. Были проведены две серии опытов. В одной из них в приборе с двумя зонами нагрева хлорид магния нагревали до его плавления, а температуру отделения с тетрахлоридом циркония или гафния постепенно повышали до заданной, вплоть до критической (778 и 723 К, соответственно), когда давление их паров достигало 5-6 МПа. Затем быстро охлаждали в воде сначала отделение с соевым расплавом, затем весь прибор.

В другой серии - хлориды, загруженные в запаянные кварцевые ампулы, нагревали выше точки плавления, но ниже критической для $ZrCl_4$ или $HfCl_4$ (максимальный градиент температур в разных точках ампулы не превышал $3-5^\circ$). После четырёхчасовой выдержки ампулы медленно, в течение 2-3 ч, охлаждали до полного затвердевания образовавшихся в ходе такого взаимодействия расплавов.

В спектрах комбинационного рассеяния всех застывших соевых пластов, находящихся в запаянных кварцевых приборах, в которых проводили взаимодействие реагентов, были зафиксированы, наряду с линиями твёрдых $MgCl_2$ и $ZrCl_4$ ($HfCl_4$), также отвечающие колебаниям $\nu_1(A_{1g}) \sim 180$; $\nu_2(E_g) \sim 270$ (слабая) и $\nu_5(F_{2g}) \sim 335$ cm^{-1} октаэдрической группировки $ZrCl_6^{2-}$ или $HfCl_6^{2-}$, как это можно видеть, например, на рис. I(а).

Соевые плавы выдерживали в течение 5-6 ч при $\sim 540-560$ К, чтобы нацело отогнать из них свободный тетрахлорид в холодную часть прибора (естественно, что при такой обработке комплексные соединения могли частично диссоциировать на исходные компоненты). В спектрах КР соевых пластов линиями $ZrCl_4$ ($HfCl_4$) тогда исчезали, а группировки $ZrCl_6^{2-}$ ($HfCl_6^{2-}$) сохранялись (рис. I(б)). По данным

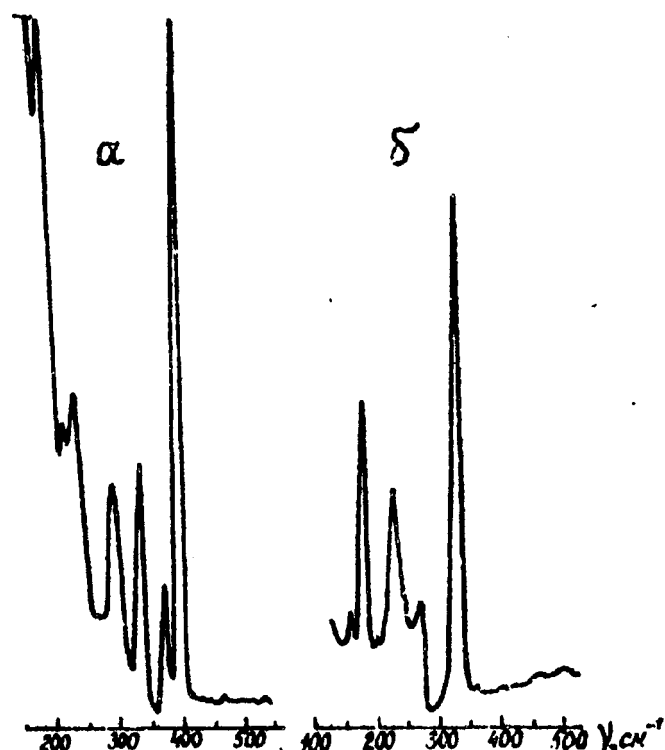


Рис. I
Спектры комбинационного
рассеяния солевых пла-
вов:

а - $\text{HfCl}_4\text{-MgCl}_2$

б - $\text{ZrCl}_4\text{-MgCl}_2$

химического анализа в солевых плавах, после отгонки свободного тетрахлорида, содержалось от 10 до 45 мол. % ZrCl_4 или HfCl_4 (в составе двойного соединения с MgCl_2).

Таким образом, взаимодействие газообразных или расплавленных ZrCl_4 и HfCl_4 с твердым или расплавленным MgCl_2 может сопровождаться их химическим взаимодействием с образованием комплексных соединений, содержащих группировку ZrCl_6^{2-} (HfCl_6^{2-}), подобных описанным в литературе BaZrCl_6 , SrZrCl_6 и CaZrCl_6 . /1, 2/.

Литература

1. Flengas S.N., Pint P. *Canad. Metallurg. Quarterly*, 1969, v.8, N 2, p. 151-166.
2. Чиканов Н.Д. *Журнал неорганической химии*, 1978, т. 23, № I, с. 146-150.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДНО-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

О.В.Корюков, С.Ф.Катышев, В.Н.Десятник

Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова

Для выбора оптимальных условий проведения электролиза немало-важную роль играет знание теплофизических свойств электролитов, таких как теплопроводность, температуропроводность и теплоемкость.

Нами была разработана методика нестационарного метода коксимальных цилиндров измерения теплофизических свойств расплавов фторидов, которая позволяет автоматизировать измерение с многократным повторением.

В качестве управляющего устройства была использована электронно-вычислительная машина ДЗ-28, позволяющая производить измерения каждые 0,4 секунды. Этим самым было достигнуто максимально необходимое количество измерений температур и погрешность измерения доведена до 2%.

Методика измерения отработывалась на чистых хлоридах и фторидах щелочных металлов. Разхождение полученных данных по температуропроводности, теплоемкости, теплопроводности с имеющимися в литературе составляет соответственно 3, 1 и 5%.

Измерение температуропроводности, теплопроводности, теплоемкости было проведено для расплавленных смесей $LiF-ZrF_4$, $NaF-ZrF_4$, $KF-ZrF_4$ в широком интервале температур и концентраций.

Найдено, что температуропроводность линейно возрастает с повышением температуры.

Установлено, что температуропроводность и теплопроводность смесей отклоняются от аддитивных величин в сторону наименьших значений. Эти отклонения увеличиваются с увеличением разности между радиусами замещающих друг друга катионов.

Рассчитана молярная теплоемкость при постоянном давлении. Теплоемкость возрастает с ростом температуры и радиусов катионов щелочных металлов. Показано, что теплоемкость смесей превышает ее аддитивные величины. Отклонения от аддитивности возрастают по мере увеличения разности между радиусами замещающих друг друга щелочных катионов.

СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХЛОРИДОВ НИКЕЛЯ В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДОВ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

А.М.Потапов, В.А.Кочедыков, М.В.Смирнов

Институт электрохимии УрО АН СССР

В совмещённой спектроэлектрохимической ячейке изучено поведение разбавленных ($\sim 0,05$ моль %) растворов моно- и дихлорида никеля в расплавленных хлоридах рубидия и цезия при 900°C . Ступенчато, с шагом $\sim 50\text{ мВ}$ поляризуя индифферентный электрод из стеклоуглерода в интервале $-0,9 + -1,4$ В относительно хлорного электрода сравнения были сняты электронные спектры поглощения (ЭСП) при различных редокс-потенциалах расплава. При этом равновесное соотношение различных ионных форм никеля менялось согласно уравнению (I), а наблюдаемое при этом изменение спектров показано на рис. I, где в качестве примера приведён спектр в расплавленном хлориде цезия (для $RbCl$ картина аналогична).

$$E = E_{Ni^{2+}/Ni^{+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ni^{2+}]}{[Ni^{+}]} \quad (I)$$

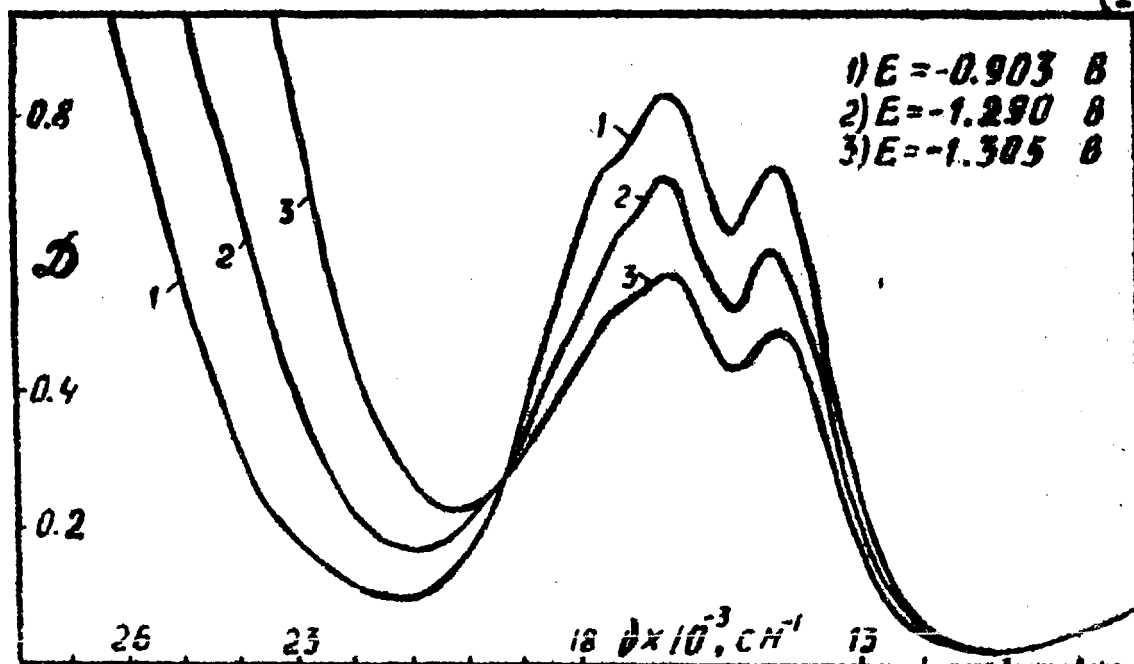


Рис. I ЭСП расплавленного $CsCl$ содержащего хлориды никеля при различных редокс-потенциалах среды

По мере омавления потенциала в отрицательную область интенсивность линий ~ 16500 и $\sim 14500 \text{ см}^{-1}$, характерных для двухвалентного никеля убывает, а край полосы спектра переноса заряда сдвигается в сторону длинных волн, что говорит об увеличении его интенсивности. Наличие изобестической точки около 19400 см^{-1} указывает на образование другой, более восстановленной формы никеля, то есть на образование его монохлорида.

При снижении редокс-потенциала вплоть до выделения металла форма полос поглощения характерных для $\text{Ni}(\text{II})$ не меняется, хотя интенсивность их падает. Следовательно, $\text{Ni}(\text{I})$ практически не поглощает в диапазоне $(18 \pm 5) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$. Это даёт возможность вычитанием выделить спектр монохлорида никеля, который приведён на рис. 2.

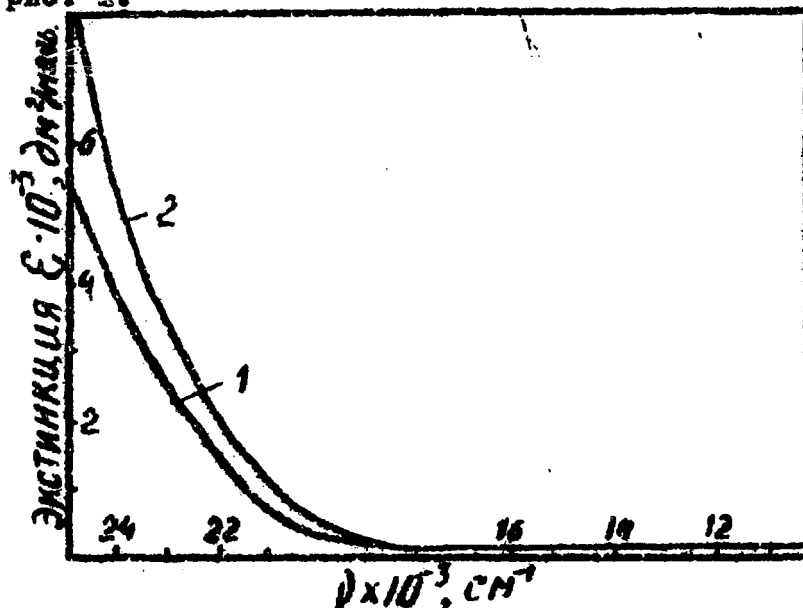


Рис. 2
ЭСП разбавленного
раствора монохлорида
никеля при 900°C в:
1 - RbCl
2 - CsCl

Так как в разбавленных растворах оптическая плотность пропорциональна концентрации, то можно используя уравнение (2) рассчитать значения условных стандартных редокс-потенциалов $E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^*$. При 900°C они получились равными -1.324 и -1.404 В для RbCl и CsCl соответственно.

$$E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}^* = E - \frac{RT}{F} \ln \frac{D}{D_0 - D} \quad (2)$$

где D — оптическая плотность при $\lambda = 14500 \text{ см}^{-1}$ и редокс-потенциале E ; D_0 — исходная оптическая плотность расплава при той же длине волны, когда весь никель находится в двухвалентном состоянии.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НИОБИЯ В ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И ЦЕЗИЯ

Б.Д.Васин, С.В.Маслов, С.П.Распопин, Р.А.Ковалевский

Высокотемпературный спектроскопический метод находит последнее время применение для исследования галомдных расплавов, содержащих ионы d- и f-элементов. В настоящей работе получены спектры поглощения комплексных ионов ниобия(V), (IV), (III) в расплавах на основе эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия.

Для этого использовали высокотемпературную установку, собранную на базе спектрофотометра СФ-26. Исследуемый расплав, содержащий необходимое количество хромофора, получали смешением заранее приготовленного ниобийсодержащего препарата (1.0+1.6 масс. % Nb) с чистым растворителем. Его помещали в кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм, приваренную к герметически закрываемой кварцевой трубке. Измерения проводили под атмосферой очищенного аргона.

Препараты с пентахлоридом ниобия и смесь ионов ниобия со средней степенью окисления 4.45+4.50 получали хлорированием металлического ниобия непосредственно в расплаве при контролируемых условиях (время и полнота хлорирования).

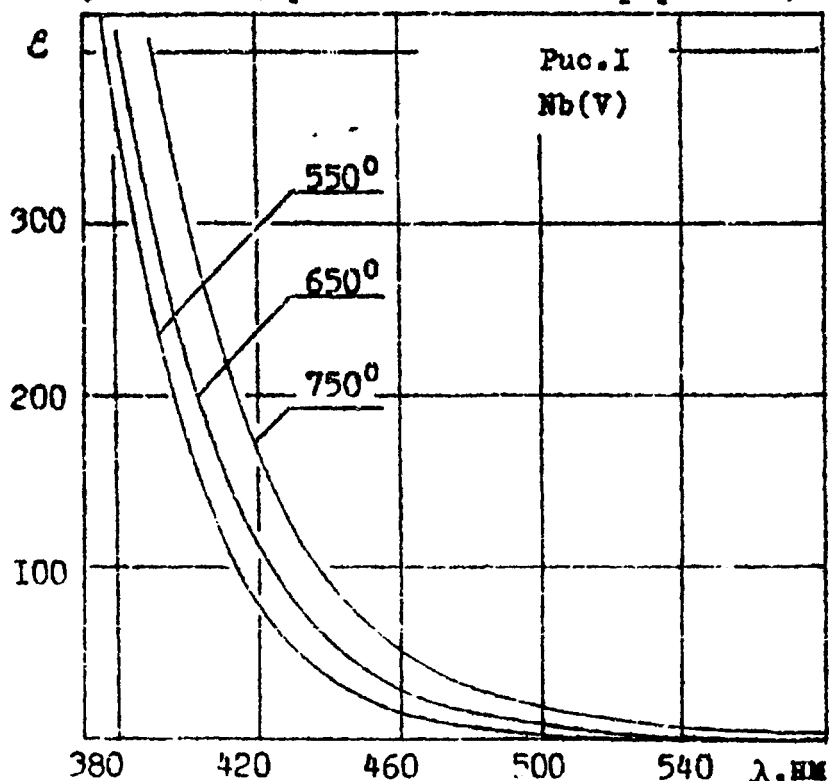


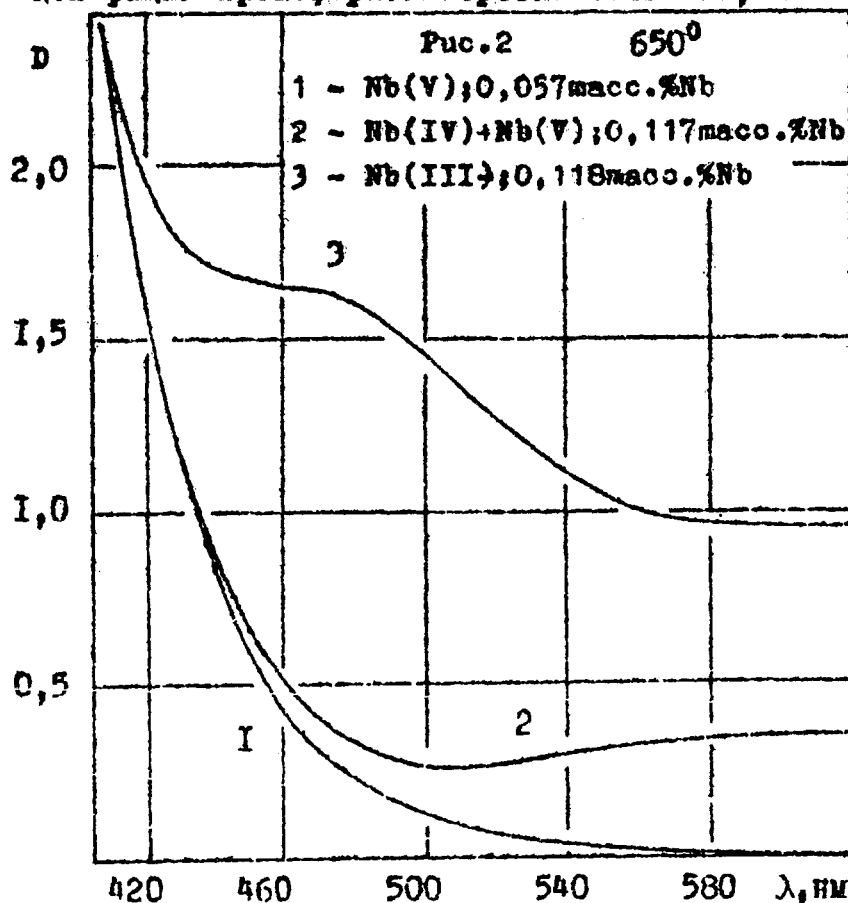
Рис. 1
Nb(V)

На рис. 1 и рис. 2, кр. I показаны спектры поглощения расплавов, содержащих Nb(V), в которых фиксируется лишь длинноволновый край очень интенсивной полосы переноса заряда. Установлено, что в интервале концентраций 0.02+0.10 масс. % Nb система подчиняется закону Бера при всех исследованных температурах (550, 650 и 750°C).

Спектральная кривая 2 (рис. 2) об-

условлена поглощением расплавов, содержащих смесь ионов ниобия со средней степенью окисления 4.45 ± 4.50 . В отличие от кривой I на ней чётко просматривается край широкой полосы в видимой области. Коротковолновая часть спектра очень близка к кривой поглощения ниобия(V). Это даёт основание рассматривать спектральную кривую 2 как суперпозицию полос поглощения ниобия(V) и нового хромофора, вероятнее всего ниобия(IV). Рассчитанная, исходя из такого предположения, по спектроскопическим данным средняя валентность ионов ниобия составила 4.48, 4.47 и 4.54 при температурах 550, 650 и 750°C соответственно. Эти значения достаточно близки к полученным аналитическим методом для исходного препарата, что указывает на корректность сделанного предположения о природе второго хромофора.

Расплавы, содержащие ионы ниобия со средней степенью окисления 2.9 ± 3.0 , получали анодным растворением металла с последующей выдержкой до равновесия. Спектр такого расплава с максимумом около 450 нм (рис.2, кр.3) лежит в области длин волн, характерной для поглощения квазиоктаэдрически координированных комплексов ниобия (III). В интервале концентраций $0,03 \pm 0,12$ масс. % Nb прослеживается линейная зависимость оптической плотности (при $\lambda = 450$ нм) от концентрации хромофора. Интересно отметить, что в исследованном спектральном диапазоне



кривые поглощения ниобия(V), (IV) и (III) в расплаве (Na, Ca)Cl₂ эвт. имеют такой же характер как в солянокислом растворе*.

* D. Cozzi, S. Vivarelli, Spektrochemische Studien über die niedrigeren Wertigkeiten des Niobs, Z. anorg. Chem., 279, 3-4, 1955.- S. 165-172

ИК СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ 3d - МЕТАЛЛОВ
В РАСПЛАВАХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.

А.А. Хохряков, А.М. Хохлова

Институт металлургии УрО АН СССР

Растворение оксидов 3d - металлов в расплавах галогенидов щелочных металлов, как правило, сопровождается обменным химическим взаимодействием и зависит от температуры и состава солевых смесей. При исследовании природы растворимости оксидов Cr_2O_3 , FeO , NiO и CuO в иодидных, хлоридно-иодидных и фторидно-иодидных расплавах нами был использован метод ИК спектроскопии излучения, регистрирующий спектральную излучательную способность расплавов в диапазоне $2000\text{--}240\text{ см}^{-1}$. Метод позволяет получать спектрограммы расплавов, в которых концентрация растворенных оксидов составляет $10^{-3}\text{--}10^{-2}$ мол.д. /1/.

ИК спектры излучения насыщенных растворов оксидов 3d - металлов в расплавленном иодиде цезия показаны на рис. Полосы излучения имеют небольшую интенсивность и сильно размыты. Введение в данные растворы хлорида и фторида цезия ($10^{-3}\text{--}10^{-2}$ мол.д.) приводит к сдвигу максимумов полос излучения и увеличению их интенсивности. При этом необходимо отметить, что две частоты колебания в области $400\text{--}300\text{ см}^{-1}$ смещаются в высокочастотную область, а положение третьей зависит от состава расплава.

Во всех изученных растворах две первых частоты колебания были отнесены нами к анти-и полносимметричным колебаниям мостиковой связи Me-O-Me . В смешанных по галоген-иону расплавах состав координационной сферы ионов 3d - металлов зависит от концентрации введенных в иодид цезия ионов Cl^- и F^- . В этом случае наблюдаемая спектральная картина представляет собой суперпозицию полос излучения как со стороны однороднолигандных, так и разнолигандных группировок, типа $\text{Me}_2\text{O}\Gamma_n\Gamma_6^{4-}$ и $\text{Cr}_2\text{O}\Gamma_n\Gamma_6^{2-}$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{F}$; $n = 0\text{--}6$). Кроме того, нельзя исключать влияние на излучательную способность оксигалогенидных расплавов колебаний ионов комплексных группировок $\text{CsCl}_2\Gamma_2^{3-}$ и FCs_4^{3+} /2/, частоты колебаний которых проявляются ниже 300 см^{-1} . Возможность выделения колебаний мостиковой связи Me-O-Me связано с тем, что они не смешиваются с колебаниями фрагментов $\text{-Me}\Gamma_3^{n-}$ группировок $\text{Me}_2\text{O}\Gamma_6^{4-}$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{F}$). Это обусловлено тем, что взаимодействие между колебательными движениями ионов, локализованных в указанных структурных фрагментах определяется отношениями масс ионов Me^{n+} и O^{2-} , Me^{n+} и Γ^- , а также различиями силовых постоянных связей Me-O и $\text{Me-}\Gamma$.

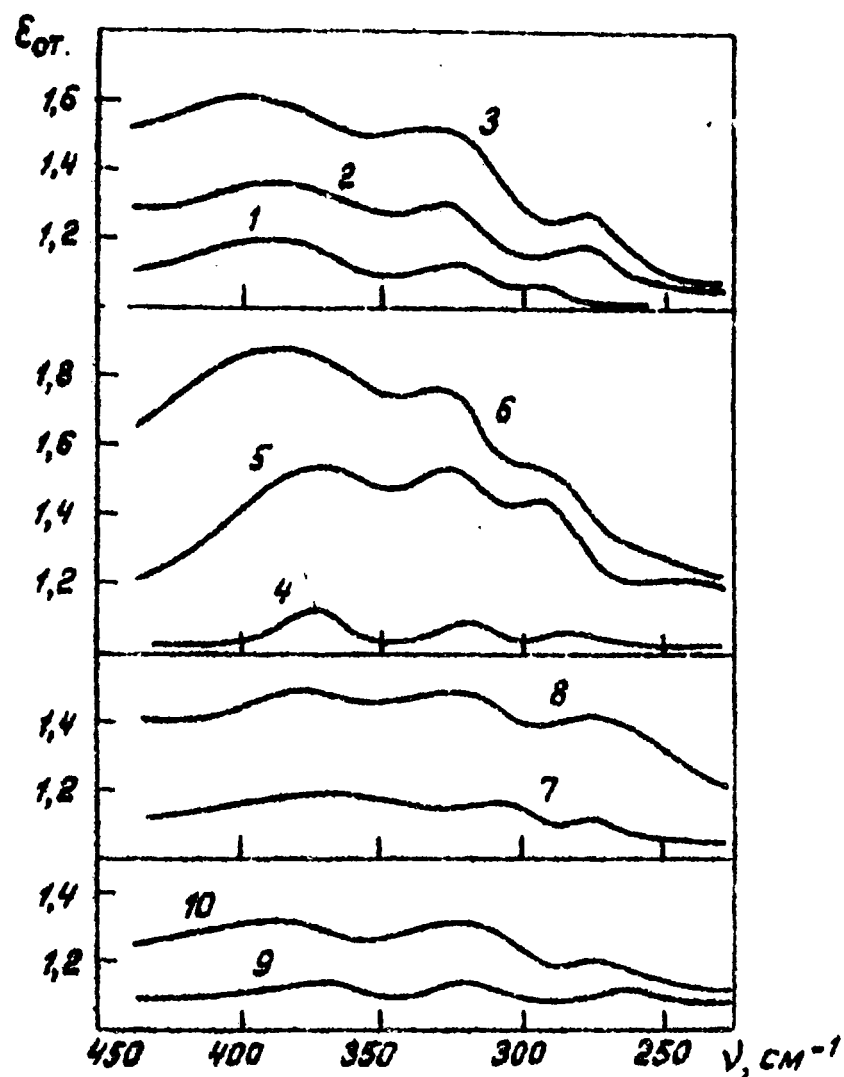


Рис. ИК спектры излучения растворов оксидов
3d-металлов в расплавленных галогенидах
щелочных металлов ($T=940\text{ K}$):
1. $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CsJ}$ 2. $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CsCl} - \text{CsJ}$ 3. $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CsF} - \text{CsJ}$
4. $\text{FeO} - \text{CsJ}$ 5. $\text{FeO} - \text{CsCl} - \text{CsJ}$ 6. $\text{FeO} - \text{CsF} - \text{CsJ}$
7. $\text{NiO} - \text{CsJ}$ 8. $\text{NiO} - \text{CsCl} - \text{CsJ}$
9. $\text{CuO} - \text{CsJ}$ 10. $\text{CuO} - \text{CsF} - \text{CsJ}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Лохряков А.А., Лохлова А.М. Високотемпературные ИК спектры растворов оксидов щелочноземельных металлов в расплавленных смесях галогенидов щелочных металлов. АХ Всесоюзный съезд по спектроскопии. Тезисы докладов, ч. I. Научная думка, 1966, с. 195.
2. Лохряков А.А., Хайменов А.П. ИК-эмиссионные спектры расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей. Деп. в ЗИНТИ 9.10.85г. № 7139-В-160.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ХЛОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА

С.В.Александровский, А.Н.Наумчик, Э.Н.Рябов

Ленинградский горный институт

Металлический титан, цирконий и их сплавы повышенной чистоты могут быть получены электролизом. Хлориды редких тугоплавких металлов взаимодействуют с хлоридами щелочных металлов. Вследствие этого устойчивость таких расплавов и пригодность их для технологического использования в процессе электролиза в конечном итоге будет определяться термической стабильностью в этих расплавах соединений переходных металлов различной валентности.

Исследована термическая стабильность хлоридов в двойных и тройных системах безэталонным методом ДТА. Расплавы на основе дихлорида титана инертны к конструкционным материалам, подвергаются глубокой очистке и являются наиболее технологичными. Однако в хлоридах щелочных металлов дихлорид титана диспропорционирует на трихлорид и металлический титан, вследствие этого двойная система реализуется в тройную систему. Изучение ряда разрезов системы $TiCl_2 - TiCl_3 - NaCl$ и определение стандартных энтальпий образования некоторых тройных соединений свидетельствует о возможности существования следующего соединения $TiCl_3 \cdot 5NaCl \cdot 13NaCl$, которое характеризуется индивидуальными кристаллооптическими характеристиками.

Изучение бинарных систем $ZrCl_3 \cdot Na(K)Cl$ показало, что $ZrCl_3$ в расплаве неустойчив и диспропорционирует с образованием $ZrCl_4$, который взаимодействует с хлоридами щелочных металлов с получением комплексных соединений $Na_2(K_2)ZrCl_6$. Т.о. расплавы, содержащие только трихлорид циркония не могут быть использованы для технологических целей.

Вследствие того, что в изученных расплавах наиболее прочные комплексные ионы образуются на основе Ti^{3+} и Zr^{4+} , представлялось целесообразным исследовать устойчивость хлоридов в тройных системах $ZrCl_4 - TiCl_3 - Na(K)Cl$. В данных системах реализуются три невариантных равновесия, при этом в расплавах на основе хлорида калия, по-видимому, образуется одна

тройная эвтектическая точка с температурой кристаллизации около 170°C . Установлено, что хлоридные расплавы, содержащие 1-3 масс.% растворенного циркония и около 9 масс.% растворенного титана, плавятся в интервале $640-700^{\circ}\text{C}$.

Для оценки термической устойчивости расплавов методом уноса выполнены термометрические исследования систем, содержащих хлориды циркония. При содержании ZrCl_4 в расплаве, соответствующем образованию соединения $\text{Na}_2(\text{K}_2)\text{ZrCl}_6$, пар над расплавом состоит практически из ZrCl_4 . Это позволяет определить значение энтальпии испарения ZrCl_4 из расплавов NaCl ($-53,5$ кДж/моль) и KCl ($-44,9$ кДж/моль).

В интервале температур $400-1200^{\circ}\text{K}$ с применением массивного калориметра с изотермической оболочкой определены и энтальпии сплавов хлоридов. Сопоставление изменения энтальпий сплавов в зависимости от их вещественного состава свидетельствует о том, что с увеличением содержания хлоридов тугоплавких металлов (до 30 мол.%) происходит уменьшение энтальпий сплавов. При этом ход кривых изменения энтальпий сплавов с некоторым приближением повторяет линию ликвидуса исследуемой системы. Сравнение рассчитанных значений энтальпий смешения тетрахлорида циркония с хлоридами натрия и калия показывает удовлетворительное их соответствие результатам работы М.В.Смирнова ($\Delta H_{\text{смеш.}}^{1100\text{K}}$, кДж/моль):

Солевая среда	Литературные данные	Наши данные
KCl	-139,3	-164,9
NaCl	-61,1	-52,7

На основании полученных физико-химических данных могут быть подобраны оптимальные составы электролитов для производства титана, циркония и их сплавов повышенной чистоты.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaAlSiO}_4$ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АКТИВНОСТИ ЕЁ КОМПОНЕНТОВ

Прутиков Д.В., Титасов П.И., Андрийко А.А.

Институт титана, г.Запорожье

Получение Al-Si лигатур электролизом расплава $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ является перспективным направлением в металлургии. Изучение взаимодействий, протекающих в данной смеси, позволило установить, что в расплаве формируются прочные нефелиноподобные структуры и процесс сплавообразования сводится к их восстановлению на алюминиевом катоде [1].

Для определения параметров электродного процесса необходимо знание ионно-молекулярного строения системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaAlSiO}_4$ и активностей её компонентов. Первичные сведения такого рода можно получить из диаграммы состояния данной системы. Её построение произвели на основании данных визуально-политермического, дериватографического, иммерсионного и рентгеноструктурного методов (рисунок).

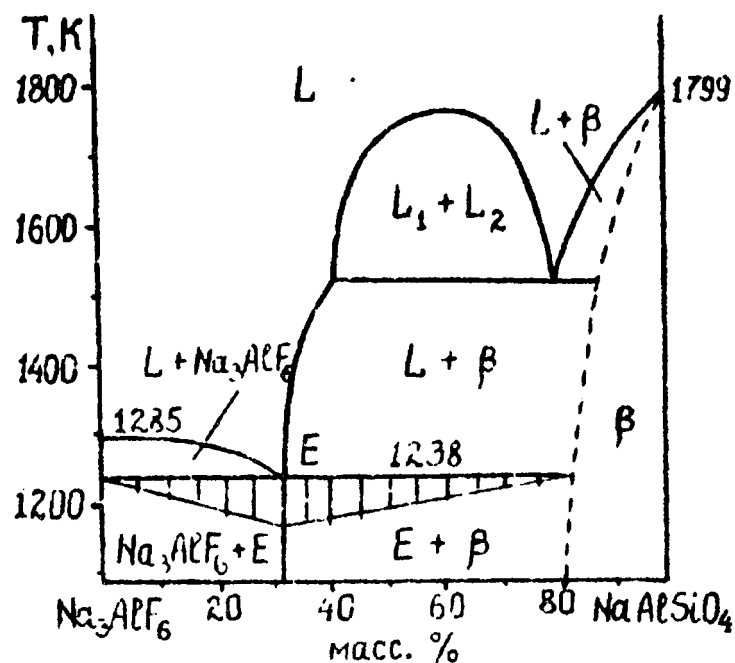


Диаграмма со стороны криолита является простой эвтектической при 32 % NaAlSiO_4 и $T=1238\text{K}$. Со стороны нефелина имеется твердый раствор β и монотектическое превращение при $T=1500\text{K}$, отделяющее область несмешиваемости двух жидкостей L_1 и L_2 от фторидного расплава L , насыщенного нефелином и находящегося в равновесии с твердым раствором. На основании полученных данных можно заключить, что диаграмма

$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaAlSiO}_4$ является стабильным сечением четверной взаимной системы $\text{Na, Al, Si} \parallel \text{O, F}$.

Термодинамические характеристики алюмосиликатной составляющей расплава получены измерением ЭДС цепи

$$(\text{CO})\text{C} | \text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaAlSiO}_4(x) || \text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaAlSiO}_4(60\%) | \text{C}(\text{CO}) \quad (1)$$

Активность нефелина в расплаве электрода сравнения, согласно

диаграмме состояния, принята равной единице. Расчеты произвели по уравнению

$$\Delta C = -(RT/2nF) \ln a_{\text{NaAlSiO}_4}(x) \quad (2)$$

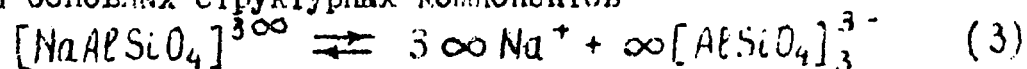
где $2n$ – количество электронов, обмененных в электрохимической реакции; n – число атомов кислорода в молекуле нефелина. Результаты измерений и расчетов сведены в таблицу.

Таблица

Содержание % – мольная доля	T, K	ЭДС, мВ	a_{NaAlSiO_4}	χ_{NaAlSiO_4}
2,5 – 0,037	1293	46 ± 3	$0,037 \pm 0,007$	$1,00 \pm 0,19$
	1393	49 ± 4	$0,033 \pm 0,009$	$1,03 \pm 0,22$
5,0 – 0,079	1293	36 ± 4	$0,075 \pm 0,022$	$0,95 \pm 0,28$
	1393	38 ± 4	$0,077 \pm 0,021$	$0,97 \pm 0,24$
10,0 – 0,141	1293	27 ± 2	$0,144 \pm 0,019$	$1,02 \pm 0,15$
	1393	29 ± 3	$0,145 \pm 0,025$	$1,03 \pm 0,19$

В доэвтектической области раствор нефелина в криолите близок по свойствам к идеальному.

Аппроксимация линии ликвидуса со стороны соли криоскопическим уравнением показала, что число внесенных в расплав ионов ионов примерно в три раза меньше, чем следовало ожидать исходя из стехиометрической формулы нефелина. Согласно кристаллохимическим представлениям, последний имеет тридимитоподобную структуру, составленную из шести кислородных тетраэдров Al и Si и заключенных в кольцо $[\text{NaAlSiO}_4]^{3\infty}/2/$. По-видимому в криолитовом расплаве нефелин подвергается электролитической диссоциации с сохранением целостности основных структурных компонентов



Таким образом, основными составляющими расплава $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при избытке глинозёма, как это имеет место при техническом электролизе, являются простые и комплексные ионы: Na^+ , AlF_6^{3-} , AlF_4^- , F^- , $\text{Al}_2\text{OF}_x^{-(x-1)}$, $[\text{AlSiO}_4]_3^{3-}$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Прутцков Д.Е., Титаев И.И., Андрийко А.А. Тезисы докл. VII Всесоюзной конф. по электрохимии. Черновы: Наука, 1988, т.3, с.180.
2. Бокс Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971, 400 с.

ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРИДНО-ХЛОРИДНЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИРКОНИЙ И ГАФИНИЙ

В.В.Артемов, С.Ф.Катышев, В.Н.Десятник

Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова

В целях изучения свойств расплавленных электролитов, которые могут быть использованы при электролитическом получении металлических циркония и гафния были измерены плотность и поверхностное натяжение расплавленных смесей $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{ZrF}_4$ и $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{HfF}_4$. Измерения проводились методом максимального давления в пузырьке газа (аргона). Расплав помещали в тигель из стеклоуглерода, материалом капилляра служил никель. Исходные соли готовились по известным методикам. Плотность и поверхностное натяжение были измерены в обеих системах для четырех политермических сечений, исходящих из вершин концентрационных треугольников ZrF_4 и HfF_4 на противоположную сторону в мольно-долевом соотношении NaF к NaCl 4:1, 3:2, 2:3 и 1:4. Максимальное содержание тетрафторидов циркония и гафния в расплаве составляло 50 мол.%.

Экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов. Были получены коэффициенты линейных уравнений зависимости плотности и поверхностного натяжения от температуры. Также были рассчитаны мольные объемы и их отклонения от аддитивно вычисленных величин и избыточные мольные объемы тройных расплавов.

Установлено, что с повышением содержания в расплаве ZrF_4 и HfF_4 плотность по сечениям линейно увеличивается, а поверхностное натяжение монотонно падает. Тетрафториды циркония и гафния являются, по-видимому, поверхностно-активными компонентами в данных расплавленных смесях.

Максимальное отклонение мольных объемов от аддитивных величин приходится на концентрационную область NaF - 50 мол.%, NaCl - 15 мол.%, ZrF_4 - 35 мол.% в системе $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{ZrF}_4$, и NaF - 40 мол.%, NaCl - 15 мол.% и HfF_4 - 55 мол.% в системе $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{HfF}_4$. В этих концентрационных областях, вероятно, межчастичное взаимодействие в расплаве является максимальным. Эти выводы подтверждаются данными по избыточным мольным объемам тройного расплава. При переходе от системы с ZrF_4 к системе с HfF_4 величины отклонений мольных объемов от аддитивности возрастают, что можно объяснить большим поляризующим действием ионов гафния.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИРКОНА С ХЛОРИДОМ И КРЕМНЕФТОРИДОМ КАЛИЯ

К.И.Трифонов, И.И.Постнов, В.Н.Десятник, Л.В.Берстенева

Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова

Переработку редкометалльного минерального сырья в промышленности обычно осуществляют с помощью расплавленных солевых смесей, которые эффективно совмещают функции среды разбавителя и активного реагента. Широко используемые в переработке цирконийсодержащих минералов методы базируются на применении в качестве вскрывающих агентов смесей хлорида и кремнефторида калия либо двууглекислого натрия. Удельная электропроводность образующихся в результате взаимодействия сложных солевых композиций является одним из параметров, которые определяют не только экономичность и технологичность процессов, но и позволяют оценить глубину взаимодействия, качественно представить его механизм и ионный состав расплавленной фазы.

Измерение удельной электропроводности расплавов продуктов взаимодействия циркония с хлоридом и кремнефторидом калия проводили относительным капиллярным методом. Удельную электропроводность расплавов изучали по пяти сечениям исходной тройной системы, составленной из циркония, хлорида и кремнефторида калия.

Рассмотрение результатов изучения удельной электропроводности исследованных расплавов в сочетании с данными рентгенофазового анализа и плавкости этих смесей позволяет высказать предположение, что процесс взаимодействия циркония с вскрывающими агентами, в роли которых могут выступать как гексафторсиликат калия, так и продукты его разложения, сопровождается образованием сложных комплексных анионов типа $[ZrF_n]^{4-n}$. Увеличение относительного содержания громоздких комплексных анионов циркония в фазе расплава по мере его перехода из $ZrSiO_4$ в расплавленную среду вследствие взаимодействия с реакционной смесью должно затруднять перемещение носителей заряда и тем самым снижать электропроводность. Анализ линий равной удельной электропроводности показывает, что минимум электропроводности расплавов приходится на область составов, прилегающих к тройной эвтектике, что может служить косвенным свидетельством достижения в данных условиях максимальной степени вскрытия циркония.

ПЛОТНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ
СМЕСЕЙ $\text{CeCl}_3 - \text{CsCl}$

А.В. Ковалевский, С.Л. Козловских, В.И. Шишалов, И.Ф. Ничков

Кировский политехнический институт, г. Киров

В опытах по исследованию плотности и электропроводности расплавленных смесей $\text{CeCl}_3 - \text{CsCl}$ использовали соли квалификации ХЧ. Методики приготовления солей и эксперимента описаны ранее [1].

Температурные зависимости удельной электропроводности (κ) и плотности (ρ) изученных расплавов удовлетворительно описываются линейными уравнениями первого порядка. Коэффициенты уравнений, вычисленные методом наименьших квадратов, и температурные интервалы измерений приведены в таблице.

Таблица

Коэффициенты уравнений температурной зависимости
 ρ и κ расплавленных смесей $\text{CeCl}_3 - \text{CsCl}$

CeCl_3 , мол. %	$\rho \cdot 10^{-3}$ а.в.т., кг/м ³		$\pm \Delta \rho$, кг/м ³	$\kappa \cdot 10^{-2}$ а.в.т., см.м ⁻¹		$\pm \Delta \kappa$, см.м ⁻¹	Т, К
	а	в. 10^3		а	в. 10^3		
0	3,740	1,036	10	0,598	1,941	0,9	940-1100
7,1	3,667	0,997	15	0,708	1,760	1,9	950-1100
14,6	3,706	1,024	7	0,735	1,482	1,0	950-1100
25,0	3,753	1,020	14	0,535	1,185	0,5	1060-1150
40,6	3,943	1,083	14	0,601	1,190	0,5	950-1100
61,4	4,126	1,056	14	1,444	2,053	0,7	950-1100
86,0	4,384	1,135	10	1,485	2,198	0,8	1050-1150
100	4,453	1,112	3	1,094	2,003	0,3	1100-1150

На рис. (а) приведена изотерма (1070 К) относительного отклонения молярного объема от аддитивных величин ($\Delta V/V_{\text{agg}}$), вычисленных по экспериментальным значениям плотности изученных расплавов (табл.). Видно, что $\Delta V/V_{\text{agg}}$ отклоняется от аддитивного хода в сторону положительных значений во всем интервале концентраций компонентов изученных смесей. Максимальное значение $\Delta V/V_{\text{agg}}$ (5,5 %) достигается при содержании в солевых смесях 25 мол. %

CeCl_3 , что можно объяснить образованием в расплаве прочных ассоциативных ионов CeCl_6^{3-} . Полученные в настоящей работе результаты

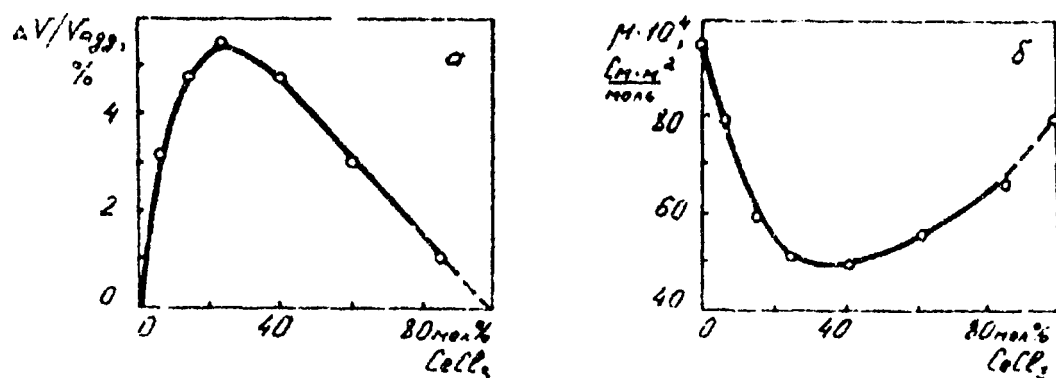


Рис. Изотермы (1070 К) относительного отклонения молярных объемов (а) и молярной электропроводности (б) расплавленных смесей $CeCl_3-LsCl$

таты хорошо согласуются с ранее опубликованными данными [2] для смесей $CeCl_3-MCl$ ($M-Li, Na, K$). В работе [2] показано, что для смесей, содержащих $LiCl$ максимальное значение $\Delta V/V_{agg}$ составляет 0,5 %, $NaCl$ - 2,3 % и KCl - 4,9 %. Увеличение $\Delta V/V_{agg}$ в расплавах $CeCl_3-MCl$, содержащих катионы щелочных металлов в ряду $Li^+-Na^+-K^+-Cs^+$ обусловлено ослаблением контрполяризирующего действия рассматриваемых катионов с увеличением их размера на лиганды комплексных ионов.

На рис. (б) приведена изотерма (1070 К) молярной электропроводности (μ) изученных смесей $CeCl_3-LsCl$, рассчитанная из экспериментальных данных о ρ и κ (табл.). Резкое снижение μ в области до 25 мол.% $CeCl_3$ обусловлено образованием в расплаве комплексных ионов $CeCl_6^{3-}$. При увеличении концентрации хлорида церия более 25 мол.% наблюдается снижение темпа уменьшения μ , а затем минимум и увеличение этой характеристики, что можно объяснить перестройкой структуры расплава: образованием в области 30-40 мол.% $CeCl_3$ комплексных ионов состава $CeCl_5^{2+}$ [2], а в дальнейшем - более сложных (многоядерных) малоустойчивых комплексных группировок, приближающихся по своему строению к структуре индивидуального хлорида церия ($Ce_n Cl_{3n+m}^{m-} + Ce_n Cl_{3n-m}^{m+}$).

Литература

1. Ковалевский А.В., Ничков И.Ф., Шишалов В.И. - Изв. вуз. Цветная металлургия, 1983, № 4, с. 70-72.
2. Ковалевский А.В., Шишалов В.И., Козловских С.Л. - Расплавы, 1988, т. 2, № 5, с. 123-126.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ВЯЗКОСТЬ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТАНТАЛ

С.Е.Дариенко, С.С.Зобнин, Ю.Ф.Червинский

Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова

Использование хлоридно-фторидных солевых смесей, содержащих гексафторотанталат калия, в процессах электролитического получения тантала вызвало необходимость изучения физико-химических свойств этих расплавов.

Методом дифференциально-термического анализа исследована зависимость "состав-температура фазовых превращений" для солевых смесей $\text{NaCl-K}_2\text{TaF}_7$, $\text{KCl-K}_2\text{TaF}_7$, $\text{CsCl-K}_2\text{TaF}_7$. Методом затухающих крутильных колебаний цилиндрического тигля (молибден), наполненного исследуемой жидкостью изучены температурные и концентрационные зависимости кинематической вязкости вышеуказанных расплавов. Измерения проводили в атмосфере очищенного аргона. В экспериментах использовали соли, физико-химические свойства которых хорошо согласуются со справочными данными.

Для солевых смесей $\text{NaCl-K}_2\text{TaF}_7$ и $\text{KCl-K}_2\text{TaF}_7$ получено удовлетворительное совпадение по температурам линии ликвидуса [1,2], но предложенное нами строение диаграммы сечения $\text{KCl-K}_2\text{TaF}_7$ отличается от приводимого в литературе. По нашим данным соединение K_2TaF_7 является инконгруэнтно плавящимся с температурой разложения 747°C . В тройной взаимной системе K, Ta//Cl, F квазибинарным является сечение $\text{KCl-K}_2\text{TaF}_7\text{Cl}$, характеризующееся перетвальной точкой с температурой плавления 700°C .

На основании результатов измерения кинематической вязкости расплавов и данных о их плотности, рассчитаны коэффициенты динамической и молярной вязкости. Изотермы молярной вязкости изученных расплавленных смесей характеризуются положительными отклонениями от идеальности, подтверждающими взаимодействие между компонентами в расплавах с образованием фторидно-хлоридных комплексных группировок тантала.

Л и т е р а т у р а

1.Цуй Бин Синь, Лужная М.П., Константинов В.И.-ЖНХ, 1963, т.8, вып.2.-С.389-395.

2.Константинов В.И. Электролитическое получение тантала, ванадия и их сплавов.-М.: Металлургия, 1977.-239с.

ПЛОТНОСТЬ, ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С
ФТОРТАНТАЛАТОМ КАЛИЯ

А.А.Клименков, Б.В.Кокарев, Ю.Ф.Червянский

Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова

Фторидно-хлоридные танталсодержащие расплавы используются в процессе электролитического получения металлического тантала. Для оптимальной организации электролиза, повышения качества получаемого продукта необходимо знание физико-химических свойств возможных электролитов.

Методом максимального давления в газовом пузырьке в широком температурном интервале изучены плотность и поверхностное натяжение расплавленных смесей $\text{NaCl-K}_2\text{TaF}_7$, $\text{KCl-K}_2\text{TaF}_7$, $\text{CsCl-K}_2\text{TaF}_7$. Измерение удельной электропроводности расплавов проводили двухэлектродным методом. Величину постоянной измерительной ячейки определяли по расплавленному хлориду калия и проверяли на ряде расплавов системы KF-KCl . Показана удовлетворительная сходимость результатов. Максимальная погрешность измерений удельной электропроводности составляла 5%. Полученные температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения удовлетворительно описывались линейными уравнениями, а удельной электропроводности уравнением полинома второй степени.

На основании экспериментальных данных были получены значения молярных величин объема и электропроводности расплавленных смесей, по изменению которых можно в определенной степени судить о процессах, происходящих при смешении компонентов.

Характер концентрационных зависимостей молярного объема, поверхностного натяжения и молярной электропроводности отражает наличие взаимодействия между компонентами в изученных смесях, наиболее выраженное в системе с хлоридом калия.

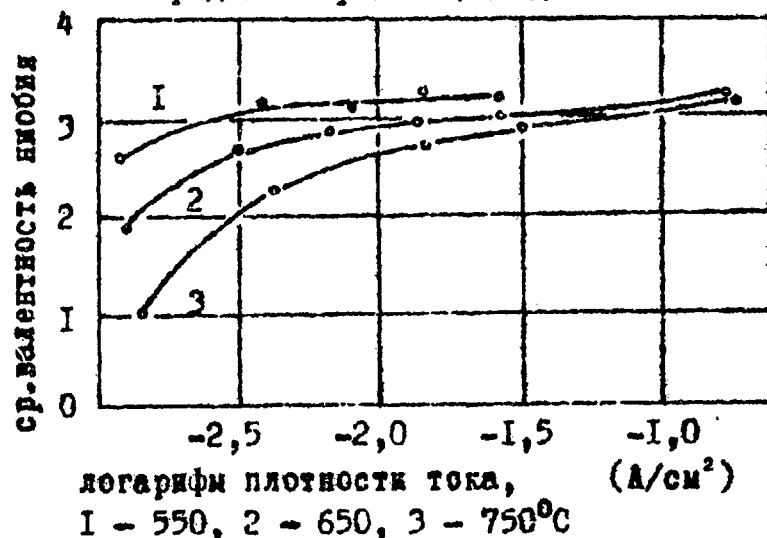
Наблюдаемые во всех системах положительные избыточные величины молярного объема и молярной электропроводности, достигавшие максимальных значений в области концентрации 40-60 мол.% по фтортанталату калия, являются, по нашему мнению, следствием образования в расплавах фторидно-хлоридных комплексных группировок тантала.

УДК 541.13

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СРЕДНЕЙ ВАЛЕНТНОСТИ НИОБИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Б.Д.Васин, С.В.Маслов, С.П.Распопин, И.Г.Калинин

Определение валентного состояния ионов поливалентных металлов в галогидных расплавах представляет достаточно сложную экспериментальную задачу. Для этого часто применяются специально разработанные электрохимические (кулонометрия, метод ЭДС) и аналитические методы. В настоящей работе с их помощью определена средняя валентность ионов ниобия в расплавах на основе эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия.



По данным кулонометрии установлено, что при пропускании одинакового количества электричества (275 Кл) убыль массы ниобия за время анодного растворения составила от 83 до 262 мг в зависимости от плотности тока и температуры. При формальном

подходе из этого следует, что в зависимости от условий растворения меняется средняя валентность переходных в расплав ионов ниобия (рис.), причём в области плотностей тока меньших 3 мА/см² при 750° она принимает аномально низкие значения.

На основании измерений равновесных потенциалов ниобия относительно хлорного электрода построены изотермы. Так, при 650° в интервале концентрации потенциалопределяющих ионов 0,07÷3,7 моль получено эмпирическое уравнение:

$$E_{Nb^{n+}/Nb} = (-1,285 \pm 0,007) + (7,80 \pm 0,30) \cdot 10^{-2} \lg Nb^{n+} \pm 0,003 \text{ (В)},$$
 из величины предлогарифмического коэффициента которого следует, что в равновесии с металлом находятся ионы ниобия со средней валентностью 2,26÷2,44. Эти значения существенно ниже полученных нами ранее аналитическим методом при определении восстановительных свойств тех же систем (3,2÷3,7). С другой стороны, они не в состоянии объяснить аномально низкие выходы по току даже с учётом коррозии.

Из вышесказанного очевидно, что на основании формального применения одного из методов без более глубокого дополнительного анализа исследуемых систем вряд ли возможно иметь надёжные сведения о величинах средней степени окисления ниобия в солевых расплавах, равновесных с металлом.

С целью получения дополнительной информации было изучено поведение систем при длительной выдержке (в течение 5+6 часов) металлического ниобия в контакте с расплавами, содержащими ионы ниобия со средней валентностью 3. Расплавы такого состава получали

Nb ⁿ⁺ %мол.	до выдержки	после выдержки	
	масса растворён. ниобия, мг	убыль массы ни- обия, мг	масса ниобия в расплаве, мг
0,071	3,0	5,3	3,37
0,193	12	19,3	9,18
0,55	25	29,4	23,5
1,16	49	62,8	49,7
2,68	113	132	113

анодным растворением ниобия при 650° с плотностью тока 16+18 мА/см² (см. рис.). По количеству пропущенного электричества рассчитывали массу растворённого ниобия. После выдержки из средней части электролита от-

бирали пробы для определения концентрации и содержания ниобия в расплаве. В конце опыта определяли суммарную (в процессах ан. растворения и выдержки) убыль массы образца. Из сопоставления этих величин, приведённых в таблице, видно, что во время выдержки образцы продолжают терять в весе, однако количество заданного в расплаве ниобия практически не изменяется. Эти данные убедительно показывают, что при выдержке системы идёт не восстановление ионов ниобия металлом, в частности Nb(III) до Nb(II), а бестоковый перенос металла. Именно этим процессом можно объяснить аномально низкие значения анодных выходов ниобия при растворении с малыми плотностями тока, а также появление металлических покрытий на стенках кварцевого контейнера.

Таким образом, проведённые исследования показали, что в равновесных с металлом расплавах следует ожидать ионов ниобия низших степеней окисления. Сравнительный же анализ полученных разными методами данных с привлечением сведений об эволюции системы "металл-расплав" в процессе длительной выдержки показывает, что при 650° наиболее достоверное значение средней степени окисления ниобия в контактирующем с металлом расплаве близко к трём.

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ ХЛОРИДОВ УРАНИЛА И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю.Е.Бахтинов, С.П.Распопин, Ю.Ф.Червинский

Уральский политехнический институт, г.Свердловск

Возможность использования электролиза расплавленных хлоридных солей для получения и регенерации ядерного топлива на основе диоксида урана является причиной довольно многочисленных исследований в этой области. Выбор оптимальных параметров электрохимического процесса требует глубокого и всестороннего изучения физико-химических свойств таких расплавов.

Осцилляционным методом, основанном на решении внутренней гидродинамической задачи, нами впервые изучена температурная зависимость кинематической вязкости расплавов бинарных систем хлоридов уранила и щелочных металлов в полном концентрационном интервале. Из экспериментальных данных определены коэффициенты динамической и молярной вязкости. Температурная зависимость вязкости изученных расплавов с достаточной степенью точности описывается уравнениями экспоненциального вида. Рассчитаны величины относительных отклонений молярной вязкости расплавов бинарных систем от идеальности / 1/.

На основании анализа относительных отклонений молярной вязкости от идеальности сделан вывод о существовании в области концентраций до 40 мол.% UO_2Cl_2 устойчивых акционных комплексных группировок уранила различного состава, участвующих в вязком течении как самостоятельные структурные единицы. Состав этих комплексов зависит от ионного потенциала катиона щелочного металла и концентрации хлорида уранила в смесях.

Вид концентрационной зависимости молярной вязкости бинарных расплавленных смесей хлоридов уранила и щелочных металлов, а также ее относительных отклонений от идеальности находит удовлетворительное объяснение в рамках комплексной модели строения ионных жидкостей.

Л и т е р а т у р а

1. Червинский Ю.Ф., Десятник В.Н., Нечаев А.Н. - Ж.физ.химии, 1982, т.56, № 8, с.1946-1949.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ РЗМ

В.С.Кудев, В.Х.Новичков, Н.Л.Ополченева, Р.Д.Рыбкина,
Н.Н.Степарева, Е.Р.Томашинская

ГИРЕДИЕТ, Москва

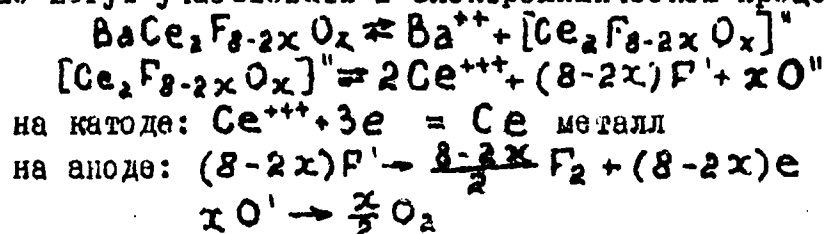
Расплавы систем фторид РЗМ - фторид лития - фторид щелочноземельного металла применяют при электрохимическом получении редкоземельных металлов /1/. В условиях электролиза при температуре 900-1000 °С возможно взаимодействие компонентов электролита между собой, а также с кислородом воздуха и влаги.

В настоящей работе методами дериватографии и рентгенографии исследовали электролиты промышленных ванн для получения мишметалла, а также для оравнения искусственные смеси электролитов, включающие аналогичные исходные реагенты.

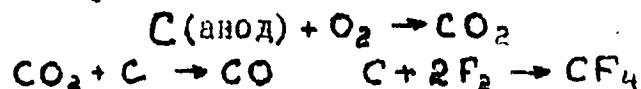
Рентгеновские исследования промышленных электролитов, проведенные на дифрактометре ДРОН-2,0 с фильтрованным излучением меди, показали наличие большого количества фазы твердого раствора оксифторида церия CeOF с оксифторидами других РЗМ, а также значительное количество фторидов РЗМ, причем с увеличением степени окисления расплава в электролите отмечено образование твердого раствора оксидов РЗМ на основе оксида церия. Кроме того, как в промышленных, так и в искусственных электролитах зафиксировано появление X-фазы, интенсивность которой возрастает с увеличением в составе электролита концентрации фторида бария. По данным ASTM структура X-фазы идентифицирована со структурой сложных фторидов типа $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_3$, образованных фторидами щелочноземельных и редкоземельных металлов и соответствует в нашем случае соединению типа $\text{BaCeF}_5/2/$. На возможность образования подобных соединений указывалось в работе /3/. Рентгеновские исследования составов искусственных смесей электролитов, не содержащих фторид бария, показали отсутствие X-фазы.

Термогравиметрические исследования, проведенные на дериватографе ОД-103, позволили обнаружить на кривых нагревания промышленных электролитов наличие двух эндотермических эффектов, отвечающих плавлению фаз на основе флюорита и фторидов РЗМ при температурах 610-640 °С и 680-700 °С соответственно.

Так как в электролитах для получения мишметалла присутствуют оксидные соединения РЗМ и вследствие взаимодействия фторидов РЗМ с кислородом воздуха и влаги в расплаве возможно образование сложных оксифторидных комплексов типа $BaCe_2F_{8-2x}O_x$, которые могут участвовать в электрохимическом процессе по схеме:



В случае использования графитового анода реакция протекает по следующей схеме:



В результате выполненных исследований предложен возможный механизм диссоциации сложных оксифторидных комплексных соединений в условиях электрохимического получения мишметалла.

Литература.

1. Ф. Спеддинг, А. Даан. Редкоземельные металлы. Москва. Металлургия. 1965.
2. Powder diffraction file search manual alphabetical listing inorganic 1978. (ASTM) USA
3. Л. Б. Кузьмин, В. С. Куцев, Б. В. Синицын и др. В кн. Тезисы докладов VI Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов. Новосибирск. 1981. с. 175

ПОВЕРХНОСТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ТЕЛЛУРА ОЛОВОМ, КАДМИЕМ
ИЛИ ЦИНКОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.Г. Морачовский, Е.Б. Клебанов, Р.З. Хузина

Политехнический институт, Ленинград

Метод катодного внедрения позволяет получить сплав нужного фазового состава в поверхностном слое поляризуемого металла. При наличии в системах интерметаллических соединений с узкими областями гомогенности на основании поляризационных измерений удается рассчитать термодинамические характеристики образования этих соединений. В настоящей работе изучено катодное внедрение олова, кадмия или цинка из расплавленных электролитов в твердый теллур. Исследование выполнено методами снятия поляризационных кривых в импульсном гальваностатическом режиме и записи кривых потенциал-время в трехэлектродной ячейке. Рабочая поверхность исследуемого электрода представляла собой торец теллурового стержня. Электродами сравнения служили твердые/или жидкие/олово, кадмий, цинк, погруженные в электролит того же состава, что и исследуемый электрод. Электрод сравнения находился в стеклянной пробирке с асбестовой диафрагмой. Вспомогательный электрод изготовлялся из спектрально-чистого графита. Исследование внедрения олова в теллур проводили при 473 К из оловяных смесей NaCl-SnCl_2 , KCl-SnCl_2 и CsCl-SnCl_2 . Внедрение кадмия осуществлялось из $\text{CdI}_2\text{-KI}$ /при 493 К/, $\text{CdBr}_2\text{-KBr}$ /603 К/, $\text{CdCl}_2\text{-LiCl-KCl}$ /623 К/, а внедрение цинка из электролитов $\text{ZnCl}_2\text{-LiCl-KCl}$ и $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ /483 К/; $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ /513 К/; $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-LiCl}$ /533 К/; $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl}$ и $\text{ZnCl}_2\text{-CsCl}$ /543 К/. В соответствии с диаграммами состояния систем Sn-Te, Cd-Te и Zn-Te на поляризационных кривых в областях сплавообразования можно выделить вертикальные участки, отвечающие существованию на поверхности электрода двухфазных областей $\text{Te+SnTe}/\eta = 0,315 \pm 0,003$ В/, $\text{Te+CdTe}/\eta = 0,493 \pm 0,005$ В/ и $\text{Te+ZnTe}/\eta = 0,580 \pm 0,005$ В/ относительно оловянного, кадмиевого и цинкового электродов сравнения соответственно. Значения потенциалов фазовых областей не зависят от природы электролита. По величинам потенциалов двухфазных областей рассчитаны изменения энергии Гиббса при образовании соединений SnTe $\Delta G_{473} = -60,8 \pm 0,6$ кДж/моль/; CdTe $\Delta G_{493} = -95,1 \pm 1,0$ кДж/моль/ и ZnTe $\Delta G_{483} = -112,0 \pm 1,0$ кДж/моль/.

ПОВЕДЕНИЕ СКАНДИЯ В РАСПЛАВАХ ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДОВ

В.П.Сушенков, А.В.Волков

Институт титана, Новомосковский филиал МХТИ

Хронопотенциометрическим методом определены коэффициенты диффузии ионов Fe (II) (с использованием твердого молибденового катода) и ионов Sc (III) (с использованием жидкого цинкового катода /I/) в расплаве $KCl-NaCl$ (1:1). Политермы коэффициентов диффузии описываются уравнениями, рассчитанными методом наименьших квадратов:

$$\begin{aligned} \lg D_{Fe^{2+}} &= -2,672 - 1662/T \pm 0,025 && \text{для } 953-1085 \text{ К} \\ \lg D_{Sc^{3+}} &= -2,704 - 1993/T \pm 0,03 && \text{для } 973-1073 \text{ К} \end{aligned}$$

Коммутаторным методом снятия поляризационных кривых изучено осаждение скандия и железа на твердом молибденовом и жидком цинковом катодах при электролизе расплавов $KCl-NaCl$ (1:1) при 1018 К. Установлено, что разряд ионов скандия на жидком цинковом катоде, по сравнению с твердым молибденовым электродом, протекает с деполаризацией, величина которой составляет 200 мВ. Разряд ионов железа и на молибденовом, и на цинковом катодах протекает при более положительных потенциалах, чем разряд ионов скандия.

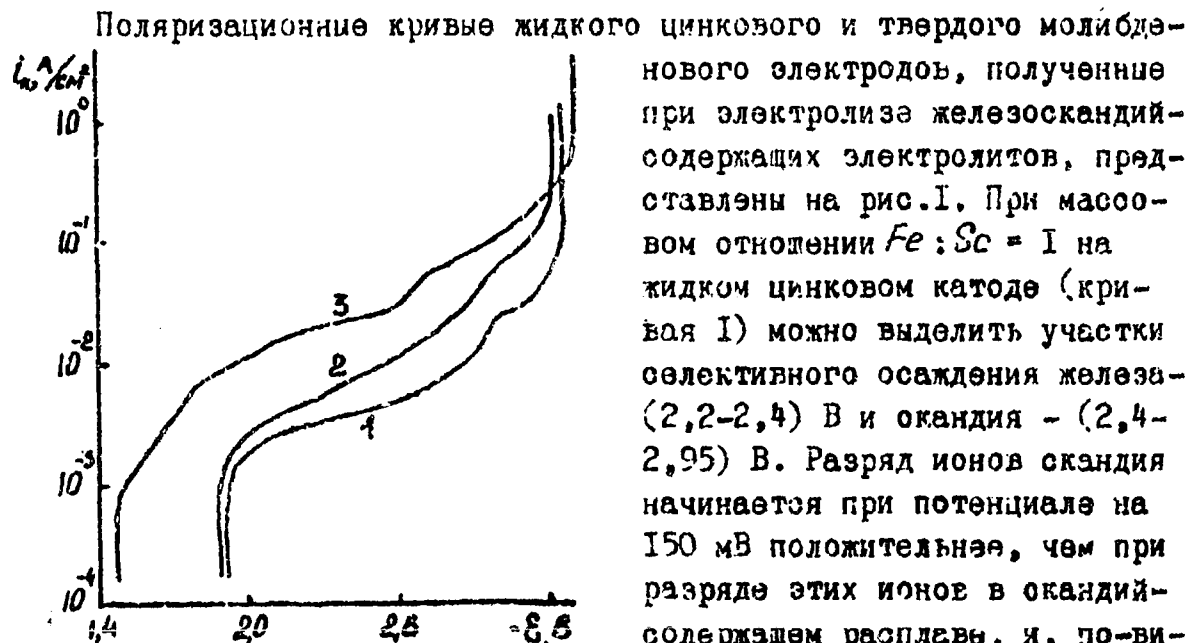
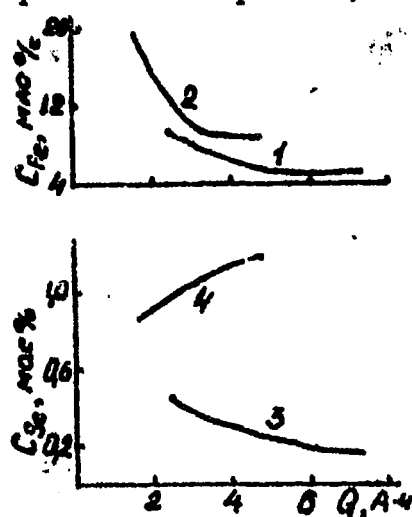


Рис.1. Поляризация цинкового (1, 2) и молибденового (3) катодов. Содержание в расплаве (мас.%): Sc 0,1 (1-3); Fe 0,1 (1); 0,2 (2,3).

Поляризационные кривые жидкого цинкового и твердого молибденового электродов, полученные при электролизе железоскандий-содержащих электролитов, представлены на рис.1. При массовом отношении $Fe : Sc = 1$ на жидком цинковом катоде (кривая 1) можно выделить участки селективного осаждения железа (2,2-2,4) В и скандия - (2,4-2,95) В. Разряд ионов скандия начинается при потенциале на 150 мВ положительнее, чем при разряде этих ионов в скандий-содержащем расплаве, я, по-видимому, связан с тем, что разряд их сопровождается деполаризацией не только за счет сплавообразования с цинком, но и с железом. При увеличении соотно-

нения концентрации ионов железа и скандия до двух (кривая 2) выделить участки селективного разряда ионов скандия и железа не представляется возможным. По-видимому, имеет место совместный разряд этих ионов. На твердом молибденовом катоде (кривая 3) при соотношении $Fe : Sc = 2$, разряду ионов железа отвечает участок кривой при потенциалах $- (1,48-1,8)$ В. Потенциал начала разряда ионов скандия равен $-2,63$ В, что на 200 мВ положительнее их разряда на молибденовом катоде в скандийсодержащих электролитах. Это связано с тем, что разряд ионов скандия в рассматриваемом случае протекает с деполаризацией обусловленной сплюсцовыванием с железом.

Результаты поляризационных измерений подтверждаются данными прямого электролиза, которые приведены на рис.2. При электролизе



с плотностью тока на катоде $0,1 \text{ A/cm}^2$ сначала протекает совместное осаждение железа и скандия за счет образования сплава. По мере выработки из расплава железа катодный осадок обогащается скандием. С увеличением плотности тока до $0,5 \text{ A/cm}^2$ массовое отношение скандия к железу в катодном осадке практически не изменяется, что свидетельствует о протекании совместного разряда ионов железа и скандия с образованием сплава.

Рис.2. Влияние количества пропущенного электричества на содержание железа и скандия в катодном осадке при электролизе расплава, содержащего $1,5 \text{ мас. \% Fe}$ и $0,1 \text{ мас. \% Sc}$.

Катодная плотность тока $0,5$ (1,3) и $0,1$ (2,4) A/cm^2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. № 1376033, СССР, МКИ G 01 N 27/48, Хронопотенциометрический способ определения коэффициентов диффузии ионов металла в солевом расплаве / А.В.Волкович, А.В.Кривоушкин, Е.А.Новиков (СССР). - № 4080877/31-25; Заявл. 30.06.86; Оpubл. 23.02.83 Бюл. № 7 - 3 с.

О ПРИМЕНЕНИИ ФТОРИДОВ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКА

А.П.Литвинов, В.Д.Григорьев, А.Е.Рыбаков

ВНИИцветмет, г. Усть-Каменогорск

В настоящее время большинство заводов производят металлический цинк электролизом раствора сульфата цинка. Между тем весьма перспективным признан электролиз расплавленных солей, т. е. низкая температура плавления цинка (419°C) позволяет получать его в жидком виде и извлекать из ванны без остановки процесса.

Наиболее изученными на данный момент являются хлоридные расплавленные системы на основе ZnCl_2 с добавлением хлоридов щелочных металлов. В данной работе в лабораторных условиях были изучены хлоридно-фторидные расплавленные системы на основе хлорида цинка. В качестве добавок фторидов применяли LiF и NaF . В процессе исследований была установлена целесообразность применения NaF в смеси с хлоридными солями для снижения удельного расхода электроэнергии за счет увеличения электропроводности расплавов.

Приведен сравнительный анализ свойств электролита $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-NaF}$ по отношению к традиционным хлоридным системам $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl}$, $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-LiCl}$.

Технологически перспективной признана система $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-NaF}$. В процессе исследований данной системы изучали влияние температуры, плотности тока и межполюсного расстояния на выход цинка по току, удельный расход электроэнергии и удельную производительность катодной поверхности. На примере электролита $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-NaF}$ показано, что при сохранении расхода электроэнергии на том же уровне, что и при электролизе сульфатных растворов ($2,8\text{--}3,2$ квт-ч/кг) можно достичь значительного повышения удельной производительности катодной поверхности (в 12-16 раз) при более высоком выходе цинка по току 94-96 % по сравнению с электролизом растворов - 89-91 %. Поэтому получение цинка электролизом расплавов многокомпонентных систем с применением фторидов может оказаться конкурентноспособным процессом.

ЛЕГИРОВАНИЕ ЛИТИЕМ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИНКА И СВИНЦА
ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

А.П.Литвинов, В.Д.Григорьев, А.В.Рыбаков
ВНИИцветмет, г. Усть-Каменогорск

С целью повышения физико-механических характеристик цинк-алюминиевых сплавов (0,5-5,0 вес.% Al), применяемых для горячего цинкования стального проката, и свинцово-серебряных сплавов, используемых в качестве анодов в процессе электролиза сернокислых растворов, были проведены исследования по легированию их литием.

Литий в сплавы вводили в виде соответствующих лигатур $Al-Li$ и $Pb-Li$. Богатые (по 20 % Li) лигатуры готовили электролизом расплавленных систем $BaCl_2-LiCl$, $KCl-LiCl$ и чистого $LiCl$ с жидкими алюминиевым и свинцовым катодами. Исследования проводили в интервале температур 420-750° С в зависимости от состава жидкого катода и электролита. Было изучено влияние катодной плотности тока в диапазоне 0,1-1,2 А/см² на выход лития по току и распределение его по глубине жидкого катода. Исследования показали, что с увеличением плотности тока (при прочих равных условиях электролиза) выход лития по току растет, но в то же время однако увеличивается неравномерность состава лигатуры по литию. При больших токовых нагрузках литий не успевает диффундировать в глубь катода и скапливается в основном в верхней его части, что приводит к расслоению лигатуры и всплыванию богатых литием корольков на поверхность электролита.

Так, например, при электролизе чистого хлорида лития с Al катодом при 750° С, межполюсном расстоянии 4 см и плотности тока 0,6 А/см² выход по току достигал 87-88 %. В этом случае при достижении концентрации лития в сплаве 16,5 % начиналось всплывание корольков. Разница между содержанием лития в верхней и нижней части катода составляла 7 %. При увеличении плотности тока в тех же условиях до 1,2 А/см² выход лития по току достигал 90 %, но практически весь литий скапливался в верхней части катода. Наиболее однородные по литию лигатуры с удовлетворительным выходом по току получали при катодной плотности тока 0,3-0,4 А/см².

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ВОЛЬФРАМАТАХ

А.Д.Бове, В.В.Смоленский, В.Е.Ксмаров

ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОХИМИИ УРО АН СССР

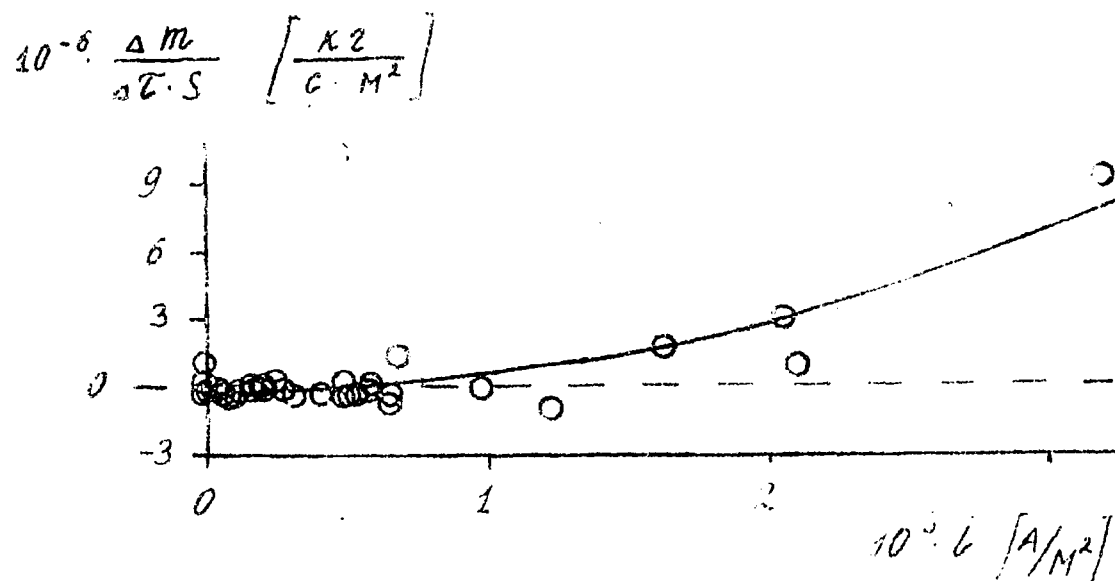
Исследование взаимодействия материала на основе карбида кремния показало, что он относительно устойчив по отношению к расплавам $Na_2W_2O_7$ — x % (мол.) $Na_2W_2O_7$. Его химическая стойкость в окислительных средах определяется наличием защитной плёнки из SiO_2 с небольшим количеством силикатов натрия, образующейся на поверхности материала из SiC при его окислении. Её растворимость очень мала и не превышает сотых долей массового процента в интервале температур от 1023 до 1373 К и составов от вольфрамата до дивольфрамата натрия. Состав и структура плёнки зависят от температуры и содержания $Na_2W_2O_7$ в расплаве. В случае большого сопротивления электрическому току оксидной плёнки или самого керамического электрода, применение материала на основе карбида кремния для изготовления электродов будет нецелесообразно.

Однако измерения электропроводности образцов из исследуемого материала, проведённые при температурах 923 — 1223 К в атмосфере воздуха показали, что образующаяся на их поверхности оксидная плёнка вносит незначительный вклад в общее сопротивление образцов. Их электропроводность возрастает по мере увеличения температуры от 0,90 до 1,63 Ом⁻¹см⁻¹.

На катодах из материала на основе SiC в расплавах $Na_2W_2O_7$ + (0 — 82 мол.%) $Na_2W_2O_7$ в области температур 1083 — 1223 К и при плотностях тока от 10^2 до $3 \cdot 10^3$ А/м² происходит выделение натрий-вольфрамовых бронз или металлического вольфрама. Значения потенциалов их выделения закономерно изменяются в зависимости от состава расплава и температуры. В дальнейшем катодный процесс происходит на осаждённой фазе без осложнений.

Установлено, что при анодной поляризации электродов, изготовленных из материала на основе карбида кремния происходит в основном выделение газообразного кислорода. При этом в защитной плёнке формируются поры, видимые на фотографиях, полученных на электронном сканирующем микроскопе. С повышением плотности тока размер пор в защитной плёнке увеличивается. Наблюдается также оо-

разование кратерообразных дефектов. При увеличении плотности тока происходит отслаивание частичек оксидной плёнки под действием выделяющегося на электроде газа, что приводит к уменьшению веса электрода. При температурах выше 1223 К локальное отслаивание защитной плёнки наблюдается и без наложения анодного тока.



Убыль веса анодов с единицы рабочей поверхности в единицу времени в зависимости от плотности тока

Эмпирическая зависимость убыли веса электродов с единицы рабочей поверхности в единицу времени от плотности анодного тока (см. рис.), достаточно хорошо описывающая экспериментальные данные, имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta m}{\Delta \tau \cdot S} = A + B i^2$$

где $A = -2,81 \times 10^{-7} \text{ кг/м}^2\text{с}$
 $B = 7,81 \times 10^{-13} \text{ кг м}^2\text{/А}^2\text{с}$

Влияние температуры и состава расплава на ход этой зависимости незначительно.

В целом электроды из материала на основе карбона кремния могут использоваться в вольфрамовых расплавах как в катодном, так и в анодном режимах. Однако их применение лимитируется температурой, а в анодном режиме и величиной плотности тока.

СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ТИТАНА ИЗ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ

В.И. Шаповал, Л.И. Зарубицкая, В.И. Тараненко, Ю.В. Коробка

Институт общей и неорганической химии АН УССР

Развитие различных отраслей науки, техники и промышленности выдвинуло проблему создания новых материалов с прогнозируемыми свойствами. Особенный интерес представляют интерметаллические соединения (ИМС) d-переходных элементов, в частности, соединения титана $TiFe$, $TiFe_2$, Ti_2Ni , $TiNi$, $TiNi_3$ и др.

Целью наших исследований была разработка электрохимического способа получения ИМС. Для этого необходимо было провести предварительные исследования (термодинамические расчеты, электрохимические измерения). Рассчитанные величины теплособразования интерметаллидов дают возможность предсказать, что процесс их образования будет идти более активно для соединений титана с никелем, чем для титана с железом. Для $TiFe$, $TiFe_2$ они составляют (-8,2; -6,5) ккал/г-ат. Для $TiNi$, Ti_2Ni , $TiNi_3$ - (-19,0; -15,2; -12,4) ккал/г-ат, соответственно.

Измерены стационарные потенциалы, потенциалы анодного растворения и катодного разряда для двух металлов, образующих ИМС, в электролитах, содержащих одновременно соли двух металлов. На основе вольтамперных исследований можно предположить, что образование ИМС происходит в результате химического взаимодействия между двумя металлами при их последовательном электровосстановлении.

Проведен электрохимический синтез ИМС из солевых расплавленных рафинировочных ванн с растворимыми анодами. Получены высокодисперсные кристаллические порошки, содержащие, в основном, интерметаллиды и примеси свободных металлов (удельная поверхность $\sim 16 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, размеры отдельных кристаллов 5-10 мкм).

Порошки, полученные твердофазным синтезом, имеют округлое сложное строение частиц (удельная поверхность $\sim 1,5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, размеры $\sim 100 \text{ мкм}$).

Процессом синтеза можно управлять. Изменяя соотношение плотностей тока на анодах и соотношения анодных и катодных плотностей токов, можно регулировать состав катодного продукта.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ ОЛОВО-
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ГАЛСТЕНИДНОГО РАСПЛАВА

С.Ф.Белов, Г.Д.Середина, М.С.Игумнов

Московский институт тонкой химической технологии имени
М.В.Ломоносова

Редкоземельные металлы широко используются для легирования магниевых, алюминиевых и других сплавов. В последние годы показана перспективность легирования редкоземельными металлами (до 0,1% масс.) сплавов на основе олова, применяющихся в качестве припоев в авиационной промышленности.

С целью совершенствования технологии получения сплавов олово-редкоземельный металл исследована возможность легирования олова церием и лантаном электролизом хлоридно-фторидного расплава. Электролиз проводили в лабораторном графитовом электролизере с корундовым тиглем-приемником для катодного продукта. В качестве жидкого катода использовали индивидуальное олово чистотой 99,99 и сплав на основе олова, используемый как припой и содержащий висмут, никель, медь и сурьму. Растворимым анодом служил редкоземельный металл (церий или лантан). Основой электролита являлся расплав $\text{KCl}(0,405)\text{--LiCl}(0,560)\text{--LiF}$. В электролит также вводили соединение РЗМ - хлорид или фторид церия (лантана) в количестве 3 - 10% масс.

Изучено влияние состава электролита и условий электролиза на концентрацию РЗМ в сплаве и выход по току. Катодную плотность тока изменяли в пределах $I - 5 \text{ а/см}^2$, время электролиза - от 10 до 60 мин., температуру - от 370 до 450°C.

Установлено, что в изученных условиях электролиза возможно получение на катоде из олова 99,99 сплавов олово-РЗМ с содержанием 0,01 - 1,90% масс. по церию или 0,01 - 5,90% масс. по лантану. А на катоде из сплава олова с добавками висмута, никеля, меди и сурьмы получены сплавы с концентрацией церия от 0,01 до 6,20% масс., а по лантану с концентрацией от 0,01 до 16,0% масс. Катодный выход по току при этом изменяется от 5 до 40%. Различное содержание церия и лантана в сплавах, а также различие в выходах по току могут быть объяснены наличием в расплаве соединений РЗМ с разной степенью окисления (+III, +IV - для Ce; +III - для La) и связанным с этим различием окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ И ВОЛЬФРАМА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Гольдштейн С.Л., Казаков А.С., Смирнов Г.Б.,
Дшков К.М., Барабошкин В.Е., Ветров Б.Г.

Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова

Свердловский завод обработки цветных металлов

Проведены исследования по электролитическому разделению палладия и вольфрама анодным растворением исходного сплава (Pd, W - 20%) в хлоридном электролите с последующим избирательным выделением электроположительного компонента на катоде в гальваностатическом (ГС) и потенциостатическом (ПС) режимах. Температура процесса 550°C. Катодный осадок получали на палладиевой проволоке. В качестве контейнера использовали алундовые либо стеклографитовые тигли, помещенные в герметичную кварцевую ячейку с атмосферой гелия. Потенциалы электродов измеряли относительно хлорного полуэлемента в кварцевом чехле либо металлической палладиевой проволоки.

При ГС режиме процесс вели в электролите с исходным составом $(K - Na - Ca)Cl_{\text{эвт}} - 3 \text{ мас.}\% \text{ Pd}$. В результате при плотностях тока $(0,05 - 0,7) \text{ A/cm}^2$, рассчитанных на исходную поверхность катода, получали игольчатые дендритные осадки с высоким ($\sim 96\%$) выходом по току. Повышение плотности тока до $(0,5 - 1,0) \text{ A/cm}^2$ приводило к образованию порошкообразных осадков, что видимо связано с соосаждением большего количества вольфрама. Данные спектрального анализа показали, что содержания вольфрама в катодном осадке в лучшем случае составляет сотые доли мас.%.
При проведении ПС электролиза использовали тот же электро-

лит, но кроме 2,6 мас% рд , содержащий еще 0,65 мас.% w , что соответствует исходному составу сплава. Это означает, что условия разделения в ПС режиме были заведомо хуже по сравнению с ГС. В виду высокой агрессивности вольфрамосодержащего расплава по отношению к кварцевому чехлу была произведена замена хлорного электрода сравнения на палладиевый и алундового контейнера на стеклографитовый. ПС электролиз вели при поляризации катода 100 мВ. Токограмма процесса имела характерный вид: в начале быстрый спад в течение 1-2 минут, а затем более медленный рост тока, связанный с увеличением поверхности катода. Все осадки, полученные в этом режиме, имели дендритную структуру.

Сопоставление лучших результатов ГС и ПС электролиза приведены в таблице для исходной поверхности катода $S = 1,2 \text{ см}^2$ и массы осадка 0,1 г.

Таблица

Режим	Управление	Время электролиза, мин	Содержание w , мас.%
Плотность тока			
ГС	на катоде 0,05 А/см ²	66	0,05
Заданная поляризация катода			
ПС	100 мВ	30	0,003

Из таблицы следует, что нестационарный режим позволяет получить лучшее разделение за меньшее время электролиза в более загрязненном электролите.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ОТХОДОВ ВОЛЬФРАМА В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Б.Ф.Ковалев, А.В.Волкович, Е.И.Журавлев

Новомосковский филиал МХТИ, НПО "Тулачермет"

Изучено влияние катодной плотности тока $((0,2-0,7) \cdot 10^4 \text{ А/м}^2)$, температуры (973-1173 К), продолжительности цикла электролиза (0,5-3 час.), концентрации гексахлорида вольфрама (1-10 мас.%) в электролите KCl-KF-HCl_6 на фракционный состав катодных осадков.

Рафинирование, измельченных до крупности 5-7 мм, отходов вольфрама (анод) проводили на укрупненных лабораторных электролизерах на силу тока 100 и 500 А. Катод - молибденовый стержень.

На рисунке приведены результаты влияния начальной плотности тока на фракционный состав катодных осадков вольфрама ($T = 1023 \text{ К}$, содержание гексахлорида вольфрама 9 мас.%, продолжительность цикла 1 час). Видно, что доля мелкодисперсных фракций закономерно

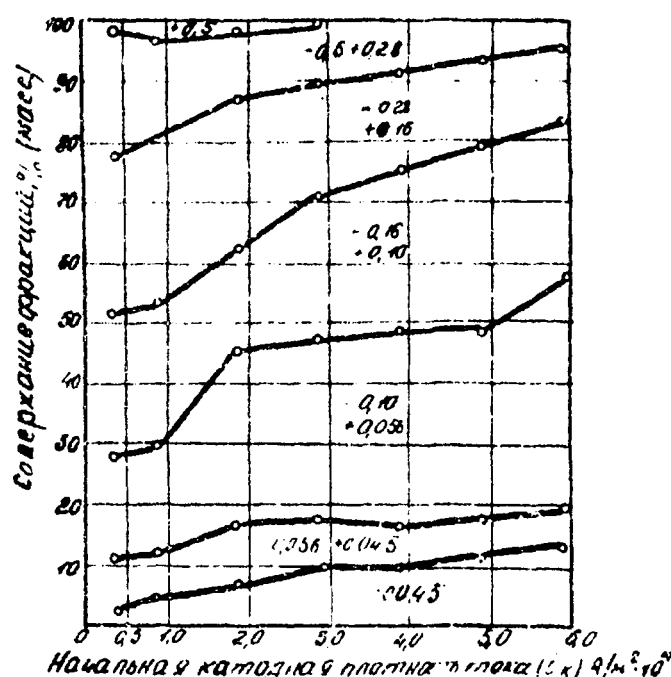


Рис. Влияние плотности тока на фракционный состав катодного осадка вольфрама

возрастает с увеличением плотности тока от 0,2 до $6 \cdot 10^4 \text{ А/м}^2$. Кроме того, при $i_k > 5 \cdot 10^4 \text{ А/м}^2$ из-за большой доли мелкодисперсной фракции уменьшается сцепление осадка с катодом и происходит "сползание" осадка. Увеличение начальной i_k практически не влияет на содержание в осадке неметаллических примесей. По-видимому, они попадают в катодный осадок за счет включения частиц шлама из электролита. Ионы металлов, более электроотрицательных, чем вольфрам, разряжаются на предельном токе по мере достижения потенциалов их

разряда вследствие поляризации катода. Содержание металлических примесей в катодном осадке, как видно из таблицы, закономерно во-

зрастает. Повышение температуры с 973 до 1173 К приводит к преимущественному образованию ветвистых дендритных осадков и некоторому увеличению доли крупнокристаллической фракции. При 973 К ад-

Таблица

Содержание примесей в катодной осадке в зависимости от катодной плотности тока

$i_k \cdot 10^4$: A/m^2	Содержание примесей, мас. %								
	Si	Ni	Fe	Al	Mo	S	O	C	As
0,5	0,004	0,008	0,01	0,005	0,02	0,003	0,06	0,01	0,002
1,0	0,003	0,007	0,01	0,003	0,02	0,003	0,06	0,01	0,002
2,0	0,002	0,007	0,01	0,005	0,03	0,003	0,09	0,015	0,002
3,0	0,002	0,008	0,01	0,005	0,04	0,003	0,07	0,015	0,002
4,0	0,002	0,008	0,013	0,005	0,04	0,003	0,1	0,02	0,002
5,0	0,002	0,017	0,015	0,01	0,04	0,003	0,08	0,03	0,002
6,0	0,002	0,018	0,028	0,016	0,06	0,003	0,1	0,02	0,002
7,0	0,003	0,013	0,03	0,018	0,10	0,003	0,1	0,04	0,002

гезия осадка невелика. Наблюдается его сползание с катода. Захват электролита катодным осадком с ростом температуры снижается в два раза, достигая 30%.

Концентрация гексахлорида вольфрама в электролите существенно влияет на ход электролиза. При его содержании 1-3 мас. % осадки мелкокристаллические, легко сползают с катода. Противовозд. достигает 1,8 В, что приводит к восстановлению на катоде ионов калия. Увеличение содержания гексахлорида вольфрама до 8 ± 1 мас. % при 1023 К, $i_k = 1 \cdot 10^4 A/m^2$ и цикло 1 час приводит к росту крупных фракций в катодном осадке и улучшению сцепления осадка с катодом.

Увеличение времени единичного цикла электролиза от 0,5 до 3 час. при одинаковой начальной плотности тока приводит к укрупнению вольфрамового порошка, что связано с уменьшением истинной плотности тока по мере разрастания катодного осадка. При времени цикла 2 часа внутренние слои осадка формируются из равноосных елочных кристаллов. Периферийные - в основном из частиц лепесткового типа.

Таким образом, изменение всех технологических параметров электролиза, приводящих к снижению катодной поляризации, способствует возрастанию доли более крупной фракции вольфрамового порошка в катодном осадке.

ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

С.Д.Цимбалов, В.Н.Дервягин, Э.Т.Паукенбаева

Братский индустриальный институт

Электролиз расплавленных солей, применяемый для получения металлов и их сплавов, сопровождается большими энергозатратами на единицу готовой продукции. В тех случаях, когда один из электродов жидкий, второй располагается горизонтально, что значительно изменяет характер циркуляции электролита и металла /1/. При электролитическом разложении галогенидов на положительном электроде периодически возникает анодный эффект (АЭ), приводящий к прекращению электролиза, перерасходу электроэнергии и технологического сырья /2/.

Нами, на примере промышленного электролиза криолито-глиноземных расплавов, разработан способ управления газогидродинамикой электролизеров с жидкометаллическим катодом, позволяющий устранять АЭ.

Установлена и изучена взаимосвязь трещиноватости подложки анода и частоты возникновения АЭ.

Промышленная апробация способа автоматического устранения АЭ посредством подачи под анод скатого воздуха пульсирующего давления в заданном режиме показала его высокую эффективность, выражающуюся в экономии электроэнергии, сырья и существенном снижении загрязненности атмосферы производственных помещений.

Установка надежна в работе. Время устранения АЭ снижено в среднем на 30-40 сек. Экономический эффект составил за 1988 год около 80 тыс. рублей.

Литература

1. Бегунов А.И. - Изв.вузов. Цветная металлургия, 1979, № 1, с.48-54.
2. Лозовой Ю.Д., Янко Э.А. - В кн.: Производство алюминия в электролизерах с верхним токоподводом. М.: Металлургия, 1976, с.74.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВОВ

ГУЗЕЕВ В.В., ЗИНИН П.В., МИНИН М.Г., ОБРАЗЦОВ С.А., ШЕТИЦЕВА Г.Я.
Томский государственный педагогический институт

Создание покрытий тугоплавких соединений является эффективным средством решения сложных технологических проблем, связанных с необходимостью использования непрерывно повышающихся рабочих температур и нагрузок, с эксплуатацией материалов в условиях воздействия агрессивных сред.

Известно, что покрытия высокой чистоты при более низких температурах можно получить электролизом расплавленных сред.

Получение покрытия карбида вольфрама на меди и ниобии проводилось в алунодовых и никелевых тиглях в инертной атмосфере при 800°C . В качестве анодов использовались вольфрамовые стержни.

Электролизом фторидно-боратного расплава оксида вольфрама и карбоната натрия при постоянном токе на образцах меди и ниобия получены покрытия карбида вольфрама, имеющие хорошую адгезию с подложкой. Покрытия идентифицированы рентгенографически.

Получены сплошные покрытия карбида вольфрама на меди электролизом расплава фторидов щелочных металлов, вольфрамата и карбоната натрия при постоянном токе.

Проведены исследования по получению покрытий карбида вольфрама на меди электрохимическим восстановлением при различных частотах переменного асимметричного тока. Более качественные покрытия получены электролизом фторидно-боратного расплава оксида вольфрама и карбоната натрия в диапазоне частот 600-1000 гц при соотношении катодного и анодного полупериода $i_k/i_a = 10:1$ и плотности тока $i = 0,3 \text{ А/см}^2$.

НАНЕСЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ НИОБИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА НИОБИЙ-ТИТАНОВУЮ ПОДЛОЖКУ

Э.С.Матыченко, Л.А.Столярова, А.А.Шовнрев

Институт химии КИХ АН СССР

Изучению возможности использования ниобий-титановых сплавов в качестве подложки при электролитическом получении чистых ниобиевых покрытий представляется целесообразным в силу ряда преимуществ такой подложки. По сравнению с ниобиевой она обладает меньшей удельной массой, по сравнению с титановой - более высокой коррозионной стойкостью в ниобийсодержащих галогенидных расплавах солей и близким к ниобию коэффициентом линейного температурного расширения.

Методами линейной вольтамперометрии и гравиметрии исследовано поведение ниобиевых сплавов НТ-50 и НТ-34, соответственно с 50 и 34 мас.% титана, в хлоридно-фторидном и чисто фторидном ниобийсодержащих солевых электролитах.

В электролите $KF \cdot NaF \cdot LiF \cdot K_2NbF_7$ скорость коррозии сплава НТ-50 при 973 К составила $0.1 \text{ г/см}^2 \cdot \text{час}$. В хлоридно-фторидном расплаве $KCl \cdot NaCl \cdot K_2NbF_7$ указанный сплав показал большую устойчивость, на нем получены ниобиевые покрытия при катодной плотности тока не менее 300 А/м^2 , снижение которой приводит к возрастанию коррозии даже при катодной поляризации.

Для бинарных твердых растворов, какими являются ниобий-титановые сплавы, в начальном периоде характерен селективный переход в расплав электрохимически отрицательного компонента, в нашем случае титана. На поверхности сплава остается практически один электроположительный компонент - ниобий, кинетикой растворения которого определяется стационарное растворение сплава в целом.

Катодные и анодные кривые ниобия и сплава НТ-34 мало отличаются друг от друга. Сплав НТ-34 электрохимически устойчив в области катодных плотностей тока, используемых в практике нанесения ниобиевых покрытий. Судя по фотографиям поперечных шлифов, ниобиевое покрытие плотно прилегает к подложке. Выявляемый визуально переходный слой между подложкой и покрытием по составу не отличается от ниобий-титановой подложки, как следует из данных макроаналитического спектрального анализа.

О НАНЕСЕНИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯ ТИПА ТЕЛ ВРАЩЕНИЯ

Р.П.Гель, Ю.Ю.Дулькин, Г.А.Дроботенко

Институт химии КНЦ АН СССР

В настоящей работе использовано устройство, позволяющее наносить равномерные по толщине и однородные по фазовому и химическому составу электролитические покрытия на любые по весу изделия и одновременно с электроосаждением обкатывать получаемые слои под нагрузкой, т.е. подвергать их поверхностно-пластическому деформированию. Качество покрытия на изделиях типа тел вращения взаимосвязано с размерами площади контакта, напряженно-деформированным состоянием приповерхностных слоев, степенью пластической деформации, природой взаимодействующих металлов, качеством исходной поверхности подложки и обкатываемых деталей, температурой электролиза, толщиной и структурой покрытия, содержанием в нем примесей, а также соотношением скоростей процессов электроосаждения и накатывания. Величина изменения высоты шероховатостей при малых нагрузках растет очень быстро, а затем рост замедляется. После первого нагружения поверхности наиболее высокие выступы, участвовавшие в контакте, деформируются и наклепываются, вследствие чего при повторном нагружении контакт становится упругим до тех пор, пока нагрузка не превысит первоначально приложенную. При повторном нагружении различие в сближениях много меньше.

В работе /1/ нами исследован состав и структурные особенности электролитического станида ниобия. Трудность в достижении эффективного результата при обкатке поверхности электрохимически синтезируемого интерметаллида заключается в его нетехнологичности, высокой хрупкости и твердости ($H_{\mu 20} = 700-900 \text{ кг/мм}^2$). Однако изменение давления существенно сказывается на микрорельефе поверхности даже такого непластичного материала как сплав ниобия с оловом. Исследованиями установлена оптимальная для конкретных условий нагрузка, превышение которой приводит к появлению трещин, отслоению.

1. Гель Р.П., Дроботенко Г.А., Колосов В.Н., Шевырев А.А. Состав и структурные особенности электролитического станида ниобия. Тезисы конф. "Металло-физика сверхпроводников", Киев, 1986, ч.3, с.326-327.

ХИМИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НИОБИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

А.М. Федоренко, Н.П. Нескоромный, Б.А. Соколов,
Т.А. Цыганкова, А.Н. Крылов

Симферопольский государственный университет им.М.В.Фрунзе,
г. Симферополь, НИИЭФА им. Д.В. Ефремова, г. Ленинград

Электрохимическое полирование (ЭХП) и химическое полирование (ХП) являются важнейшими технологическими операциями при изготовлении сверхпроводящих СВЧ - систем - ускоряющих волноводов, в процессе которых происходит формирование зеркальных и физически чистых поверхностей и обеспечивает требуемые геометрические размеры. Обеспечение высокого качества рабочей поверхности волноводов существенно снижает омические потери и, следовательно, позволяет достигнуть высоких рабочих параметров ускорителя заряженных частиц.

В настоящем сообщении обращено внимание на разработку технологии ЭХП и ХП с применением оригинальных комплексобразующих соединений (карбамида, тиокарбамида, гетероциклических азот-, кислород- и серусодержащие). Основное внимание уделено изучению механизма взаимодействия металла с компонентами растворов. Описаны также процедуры подбора компонентов с целью повышения качества обрабатываемой поверхности изделий из ниобия и станнида ниобия (полирование, анодирование).

В результате проведения исследований по разработке технологии электрохимического и химического полирования ниобия выявлены основные характеристики и параметры процессов, которые обеспечивают проведение работ в автоматическом режиме. При этом создана технологическая оснастка для обработки изделий сложного профиля, в том числе закрытых объемов. Разработаны и изготовлены катоды, обеспечивающие требуемую плотность тока, защиту изделия от водорода, равномерный съем металла, замену электролита, а также проведение селективного процесса обработки. Разработана технология нейтрализации отработанных электролитов ЭХП и ХП с последующим извлечением ниобия (> 80%).

ИССЛЕДОВАНИЕ УНИПОЛЯРНОСТИ МОЭ-СИСТЕМЫ НА НИОБИИ С
ПОМОЩЬЮ СТРУКТУРЫ $Nb - Nb_2O_5$ -РАСПЛАВ

В.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, В.П. Гомозов, Л.И. Скатков

Харьковский политехнический институт

Природа униполярной проводимости системы вентильный металл оксид-электролит /МОЭ-система/ и, в частности, структуры $Nb - Nb_2O_5$ -электролит до настоящего времени остается предметом дискуссии. Данное обстоятельство ограничивает перспективы расширения области применения оксидных конденсаторов, в которых анодная оксидная пленка /АОП/ Nb_2O_5 используется в качестве диэлектрика.

Структурными методами было установлено, что особенность ионнообменных процессов на границе оксид/электролит при катодной поляризации Nb_2O_5 является экстракция из приповерхностных слоев оксида анионов кислорода /ОА/, обуславливающая в АОП фазовый переход /ФП/ с изменением проводимости, инициированный разупорядочением в анионной подсистеме Nb_2O_5 . При этом, если в случае водного электролита процесс экстракции реализуется наряду с инжекцией в оксид протонов, при поляризации в расплаве KNO_3 ОА оказывается единственным ионнообменным процессом.

Таким образом, система $Nb - Nb_2O_5$ -расплав представляет особый интерес, поскольку позволяет выделить процесс ОА для изучения влияния последнего на свойства пятиоксида ниобия и исследовать механизм взаимодействия поверхностного слоя оксида с его объемом, обуславливающий изменение объемных характеристик Nb_2O_5 в результате приповерхностной экстракции.

В настоящей работе изменение свойств АОП Nb_2O_5 при катодной поляризации МОЭ-системы интерпретируется в рамках представлений о вольт-фарадных характеристиках контакта оксидный полупроводник/электролит при наличии в оксиде двух типов донорных центров.

Показано, что на начальной стадии катодной поляризации ФП с изменением проводимости происходит в приповерхностном слое АОП, в то время как экстрагирующиеся в оксид из металла электроны захватываются на "глубокие" уровни в объеме.

Рост концентрации носителей при ФП обуславливает поляризацию в электрическом поле области пространственного заряда "глубоких" доноров, концентрация которых становится достаточной для реализации ФП в объеме Nb_2O_5 .

О ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ АНОДНОЙ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА НИОБИИ ОТ СПОСОБА ЕЕ ФОРМИРОВАНИЯ

Байрачный Б.И., Ляшок Л.В., Васильченко А.В.

Харьковский политехнический институт

В связи с тем, что электролиты на основе ортофосфорной кислоты, применяемые для оксидирования ниобия, имеют некоторые технологические недостатки (например, необходимость длительной промывки в горячей воде), был разработан электролит на основе органических и неорганических аммонийных солей, не требующий промывки, в котором количество фосфорсодержащих анионов сведено к минимуму. Однако, при повышенной температуре скорость деградации анодного оксида, сформированного в таком электролите, оказалась слишком большой. Повысить стабильность ниобиевой анодной оксидной пленки (АОП) при термовоздействии удалось, легируя ее хром- и фторсодержащими анионами.

Оказалось также, что предварительная обработка образцов перед оксидированием в электролите при повышенной температуре и нестационарные способы формовки позволяют интенсифицировать операцию оксидирования ниобия.

Методами рентгеновской фотоэлектронной и оптической спектроскопии установлено, что характер распределения исследуемых легирующих веществ в ниобиевой АОП согласуется с известными данными об их распределении в танталовой АОП.

Импедансными методами изучалось влияние легирующих веществ на концентрацию ионизированных доноров в ниобиевой АОП и было показано, что она минимальна для пленки, сформированной в электролите, имеющем одновременно хром- и фторсодержащие анионы.

Анализ вольт-амперных характеристик позволил сделать вывод, что совместное легирование ниобиевой АОП этими анионами способствует зачистке процессов деградации пленки при повышенной температуре. Наблюдаемый эффект зависит от сочетания размеров анионов, их химических свойств, распределения в объеме АОП, а также от вида предварительной обработки образца и соотношения циклов формовки при нестационарном оксидировании.

СИЛИЦИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА В
РАСПЛАВЛЕННОМ ХЛОРИДЕ КАЛЬЦИЯ, НАСЫЩЕННОМ
ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

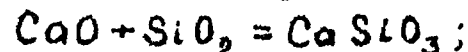
К.Г.Дикунов, В.Тхай, И.Н.Озерная, М.В.Бекин

Сибирский металлургический институт, институт
электрохимии УРО АН СССР

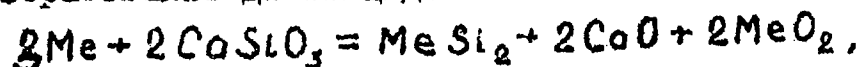
Целью данного исследования являлось получение коррозионностойких покрытий, устойчивых к воздействию агрессивных сред при высоких температурах. Образцы из йодидных титана, циркония и гафния выдерживали в течении 4-12 часов в расплавах хлорида кальция, насыщенного диоксидом кремния в интервале температур 1073-1223 К. После испытаний их обмывали от следов соли и взвешивали. Установлено, что в результате масса образцов увеличивалась. На поверхности образовывались покрытия темно серого цвета, обладающие высокой твердостью, коррозионной стойкостью и жаростойкостью и хорошей адгезионной прочностью.

Рентгенофазовый и металлографический анализ образцов показал, что образующиеся на поверхности покрытия обладают сложным строением. Они состоят из внешнего слоя, толщиной 40-60 мкм, который состоит из дисилицида титана, циркония или гафния, промежуточного, толщиной 2-7 мкм, а в случае титана и кристаллической вены, толщина которой колеблется от 20 до 170 мкм. Механизм, протекающих в расплаве реакций, предполагается следующий:

1). продукты гидролиза хлоридов образуют силикаты, которые растворяются в объеме расплава:



2). образование дисилицидов:



где Me — Ti, Zr, Hf.

В результате проведенных исследований определены оптимальные условия для получения устойчивых силицидных покрытий в зависимости от температуры расплава и времени выдержки.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ РАСПЛАВОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ГАЛОГЕНИДЫ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.Г.Поляков

Институт химии КНЦ АН СССР

Большой объем экспериментальных данных по электрохимическому исследованию расплавов, содержащих редкие элементы, накопленный к настоящему времени, характеризуется значительными противоречиями в трактовке механизмов электродных процессов. На примере хорошо изученных танталсодержащих галогенидных расплавов проанализирована природа наиболее часто встречающихся методических ошибок, рассмотрены их последствия. Показано, что реакции замещения лигандов, в особенности замещения галогенид-ионов оксид-ионами в лигандной оболочке тантала, являются причиной появления новых волн на поляризационных кривых, часто принимаемых за стадии перезаряда в катодном процессе.

Проанализированы причины появления оксид-ионов в галогенидных расплавах, рассмотрены реакции взаимодействия наиболее часто используемых в качестве элементов электрохимических ячеек материалов с исследуемыми расплавами. Уделено внимание методам подготовки щелочных галогенидов, контролю чистоты фоновых расплавов, очистке инертных газов, приготовлению галогенидов и комплексных галогенидов исследуемых редких элементов.

Рассмотрены ошибки, связанные с выбором материала индикаторного электрода. Показано, что образование интерметаллических соединений в процессе катодной поляризации, также приводит к образованию дополнительных волн, искажающих вольтамперограммы.

На примере расплавленной смеси хлоридов цезия, калия и натрия с добавками пентахлорида тантала и гептафтортанталата калия проиллюстрировано изменение вида вольтамперограмм при загрязнении расплава оксид- или гидроксид-ионами.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИОБИЯ В РАСПЛАВЕ

CsCl - KCl - NaCl - NbCl₅

И.Р.Елизарова, Е.Г.Поляков, Л.Н.Полякова

Институт химии КНЦ АН СССР

Катодное восстановление ионов ниобия в эвтектическом расплаве хлоридов цезия, калия и натрия, содержащем пентахлорид ниобия, было изучено методами линейной вольтамперометрии и полярографии со стационарными электродами в диапазоне концентраций $(0.4-4.0) \cdot 10^{-4}$ моль/см³ и температурном интервале 773-1023 К с использованием стеклоуглерода в качестве индикаторного электрода. Вспомогательным электродом и контейнером для расплава служила стеклографитовая ампула.

Вольтамперные кривые, снятые в стационарном режиме относительно серебряного электрода сравнения, имеют две площадки предельных токов с отношением тока второй волны к первой близким к 4.

Потенциостатический электролиз при потенциале первой волны не приводит к образованию катодного осадка или изменению поверхности электрода, что указывает на растворимость продукта восстановления в расплаве. Рентгенофазовый анализ продукта потенциостатического электролиза при потенциалах второй стадии восстановления, обнаруживает металлический ниобий.

На вольтамперных кривых при скорости развертки потенциала 0.125-4.0 В/с в исследуемом температурном интервале наблюдаются два пика восстановления при потенциалах $-(0.2-0.0)$ и $(0.7-0.5)$ В.

Были изучены зависимости потенциалов и токов пиков от концентрации и скорости поляризации. Анализ этих зависимостей показывает, что первая волна отвечает перезаряду $Nb^{(V)}$ до $Nb^{(IV)}$ и контролируется скоростью диффузии.

Исследование второй стадии восстановления проводили как в исходном электролите, так и в электролите, где $Nb^{(V)}$ был полностью переведен в четырехвалентное состояние металлическим ниобием и восстановление до металла протекало в одну стадию. Согласно диагностическим критериям метода ЛВА электродный процесс восстановления $Nb^{(IV)}$ до Nb^0 не осложнен химическими реакциями в объеме расплава и контролируется скоростью переноса заряда.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛИБДАТ-ИОНА В РАСПЛАВЕ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩЕМ КАТИОНЫ Li^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} .

Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев, В.И.Шаповал

Институт общей и неорганической химии АН УССР

В работе показано влияние катионного состава расплава на электродный процесс электровосстановления молибдат-иона на фоне вольфрамата натрия. Методом исследования выбраны потенциометрия и вольтамперометрия с единичной и циклической разверткой потенциала. Катионы вводили в расплав в виде безводных молибдатов. Анодом и контейнером для расплава служил платиновый тигель. В качестве индикаторного электрода использовали полупогруженные игольчатые платиновые и запаянные в кварц молибденовые. Электрод сравнения - платино-кислородный электрод Pt / O_2 ($P_{\text{O}_2} = 0,21$ атм.) | $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0,2\text{WO}_3$. Температура - 900°C .

Измерения равновесных потенциалов кислородного электрода при введении в расплав вольфрамата натрия различных молибдатов сильнополяризующих катионов показывают смещение потенциала в область более положительных значений, т.е. уменьшение активности ионов кислорода. С увеличением удельного заряда катиона наблюдается более значительное смещение. Исключение составляют молибдаты кальция и натрия.

Для выяснения влияния катионного состава на процесс электровосстановления молибдат-иона было проведено вольтамперометрическое изучение систем $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Me}_2^{n+}\text{MoO}_4$ (где $\text{Me}^{n+} - \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$). Наблюдаемые волны характеризуются следующими особенностями:

1. При увеличении удельного заряда катиона волна электровосстановления смещается в положительную область потенциалов (так, например, при переходе от катиона Na^+ к Al^{3+} смещение составляет порядка 1,0 В).

2. Нижнее граничное значение концентрации молибдата появления волны восстановления зависит от удельного заряда катиона.

3. С увеличением удельного заряда катиона наблюдается трансформация волны восстановления из S-образной в Г-образную.

Результаты вольтамперометрических измерений не подтверждают предположение, что в расплавах одинаковой кислотности электрод-

ный процесс должен характеризоваться одинаковыми параметрами. В расплавах одинаковой кислотности удельный заряд катиона оказывает существенное влияние на потенциал электровосстановления молибдат-иона. Так, потенциал электровосстановления молибдатов бария, магния, алюминия составляет соответственно 1,8 + 1,9 В, 1,4 + 1,6 В, 1,0 + 1,2 В.

Столь большое различие потенциалов электровосстановления молибдат-иона свидетельствует о том, что форма и состав электрохимически активных частиц зависят от катионного состава расплава.

Если бы электрохимически активной частицей являлся димолибдат-ион $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, то смещение потенциала составило бы лишь $\frac{4RT}{nF} = 0,067$ В при десятикратном увеличении концентрации молибдата.

Удельный заряд катиона влияет не только на потенциал, но и на характер электродного процесса. В расплавах, содержащих молибдат магния, выделение молибдена протекает с заметным перенапряжением, уменьшающимся с увеличением концентрации. В расплавах, содержащих молибдат алюминия, выделение молибдена происходит практически без перенапряжения и в сочетании с прямопропорциональной зависимостью предельного тока восстановления от концентрации молибдата алюминия свидетельствуют об обратимом протекании процесса электровосстановления. Анализ поляризационных кривых в полупологарифмической системе координат $E - \lg(i_d - i)$ дает количество электронов, переносимых в электродном процессе, равное $6,0 \pm 0,25$.

Таким образом, исследование электровосстановления молибдат-иона в расплаве вольфрамета натрия, содержащем катионы Li^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , показало зависимость параметров электровосстановления молибдат-иона и характера электродного процесса от удельного заряда катиона. Нам представляется, что как и было показано ранее, в оксидно-хлоридных расплавах катионный состав должен существенно влиять как на форму существования иона, так и на состав электрохимически активных частиц.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ РАСПЛАВА НА МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НИОБИЯ И ХРОМА

А.Л.Глаголевская, С.А.Кузнецов, П.Т.Стангрит

Институт химии КНЦ АН СССР

Ранее нами изучено влияние оснований-анионов фтора и кислорода на механизм электровосстановления комплексов ниобия и хрома. В настоящей работе установлено влияние жестких кислот катионов Al^{3+} и La^{3+} на механизм электровосстановления комплексов NbF_7^{2-} и $CrCl_6^{3-}$.

Вольтамперная кривая расплава $NaCl - KCl$, содержащего NbF_7^{2-} имеет два пика, отвечающих перезаряду $Nb(V)$ до $Nb(IV)$ и разряду $Nb(IV)$ до $Nb(0)$. Потенциал первого пика имеет значение $-0,63В$, а второго $-1,23В$ относительно серебряного электрода сравнения. При введении в расплав жесткой кислоты (Al^{3+}) высота первого и второго пика уменьшается, а при потенциалах $-1,05В$ появляется дополнительный острый пик. При мольном отношении $\frac{[Al]}{[Nb]} = 1,33$ на вольтамперных кривых остается лишь один пик электровосстановления при потенциале $-1,05В$. Потенциостатический электролиз при потенциалах, отвечающих этой волне приводит к осаждению на катоде в основном металлического ниобия, а анализ диагностических критериев позволяет сделать вывод об обратимом электровосстановлении. Полученные результаты могут найти объяснение, если предположить образование в расплаве иных, чем NbF_7^{2-} электрохимически активных частиц - гетерополиядерных комплексов $[Al_m Nb F_7]^{(3m-2)}$, из которых удастся реализовать перенос пяти электронов в узком неразрешенном интервале потенциалов. Повышение электроакцепторных свойств гетерополиядерных комплексов обусловлено, по-видимому, спецификой их строения. Другой причиной может явиться высокий положительный заряд гетерополиядерного комплекса (за счет Al^{3+}), что приводит к уменьшению отрицательной величины ψ_1 - потенциала, способствующего уменьшению перенапряжения восстановительного процесса.

В работе получены результаты, позволяющие высказать предположение об образовании гетерополиядерных комплексов хрома и лантана при внесении в расплав хлоридов натрия, калия, хрома, трихлорида лантана. Показана возможность стимулирования реакций диспропорционирования (ДП) с образованием покрытий и порошков ниобия и хрома за счет изменения кислотно-основных свойств расплава - путем введения в расплав жестких кислот. С использованием реакции ДП нанесены ниобиевые покрытия на стальные изделия малых размеров.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИОБИЯ С ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ

З.А.Алимова, В.Г.Кременецкий, Е.Г.Поляков,
Л.П.Полякова

Институт химии КНЦ АН СССР, Апатиты

Изучение взаимодействия ниобия с ниобийсодержащими расплавами галогенидов щелочных металлов имеет важное значение для разработки электролитического метода получения покрытий и электрорафинирования. Методом линейной вольтамперометрии было исследовано взаимодействие ниобия с эвтектическим расплавом хлоридов цезия, калия и натрия (68,15-16,25-15,6 мас.%) с добавкой гептафторниобата калия в стеклоуглеродной ампуле марки СУ-2000 (в ряде опытов в платиновом тигле) под атмосферой очищенного аргона.

Предварительными исследованиями было показано, что восстановление ниобия в расплаве $\text{CsCl}-\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{K}_2\text{NbF}_7$ протекает в две последовательные стадии: перезаряд $\text{Nb}(\text{V}) \rightarrow \text{Nb}(\text{IV})$ и дальнейшее восстановление $\text{Nb}(\text{IV})$ до металла. При введении металлического ниобия взаимодействие его с такими расплавами происходит по схеме:



При этом первая волна восстановления $\text{Nb}(\text{V})$ полностью сдвигается в анодную область и отвечает процессу окисления $\text{Nb}(\text{IV}) \rightarrow \text{Nb}(\text{V})$, что свидетельствует о полном смещении равновесия реакции меэвалентного взаимодействия (1) вправо.

Было изучено изменение концентрации четырехвалентных ионов ниобия в процессе установления равновесия реакции (1) при постоянной концентрации K_2NbF_7 (5 или 10 мас.%) и различных температурах. Показано, что скорость взаимодействия возрастает с увеличением температуры и концентрации гептафторниобата калия. Однако убыль массы ниобиевых образцов была меньше расчетной по реакции (1) и разница между расчетной и экспериментальной величинами увеличивалась с повышением температуры. Кроме того, было замечено, что до

введения ниобиевого образца в расплав, содержащий гептафторниобат калия, наблюдается увеличивающееся во времени смещение первой волны восстановления $Nb(V) \rightarrow Nb(IV)$ в анодную область, значительно возрастающее с повышением температуры, и в расплаве еще до введения металла присутствуют четырехвалентные ионы ниобия.

Дальнейшими исследованиями было показано, что причиной наблюдаемого несоответствия убыли массы образца и перехода $Nb(V)$ в $Nb(IV)$ является окислительно-восстановительная реакция



протекающая одновременно и независимо от реакции межвалентного взаимодействия (1).

Методом линейной вольтамперометрии найдена зависимость скорости окислительно-восстановительной реакции (2) от температуры и начальной концентрации гептафторниобата калия и ее эффективная энергия активации, равная 96,9 кДж/моль.

В дальнейшем расплавы, где ниобий находился в равновесной валентности равной четырем, были использованы для изучения скорости коррозии ниобиевых образцов. Коррозия ниобия в тройной эвтектике $CsCl-KCl-NaCl$, содержащей его четырехвалентные ионы (1,88-3,75 мас.% Nb) в температурном интервале 953-1073K незначительна и находится в пределах $(1-3) \cdot 10^{-4}$ г/см².ч. Скорость коррозии несколько увеличивается с температурой и практически не изменяется с концентрацией ниобия в расплаве.

Полученные значения скорости коррозии и независимость ее от концентрации говорят об отсутствии дальнейшего взаимодействия металлического ниобия с его четырехвалентными ионами с образованием ионов nižшей валентности.

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ UO_2 В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Н.П.Некрасова, А.М.Потанов, Н.О.Есина, В.Е.Комаров

Институт электрохимии УрО АН СССР

В расплавленных хлоридах щелочных металлов аноды из диоксида урана ведут себя подобно металлическим электродам /1/. Позднее было показано /2/, что при анодном растворении UO_2 в расплав переходят ионы уранила UO_2^{2+} и UO_2^+ . Соотношение между ионами различных степеней окисления зависит от температуры, катионного состава растворителя. Средняя величина валентности ионов уранила меняется в пределах 1,5 ~ 1,8. При измерении равновесных потенциалов UO_2 в хлоридно-фторидных расплавах /3/ авторы пришли к выводу, что в равновесии с UO_2 в хлоридно-фторидных уранилсодержащих расплавах находятся комплексные ионы $UO_2F_3^-$ и $UO_2F_4^{2-}$.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования анодного поведения электродов из UO_2 в хлоридно-фторидных расплавах. В качестве электродов использовали таблетки из порошкообразной UO_2 и диоксид урана, полученный электролизом уранилсодержащего хлоридного расплава. Хлориды и фториды K, Na, Cs очищали методом зонной плавки. Обнаружено, что при анодном растворении UO_2 в хлоридно-фторидных расплавах при температуре 700-820°C и отношении $[F]/[UO_2] = 2 \div 30$ образуются два вида продукта - часть UO_2 переходит в виде растворимого в расплаве продукта, а часть образует нерастворимое в расплаве (и в воде) соединение, которое распределяется в массе расплава в виде порошка либо образует на растворяемом UO_2 -электроде "шубу" (в случае электролитического UO_2), которая не препятствует прохождению тока. Выход по току для электролитического UO_2 по убыли веса электрода составляет примерно 105%, по анализу плава - 64%, для таблетки UO_2 - 94 и 63%, соответственно. На рис. I представлена рентгенограмма порошка, снятая на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в излучении $Cu_{K\alpha}$:

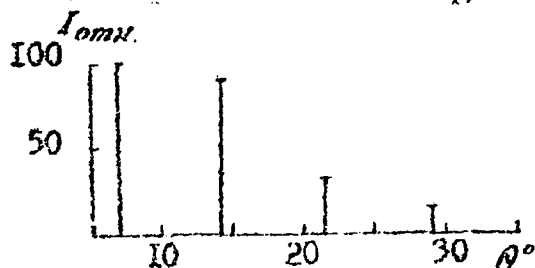


Рис. I Штрикхрентгенограмма порошка, полученного из расплава K, $UO_2/Cl, F$

Изменение катионного состава электролита приводит к смещению линий на рентгенограмме.

На рис.2 показаны снятые на спектрофотометре СФ-26 электронные спектры поглощения растворов, образующихся при анодном растворении UO_2 в расплавах $KCl-NaCl$ (а) и $KCl-NaCl+(KF-NaF)$ (б) при температуре $720^\circ C$.

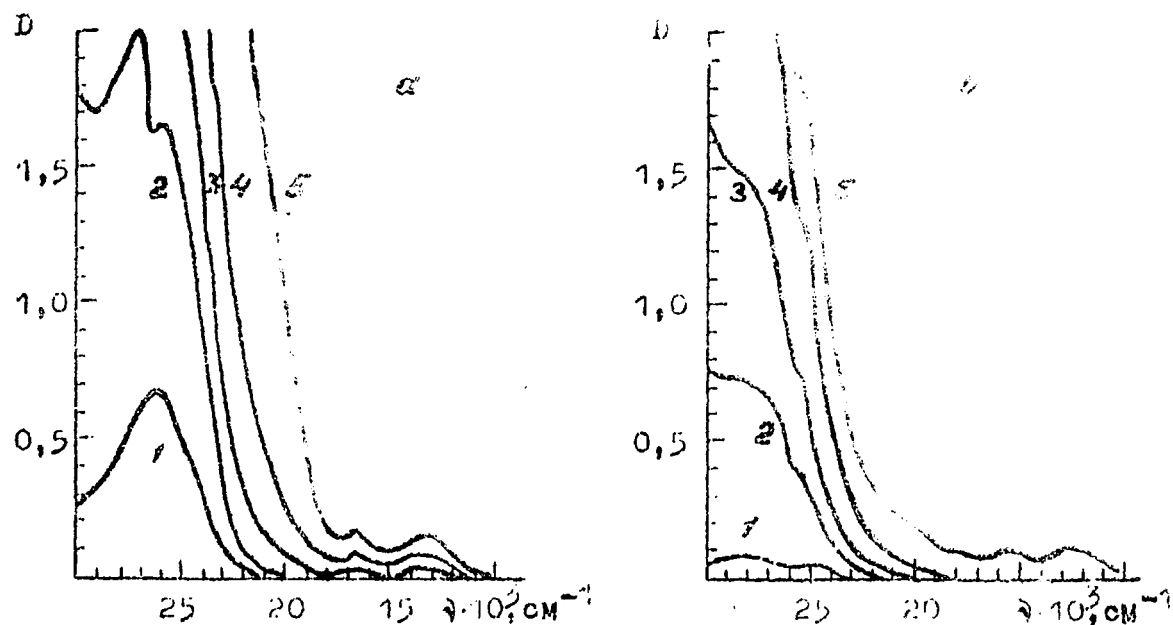


Рис.2 ЭСП уранилсодержащих хлоридного (а) и хлоридно-фторидного (б) расплавов при различных количествах пропущенного электричества (в Ампер-часах): 1-0,25; 2-1,25; 3-2,5; 4-5,0; 5-10 · 10⁻¹.

При пропускании равного количества электричества через ячейку оптическая плотность уранилсодержащих хлоридно-фторидных расплавов существенно ниже, чем в случае чисто хлоридного уранильного расплава, что связано с образованием в хлоридно-фторидных расплавах нерастворимого соединения, в состав которого входит ион уранила.

Литература

1. Смирнов М.В., Ивановский Л.Е. Ж. общ. хим. 1957, т.27, № 2, с.295-299
2. Некрасова Н.П. Равновесные электродные потенциалы UO_2 в расплавленных галогенидах щелочных металлов. Автореф. ... канд. хим. наук. Свердловск, УИЦ АН СССР. 1981. 17 с.
3. Комаров В.Е., Смоленок В.В. Тезисы докладов 3-й Всес. конф. по химии урана. М., Наука. 1978, с.90

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ Cu(II) В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ LiCl-KCl

О.С.Туляков, В.А.Никитин

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Кинетика электрохимического восстановления ионов двухвалентной меди исследована на вращающемся дисковом электроде. Выведено, что процесс восстановления до металла - двухстадийный, характеризующийся двумя диффузионными волнами. Первая стадия - перезаряд, отвечает уравнению:



Коэффициенты диффузии подчиняются известному уравнению:

$$D_T = D_0 \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (2)$$

где $D_0 = 1,607 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$

$E_A = 43,43 \text{ кДж/моль}$

В температурном интервале 673-773 К до концентраций $- 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3$.

При перезаряде не происходит накопления продуктов восстановления на электроде и волны имеют ярко выраженный предельный ток.

Начало второй волны, соответствующей второй одноэлектронной стадии:



на 1 В более катодно.

Во времени ион двухвалентной меди самопроизвольно переходит в Cu(I) , что характеризуется соответствующим смещением потенциала начала волн.

Процесс восстановления Cu(I) исследовался нами /1/. В данной работе при концентрации $< 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3$ отличия в поведении на фоне LiCl-KCl-CuCl_2 не обнаружено.

Реакция термоспада Cu(II) очевидно имеет более сложную природу, чем обратимый, одноэлектронный процесс.

Литература: О.С.Туляков, В.А.Никитин. Тезисы доклада УП Всесоюз. конф. по химии и технолог. редких щелочных металлов. Апатиты. 1988. С. 96.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ Ca (I) В РАСПЛАВЕ $\text{KCa} - \text{LiCa}$

В.А.Никитин, О.С.Туляков

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Анализ поляризационных кривых, полученных в условиях стационарной диффузии деполяризатора и с заданным гидродинамическим режимом^х в широком диапазоне концентраций CaCa в расплаве $\text{CaCa} - \text{KCa} - \text{LiCa}$, показал, что процесс электроокисления $\text{Ca(l)} \xrightarrow{-e} \text{Ca(l)}$ подчиняется диффузионной кинетике, зависимость $j = f(\omega^{1/2})$ - линейна. Это дает основания для расчета коэффициентов диффузии, D_a , по анодной части поляризационной кривой. Однако, при детальном рассмотрении токовых значений, отвечающих катодным и анодным процессам в расплаве $\text{CaCa} - \text{KCa} - \text{LiCa}$ во всем интервале концентраций CaCa , выявлено, что коэффициенты диффузии D_a , рассчитанные из анодных поляризационных измерений, превышают коэффициенты диффузии того же иона, найденные из катодных. Причем эти различия увеличиваются с ростом концентрации CaCa в исследуемой системе. Как было показано ранее [2] катодный процесс $\text{Ca(l)} \xrightarrow{+e} \text{Ca(p)}$ контролируется диффузионной кинетикой вплоть до концентраций $\text{CaCa} \sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ в расплаве $\text{KCa} - \text{LiCa}$ эвтектического состава.

Влияния роста концентрации CaCa на величины D_a , в случае катодных поляризационных измерений в исследуемом диапазоне концентраций, не регистрируются.

Известно, что соль CaCa_2 характеризуется термической неустойчивостью [3]. С ростом температуры наблюдается полный переход $\text{CaCa}_2 \rightarrow \text{CaCa}$, процесс сопровождается выделением свободного хлора.

В ионной форме эта реакция может быть представлена в виде уравнения:



^х Схема использованной в работе установки с описанием конструкции вращающегося дискового электрода аналогична приведенной в работе [1].

Обратимость этой реакции в хлоридных ионных расплавах показаны в работах /4,5/.

Используя концепцию реакционного кинетического слоя /6/ предложена модель процесса перезаряда $Cl(I) \xrightarrow{-e} Cl(II)$, протекающего на анодной волне, в соответствии с которой электродный процесс анодного окисления $Cl(I)$ осложнен последующей гомогенной химической реакцией (I) в результате которой вновь образуются электроактивные реагенты. С позиции выбранной модели с ростом концентрации Cl, Cl^e в расплаве увеличивается каталитический ток, что приводит к завышенным значениям коэффициента диффузии ионов $Cl(II)$ рассчитанным из анодных поляризационных измерений. Выполнены оценочные расчеты кинетических параметров реакции (I), протекающей в жидкой фазе в квазистационарных условиях из-за отсутствия равновесия химического потенциала хлора в газовой фазе и расплаве.

Л и т е р а т у р а :

1. Никитин В.А., Туляков О.С. Деп. ОНИИТЭХИМ г.Черкассы, 1986, № 773-ХП-86, 36 с.
2. Туляков О.С., Никитин В.А. УП Всесоюзная конференция по химии и технологии редких щелочных элементов, Апатиты, тезисы доклада, 1988, с.95.
3. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества.- М.; Химия, 1974, 406 с.
4. Шваб Н.А., Тимченко А.П. Укр.хим.ж., 1976, 42, № 9, с.980-983.
5. Тимченко А.П. Укр.хим.ж., 1978. 44, № 9, с.768-770.
6. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. - 343 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ЕВРОПИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТЕОРОВ

А.Г. Атанасянц, А.Н. Серёгин, А.В. Данилов

Московский химико-технологический институт им.Д.И.Менделеева

Выделение европия из смеси редкоземельных элементов (РЗЭ) средней группы (Sm, Eu, Gd) в солянокислых растворах осуществляется путём осаждения малорастворимого $EuSO_4$. С этой целью в настоящее время восстановление Eu^{3+} проводят химическим способом, используя цинковую пыль, с последующей обработкой H_2SO_4 . Это экологически грязный и дорогой процесс.

Нами разработан электрохимический способ восстановления европия из смеси РЗЭ на твёрдом катоде в солянокислых растворах. Методом циклической вольтамперометрии с треугольной разверткой напряжения на графитовом катоде определены катодные потенциалы пика (E_p)_к и полупика ($E_{pI/2}$)_к при различных скоростях развертки потенциала (ν от 0,01 до 1В/с), рассчитан параметр необратимости ψ , и установлено, что процесс электровосстановления европия протекает в области смешанной кинетики. Определены кинетические параметры процесса: коэффициент переноса катодной реакции $Eu^{3+} + e \rightleftharpoons Eu^{2+}$ ($\alpha=0,15$ при $\nu=1В/с$) и константа скорости реакции $k_s=6,75 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$. Найдены критерии $X_\nu = \frac{\partial \ln i_p}{\partial \ln \nu} = 0,5$ и $X_c = \frac{\partial \ln i_p}{\partial \ln C} = 1$ (i_p - ток пика, C - концентрация). Показано, что процесс электровосстановления европия на графите квазиобратим при скорости развертки потенциала $\nu=0,01 \text{ В/с}$ и становится необратимым при скорости развертки более 0,5В/с. Целесообразно процесс электровосстановления проводить в потенциостатических условиях при $\psi_k = -1В$ (н.х.э.).

Процесс электровосстановления европия весьма чувствителен к pH среды. Электролиз ведут из растворов с общей концентрацией РЗЭ 100г/л и концентрацией европия 15г/л. Максимальный выход по току $\eta=85\%$ достигается при pH=1,5 и температуре 24°C. По технологическим соображениям электролиз ведут в гальваностатических условиях и достигают степени извлечения 100% при пропускании полуторного количества электричества, соответствующее теоретическому; катодная плотность тока 0,02А/см². В электролизёре катодит от анолита отделён ионнообменной мембраной. По окончании электролиза катодит поступает в кристаллизатор. Туда подают 10% (масс.) H_2SO_4 и поддерживают температуру 4°C. Осадок $EuSO_4$ отфильтровывают и сушат.

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЕВРОПИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

А.Г.Атанасянц, Ю.А.Сенькин

Московский химико-технологический институт им.Д.И.Менделеева

Разработка процесса электрохимического извлечения европия из азотнокислых растворов редкоземельных элементов взамен существующего химического способа позволила бы решить целый ряд технологических, экологических, социальных проблем.

Из поляризационных кривых, полученных при различных концентрациях европия в растворе азотной кислоты на графитовом электроде, следует, что плотность тока суммарного процесса растёт с увеличением концентрации европия, а, следовательно, растёт и скорость восстановления европия. Это указывает на принципиальную возможность восстановления европия(III) до европия(II) в азотнокислой среде с последующим извлечением в виде нерастворимого осадка EuSO_4 . Построением кривых $i - \varphi$ линейной развёрткой потенциала, циклических вольтамперограмм с треугольной развёрткой потенциала была определена область протекания целевой реакции $\text{Eu}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$.

Наряду с целевой реакцией на катоде протекает реакция восстановления водорода. Исследованием степени извлечения европия от кислотности раствора определена область оптимального значения pH, где степень извлечения европия максимальна.

Помимо потенциала и кислотности раствора одним из важных факторов является температура процесса восстановления европия. Зависимость степени извлечения европия от температуры имеет экстремальный характер с максимумом около 50°C , что, очевидно, объясняется преобладанием скорости обратной реакции окисления европия при повышенных температурах.

Проведение препаративного электролиза в герметичной ячейке с разделёнными солевым мостиком катодным и анодным пространствами (при этом катодит подвергается предварительной деоксигенизации аргоном) в области определённых параметров (φ , pH, T) в настоящее время позволяет достичь степени извлечения европия из азотнокислого раствора до 90% и выхода по току целевой реакции до 60%.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ
ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ
РАСТВОРОВ ХЛОРИДА ЛИТИЯ.

Л.Г.Стариковский, М.В.Певницкая, Н.П.Конупало

Институт химии твердого тела и переработки
минерального сырья СО АН СССР

при создании экологически чистых технологий стоит вопрос об утилизации сточных вод и промежуточных технологических растворов различных химических производств, что позволит решить не только экологические вопросы, но и получить дополнительные товарные продукты. Электромембранные методы представляют альтернативу энергоемкому методу выпаривания, широко применяемому для этой цели в промышленности. При этом одновременно с концентрированием электролитов возможно глубокое обессоливание растворов до уровня чистой воды.

В работе исследованы возможности концентрирования растворов хлорида лития с применением электродиализа и электроионирования.

Исследования проводились на модельных растворах хлористого лития с использованием лабораторной электродиализной ячейки с толщиной камер обессоливания 0,5 см. В случае электродиализа камеры обессоливания заполнялись сетчатыми сепараторами, а при электроионировании — смешанным слоем ионитов в соотношении А:К=1,5:1,0. Обработка растворов производилась в циркуляционном режиме, с постоянной скоростью циркуляции 33 л/час, на аппарате поддерживалось постоянное напряжение, при этом контролировались ионные концентрации хлора и лития, рН диализата и концентрата, ток на аппарате.

Электродиализ. В настоящей работе исходная концентрация модельных растворов хлорида лития составляла 2,5–3,0 г/л. Показано, что при обессоливании исходного раствора в 100–150 раз, в камере концентрирования удается достичь концентрации хлорида 50–60 г/л. При концентрации порядка 100 г/л процесс обратной диффузии становится заметным и такой глубины обессоливания достичь не удастся. По-видимому, для дальнейшего концентрирования необходимо организовать процесс в несколько ступеней. Скорость переработки и глубина очистки раствора зависят от напряжения на аппарате — с увеличением напряжения скорость переработки раствора в расчете на единицу площади парных мембран увеличивается (см. таблицу).

В процессе концентрирования рН обессоленного раствора от ис

ходного значения 5,6 изменялся в кислую область до 3,0, а после снижения концентрации раствора до нескольких мг/л повышался до 8-9 в зависимости от времени циркуляции раствора.

Электроионирование. В этом случае, как и при электролизе, обессоливание до концентраций 2-3 мг/л по ионам Li^+ достигалось при концентрации рассола 50 г/л. Предельная концентрация рассола в этом случае не определялась. Но при электроионировании сопротивление аппарата заметно снизилось, что позволило вести процесс с одинаковым начальным током при напряжении в два раза меньшем, чем при электролизе. Скорость переработки раствора оценивалась по параметру W_n :

$$W_n = \frac{V \cdot \lg C_0 / C_t}{S \cdot \lg n \cdot t},$$

где C_0 и C_t - начальная и текущая концентрации раствора в перерабатываемом объеме V ; n - степень обессоливания; t - время переработки порции раствора V , S - полезная площадь мембраны.

При электроионировании pH дилтата, при данном соотношении смол в смеси, от исходного значения смещался в щелочную область до 11,3, а к концу цикла обессоливания снижался до 8-9. То обстоятельство, что pH растворов при обоих методах проходит через области щелочных значений, становится существенным в случае растворов, где кроме лития могут быть катионы, образующие нерастворимые гидроксиды. Этот вопрос требует дополнительного изучения.

В таблице приведены параметры обоих методов:

Метод	И. в	$\varphi_{нач.}$, А	$C_{кон.}$, г/л	W_n л/час·дм ²
Электролиз	20	1,85	0,013	0,15
	40	2,80	0,002	0,26
Электроионирование	20	2,80	0,002	0,50

Как видно из табл., при одних и тех же скорости циркуляции и геометрии аппаратов, в случае электроионирования, скорость переработки при заданной степени обессоливания $n=100$ выше при меньшем напряжении на аппарате.

Таким образом, оба электромембранных метода можно считать для обессоливания и концентрирования разбавленных растворов лития. Выбор метода должен решаться с учетом ряда других задач и объектов.

ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ С ТРЕХМЕРНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

В.К.Варенцов, В.В.Прокофьев

Институт химии твердого тела и переработки минерального
сырья СО АН СССР, СКБ горнообогатительного оборудования

Проблема интенсификации электрохимических процессов в растворах, разбавленных по электроактивным компонентам, является актуальной при решении различных практически важных задач. Например, в гидрометаллургии такого рода растворы получают при вскрытии руд и концентратов, при подземном и кучном выщелачивании, эти растворы являются источником получения металлов. Гальванотехника и ряд отраслей промышленности теряют многие тысячи тонн металлов, в том числе благородных, редких и цветных с промывными и сточными водами, являющимися источником отравления окружающей среды.

Исследования, связанные с решением перечисленных задач, были развернуты широким фронтом как у нас в стране, так и за рубежом в начале 70-х годов. Это привело к разработке принципиально новых способов и реакторов, позволивших значительно повысить производительность электрохимических процессов при электролизе растворов, содержащих электроактивные компоненты в малых концентрациях. Интенсификации процессов удалось достичь за счет использования проточных объемно-пористых или трехмерных электродов с высокоразвитой реакционной поверхностью. В настоящее время известны различные варианты такого рода электродов: суспензионные, псевдооживленные, волокнистые углеродистые и металлические, пластинчатые, сетчатые и другие подобные системы.

В результате исследований, выполненных в ИХТТИМС разработаны процессы с углеродными волокнистыми электродами (УВЭ). Сравнение УВЭ с перечисленными трехмерными системами показало, что УВЭ обладают наиболее высокими потенциальными возможностями интенсифицировать процессы в разбавленных растворах. Величины удельных реакционных поверхностей для УВЭ достигают $500-600 \text{ см}^2/\text{см}^3$, значения коэффициентов массопередачи $7 \cdot 10^{-2} - 10^{-2} \text{ см/с}$, что позволяет интенсифицировать процессы электролиза в разбавленных растворах на два-три порядка относительно электролиза на плоских электродах.

Очевидно, что помимо принципиальных возможностей того или иного вида электродов интенсифицировать процесс электролиза необ-

ходимо учитывать возможность создания на основе этих электродов промышленной аппаратуры, надежной и удобной в эксплуатации. Отсутствие в промышленности опыта создания электролизеров с УВЭ потребовало разработки основных принципов их конструирования и требований к конструкциям и установкам на базе электролизеров с УВЭ. В результате совместных работ ИХТТИМС и СКБ горнообогатительного оборудования разработан новый класс электролизеров с проточными объемно-пористыми электродами. Конструкции электролизеров выделены в следующие группы: 1. Электролизеры корпусного типа с электродными камерами кассетного типа. 2. Электролизеры пакетного или фильтр-прессного типа. 3. Электролизеры с движущимся катодом. 4. Электролизеры с пластинчатым или сетчатым электродом.

На основе электролизеров с электродными камерами кассетного типа разработан параметрический ряд аппаратов, параметрический ряд установок для локальной обработки растворов гальванических производств, а также типовые проекты отделений электролиза и "электроэлюирования". Электролизеры типа ЭУ-ІМ и параметрического ряда ЭУ-ІВ + ЭУ-ІОВ используются для извлечения металлов из растворов гидрометаллургических и гальванических производств. По технико-экономическим показателям электролизеры типа ЭУ превосходят зарубежные и отечественные аналоги, используемые для извлечения металлов из разбавленных растворов.

Результаты промышленных испытаний и эксплуатации электролизеров с УВЭ показали, что они могут использоваться для решения различных народнохозяйственных задач: в гидрометаллургии для извлечения золота и серебра из растворов десорбции металлов из ионообменных смол и активированных углей, растворов выщелачивания этих металлов из различных промпродуктов; для извлечения металлов платиновой группы из растворов выщелачивания промпродуктов; для лабильзации комплексов платиновых металлов перед их сорбционным или экстракционным извлечением; для извлечения благородных и цветных металлов из растворов рафинирования меди, никеля, цинка; в гальванотехнике для извлечения благородных и цветных металлов из промывных растворов и электролитов, кондиционирования электролитов; для извлечения серебра из растворов кино - фотокопировальной промышленности, а также для обезвреживания токсичных компонентов растворов различных отраслей промышленности.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИИ В ВЧ-ПОЛЕ

Брамин В.А., Стась И.Е., Тищенко Т.С., Поллюва Е.В., Арисова И.А.
Алтайский государственный университет, г.Барнаул

Воздействие на раствор электролита высокочастотного электромагнитного поля приводит к значительному (2-10 раз) ускорению электродных процессов, лимитируемых как стадией доставки вещества к поверхности электрода, так и собственно электрохимической стадией. Эффект обнаружен в широком диапазоне концентраций электролита - $n \cdot 10^{-7}$ - 2 М. О степени интенсификации катодного процесса судили по увеличению предельного тока вольтамперной кривой при выделении компонентов из разбавленных растворов и по увеличению массы катода при электролизе концентрированных растворов [1,2].

Изучена зависимость скорости извлечения компонентов из раствора от частоты налагаемого поля для 12 элементов: $Cu, Cd, Pb, Te, Sn, Zn, Bi, In, Mn, Li, K, Na$. В изученном диапазоне частот для каждого элемента выявлено от 1 до 5 значений частоты, при которых скорость восстановления металла максимальна. Так, например, величина предельного тока восстановления Bi (III) ($C=5 \cdot 10^{-7}$ М) из 2 М раствора HCl возрастает максимально в 8,8-9,7 раз при $f=53, 76, 129$ МГц, ток восстановления ионов Pb (II) из раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М $Pb(NO_3)_2 + 0,1$ М HCl при экстремальных для него частотах 72, 95, 133 МГц возрастает в 3,1-4,5 раз, максимальная скорость восстановления Cu (II) ($C=2$ М) из пиррофосфатного электролита достигается при $f=60$ МГц и превышает скорость данного процесса в отсутствие поля в 1,5-8,0 раз.

Эффект наблюдали в интервале температур 3-55 °С в водных растворах различного состава, а также в неводных растворителях. Показано, что положение экстремумов на зависимости предельный ток-частота, а также степень ускорения электродного процесса зависит не только от природы электроактивных частиц, но также от химической формы, в которой данный элемент присутствует в растворе, и природы растворителя. Так, при переходе от аквакомплексов к галогенидным Pb (II) обнаружено постепенное увеличение отношения предельного тока при заданной частоте ВЧ-поля I_f к

предельному току в отсутствие поля I_0 : для $[Pb(H_2O)_x]^{2+}$ $(I_f/I_0)_{max} = 2,8$, при переходе от хлоридных к иодидным комплексам $(I_f/I_0)_{max}$ возрастает от 4,5 до 13,9. При этом изменяется также положение экстремумов на зависимости ток-частота.

В качестве растворителей использовались вода, диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА). Извлечение щелочных металлов проводили из ДМФА с добавлением $(C_4H_9)_4NI$ для уменьшения сопротивления раствора. Увеличение I_f/I_0 составило для Na - 3,8 раз, для K - 11 раз, для Li - 1,7 раз при $C = 10^{-4} - 10^{-6}$ М. При сравнении скорости восстановления Cd (II) и Pb (II) в ВЧ-поле из водных растворов, а также ДМФА и ДМСО было установлено, что величина I_f/I_0 максимальна в водных растворах, в растворах на основе ДМФА и ДМСО степень увеличения тока меньше. При переходе к неводным растворителям происходит смещение частот максимумов предельного тока. Так, для Cd максимальное увеличение тока наблюдается при $f = 88, 186$ МГц (растворитель H_2O), при $f = 50, 180$ МГц (растворитель ДМФА) и при 160 МГц (растворитель ДМСО).

Изменение температуры и концентрации раствора влияет на степень интенсификации электродного процесса и не изменяет положения экстремумов.

Вследствие того, что для различных электролитов максимальное увеличение скорости наблюдается при различных частотах, то путем выбора соответствующей частоты электромагнитного поля можно повысить селективность выделения компонентов из раствора. Например, при совместном выделении ионов Pb (II) и Cd (II) ($C = 10^{-6}$ М) соотношение предельных токов этих металлов в зависимости от частоты изменялось от 1,8 до 6,6 [3].

Таким образом, воздействуя на раствор электролита ВЧ-полем, можно существенно повысить интенсивность и селективность извлечения различных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брамин В.А., Стась И.Е. //Электронная обработка материалов. -1988. -№4. -С.44-47.
2. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. //Журн. аналит. химии. -1988. -Т.43. -№7. -С.1157-1165.
3. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. //Журн. аналит. химии. -1988. -Т.43. -№4. -С.632-635.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

И.П.Толкунов, П.Т.Стангрит

Институт химии КНЦ АН СССР

К настоящему времени достигнуты значительные успехи в практике применения экстракции в аналитической химии и технологии для извлечения и очистки редких металлов, однако, в современных условиях обострения экологических проблем, становится актуальным уменьшение утилизируемых стоков, использование безреагентных методов, например, электрохимических процессов с применением ионообменных мембран.

Для рекстракции тантала из трибутилфосфата (ТБФ) и циклогексана (ЦГН) обычно используют раствор фторида аммония (150 г/л), который необходимо впоследствии утилизировать. Рекотракция тантала водой /1/ влечет за собой увеличение растворимости экстрагентов, образование устойчивых эмульсий и неполное выделение тантала; при использовании мембран из-за неизменной границы раздела этого не происходит. Мы исследовали извлечение тантала из растворов ТБФ и ЦГН под действием постоянного электрического тока с помощью лавсановой и ионообменных мембран МА-40 и МК-40 и естественной границы раздела фаз между органическим и водным растворами.

Низкое извлечение 0.7% и выход по току (ВТ) 0.5% при использовании МК-40 подтверждает, что тантал находится в основном в виде анионов. При использовании всех остальных мембран за несколько часов работы удавалось достичь извлечения 99.0-99.5% при ВТ для МА-40 ~30%, лавсан ~70% и граница раздела фаз 150%. Последняя цифра означает, что выделение тантала из органической фазы происходит как за счет прохождения тока, так и за счет рекотракции (комплексобразование в водном растворе).

1. Бабкин А.Г., Майоров В.Г., Николаев А.И. Экстракция ниобия, тантала и других элементов из фторидных растворов.- Л.: Наука, 1988.- 224 с.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПУЛЬСАЦИОННЫМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТА

В.А.Чернов, В.И.Кушнерев, Т.Ф.Воронина, А.П.Павлинов

ВНИИ неорганических материалов

Одним из способов интенсификации электрохимических процессов является перемешивание электролита. При этом пульсационное перемешивание предпочтительно, поскольку позволяет организовать достаточно интенсивное перемешивание в узких (20-50 мм) межэлектродных слоях электролита и исключает движущиеся элементы из контакта с агрессивной средой электролита /1/. Имеющиеся технические решения позволяют переоборудовать существующие конструкции ванн под пульсационное перемешивание.

Пульсационные системы перемешивания для ящичных и фильтр-прессных вариантов выполнения электролизеров представляют собой неподвижно смонтированные в аппарате сопловые устройства, ориентированные вдоль электродов и преобразующие пульсацию электролита в потоки, оmyвающие поверхность электродов /2/. Использование пневматической системы пульсации позволяет реализовать в пространстве между электродами размером 1×1 м вихревое течение электролита со скоростями до 0,3 м/с и характерным размером вихрей до 20 см. При этом для электролита с вязкостью и плотностью близкими к воде реализуются числа Рейнольдса $10^3 + 10^4$, т.е. достигается турбулентный режим течения.

Нами исследовано влияние гидродинамики на процесс массопереноса в пространстве между электродами промышленного размера 1×1 м. Интенсификация массопереноса оценивалась коэффициентом, равным отношению предельных токов в условиях пульсационного перемешивания и без него.

На рисунке 1 в качестве примера показана зависимость K от Re для различных частот пульсации.

Обработка результатов исследований показала, что коэффициент интенсификации пропорционален средней скорости в соплах в степени 0,5 для ламинарной области ($Re < 1000$) и в степени 0,8 для турбулентной области ($Re > 1000$). Это хорошо согласуется с теоретическими представлениями /3/.

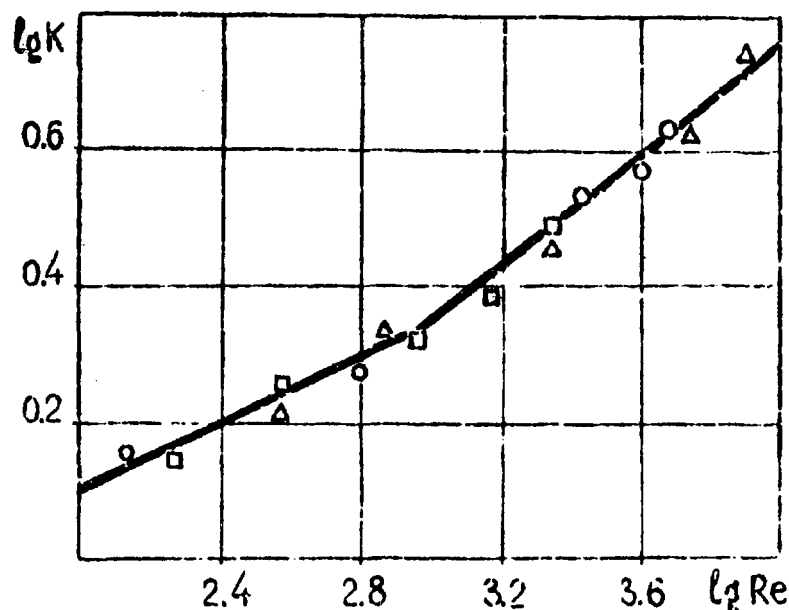


Рис. 1. Зависимость коэффициента интенсификации массопереноса от числа Рейнольдса

□ - частота пульсации 26 мин⁻¹; ○ - частота пульсации 42 мин⁻¹; Δ - частота пульсации 60 мин⁻¹.

Результаты исследований позволяют достаточно точно оценить степень интенсификации в зависимости от геометрии межэлектродного пространства и параметров пульсации (частота и размах колебаний). Показано, что использование пневматической пульсации позволяет интенсифицировать массоперенос к поверхности электрода в 5 и более раз.

Пульсационные электролизеры опробованы в промышленных условиях для целого ряда электрохимических процессов, в том числе для процессов окисления церия и восстановления европия.

В частности, для окисления церия использовался опытно-промышленный электролизер ящичного типа. Была достигнута степень окисления церия в растворе 98,5% при среднем выходе по току 60%. Расход электроэнергии на окисление 1 кг церия составил 3,5 кВт-ч.

1. Чернов В.А. и др. Хим.пром. 1983, № 3, с. 54-57.

2. Авт.свид. СССР № 476764, Б.И. 1975 № 15.

3. Левин В.Р. Физико-химическая гидродинамика. Издательство М., 1967.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ
ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРО-
ЛИТИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ .

Бушков В.Н.

Сельскохозяйственный институт, г. Полтава.

Важность решения проблемы извлечения цветных металлов, в том числе и никеля, из различного рода разбавленных растворов (промышленных вод гальванических производств, сточных вод металлургических предприятий и т.п.) обусловлена как токсичностью ионов цветных металлов, так и их достаточно высокой стоимостью и дефицитностью /1/. Для извлечения металлов из упомянутых выше растворов может быть использован электролиз с применением электродов из углеродных волокнистых материалов. Применение в качестве катодов таких материалов позволяет значительно интенсифицировать процесс электролиза /2/, что делает эффективным использование электрохимической технологии для извлечения металлов из разбавленных растворов.

В данной работе представлены результаты исследований по электролитическому извлечению никеля из разбавленных растворов, моделирующих по составу соответствующие промышленные воды гальванических производств, рассчитаны приемлемые технологические схемы для осуществления этого процесса.

В исследованиях использовались растворы с содержанием никеля менее 1 г/л. Изучено влияние плотности тока, температуры, pH, скорости потока раствора через электрод, а также электропроводностей раствора и электрода на эффективность извлечения никеля.

Предложены технологическая схема и режим электролиза, позволяющие улавливать не менее 99% металла. Затраты электроэнергии на извлечение никеля составляют около 20 кВт·ч/кг. Извлеченный никель может быть легко утилизирован, например путем использования в качестве растворимого анода в ванне никелирования.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Цыганков А.П., Лаумянская Г.А., Балацкий О.Ф., Кержаков В.И. - Хим. пр-ть, 1981, №1, с.36-39.
2. Бек Р.Ю. - Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1972, вып. 6, №14, с.11-20.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ВОЛЬФРАМИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

И.Я.Шевцова, А.Ю.Сафронов, А.В.Кашевский, А.С.Черняк

Иркутский государственный университет

Электрохимическое выщелачивание ценных элементов позволяет интенсифицировать переработку минерального сырья, исключает необходимость использования экологически неблагоприятных высокотемпературных процессов, снижает расход реагентов. Воздействие электрического тока приводит к избирательному разрушению и деформации кристаллической решетки и облегчает химическое разложение упорных минералов, способствуя интенсификации процесса выщелачивания.

Исследовано влияние потенциостатической поляризации на процессе разложения вольфрамита в 1 М растворах HClO_4 в воде, пропиленкарбонате (ПК) и пропиленгликоле (ПГ). Поляризации проводили в потенциостатическом режиме в интервале потенциалов $-0,2 + 1,2$ В на платиновой подложке.

Установлено, что в водных растворах 1 М HClO_4 электрохимическое выщелачивание вольфрама не наблюдается. Однако при этом происходит выщелачивание марганца, не зависящее от потенциала, подаваемого на подложку. Растворение иона железа интенсифицируется при катодной поляризации в области потенциалов $0,0 + -0,2$ В. Выщелачивание вольфрама, железа и марганца в 1 М растворах HClO_4 в ПГ в режиме поляризации незначительно. Таким образом, в указанных условиях ни сама кислота, ни ПГ специфического влияния на процесс выщелачивания металлов не оказывают.

В 1 М растворах HClO_4 в ПК на кривых выщелачивания в анодной области потенциалов обнаружены четкие максимумы в области потенциалов $0,8 + 1,0$ В для вольфрама, $\sim 1,0$ В для железа и $\sim 0,8$ В для марганца. В то же время, из формы кривых выщелачивания следует, что в первую очередь (при достижении потенциала $\sim 0,3$ В) в раствор переходит железо, затем марганец ($E \sim 0,5$ В) и в последнюю очередь вольфрам (начиная с $E = 0,6$ В). При объяснении наблюдаемых явлений предполагается, что анодная поляризация подложки приводит к окислению железа (II) и марганца (II) в кристаллической решетке вольфрамита. Это, в свою очередь, ведет к переходу указанных металлов в раствор и частичному разрушению кристаллической решетки минерала, что способствует переходу в раствор вольфрама.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ / ПАВ /
НА ВКЛЮЧЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТОДНУЮ МЕДЬ

В.С.Колеватова, Э.А.Симкин, М.М.Жаркий, Б.М.Голиков
Н.С.Миринцова

Пермский политехнический институт

Черновзля медь, поступающая на электрорафинирование, содержит драгоценные металлы. Значительная часть их в виде мельчайших взвешенных в электролите частиц шлама включается в катодную медь и теряется безвозвратно. Потери эти зависят от скорости седиментации шлама - чем быстрее коагулируют и осаждаются частицы шлама, тем меньше соосаждение их с медью.

Частично драгметаллы теряются вследствие совместного с медью разряда их ионов.

В работе прослежено влияние ПАВ на оба пути потерь драгоценных металлов. В качестве добавок ПАВ испытывался алкомон ОС-2.

Соосаждение драгоценных металлов с катодной медью в электролите рафинирования исследовали в лаборатории методом парциальных поляризационных кривых и с помощью меченых атомов по радиоактивному изотопу Ag^{110m} и в условиях промышленного электролиза. Исследование седиментации шламов проведено непосредственно на производстве со свежими шламами на заводских оборудовании и растворах.

Установлено, что включение, например серебра, за счет торможения разряда сокращается в 7,5 раз (при концентрации добавки 5 мг/л).

Испытания скорости осветления промышленных электролитов от шламов показали, что введение в электролит 10-100 мг/л алкомона ОС-2 обеспечивает полное осветление электролита и сокращение времени отстаивания шлама в 3,5-4 раза. При этом медь, полученная на катоде соответствует марке М0ку, содержание драгметаллов снижается в катодном металле на 10-15% одновременно на 7% уменьшается содержание серы.

Т.е. алкомон ОС-2, ингибируя процесс разряда ионов и способствуя седиментации шлама, тормозит включение драгметаллов в катодную медь и снижает безвозвратные потери их.

ВЫДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ НА ЖИДКИХ ВИСМУТЕ, СВИНЦЕ И СПЛАВАХ СИСТЕМЫ ВИСМУТ-СВИНЕЦ

А.Г.Морачевский, Е.Б.Клебанов, О.О.Твардадзе

Политехнический институт, Ленинград. Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР, Тбилиси

В настоящей работе впервые изучена термодинамика процесса сплавообразования при выделении стронция на жидких висмуте, свинце и их сплавах. На основании измерений величины деполаризации при выделении стронция на сплавах различного состава рассчитаны термодинамические характеристики сплавов. Исследование выполнено методом снятия поляризационных кривых в импульсном гальваностатическом режиме при 900 К. Такой метод является весьма эффективным при изучении жидких сплавов, не выдерживающих длительного контакта с расплавленным электролитом. В качестве электролита использовался расплав $KCl - SnCl_2$. Содержание стронция в сплавах определялось атомно-абсорбционным анализом.

Величины предельных коэффициентов активности стронция γ_{Sr}^0 растворенного в жидких сплавах висмут-свинец теоретически рассчитаны с помощью уравнений, предложенных Вагнером (1) и Блэндером (2). Результаты расчетов приведены в таблице. Хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о возможности применения этих уравнений для оценки предельных значений коэффициента активности γ_{Sr}^0 .

X_{Pb}	X_{Bi}	γ_{Sr}^0 по (1)	γ_{Sr}^0 по (2)	γ_{Sr}^0 экп.
0,10	0,90	$6,7 \cdot 10^{-12}$	$6,5 \cdot 10^{-12}$	-
0,20	0,80	$6,9 \cdot 10^{-12}$	$6,6 \cdot 10^{-12}$	-
0,33	0,67	$8,4 \cdot 10^{-12}$	$8,0 \cdot 10^{-12}$	$8,4 \cdot 10^{-12}$
0,40	0,60	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$9,4 \cdot 10^{-12}$	-
0,50	0,50	$1,32 \cdot 10^{-11}$	$1,39 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$
0,60	0,40	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	-
0,67	0,33	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$
0,80	0,20	$8,6 \cdot 10^{-11}$	$8,3 \cdot 10^{-11}$	-
0,90	0,10	$3,7 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	-

СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ МОЛИБДАТ-ИОНА С
КАТИОНАМИ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Х.Б.Кушхов, Д.Г.Супаташвили, И.А.Новоселова, В.И.Шаповал,
Н.А.Гасвиани

Институт общей и неорганической химии АН СССР
Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР

Методом циклической вольтамперометрии изучено влияние ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , PO_3^- на процесс электровосстановления молибдата натрия в хлоридном расплаве $Na, K / Cl$ на платиновом электроде при температуре $700 \pm 750^\circ C$. Показано, что введение указанных ионов в расплав приводит к изменению природы электродного процесса: осаждение диоксида молибдена сменяется выделением металлического молибдена. Одновременно происходит смещение потенциалов выделения молибдена в положительную область.

Так, при введении хлоридов кобальта (никеля) в молибдат-содержащий хлоридный расплав на $I-\varphi$ кривых имеются две волны: первая - волна электровыделения кобальта (никеля); вторая - волна электровыделения молибдена. Разность потенциалов выделения кобальта (никеля) и молибдена составляет порядка $(0,9 \pm 1,0) В$ и $(1,1 \pm 1,2) В$ соответственно, что значительно превышает допустимые значения для осуществления их совместного электровосстановления в квазиравновесном режиме. А это является одним из основных условий получения интерметаллидов $Co_x Mo$ ($Ni_x Mo$).

Введением в указанные электролиты такой сильной кислотной добавки, как Mg^{2+} , удалось совместить волны электровыделения Co и Mo , а также сблизить разность потенциалов выделения никеля и молибдена до 250 мВ. Совместное электровыделение никеля и молибдена при одинаковых потенциалах достигается при введении в расплав ионов PO_3^- .

Таким образом, изменяя потенциал выделения молибдена с помощью кислотных добавок, нам удалось найти условие для совместного электровосстановления ионов кобальта (никеля) и молибдат-иона. Потенциостатический электролиз этих систем позволил нам по данным рентгенофазового анализа получить интерметаллические соединения кобальта (никеля) с молибденом в виде высокодисперсных порошков и покрытий.

СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА И КОБАЛЬТА ИЗ ОКСИГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Х.Б.Кушхон, Д.Г.Сунаташвили, И.А.Новоселова, В.И.Шоповал,
Н.А.Габулиани

Институт общей и неорганической химии АН УССР

Институт неорганической химии и электрохимии АН УССР

Научно-технический прогресс в нашей стране во многом зависит от обеспечения отраслей народного хозяйства современными материалами. Это может быть достигнуто существенным улучшением традиционных материалов, а также разработкой новых - способных эксплуатироваться в условиях высоких температур, напряжений и обладающих сложным комплексом физико-химических и химических свойств. Важное место среди них занимают композиционные материалы, в частности, многокомпонентные сплавы.

В основе электролитического получения кобальтвольфрамовых сплавов лежит совместное восстановление компонентов, образующих сплав. Термодинамический анализ показал, что для соединений вольфрама и кобальта наиболее близкие потенциалы разложения имеют WO_3 и $CoCl_2$. В качестве расплава-растворителя по целому ряду причин обычно применяют смесь галогенидов щелочных металлов. В чисто хлоридных расплавах WO_3 неустойчив, так как взаимодействует с ними с образованием летучих оксихлоридов разной валентности. Поэтому в наших исследованиях использовался хлоридно-фторидный расплав $Na, K | Cl, F$. Особенности электровосстановления вольфрама из указанного электролита, содержащего фтороксидный комплекс, изучены нами ранее и описаны в [1].

На рисунке I приведены волны электровосстановления, полученные для расплава $Na, K | Cl, F$, содержащего $CoCl_2$ и WO_3 как по отдельности, так и совместно. Из рисунка видно, что по отдельности электровыделение кобальта и вольфрама происходит практически при одних и тех же потенциалах (кривые 2 и 3). Поэтому при совместном присутствии электровосстановление этих соединений проявляется на вольтамперных зависимостях также в виде одной волны (кривые 4 и 5). Полученные результаты указывают на возможность получения кобальтвольфрамовых сплавов из указанных электролитов. Потенциально-гальванический элемент для рассмотренных систем по данным рентге-

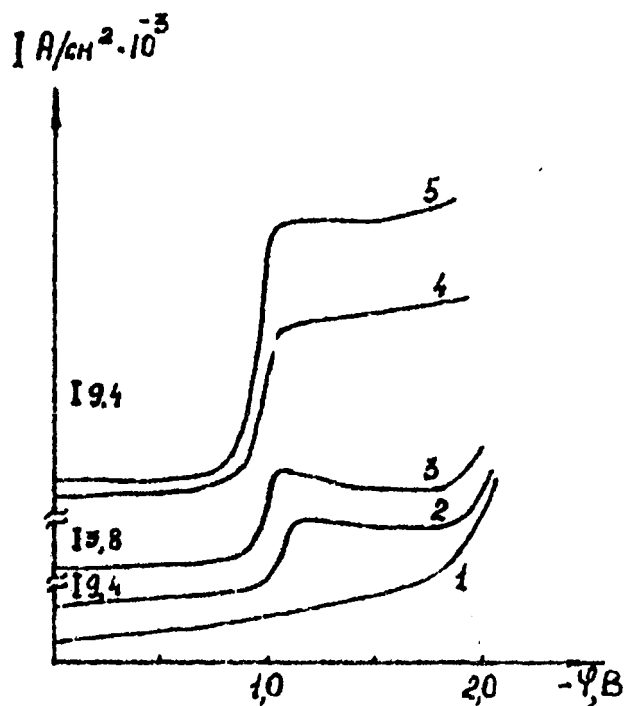


Рис. I. Вольтамперограммы расплава $\text{Na}_2\text{K}_2\text{F}$ (1), содержащего $\text{WO}_3 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ (2, 4, 5) и $\text{CoCl}_2 \cdot 10^{-5}$ (3, 4, 5). $T=750^\circ\text{C}$. Электрод сравнения $\text{Pt}|\text{O}_2$. $T=750^\circ\text{C}$.

нофазового анализа в качестве катодного осадка дал порошковую смесь Co , W и Co_3W . Подбором оптимальных соотношений концентраций $[\text{WO}_3]/[\text{CoCl}_2]$, параметров электролиза (катодной плотности тока, напряжения на ванне) материалов электродов нам удалось получить однофазный порошковый продукт Co_3W с удельной поверхностью $5 + 15 \text{ м}^2/\text{г}$.

Процесс электролитического получения кобальтвольфрамовых оплавов с использованием расплавленных солевых сред по сравнению с водными имеет существенные преимущества:

- реализация больших плотностей тока и отсюда возможность получения кобальтвольфрамового сплава в виде высокодисперсного порошка, что крайне важно для порошковой металлургии;
- возможность управления составом сплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Новоселова И.А. Тезисы докл. IX Всесоюзной конференции по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1987, т.2, с.10-11.

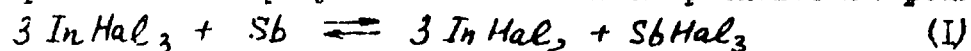
ОБРАТИМОЕ РАСТВОРЕНИЕ-ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛА В РАСПЛАВАХ СОЛЕВОЙ
ФАЗЫ СИСТЕМ $InHal_3 - Sb$.

А.Н.Редькин, В.А.Смирнов

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых
материалов АН СССР

При взаимодействии металлической сурьмы с расплавленными тригалогенидами индия происходит частичное растворение металла (свыше 20 мол.%) с образованием прозрачных окрашенных солевых расплавов, которые при охлаждении кристаллизуются с выделением мелкодисперсной металлической сурьмы. С использованием методов ДТА, РФА, химического анализа установлено, что системы $InHal_3 - Sb$ имеют диаграммы состояния эвтектического типа с частичным растворением компонентов в жидком состоянии. Эвтектическая смесь $InCl_3 - Sb$ содержит 22,0 мол.% Sb и кристаллизуется при $390^{\circ}C$. В системе $InBr_3 - Sb$ эвтектика содержит 19,5 мол.% Sb и кристаллизуется при $304^{\circ}C$. Состав эвтектики $InI_3 - Sb$ - 10 мол.% Sb , температура кристаллизации - $146^{\circ}C$. С увеличением температуры растворимость сурьмы в расплавах тригалогенидов индия возрастает. Наиболее отчетливо это проявляется в системе $InI_3 - Sb$.

Растворимость сурьмы в расплавах тригалогенидов индия уменьшается при добавлении в систему как соответствующих тригалогенидов сурьмы, так и моногалогенидов индия. Об этом свидетельствует зависимость растворимости сурьмы в расплавленных смесях $InHal_3 + InHal$ и $InHal_3 + SbHal_3$ различного состава, изученная методом изотермического выдерживания. Анализ полученных данных показал, что экспериментальные результаты описываются равновесной реакцией:



Иными словами, обратимое растворение сурьмы в расплавах тригалогенидов индия связано с частичным образованием низших соединений индия, которые при кристаллизации расплава восстанавливают сурьму(III) до металла, вследствие полного смещения равновесия (I) в сторону исходных компонентов. Таким образом, в отличие от обычных систем эвтектического типа, в системах $InHal_3 - Sb$ компоненты эвтектики образуются в процессе кристаллизации расплава за счет химической реакции.

ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТНОГО РАВНОВЕСИЯ В ОКСИДНО-ХЛОРИДНОМ
РАСПЛАВЕ НА ХАРАКТЕР АНОДНОГО ПРОЦЕССА НА УГЛЕРОДНОМ
ЭЛЕКТРОДЕ.

Некрасов В.Н., Барсиги Н.М., Иванюкский А.П.
Институт электрохимии Уро АН СССР

при электролизе оксидно-галогенидных расплавов в ваннах с углеродными анодами, анодными продуктами наряду с другими газами являются моно-диоксид углерода. Взаимодействие растворившегося в электролите диоксида углерода с оксидными частицами приводит к образованию карбонатных ионов: $\text{CO}_2 + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$, что может, помимо прочего, отразиться на характере поляризационных зависимостей углеродного электрода при его анодной поляризации. В данном сообщении приведены и обсуждаются результаты сравнительных поляризационных измерений на стеклоуглеродном электроде в расплаве CaCl_2 - KCl (9 мол. % + CaO (1 мол. %) при 1023К, когда в герметичной электрохимической ячейке в ходе опыта поддерживалась атмосфера либо инертного газа (гелия) (рис. 1а), либо диоксида углерода (рис. 1б). Приведенные поляризационные зависимости даны относительно стандартного электрода Cl_2/Cl^- . Отметим, что равновесный потенциал электрода $\text{CO}, (\text{CO}, \text{CO}_2)$ равен, газ. см. $\text{CO}^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$ в данном расплаве и при указанной температуре составляет 1,3в В.

В контакте с газообразным CO_2 при $P=1$ атм. ($1,01 \cdot 10^5$ Па) равновесная константа $K^0 = \frac{X_{\text{CaCO}_3}}{X_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}$ при 1023К составляет 3,15, т.е. примерно на 60% оксидная примесь в электролите представлена карбонатом.

На обеих поляризационных зависимостях разряд оксидсодержащих ионов проявляется в появлении пиков I и II на рис. 1а при потенциалах, близких к равновесному, отмечается дополнительный пик, называемый нами предпиком. Как показал анализ, он имеет адсорбционную природу и может быть отнесен к процессу электрохимической адсорбции $\text{O}^{2-}_{\text{раств.}} + \text{CO} - 2e^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}_{\text{адс.}}$. На втором рисунке (1б) он не проявляется из-за смещения начального (стационарного) потенциала в анодную сторону при подаче в ячейку газообразного CO_2 .

Установление карбонатного равновесия в растворе в контакте с анодом из CO_2 приводит к значительному изменению пиковых токов i_{CO_2} и $i_{\text{CO}_3^{2-}}$, причем первый из них уменьшается, а второй состоит

ственно увеличивается. Несколько смещаются в анодную сторону потенциалы этих пиков.

Отмеченная закономерность приводит к выводу, что разряд на углеродном аноде образующихся в электролите ионов CO_3^{2-} по сравнению с ионами O^{2-} затруднен, а смещение равновесия реакции образования-распада карбоната заторможено. Поэтому можно полагать, что в области потенциалов первого пика преимущественно разряжаются лишь ионы O^{2-} , а второй пик связан с разрядом карбонатного иона.

Двум пикам на потенциодинамической кривой I-V соответствуют две последовательные волны на стационарной поляризационной кривой. При этом в области потенциалов второй из них (-0,5-0,2 В) наряду с газами CO , CO_2 (последний является основным) в газовой фазе и накоплением карбоната в солевой фазе анализ указывает на присутствие газообразного хлора. Поэтому возможная анодная реакция при рассматриваемых потенциалах может быть связана с совместным разрядом ионов хлорида и карбоната, например, по схеме $\text{Cl}^- + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{COCl}_2$. Неустойчивость и разложение газообразного продукта COCl_2 при высоких температурах может обеспечивать наблюдаемый набор газов. Термохимические расчеты показывают возможность такого процесса.

Разряд карбонатного иона проявляется и на рис. 1а. (II пик) В данном случае (в ячейке с поддерживаемой атмосферой гелия) он может быть продуктом взаимодействия в диффузионном слое образовавшегося на аноде CO_2 (в области I пика) с диффундирующим к аноду потоком ионов O^{2-} . Таким образом, проведенный анализ показывает, что действительно в электролизных ваннах, подобной рассмотренной, при организации режима электролиза следует учитывать образование в электролите карбоната.

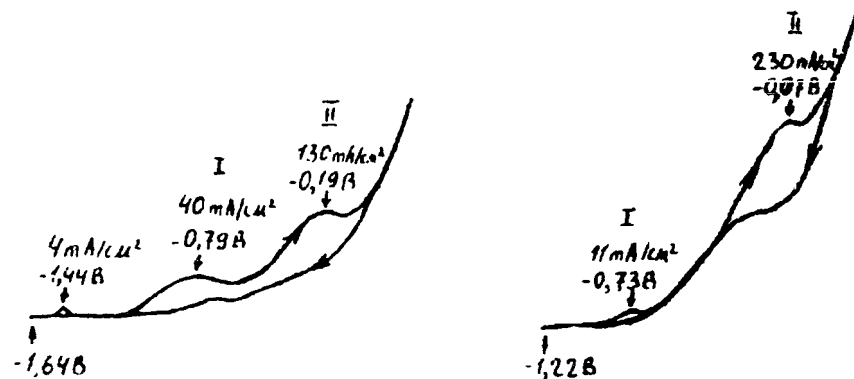


Рис 1а

Рис 1б

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТИОСОЛЕЙ СУРЬМЫ
В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

О.Н.Мустяца, Г.Г.Власенко, О.Г.Зарубицкий, Н.А.Лата

Киевский автомобильно-дорожный институт

Сульфидные руды и концентраты являются основой сырьевой базы цветной металлургии и, в частности, металлургии сурьмы. В настоящее время, когда особо ставятся вопросы к сырьевой базе, а также к охране окружающей среды во всех отраслях металлургии, особую актуальность приобретает безотходность и комплексность переработки сырья - всё то, что сочетается в пирометаллургической технологии.

Представлялось интересным, наряду с имеющимися данными по исследованию физико-химических свойств сульфидных сурьмяных материалов, изучить возможность дальнейшего усовершенствования электролиза сульфидных расплавов - использовать в качестве расплавленного защитного слоя, предохраняющего сульфидный расплав от непосредственного контакта с воздухом и, соответственно, снижающего давление паров и потери материалов в окружающую среду, эвтектику $\text{NaCl}-\text{KCl}$. В работе использованы тиосоли, полученные в лаборатории ИИО АН КазССР плавкой сульфидных сурьмяных концентратов с сульфатом натрия, оксидом кальция и углём; эвтектический состав хлоридной системы $\text{NaCl}-\text{KCl}$.

Предварительно изучены плажки материалов системы тиосоли - эвтектика. Показано, что во всём интервале составов возможно образование гомогенных расплавов. Исследована удельная электропроводность расплавов системы $\text{NaSbS}_2-(\text{NaCl}-\text{KCl})$ во всём интервале составов при различных температурах. Температурная зависимость электропроводности тиосоли, близкой по составу NaSbS_2 , в жидком состоянии повышается с ростом температуры в интервале 953 - 1173 К от 93,5 до 178,0 См/м, практически, по линейному закону. В области твёрдого состояния электропроводность тиосоли изменяется, следуя близкой к экспоненциальной зависимости (10,0 при 823 и 93,5 См/м при 953 К).

Образец эвтектического состава $\text{NaCl}-\text{KCl}$ плавится при 949 К. При повышении температуры электропроводность этого образца, имея положительный температурный коэффициент, меняется от 221,0 при 949 до 289,0 См/м при 1223 К. Политерм имеет вид выпуклой относительно оси абсцисс кривой.

Поляризационная кривая расплава тиосоли, с которым проводились основные опыты по электролизу, обнаруживает достаточно чёткий перегиб, что свидетельствует о существенной поляризации катода. Потенциал 0,2 В следует отнести к началу разряда ионов Sb^{3+} . Найденная экспериментально величина хорошо согласуется с литературными данными. Разряд ионов сурьмы, по-видимому, является единственной электродной реакцией на катоде, протекающей в расплаве тиосоли при достаточно высоких температурах. Однако, с изменением температурный характер катодной поляризации существенно изменяется. В случае совместного разряда ионов сурьмы и щелочного металла возможны два направления процесса: металлическая сурьма взаимодействует с натрием с образованием интерметаллического соединения Na_3Sb , обладающего, по-видимому, ограниченной растворимостью в штейне. Суспензия такого интерметаллида в результате анафореза, конвекции или диффузии может переноситься вглубь электролита и окисляться на аноде. По другому пути металлический натрий может восстанавливать сурьму из её сульфида. Первое направление процесса, сопровождающееся образованием интерметаллида, кажется предпочтительнее.

Хлоридная эвтектика, введенная в расплав тиосоли, не приводит к явному изменению характера температурной зависимости α , а ведёт к закономерному изменению величин электропроводности и угла наклона функции $\alpha = f(T)$. Отклонение хода изотерм от аддитивности, а также линия ликвидуса, свойственная для систем, в которых проявляется химическое взаимодействие, свидетельствуют о преобладании в системе, обуславливающих образование в расплавах химического соединения, соответствующего по составу эквимолекулярной смеси тиосоли и хлоридной эвтектики.

Учитывая накопленный к настоящему времени опыт по электролизу расплавок сурьмяно-натриевых штейнов, основу которых составляли химические соединения, близкие по составу к $NaSbS_2$, была проведена серия опытов по электролизу тиосоли в расплавах хлоридной эвтектики. Проведено более 100 опытов по электролитическому разложению расплавок в зависимости от температуры, конструкции электролизёра, катодной плотности тока и отношения поверхностей катода и анода. Усреднённые оптимальные режимы при лабораторном электролизе расплавок выглядят следующим образом: $i_k = 2 \cdot 10^4 \text{ А/м}^2$, $i_A = 1,5 \times 10^3 \text{ А/м}^2$, $T = 1023 \text{ К}$, $U = 4,7 \text{ В}$, межэлектродное расстояние $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$. Максимальный выход по току в этих условиях составил 72%.

РАСТВОРЕНИЕ СЕРЕБРА В УРАНСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Б.Д.Васин, В.А.Иванов, С.П.Распопин

Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова

Расплавленные смеси хлоридов щелочных металлов, содержащие тетрахлорид урана, обладают довольно сильными окислительными свойствами. Поэтому при контактировании с такими электролитами даже относительно благородных металлов возможна их заметная коррозия.

В настоящей работе изучено взаимодействие серебра со смесью хлоридов Na и Cs, в состав которой вводили тетрахлорид урана.

Предварительно были измерены равновесные потенциалы Ag относительно хлорного электрода сравнения в (Na-Cs)Cl_{эвт.} при концентрации ионов Ag⁺ 0,35-3,11 мол.% в интервале температур 804-988К.

Из экспериментальных значений равновесных потенциалов (число измерений составило 47) по уравнению Нернста определены условные стандартные потенциалы серебра. После обработки данных методом наименьших квадратов получено уравнение описывающее температурную зависимость условного стандартного потенциала:

$$E_{Ag^+/Ag}^* = (-1,223 + 3,26 \cdot 10^{-4} \cdot T) \pm 0,008 \text{ В.}$$

В специальной серии опытов сняты потенциометрические кривые восстановления U(IV) до U(III) в (Na-Cs)Cl_{эвт.} металлическими Zn и Al. Показано, что процесс восстановления UCl₄ до UCl₃ замечен уже при потенциалах -1,0 В. Следовательно равновесные потенциалы Ag (например, при 900 К и концентрации 0,35 мол.% он составляет -1,38 В) частично перекрывают область потенциалов перезаряда ионов урана. Это делает возможным растворение серебра по реакции:



Результаты исследования этого процесса в (Na-Cs)Cl_{эвт.} представлены в таблице.

Таблица Взаимодействие Ag с урансодержащими электролитами			
Температура, К	Концентрация урана, мас. %	Убыль массы Ag электрода, г	Доля U(III), %
795	6,21	0,0550	3,6
893	6,31	0,0670	7,3
894	9,62	0,1079	6,4
894	12,33	0,1734	3,2
996	6,31	0,0886	8,6

Показано, что с ростом температуры и концентрации урана убыль массы Ag электрода возрастает, однако степень восстановления урана с увеличением его общей концентрации уменьшается.

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛАХ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ И ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В.И.Шаповал, Н.Н.Ускова, В.И.Тараненко

Институт общей и неорганической химии АН УССР

В настоящей работе изучалось взаимное влияние процессов окисления фтор-ионов и ионов кислорода на углеродистых материалах в расплаве $KCl - NaCl$ в стационарном режиме. Эти процессы осложняются взаимодействием материала анода с разряжающимися анионами. Скорость поляризации электрода $V = 1-50$ В/с, концентрация фторида натрия $C_{NaF} = (1 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 10^{-3})$ моль/см³. При окислении ионов фтора в хлоридном расплаве на $i - \varphi$ кривой наблюдается одна волна окисления при потенциале более отрицательном, чем потенциал окисления иона хлора. Увеличение C_{NaF} в расплаве приводит к смещению потенциала пика (φ_p) процесса окисления иона фтора в область более электроотрицательных значений потенциалов (на 300-400 мВ). Концентрационная зависимость пиковых токов окисления иона фтора характеризуется следующими особенностями: при увеличении $C_{NaF} = (1 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 10^{-4})$ моль/см³ ток не меняется, дальнейшее увеличение C_{NaF} приводит к росту тока до $C_{NaF} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. Дальнейшее увеличение концентраций иона фтора в расплаве $> (5 \cdot 10^{-4})$ моль/см³ не влияет на скорость процесса окисления.

На основе вольтамперных зависимостей можно предположить, что при электрохимическом окислении фтор-иона на углеродистых электродах образуется пленка фторхлоруглеродов переменного состава, которая неустойчива во времени и зависит от концентрации фтор-иона в расплаве.

Представлялось интересным исследовать влияние иона кислорода на окисление фтор-иона. При введении оксида (CaO) в хлоридно-фторидный расплав ($KCl - NaCl - NaF$) на поляризационных кривых появляется две волны. В области потенциала первого пика происходит выделение CO_2 и CO . В области потенциала второго пика, очевидно, происходит совместное выделение CO_2, CO, C_xF_y . В присутствии ионов O^{2-} зависимость $i - C_F$ близка к пропорциональной, что, очевидно, обусловлено разрушением фторуглеродной пленки, при этом ионы кислорода служат катализаторами электродной поверхности. С увеличением концентрации оксида на аноде в основном происходит выделение CO_2 и CO .

ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Н.А.Салтыкова, В.Г.Маклецов, С.Н.Котовский

Институт электрохимии УрО АН СССР, г.Свердловск

В настоящей работе исследованы хронопотенциометрическим методом катодные процессы при осаждении палладия из расплава эвтектической смеси NaCl-KCl-CuCl , содержащей 0,2-4 масс.% палладия, при 500-700°C. Опыты вели в закрытых кварцевых ячейках в атмосфере инертного газа. Катод - пластинка из палладия, погруженная в расплав на тонкой палладиевой проволоке, электрод сравнения и анод были тоже из палладия. На одном катоде проводили 3-10 измерений кривых E, t с обновлением поверхности электрода после каждого измерения путем анодного растворения и выдержки. Типичная кривая E, t приведена на рис.1а. Зависимость $\sqrt{t}-1/i$ была линейной в области концентраций 0,2-1,5 масс.% ($4,8 \cdot 10^{-5}$ - $3,3 \cdot 10^{-4}$ мол/см³) и проходила через начало координат. При более высоких концентрациях происходит сильное разрастание поверхности за счет интенсивного образования дендритов, на кривой включения наблюдается пик потенциала (рис.1б). Использование расплавов с низкой концентрацией ионов палладия в ряде случаев ограничивается из-за влияния примесей окислительных на катодный процесс.

При этом форма кривой E, t осложняется появлением дополнительной волны при потенциалах около -1,3В относительно хлорного электрода (рис.1в).



а

б

в

Рис.1. Кривые потенциал-время при осаждении палладия.

а-600°C, $i = 0,215$ А/см², $C_{\text{Pd}} = 1,04$ масс.%, 0,5 В/дел., 0,1 с / дел; б-550°C, $i = 0,39$ А/см², $C_{\text{Pd}} = 4,06$ масс.%, 0,1 В/дел., 1 с/дел; в-550°C, $i = 2,75 \cdot 10^{-2}$ А/см², $C_{\text{Pd}} = 0,23$ масс.%, 0,5 В/дел., 0,2 с/дел.

Графическая обработка хронопотенциометрических кривых в координатах $E - \lg \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right]$ показала, что эта зависимость линейна, и величина наклона прямой изменялась в пределах $2,3 RT / (1,4-2) F$. Отклонение от величины $2,3 RT / 2 F$, отвечающей обратимой реакции, увеличивается при повышении плотности тока и понижении температуры, но наибольшее отклонение наблюдали в расплавах, содержащих примеси оксисоединений.

Коэффициенты диффузии ионов двухвалентного палладия в расплаве определяли по уравнению Санде. Для расчета отбирали кривые E, t с четкой формой перехода от одного процесса к другому. Экспериментальные величины коэффициентов диффузии хорошо укладываются на прямую в координатах $\lg D - 1/T$ (рис.2). Методом наименьших квадратов найдено уравнение

$$\lg D = -2,98 - \frac{1482}{T} \pm 0,2$$

$$\text{или } D = 1,04 \cdot 10^{-3} \exp \left(- \frac{28373}{RT} \right), \text{ см}^2/\text{с}$$

Величина энергии активации процесса диффузии ионов палладия в хлоридном расплаве составляет 28,3 кДж/моль. Наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальных значений D с рассчитанными по уравнению Стокса-Эйнштейна.

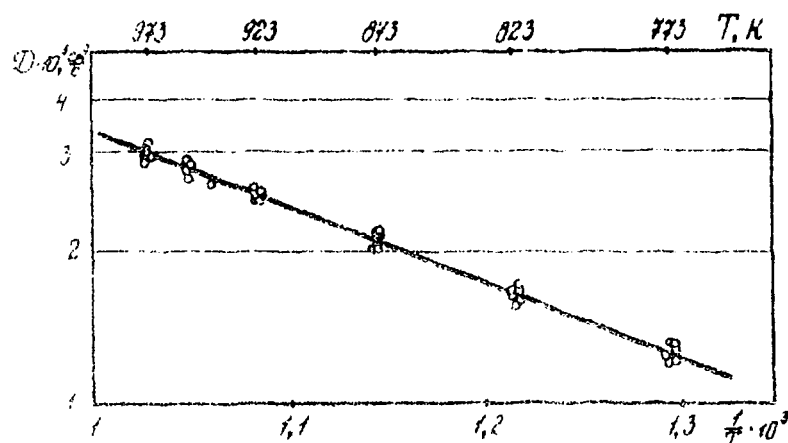


Рис.2. Температурная зависимость коэффициентов в диффузии ионов двухвалентного палладия в расплаве NaCl-KCl-CuCl

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА, ПАЛЛАДИЯ И ИХ СПЛАВА В РАСПЛАВЛЕННОМ ТЕТРАБОРАТЕ НАТРИЯ

Ложкин В.В., Метальников Б.И., Кочергин В.И.

Уральский госуниверситет им. А.М.Горького

Эффективным способом повышения коррозионной стойкости титана, и его сплавов является катодное легирование их малыми добавками родия, платины, палладия и рутения, позволяющими перевести сплав в устойчивое пассивное состояние.

В связи с решением задачи повышения коррозионной стойкости титана в расплавленных неорганических полимерах в настоящем сообщении приводятся результаты исследования при 1123 К электрохимического взаимодействия с расплавленным тетраборатом натрия титана ВТІ-0, палладия Пд 99,9 и сплава $Ti - 0,2 \text{ вес.}\%Pd$, модифицированного добавкой палладия.

Электрохимическое поведение перечисленных металлов в расплавленном тетраборате натрия исследовали методами: измерения потенциалов коррозии относительно кислородно-платинового электрода сравнения; снятия анодных поляризационных кривых; рентгенофазовым и микрорентгеноспектральным.

Потенциал коррозии электрода достигал постоянной величины при 1123 К за 2-3 часа и был равен для титана ВТІ-0 ($-1,525 \text{ В}$), сплава $Ti - 0,2 \text{ вес.}\%Pd$ ($-1,550 \text{ В}$), палладия Пд 99,9 ($-0,790 \text{ В}$). Измерение потенциалов коррозии ВТІ-0 и $Ti - 0,2 \text{ вес.}\%Pd$ показало, что добавка $0,2 \text{ вес.}\%Pd$ к титану незначительно меняет его величину.

Исследуемые металлы поляризовали в потенциодинамическом режиме с помощью электронного потенциостата П-5348. Вид анодных поляризационных кривых для всех упомянутых металлов характеризуется наличием области пассивации. Торможение анодного процесса для сплава $Ti - 0,2 \text{ вес.}\%Pd$ наступает при $-1,2 \text{ В}$, а для титана ВТІ-0 - при $-1,0 \text{ В}$, что указывает на пассивирующее влияние палладия. Область активного растворения ВТІ-0 и $Ti - 0,2 \text{ вес.}\%Pd$ шире, чем у палладия, и смещена в сторону электроотрицательных значений.

Рентгенофазовый анализ продуктов коррозии показал, что на поверхности титана ВТІ-0 образуется сложная по составу пленка, включающая TiO_2 и соединения Na_2TiO_3 , $Na_{0,25}TiO_2$. Для сплава $Ti - 0,2 \text{ вес.}\%Pd$ предпочтительно образование Ti_2O , Ti_2O_3 , TiB_2 и $Na_{0,25}TiO_2$. На поверхности палладия не обнаружены оксидные фазы.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ КАТОДАХ

Г.Н.Кипиани, Э.Д.Джмухадзе, И.В.Харчиладзе

Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР,
Тбилиси

Актуальной проблемой развития современной техники является разработка нового поколения автономных химических источников тока (ХИТ) с высокими удельными характеристиками, причем не только мощных, ориентированных на использование на транспорте, но и предназначенных для питания различных радиоэлектронных устройств. Перспективными анодными материалами для таких ХИТ являются литий и сплавы на его основе, применение которых позволяет существенно упростить конструкцию источника тока и увеличить срок его службы /1-3/.

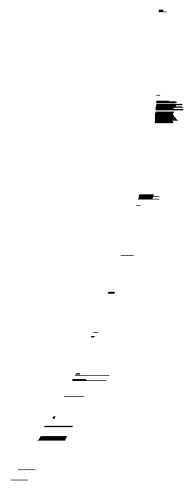
Известен термический способ приготовления этих сплавов, однако ввиду того, что использование этого метода связано с рядом экономических и технологических трудностей, нами предложен способ получения этих сплавов методом электролиза расплавов с применением твердых и жидких катодов.

В настоящем сообщении приводятся результаты электрохимического получения твердых сплавов лития состава $\text{Li}-\text{Al}$, $\text{Li}-\text{Al}-\text{Bi}$, $\text{Li}-\text{Al}-\text{In}$, $\text{Li}-\text{Al}-\text{Ga}$, $\text{Li}-\text{Al}-\text{Sn}$, и жидких сплавов состава $\text{Li}-\text{Al}$, $\text{Li}-\text{Al}-\text{Cu}$. В качестве электролитов были использованы хлоридно-фторидные расплавы. Эксперименты проводились в атмосфере очищенного аргона. Температура процесса: 720 К – при получении твердых сплавов, и 1000 К – при получении жидких.

Указанным способом были получены сплавы с содержанием лития до 80 ат. %.

Литература

1. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Поваров Ю.М. Химические источники тока с литиевым электродом. – Красноярск: изд. Красноярского ун-та, 1983.
2. Петрий Б.К. Химические источники тока с высокой энергоемкостью. – Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1986, т. 8, с. 3-134.
3. Фосетт В.Р. – Электрохимия, 1983, т. 19, № 9, с. 1160-1172.



ПОЛЯРИЗАЦИОННОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ
 Cr_2O_3 НА ГРАНИЦЕ С КРИОАНТ-ГЛИНОЗЕМНЫМ РАСПЛАВОМ

А. В. Лукинских, Б. Н. Некрасов, Г. Д. Милова, В. В. Гущин, В. А. Лебедев

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова

В последнее время большой интерес вызывает использование в качестве электродных и конструкционных материалов, стойких в криолит-глиноземных расплавах, оксидных композитов. Фундаментальными параметрами взаимодействия электродного материала и расплава являются токи обмена и коррозии.

Существует ряд методов для определения этих важных параметров. К числу наиболее используемых относится метод поляризационного (реакционного) сопротивления. Имеется множество разновидностей этого метода, из которых нами было отдано предпочтение потенциодинамической методике, так как она исключает большинство проблем, связанных с интенсивной поляризацией электрода.

Реакционное сопротивление было определено при наложении анодной и катодной поляризации в интервале от 0 до 25 мВ относительно стационарного потенциала со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с в электролите, насыщенном по растворяемому Al_2O_3 . На обеих ветвях микрополяризационной кривой эта характеристика оказалась практически одинаковой и равной по величине $0,88 \pm 0,05 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

Учитываемое омическое падение напряжения было измерено коммутационным методом при различных плотностях тока. Разница в величинах сопротивления оказалась незначительной и не превышала погрешность измерения.

Для решения вопроса о потенциалопределяющей электродной реакции были привлечены данные о зависимости электродных потенциалов от концентрации глинозема, растворенного в электролите. Наклон η на графике в координатах $\Delta E - \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ дает $n = 1,9 \pm 0,2$ для различных композитов, из чего можно было бы предположить, что электроотторжной является реакция: $\text{Cr}_2 + 2e = 2\text{Cr}^{3+}$. Для проверки этого гипотезы исследовались потенциалы образцов при различных парциальных давлениях кислорода над расплавом. Полученные результаты отвергают предположение из-за отсутствия заметного влияния парциального давления на потенциал и требуют дальнейших исследований.

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОДА

В РАСПЛАВЕ $\text{CaCl}_2 - \text{CaO}$

А.Б.Дубовцев, Н.М.Барбин, Ю.П.Зайков, В.П.Батухтин,
Л.Е.Ивановский

Институт Электрохимии УрО АН СССР

В интервале температур 1073–1173 измерена анодная поляризация электрода из $\text{NiO} - \text{Ti}_2\text{O}_3$ в расплаве CaCl_2 , содержащем от 0,5 до 5 вес% CaO , в атмосфере гелия.

Опыты проводили в трехэлектродной ячейке с контейнером для расплава из оксида бериллия. Рабочие керамические электроды были полупогруженными. Использовался хлорный электрод сравнения. В качестве противоиэлектрода использовали расплавленный свинец, который находился под расплавом на дне тигля из оксида бериллия.

Хлорид кальция плавил под вакуумом, обрабатывали в течении 8 часов хлором и перекристаллизовывали под вакуумом. Оксид кальция прокаливали под вакуумом в течении 6 часов для удаления влаги и углекислого газа. Керамические электроды готовили из оксида никеля с добавками оксида лития путем прессования и обжига.

Поляризационные зависимости снимали с помощью гальваностата, дающего стабилизированный ток от 0,01 до 10 А и работающего в режиме непрерывного следования импульсов с паузой длительностью 10 мкс и фронтом не превышающим 1 мкс, что позволило оценивать и исключать омическое падение напряжения.

Поляризацию измеряли осциллографом С8-13.

Оксид кальция в исследуемый расплав вводили в количестве 0,5; 2; 5 вес%. Измерения проводили при температуре 1073 К, а в расплаве, содержащем 5 вес% CaO в интервале температур 1073–1173 К.

Наблюдается сложная поляризационная зависимость (см. рис.), включающая несколько участков, отвечающих, вероятно, различным электродным процессам.

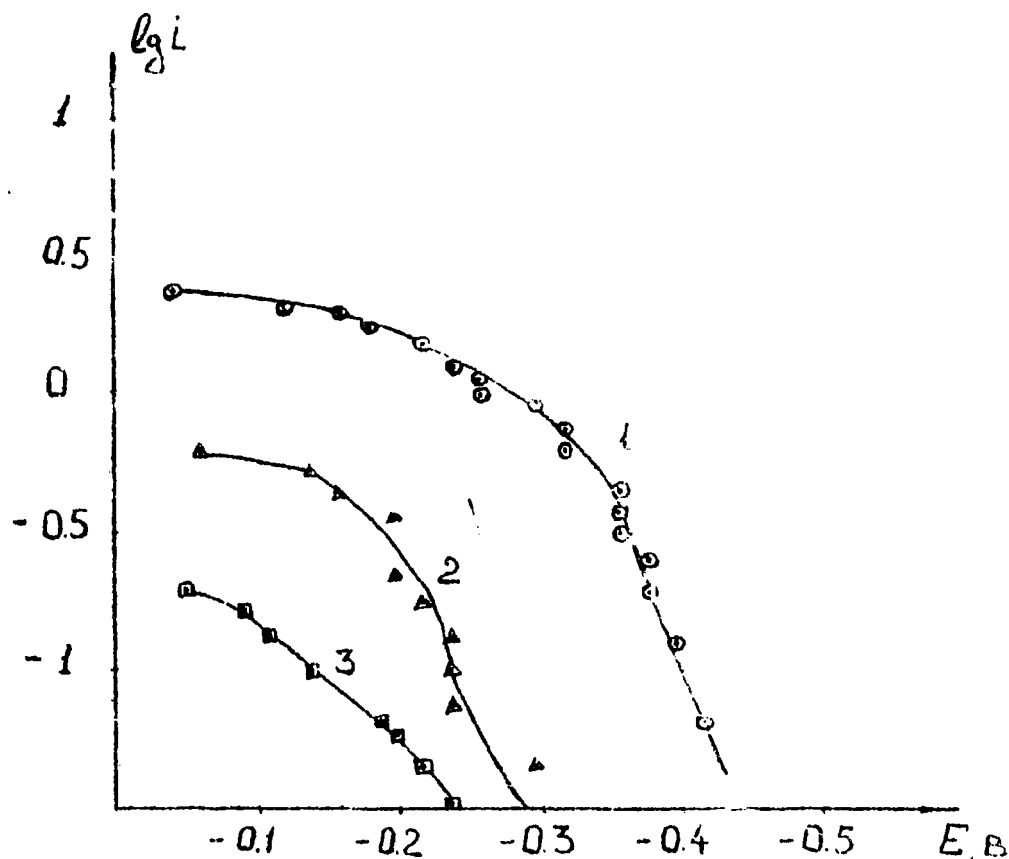


Рис. Анодная поляризация керамического электрода при 1073 К в расплаве CaCl_2 , содержащем CaO (вес%)
1 - 5; 2 - 2; 3 - 0,5

Вольтамперные кривые, по мере роста концентрации оксида кальция в расплаве, сдвигаются в отрицательную область потенциалов. Рост температуры, также ведет к сдвигу вольт-амперной кривой в более отрицательную область потенциалов.

Наблюдаемые зависимости могут быть объяснены с позиций диффузионной и смешанной кинетики.

Для установления механизма анодного процесса необходимы дальнейшие исследования с привлечением реакционно-химических методик, которые позволят выделить отдельные стадии электродного процесса.

Проведен электролиз расплава $\text{CaCl}_2 - \text{CaO}$ (5 вес%) при плотностях тока, соответствующих потенциалам 0,25 - 0,4 В.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ

В.Ф.Макогон, Г.И.Дыбова, А.М.Гудыменко

Институт общей и неорганической химии АН СССР

Развитие электрохимии и электрометаллургии высокотемпературных расплавленных систем настойчиво ставит проблему применения новых огнеупорных и электродных материалов, позволивших бы создавать принципиально отличающиеся конструкции электролизеров. Как показывает мировая практика, это могут быть карбиды, бориды и оксиды переходных металлов.

Проведенные нами исследования грании химической и электрохимической устойчивости ряда материалов показали:

- в расплаве NaCl-NaF при температурах $800-900^\circ\text{C}$ перспективные огнеупорные материалы по степени коррозионной стойкости могут быть расположены в таком порядке: графит, слюдоситалл, диоксид циркония, шлакоситалл, ситалл. Смеси же нитридов, боридов, карбидов и оксидов, хромомгнезит, а также плавленные оксиды алюминия и магния нельзя рекомендовать для использования в технологических процессах с использованием фторидно-хлоридных расплавов;

- в расплавах NaCl-KCl , NaCl-LiCl , NaCl-CaCl_2 при температурах $700-750^\circ\text{C}$ металлоподобные композиции TiB_2 , C-B_2 , TiC-B_2 , TiB_2 - TiC менее устойчивы, чем графит и стеклоуглерод. Их электродные потенциалы изменяют свое значение как в зависимости от состава расплава, так и во времени. Для хромосодержащих составов это связано с их коррозией. Апробирование их в качестве электродов при разложении хлоридов щелочных металлов и хлоралюминатных расплавов показало, что как разряд фонового электролита, так и восстановление алюминия из хлорида алюминия, происходят по механизму, включающему разряд продуктов коррозии.

Перспективными могут считаться TiB_2 и ряд комбинированных материалов на основе TiB_2 - AlN - BN по своим электрохимическим показателям прилегающих к углероду.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕНИЯ НА ФОНЕ РАСПЛАВА *NaCl* И ВЛИЯНИЕ НА НЕГО КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И АНИОНОВ ФТОРА

С.А.Кузнецов, С.Л.Мирошников, А.Б.Смирнов, А.Л.Этэнко

Институт химии КНЦ АН СССР

В качестве основного метода исследований была использована линейная вольтамперометрия (ЛВА) с интервалом скорости развертки потенциала до 480 В/мин. Электрохимическая ячейка традиционна для наших работ и описана ранее [1]. Концентрацию рения создавали непосредственно хлорированием металлического рения в расплаве.

На вольтамперных кривых, полученных в расплаве *NaCl* при высоких скоростях поляризации наблюдается лишь один четкий хорошо воспроизводимый пик восстановления комплексов рения, а при низких одна площадка предельного диффузионного тока. Потенциостатический электролиз при потенциалах этой волны приводит к образованию на катоде металлического рения.

Были изучены зависимости силы тока и потенциала пика от скорости поляризации ($\dot{V}$) и концентрации ионов рения в расплаве. Ток пика прямо пропорционален $\sqrt{I/2}$, а потенциал пика не зависит от до значений 1.0 В/с. Согласно теории ЛВА до $\dot{V} < 1.0$ В/с на катоде происходит обратимое восстановление комплексов рения до металла, а при $\dot{V} \geq 1.0$ В/с процесс разряда становится квазиобратимым. Расчет числа электронов по уравнению Берзинса-Деллахея:

$$E_n = E_o + \frac{RT}{nF} \ln fN - 9854 \frac{RT}{nF} \quad (1)$$

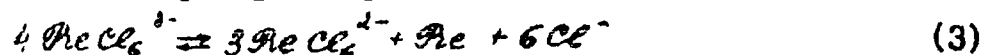
показал, что стадия восстановления до металла - трехэлектронная. Полученные результаты находятся в соответствии с данными, полученными из стационарных вольтамперных кривых. Стационарные вольтамперные кривые хорошо описываются уравнением Кольтгофа-Лингейна при числе электронов равном трем.

Отсутствие кинных-либо волн, кроме волны окисления хлора в анодной области показывает, что в расплаве *NaCl* присутствуют лишь комплексы $Re(\bar{s})$, а процесс катодного восстановления описывается реакцией:



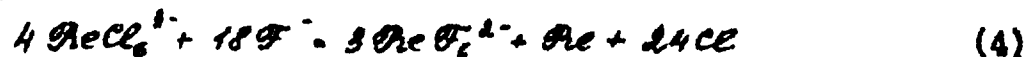
Полученные результаты находятся в соответствии с данными работы [2]. Исследования проведенные в расплавах *KCl* и *CaCl* пока-

вызывают, что при хлорировании рения в них образуются комплексы $Re(IV)$, которые разряжаются в две стадии: одно- и трехэлектронную. Таким образом, при смешении расплава $NaCl$, содержащего рений с расплавами KCl и $CsCl$ при вытеснении из второй координационной сферы катионов натрия и замены их на калий или цезий в расплаве образуются комплексы $Re(IV)$ и этот процесс сопровождается реакцией диспропорционирования (ДП):



Образование комплексов $Re(IV)$ фиксировали на циклических вольтамперных кривых по появлению волны электроокисления $Re(III) - e \rightarrow Re(IV)$. Образование комплексов $Re(IV)$ и реакция ДП (3) для расплавов системы $NaCl-KCl$ наблюдается при содержании KCl 60 мол.%, а для расплавов $NaCl-CsCl$ при концентрации $CsCl$ 75 мол.%. Большая концентрация $CsCl$ необходимая для протекания реакции (3) обусловлена меньшим ионным потенциалом цезия по сравнению с калием.

При введении фторида натрия в расплав $NaCl$, содержащий рений комплексообразование с ионами фтора также сопровождается реакцией ДП:



Выполненные исследования позволили установить условия стабилизации комплексов $Re(III)$ и $Re(IV)$ в хлоридно-фторидных расплавах.

Литература

1. С.А.Кузнецов, А.Б.Смирнов, А.Н.Щетковский.- ХХХ 1987, т.60, № 8, с.1730-1734.
2. Д.В.Дробот, Б.Г.Коршунов, Б.Шаркади. - Изв.Вузов Цвет.металлургия. 1971, № 3, с.82-84.

ВЫХОД ПО ТОКУ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ УРАНА ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Е.П.Александров, Б.Д.Васин, А.Ю.Казанцев, С.П.Распопин,
В.А.Чемезов

Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова

Выход по току является важной характеристикой процесса получения металлического урана и его рафинирования электролизом расплавленных солей.

При определении этой величины в качестве электролита использовали расплавленную эквимольную смесь хлоридов натрия и калия, содержащую $1,00 \pm 0,03$ мол. % трихлорида урана. Катодом служила пластина из нержавеющей стали, анодом - стержень металлического урана. Количество пропущенного электричества, отнесенное к площади погруженной в расплав части катода, составляло 0,22 и $0,94 \pm 0,03$ $\text{А} \cdot \text{мин} \cdot \text{см}^{-2}$. Электроосаждение урана проводили при температуре $708-719^\circ\text{C}$. Катодную плотность тока изменяли в интервале $3 \cdot 10^{-3}-2,86 \cdot 10^{-1}$ $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$. При определении выхода по току учитывали лишь массу урана, оставшегося на катоде после его отмывки от электролита.

Катодные осадки представлены в основном дендритами различной формы и размеров. Повышение катодной плотности тока приводило к увеличению доли игольчатых кристаллов, плохо сцепленных с подложкой, что способствовало снижению выхода по току (рис.).

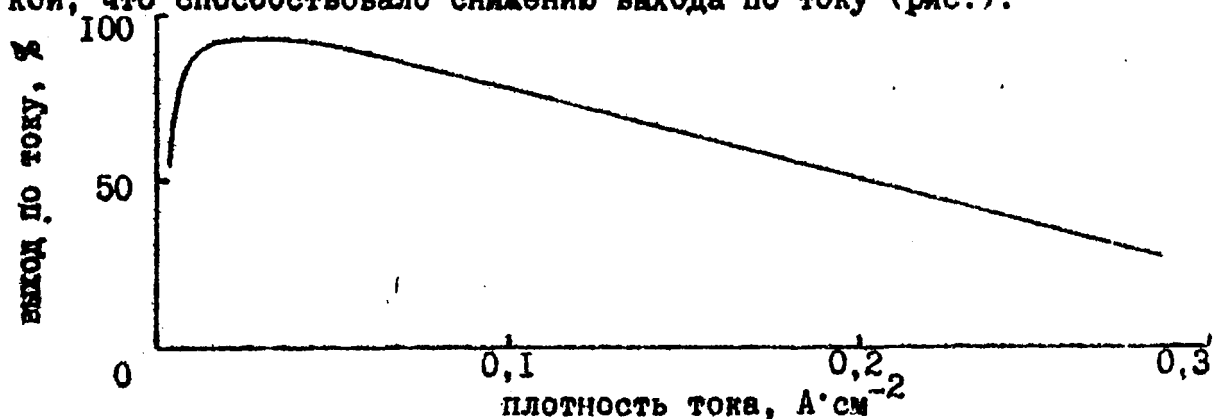


Рис. Зависимость выхода по току от катодной плотности тока. При малых плотностях тока сказывается влияние коррозии. Изменение количества пропущенного электричества практически не влияет на выход по току.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТАЛЕЙ И СПЛАВА ВТИ С РАСПЛАВЛЕННЫМИ
ХЛОРИДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ КАТИОНЫ МЕДИ

Т.И. Манухина, Н.Д. Шаманова, Г.Н. Шардакова, И.Н. Озерная

Институт электрохимии УрО АН СССР, г. Свердловск

Хлоридные расплавы, содержащие катионы электроположительных металлов, отличаются исключительной агрессивностью. В связи с этим представляется перспективным облагораживание поверхности металлов или сплавов, находящихся в контакте с расплавами, путем нанесения на них оксидных покрытий.

В настоящем сообщении представлены результаты коррозионного воздействия хлоридных расплавов, содержащих катионы меди, на промышленные нержавеющие стали 12Х18Н10Т, 12Х17 и сплав ВТИ, а также на эти сплавы после пассивации их в расплавленных карбонатах щелочных металлов.

Нанесение оксидных покрытий осуществляли при 600-700°C в аэротических смесях карбонатов, содержащих карбонат лития. В результате оксидирования на поверхности сталей образуются соединения α - Li_2FeO_2 и Li_2FeO_3 , на сплаве ВТИ - оксиды титана.

Коррозионные испытания оксидированных и исходных сталей проводили при 500°C в интервале выдержек в расплаве от 1 до 20 ч. Расчет скорости коррозии осуществляли по убыли массы. Зависимости коррозионных потерь сталей y от времени выдержки в расплаве τ выражаются уравнениями:

сталь 12Х18Н10Т	$y = /170 \pm 70/\tau^{1.1 \pm 0.9}, \text{ г/м}^2$
оксид. сталь 12Х18Н10Т	$y = /270 \pm 50/\tau^{0.4 \pm 0.4}, \text{ г/м}^2$
сталь 12Х17	$y = /1270 \pm 240/\tau^{0.3 \pm 0.2}, \text{ г/м}^2$
оксид. сталь 12Х17	$y = /380 \pm 60/\tau^{0.1 \pm 1.1}, \text{ г/м}^2$

Было показано, что коррозионная стойкость стали 12Х17 ниже, чем стали 12Х18Н10Т. Предварительное оксидирование стали 12Х17 снижает ее коррозию в галогенидном расплаве. Оксидирование стали 12Х18Н10Т не способствует уменьшению коррозии металла в расплаве. Процесс коррозии сталей протекает с большой скоростью и сопровождается выделением меди на поверхности металла.

Кинетика взаимодействия сплава ВТИ с хлоридным расплавом изучена в зависимости от температуры и может быть представлена уравнением:

$$\begin{aligned} \gamma &= /4,1 \pm 3,5 / \tau / 0,29 \pm 0,01 / \text{ , г/м}^2 & /430^\circ / \\ \gamma &= /10,8 \pm 0,8 / \tau / 0,2 \pm 0,1 / \text{ , г/м}^2 & /500^\circ / \\ \gamma &= /5,2 \pm 2,0 / \tau / 0,4 \pm 0,1 / \text{ , г/м}^2 & /540^\circ / \end{aligned}$$

Уравнения получены для коррозионных испытаний продолжительностью от 1 до 30 мин. Предварительное оксидирование сплава ВТ1 не снижает его коррозионных потерь в галогенидном расплаве.

Коррозия электроотрицательных металлов в хлоридном расплаве, содержащем катионы меди, сопровождается выделением меди на их поверхности. За течением этого процесса можно наблюдать по изменению потенциала исследуемых сплавов /рис./.

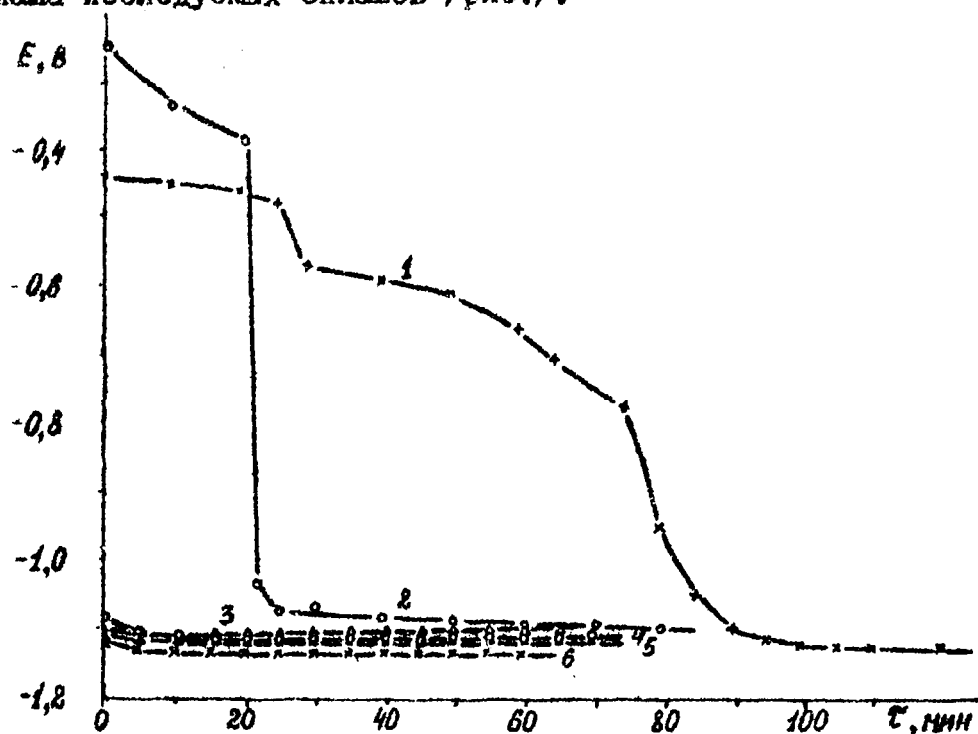


Рис. Изменение потенциала во времени: сталь 12Х18Н10Т /1,6/, сталь 12Х17 /2,4/, сплав ВТ1 /3,5/. Исходные сплавы: 4,5,6. Оксидированные материалы: 1,2,3.

Стационарное состояние на исходных сталях и сплаве ВТ1 /оксидированном и исходном/ устанавливается сразу. Причем потенциалы сплавов близки равновесному потенциалу меди в тех же условиях. Стали, предварительно оксидированные в расплавленных карбонатах, в первое время после погружения в расплав, имеют сравнительно более положительные потенциалы, которые затем резко сдвигаются в отрицательную сторону, приближаясь к потенциалу меди.

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЯ С РАСПЛАВОМ, СОДЕРЖАЩИМ ИОНЫ МЕДИ

Оверьяная И.Н., Елкина В.И., Невягина О.П., Шаманова Н.Д.
Институт электрохимии УрО АН СССР, г.Свердловск

Нанесение покрытий на алюминий и его сплавы представляет большой практический и научный интерес и вместе с тем отличается своеобразием вследствие имеющейся на поверхности оксидной пленки.

Исследована кинетика взаимодействия алюминия и его сплавов (АВ, АМц, АМГЭ и др.) с соевым расплавом, содержащим ионы меди, при температурах 400-580°C. При этом показано появление на поверхности исследуемых материалов медного слоя.

График температурной зависимости потенциала электрода из АМц с медным покрытием (рис.1) показывает, что потенциал такого электрода отличается от равновесного потенциала компактной меди, относительно которой проведены исследования. Различие составляет от 5 (при 400°) до 10 мВ (при 500°), является устойчивой величиной, которая достигается в течение 20-150с и в дальнейшем не меняется. Это обусловлено влиянием основы и диффузионными ограничениями в порах осадченного слоя меди.

Прирост массы осадченного покрытия (рис.2) замедляется с увеличением времени выдержки образцов в расплаве. Вблизи 400° кривая зависимости толщины покрытия от времени (из гравиметрических измерений) быстрее выходит к насыщению, чем при более высоких температурах. С повышением температуры возрастает скорость контактного обмена, покрытие становится более толстым, пористым и крупнокристаллическим. Ход кривых говорит о достаточно быстром достижении предельных для температурного интервала 400-430° величин покрытия. При 500° наблюдается более крутой подъем кривой. Рассчитанная по изменению массы образцов толщина покрытия достигает существенно больших величин (т.е. приращение массы убывает не столь быстро, как в интервале 400-430°).

Результаты показывают, что с увеличением температуры расплава и времени выдержки образцов в нем может быть достигнуто увеличение толщины осадченного на алюминии и его сплавах медного покрытия.

Согласно данным металлографического исследования, покрытие характеризуется пористостью и неравномерностью по толщине, что объясняется особенностями формирования осадка.

в условиях контактного обмена на неэквипотенциальной поверхности.

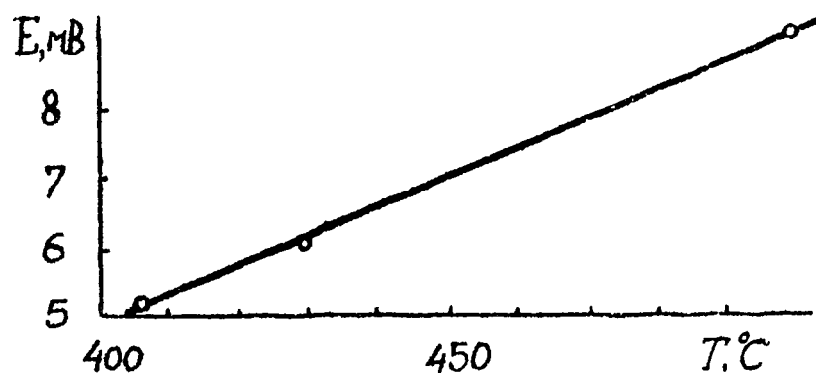


Рис.1 Изменение потенциала электрода из АМЦ с медным покрытием в зависимости от времени выдержки в расплаве.

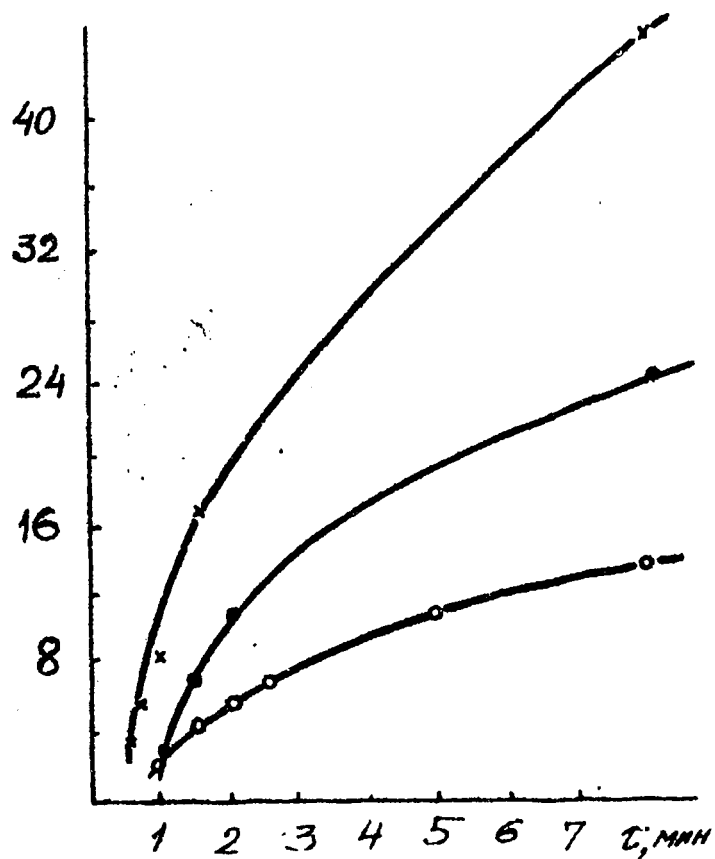


Рис.2 Зависимость толщины медного покрытия из гравиметрических измерений от температуры расплава и времени выдержки в нем: 1 - 405°C, 2 - 430°C, 3 - 500°C.

ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И СПЛАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ В РАСПЛАВЛЕННОМ ВОЛЬФРАМАТЕ НАТРИЯ

О.П.Пенягина, Б.Д.Антонов

Институт электрохимии УрО АН СССР, г. СВЕРДЛОВСК

В работе исследовано поведение Fe , Cr и нержавеющей сплавов на их основе (15Х28 и Х2705) в вольфраме натрия при 750 - 950° С под атмосферой воздуха. Испитания Fe в указанном интервале температур выполнены при продолжительности опытов 5, 10, 20 и 30 ч. При малых выдержках наблюдается лишь локально видимая тонкая пленка. При 950° она достаточно полно закрывает поверхность образцов. В 30 ч опытах цвет пленки меняется от синевато-черного при 750° до бархатисто-черного при 950°. Рентгенофазовый анализ поверхности показывает, что основным продуктом взаимодействия Fe с расплавом является образование FeO . Отмечены также следы Fe_3O_4 . Коррозия Fe во всех случаях идет с убылью массы образцов. При 950° она изменяется от 30 г/м² в 5 ч опытах до 140 - 160 г/м² за 30 ч.

Коррозионные испытания Cr и хромосодержащих сталей 15Х28 и Х2705 в исследуемом интервале температур проведены при 20 ч выдержках. При 750° они сопровождалась измерением потенциала рабочих электродов относительно кислородного электрода с платиновой подложкой. Отмечено быстрое и значительное смещение электродных потенциалов в сторону положительных значений от величины потенциала чистых металлов. Для чистого Cr и стали 15Х28 оно достигает 0,5-0,6 В, а для сплава Х2705 еще более. Это связано с пассивацией рабочих электродов продуктами взаимодействия металл - расплав. Хром покрывается сплошной плотной пленкой черного цвета. Для хромистой стали 15Х28 характерно образование тонких с просветами основы синевато-черных пленок при 750° до густо окрашенных зеленовато-черных при 950°. Ее коррозия, как и коррозия хрома, протекает преимущественно с увеличением массы и равна 4-6 г/м² при 750° и 18-25 г/м² при 950°. На сплаве Х2705 при 750° образуются тонкие, до $1,4 \cdot 10^{-7}$ см, розовато-фиолетовые пленки, и при всех исследованных температурах наблюдается только увеличение массы образцов. Таким образом, хром, особенно в сочетании с дополнительным легированием алюминием, вносит значительный вклад в коррозионную устойчивость металлических материалов к расплавленному вольфраму натрия.

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ ВОЗДУХА НА КОРРОЗИЮ ТИТАНА
В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

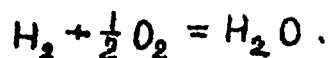
В.Тхай, Ю.Г.Дикунов, А.А.Бажан, В.А.Белан, Е.П.Клыков

Сибирский металлургический институт

Взаимодействие металлов с расплавленными хлоридами щелочноземельных металлов в инертной атмосфере связано с окислительной активностью катионов соли. Однако, атмосфера воздуха над расплавом очень сильно влияет на коррозионный процесс. Это связано с тем, что в атмосфере воздуха присутствуют и молекулярный кислород и пары воды, которые прямо или косвенно окажут воздействие на взаимодействие металла с данной средой. В связи с этим целью настоящего исследования было изучение взаимодействия титана с расплавом хлорида кальция под атмосферой воздуха. Для сравнительной оценки влияния атмосферы воздуха на коррозию нами взята система $Ti-CaCl_2$. Из полученных экспериментальных данных видно, что независимо от температуры опыта убыль массы со временем возрастает, а скорость коррозии остается постоянной. Полученные данные можно объяснить следующим:

а) основными окислителями выступают O_2 и продукт пиролиза $CaCl_2$, по реакции $2CaCl_2 + H_2O = Ca_2OCl_2 + 2HCl$, хлористый водород.

На поверхности образца возникает оксидный слой, который в дальнейшем определяет скорость коррозии титана, т.е. лимитирует диффузия окислителя и металла через твердую пленку. А скорость диффузии практически не зависит от температуры. Кроме того на границе металла с соевым расплавом возможны такие реакции:



Визуально наблюдались вспышки вокруг образца, что связано с окислением металла и горением водорода.

Сравнение с ранее полученными данными показало, что скорость коррозии титана под атмосферой воздуха в 1000 раз больше, чем под атмосферой инертного газа.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ЦИРКОНИЕМ, МОЛИБДЕНОМ И ВОЛЬФРАМОМ НА ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА $PLRh\ 10$ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СЛОЙНЫХ ОКСИДАХ

Метальников Б.И., Кочергин В.И.

Уральский госуниверситет им. А.М.Горького

Производство качественных оптических стекол при 1400-1500 К возможно в плавильных ваннах с высокой коррозионной стойкостью и механической прочностью. Для этой цели используют конструкционный материал на основе платино-родиевого сплава.

В настоящем сообщении обобщены результаты исследования коррозионной стойкости при 1273 - 1473 К методом измерения ЭДС гальванических ячеек, в которых электродом сравнения служил $PLRh\ 10$, а испытываемыми электродами $PLRh\ 20$, $PLRh\ 30$, родий, иридий и платина. Используемый электролит содержал оксид свинца до 75 мас.%, а также оксиды цинка, бора, кремния и алюминия.

Высокое значение ЭДС ячеек при 1273 и 1373 К отмечено в присутствии родия и сплава $PLRh\ 30$, а при 1473 К - иридия и сплава $PLRh\ 30$ (30-0,5). Продукты коррозии содержали свинец и цинк в соединении с платиной и родием.

Учитывая дефицитность родия и иридия, были выполнены измерения ЭДС ячеек, в которых испытываемым электродом служил сплав $PLRh\ 10$, легированный молибденом, вольфрамом, цирконием, бором, титаном, иттрием, рутением и иридием.

Результаты определений приведены в таблице.

Показатель	Добавка легирующего элемента к $PLRh\ 10$ до 0,1 мас.%							
	Mo	W	Zr	Zr, B	Y	Hf, Ti	Ru	Ir
ЭДС, мВ	1,050	1,250	1,100	0,850	0,700	0,650	1,050	0,650
τ , ч	3,6	3,9	2,2	4,8	10,2	5,8	3,7	2,5

Из нее следует, что присутствие молибдена, вольфрама, циркония и рутения повышает ЭДС гальванических ячеек $PLRh\ 10$ / расплав оксидов $PLRh\ 10$ - Me. Для данных материалов на воздухе при 1473 К и нагрузке 2,65 кг/мм² определено время сохранения прочности (время жизни, τ , ч). Последняя характеристика у сплава платина-родий легированного иттрием, была более высокой. Наоборот, величина ЭДС ячейки в присутствии этого сплава была минимальной.

КОРРОЗИЯ ЦИРКОНИЯ В ХЛОРИДНЫХ И ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Л.П.Полякова, Т.В.Стогова, П.Т.Стангрит

Институт химии КИХ АН СССР

Проведен анализ литературных источников, посвященных изучению коррозии циркония в расплавах галогенидов, показано значительное расхождение имеющихся экспериментальных данных и возможные причины отмеченных расхождений.

На образцах из иодидного циркония гравиметрическим методом в сопоставлении с данными химического анализа электролита на содержание циркония изучена коррозия в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия с 5 и 10% ^{Масс.} гексафторцирконата калия без добавок и с добавками фторида натрия. Для сравнения полученных данных исследована коррозия циркония в расплаве-растворителе *NaCl-KCl*.

Опыты проводились в атмосфере тщательно очищенного аргона, изучено также влияние на процесс коррозии состава атмосферы над расплавом, материала контейнера и подвески образца. Определенные экспериментально скорости коррозии в хлоридных расплавах удовлетворительно согласуются с рассчитанными по значениям стационарных потенциалов циркония.

Показано, что введение в исходный хлоридный расплав гексафторцирконата калия, увеличивает скорость коррозии циркония в пределах одного порядка величины и несколько больше с добавкой фторида натрия. Отмечено образование на поверхности образца соединений циркония с валентностью меньше четырех. Предприняты попытки синтеза этого соединения. По данным химического анализа полученного серого вещества оно представляет собой соединение состава ZrF_4 . Рентгенограммы этого соединения и корки на образце, образующейся в процессе коррозии циркония в расплаве *NaCl-KCl-ZrF_4*, совпадают. Корка продуктов коррозии, затрудняя доставку вещества к реакционной поверхности, значительно снижает во времени скорость коррозии циркония в изученных расплавах.

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ УРАН-ХРОМ И УРАН-ЖЕЛЕЗО

А. Е. Иванов, Ю. В. Вамберский

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР

Методом электродвижущих сил (ЭДС) с жидким хлоридным электролитом (расплав солей $MgCl_2$, KCl , UCl_3) получены температурные зависимости ЭДС для сплавов системы уран-хром, расположенных в двухфазной области $\gamma - \delta + \delta' - Cr$. Термодинамические данные не противоречат диаграмме состояния в отношении отсутствия промежуточных фаз в температурном интервале 1050–1130 К. Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что растворимость хрома в δ' -уране при эвтектической температуре должна быть равна 4 ат.%, как приведено Хансеном [1].

Методом электродвижущих сил с твердым фторидным электролитом (CaF_2) исследованы термодинамические характеристики системы уран-железо в температурном интервале 940–1170 К. Интегральные термодинамические характеристики соединений UFe_2 и U_6Fe рассчитаны для температуры 975 К, при которой оба соединения стабильны.

Минимум изменения свободной энергии Гиббса приходится на конгруэнтно плавящееся при температуре 1508 К интерметаллическое соединение UFe_2 . Стабильность соединения U_6Fe , претерпевающего распад на жидкость и твердый раствор железа в δ' -урана при 1078 К, имеет место исключительно за счет энтальпийного фактора, так как отрицательная энтропия образования дает положительный вклад в свободную энергию образования. Пересчитанная на температуру 298 К энтальпия образования соединения UFe_2 хорошо совпадает с результатом, полученным калориметрическим методом $\Delta H_{298}^\circ (U_{0,333}Fe_{2,667}) = -10,75 \pm 0,42$ кДж.моль⁻¹ [2].

Попытка исследовать термодинамические характеристики сплавов этой системы методом ЭДС с жидким электролитом оказалась неудачной из-за взаимодействия электролита с образцами.

Литература.

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Справочник в 2 т. — М.: Гос. научно-техническое изд-во литературы по черной и цветной металлургии.
2. Ахачинский В. В., Колыткин Д. М., Иванов А. И., Подольская Н. А. Тенденции образования межатомных соединений плутония с алюминием и железом и урана с железом — *Thermodynamic Properties of Actinide Materials*, VIENNA: IAEA, 1962, p. 109–110.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСНЫХ ГРУППИРОВОК U(IV) И U(VI)
В ОКСИХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ НА СТЕХИОМЕТРИЮ КАТОДНОГО ДИОКСИДА
УРАНА

А.А.Хохряков, А.М.Хохлова

Институт металлургии, Институт электрохимии УрО АН СССР

Известно, что при электровосстановлении урансодержащих оксихлоридных расплавов на катоде получают осадки диоксида урана нестехиометрического состава /1-2/. При этом состав катодного продукта зависит от соотношения равновесных кислородных форм урана в данных расплавах. В настоящей работе методом ИК спектроскопии излучения исследованы смеси хлоридов щелочных металлов, содержащие продукты взаимодействия тетрахлорида урана и дихлорида уранила с оксидом бария и газообразным кислородом, который вводили в атмосферу инертного газа, находящегося над расплавом.

ИК спектры излучения расплавленной смеси $\text{NaCl}-\text{CsCl}-\text{UO}_2\text{Cl}_2-\text{BaO}$ позволяли установить существование в ней трёхатомной группировки U_2O^{6+} . Поскольку O^{2-} замещает в координационной сфере гексахлоркомплексов UCl_6^{2-} ионы хлора, то это приводит к образованию в оксихлоридных расплавах анионной группировки $\text{U}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$. Введение в этот расплав кислорода, взаимодействующего с ним по реакции /4/:

$$\text{O}_{2(\text{г})} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons 2 \text{O}^{2-} + 2 \text{Cl}_2,$$

приводит к окислению U(IV) до U(VI). Это подтверждается полученной спектральной картиной, отвечающей спектрам уранильных расплавов /3/. Взаимодействие расплавленной смеси $\text{NaCl}-\text{CsCl}-\text{UO}_2\text{Cl}_2$ с оксидом бария или молекулярным кислородом по указанной выше реакции приводит к изменению частот валентных колебаний уранильной группы и появлению новой частоты колебаний $\nu^{\text{M}} = 870 \text{ см}^{-1}$. Изменение частотных характеристик расплава свидетельствует о том, что в координационной сфере уранильных комплексов происходит частичное замещение ионов хлора на оксид-ионы, при этом координационное число группы UO_2^{2+} увеличивается от 4 до 5. Последующее увеличение концентрации оксида бария в исследуемом расплаве не вызывает изменения его частотных характеристик, что указывает на то, что ионы O^{2-} не являются концевыми лигандами в уранильных комплексах, а выполняют роль связующих атомов между ними. При пентагональной координации UO_2^{2+} происходит объединение образованных структур по одному из рёбер пентагональной бипирами-

ды двумя мостиковыми атомами кислорода. Очевидно, что ионы UO_2^{2+} в расплавах, содержащих катионы цезия, образуют двухядерные анионные группировки $(UO_2)_2O_2Cl_6^{6-}$.

Иная картина наблюдается при взаимодействии ионов уранила с оксид-ионами в расплавленных хлоридах натрия и калия и их смесей. Особенностью спектров излучения этих растворов является отсутствие смещений частот валентных колебаний группы уранила. Это свидетельствует о том, что силовое поле иона UO_2^{2+} меняется незначительно и его координационное число сохраняется равным 4. Кроме того, частота колебаний мостиковой связи $U(VI)-O-U(VI)$ регистрируется в пределах $856-870\text{ см}^{-1}$. Это может быть связано с термической неустойчивостью исследуемых расплавов и, соответственно, изменениями в них относительных концентраций двухядерных комплексных группировок $(UO_2)_2OCl_6^{4-}$ и $(UO_2)_2O_2Cl_4^{4-}$.

Показано, что ионный состав оксихлоридных группировок $U(IV)$ и $U(VI)$ в расплавах хлоридов щелочных металлов связан с составом катодных продуктов при электролитическом выделении различных оксидов урана. Так, закись-окись урана в хлоридных расплавах, содержащих катионы цезия, может получаться либо восстановлением комплексных группировок $(UO_2)_2O_2Cl_6^{6-}$, либо одновременным разрядом двух анионных комплексов $UO_2Cl_4^{2-}$ и $(UO_2)_2O_2Cl_6^{6-}$.

Исходя из состава оксихлоридных комплексных анионов, удаётся оценить границы изменения x в UO_{2+x} , характеризующей степень отклонения осадков двуокиси урана от стехиометрии. Показано, что x может принимать значения $-1 < x < 0,66$.

Литература

1. А.Н.Барабошкин, К.А.Калиев, Т.Б.Ксенофонтова, К.П.Тарасова. Влияние тетрахлорида урана на начальную стадию электрокристаллизации двуокиси урана из расплава. Тр. Ин-та электрохимии, 1970, в. 15, с. 74-88.
2. В.Е.Комаров, В.В.Смоленский. Электродные процессы при осаждении закиси-окиси урана из расплавленных солевых электролитов. Радиохимия, 1982, № 2, с. 164-167.
3. А.А.Хохряков, Н.П.Некрасова, В.Е.Комаров. Исследование комплекссообразования иона уранила в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах методом ИК спектроскопии излучения. Радиохимия, 1987, № 4, с. 485-488.
4. М.В.Смирнов. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973, 247 с.

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ОСАДКА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

Гольдштейн С.Л., Казаков А.С., Маркина С.Э., Смирнов Г.Б.,
Барабошкин В.Е., Ветров Б.Г., Тимофеев Н.И.

Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова
Свердловский завод обработки цветных металлов

Ранее была решена задача имитационного моделирования распределения первичного электрического поля и распределения тока в высокотемпературном электролизере с плоскопараллельными электродами методом вычислительного эксперимента /1/.

Полученная модель позволяет предсказывать конфигурацию электрического поля в электролизере в зависимости от геометрии электролизера и свойств электролита.

Данная программа была адаптирована для построения динамической картины роста осадка в промышленном электролизере для переработки благородных металлов.

Предлагается следующий итерационный алгоритм решения данной задачи:

- по распределению электрического поля определяется модуль вектора плотности тока в узлах сетки;
- после выбора временного шага рассчитывается количество граммов выделившегося по закону Фарадея вещества в каждом узле сетки;
- по объемной плотности осадка, вычисляется его приращение на данном шаге;
- по новым размерам и форме катода корректируется решение задачи поля и т.д.

На основе изложенного алгоритма создана программа, которая позволяет оценить общее время электролиза, вес и форму получаемого осадка. Методом планированного эксперимента проведены пробные расчеты, даны рекомендации по конструктивным изменениям геометрии исходной матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Г.Б., Маркина С.Э., Перетяткин К.В. Тезисы докладов научно-технической конференции "Применение ЭВМ в научном исследовании и управлении химико-металлургическими объектами", Свердловск, 1987. 37

О РОЛИ СИЛОВЫХ ЛИНИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ

А.И.Путилин

Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова

Известно, что тугоплавкие металлы находятся в галогенидных расплавах в виде отрицательно заряженных комплексных анионов типа $[Me(\Gamma)_m]^{(m-n)-}$ (где $Me - Ti, Zr$ и т.д., а $\Gamma - F, Cl, Br, I$). В классическом электролизе при наложении на электролит электрического поля положительно заряженные катионы движутся к отрицательно заряженному катоду. В расплавах, где катионы тугоплавких металлов находятся в составе отрицательно заряженных комплексных анионов, такой механизм электролиза неприемлем. Разряд на катоде таких анионов в расплавах становится более понятным, если предложить следующий его механизм. При наложении на электролит межэлектродного напряжения электрическое поле между катодом и анодом, по-видимому, становится неравномерным, т.е. появляются цилиндрические области расплава, связывающие участки анода с растущими гранями кристаллов на катоде, внутри которых плотность силовых линий электрического поля выше, чем в окружающем эти области расплаве. При этом происходит взаимодействие зон расплава с повышенной плотностью силовых линий электрического поля с ионами, имеющими наибольший ионный момент (отношение заряда иона к его радиусу). А так как наибольшим ионным моментом в расплаве щелочных и щелочно-земельных металлов, как правило, обладают именно катионы тугоплавких металлов, то именно они и концентрируются внутри этих цилиндрических зон в виде как бы жестких "жгутов", связывающих катод и анод. Разряд тугоплавких металлов, например, при их электролитическом рафинировании, в свете вышесказанного, по-видимому, протекает следующим образом. При переходе с анода в расплав катиона металла образуется комплексный анион $[Me(\Gamma)_m]^{(m-n)-}$, который, взаимодействуя с силовыми линиями электрического поля, рывком входит внутрь цилиндрической области с повышенной концентрацией таких же анионов, а т.к. все эти комплексные анионы одноименно заряжены, то происходит электростатическое отталкивание между ними, которое в виде "эстафеты" по "жгуту" передается от анода к катоду и результатом которого является выталкивание комплексных анионов тугоплавких металлов, находящихся вблизи катода, из катода и их разряд на катоде.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МОЛИБДЕНА ИЗ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ, КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ

И.А.Архипов, З.И.Велеев, З.С.Мертемьянов
Институт электрохимии УрО АН СССР, г.Свердловск

Проведено исследование условий получения слоев молибдена на графитовой подложке из эвтектической смеси хлоридов натрия, калия и цезия. Концентрацию молибдена в расплав задавали хлорированием. Электролит очищали от кислородсодержащих примесей с помощью нерастворимого анода. Осадки молибдена анализировали рентгенографическим и металлографическим методами. Результаты работы приведены в таблице.

Концентрация MoCl_3 , моль.%	i_k , А/см ²	T°С	η , А	Текстура	Характери- стика осадка
1.96	0.05	700	3.1465	(III)	Сплошной
4.96	0.05	700	3.1467	(III)	Сплошной)
6.81	0.2	650	3.1475	(III)	Сплошной
6.81	0.1	650	3.1471	(III)	Сплошной
6.81	0.1	600	3.1476	(III)(2II)	Сплошной + порошок, NaCl

Из таблицы видно, что форма осадков зависит от температуры электролиза и не зависит от концентрации молибдена в расплаве. Образование порошка на сплошном слое можно объяснить, по-видимому, тем, что у поверхности катода происходит изменение концентрационных соотношений фонового электролита и при T = 600°С на сплошном слое молибдена выпадают кристаллы NaCl которые частично пассивируют катод.

Определен анодный выход по току (АВТ) при температурах 873-973 К. При низких анодных плотностях тока, растворение анода происходит равномерно по всей поверхности и АВТ близок к 100% в расчете на Mo(III). Повышение анодной плотности тока резко снижает АВТ, на поверхности анода появляются неровности, углубления возможно следы пассивации твердыми продуктами реакции.

Съемка анодных потенциодинамических вольт-амперных кривых подтвердила, что растворение молибдена происходит с образованием двух твердых продуктов реакции.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ГАФНИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

С.В.Кузнецова, А.Л.Глаголевская, С.А.Кузнецов
Институт химии КНЦ АН СССР

Исследование процессов сплавообразования на твердых электродах позволяет получать данные, необходимые для осуществления поверхностного прецизионного легирования. Высокой чувствительностью к изменению фазового состава поверхностного слоя при электроосаждении обладает электрохимический метод. Исследование проводилось методом снятия хронопотенциометрических кривых. Хронопотенциометрия в качестве экспресс-метода позволяет также определять термодинамические свойства образующихся сплавов, если компоненты образуют ряд интерметаллических соединений с пренебрежимо малыми областями гомогенности. В работе /1/ этим методом установлено изменение фазового состава при электроосаждении гафния на ниобий и определены интервалы образования и роста фаз на поверхности катода при различной плотности тока и температуре.

При изучении сплавообразования на медном катоде на кривых выключения потенциал-время наблюдаются площадки постоянного значения потенциала. Наличие площадок связано с тем, что в поверхностном слое электрода образуются двухфазные области, в которых активности компонентов имеют постоянные значения. В общем случае число площадок должно соответствовать числу двухфазных областей на диаграмме состояния. При изучении сплавообразования на медном катоде на кривых потенциал-время наблюдается на одну площадку больше, чем следует из диаграммы состояния /2/. Методами рентгенспектрального электроннозондового микроанализа (РСМА), растровой микроскопии (РЭМ) установлено, что при электроосаждении гафния на медь на поверхности электрода прежде всего формируется соединение $HfCu$, отсутствующее на диаграмме состояния /2/. В расплавленных солях процессы сплавообразования протекают практически при равновесных потенциалах, величины деполаризации непосредственно связаны с термодинамическими свойствами соответствующих твердых сплавов. Нами определены изменения энергий Гиббса образования интерметаллических соединений гафния с медью $HfCu$, Hf_2Cu , Hf_3Cu , Hf_4Cu и Hf_5Cu , которые составляют при 1023К соответственно: $-48,6 \pm 0,8$; $-56,9 \pm 1,4$; $-62,2 \pm 2,0$; $-72,5 \pm 2,4$; $-84,3 \pm 2,0$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль сплава}}$. Во всем исследованном интервале концентраций энергии Гиббса имеет значительные отрицательные величины. Это говорит о сильном взаимодейст-

вии гафния с медью, которое достигает максимального значения у сплавов, близких по составу к Hf_2Cu_3 . При электроосаждении гафния на стальную подложку (Ст.3) даже при длительном электролизе по данным РСЭМА и металлографического анализа не обнаружено интерметаллических соединений гафния с железом, имеющимся на диаграмме состояния /3/. Отсутствие интерметаллических соединений гафния с подложкой Ст.3 может быть вызвано образованием при электролизе карбида гафния. Известно, что карбиды тугоплавких металлов являются барьерными слоями и предотвращают процессы взаимной диффузии. О наличии карбида гафния позволяют предположить снимки, снятые в поглощенных электронах и растровые электронные изображения, на которых виден слой < 1 мкм, разделяющий подложку и покрытие.

Для подтверждения образования барьерного слоя карбида гафния при осаждении на Ст.3 снимались кривые потенциал время ($\varphi - t$) на подложках Ст.3, У10 и на электродах из спектрально чистого графита и стеклоуглерода СУ-2000. Характер хронопотенциограмм одинаков для этих подложек и согласуется с диаграммой состояния $Hf - C$ /4/. На кривых выключения кроме площадок растворения металлического гафния наблюдаются две площадки, связанные с наличием двухфазных областей $Hf_x + HfC$ и $HfC + C$. Потенциалы площадок на различных подложках находятся в пределах воспроизводимости их на однородной подложке, т.е. в пределах $\pm 0,02$ В. На основании полученных данных рассчитаны термодинамические характеристики HfC , которые удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе /5/.

Литература

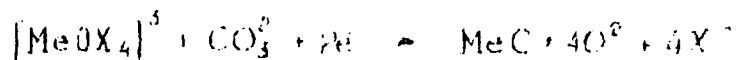
1. С.А.Кузнецов, Е.Г.Поляков, С.В.Кузнецова, П.Т.Стангрит - ИДХ. 1988. Т61. № 1. С. 160-161.
2. М.Е.Дриц, Н.Р.Бочвар, Л.С.Гузей и др. Двойные многокомпонентные системы на основе меди. М. Наука, 1979. 248 с.
3. Р.П.Эллиот. Структуры двойных сплавов. М. Металлургия. 1979. Т.1. С. 424.
4. Л.В.Артох, Т.Я.Великанова, В.Н.Еременко. В кн.: Диаграммы состояния тугоплавких систем. Киев. ИГиМ АН УССР, 1980. С.3-21.
5. Л.П.Рузинов, Б.С.Гуляницкий. Равновесные превращения металлургических реакций. М. Металлургия. 1975. 416 с.

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ
РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

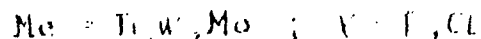
Гузев В.В., Утихов В.И., Акимов Т.Ю., Акимов А.Ю.

В связи с решением задач по созданию принципиально новых прогрессивных технологий и материалов все возрастающее значение приобретает электролиз ионных расплавов, позволяющий получать металлы, неметаллы и их соединения в виде гальванических покрытий.

В настоящей работе с помощью электрохимического восстановления ионных расплавов получены карбиды некоторых переходных металлов IV-VI групп, обладающие наибольшей жаростойкостью и высокими механическими свойствами. Покрытия исследовались с помощью рентгено-фазового и атомно-эмиссионного анализа, на основании которых был сделан вывод о принадлежности их к карбидам. В широком интервале плотностей тока на медных, стальных и углеродосодержащих электродах получены покрытия типа TiC , WC , Mo_2C . Толщина покрытия контролировалась с помощью радиационных методов неразрушающего контроля и составляла для разных карбидов $0,05 + 0,1$ мм. Методами колебательной спектроскопии и дифференциально-термического анализа исследовано строение ионного расплава и образование ионно-ассоциированных групп, ответственных за массоперенос. С учётом возможного катодного восстановления сложных анионов из карбонатно-фторидных расплавов суммарную электрохимическую реакцию получения карбидов можно представить в следующем виде:



где:



Для увеличения адгезионной прочности покрытий проводилась активизация электродов.

Разработанные покрытия могут быть использованы как жаростойкие для защиты от высокотемпературной коррозии и как износостойкие для упрочнения деталей машин.

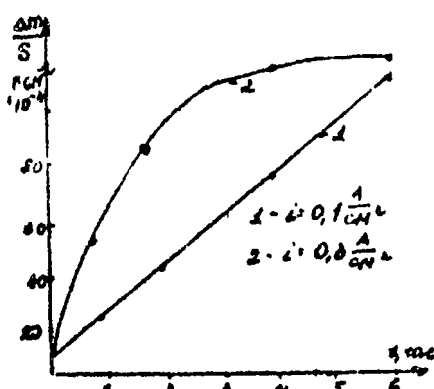
МЕТОД ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ДИФФУЗИОННОМУ СИЛИЦИРОВАНИЮ МОЛИБДЕНА В РАСПЛАВЕ СОЛЕЙ

Ю.Я. Андреев, Н.В. Зеленина

Московский институт стали и сплавов

Представлена работа по изучению процесса гальванического
ного силицирования молибдена с целью повышения его жаростойкости
и намечены пути его интенсификации. Изучение производилось мето-
дом хронопотенциометрии, а также изучалась зависимость прироста
массы Мо-катода от времени и плотности тока в окисдном электро-
лите в присутствии свободного кремния и без него.

Из рис. I следует, что в окисдном электролите, не содержа-
щем элементарный кремний, зависимость прироста массы Мо-катода
от времени имеет линейный характер при $i = 0,1 \text{ A/cm}^2$.



В присутствии Si скорость силицирования
существенно выше. Линейная кинетика рос-
та силицида обуславливает постоянство по-
тока φ_{Si} атомов Si , идущих на образова-
ние силицида. Походя из модели линейного
роста интерметаллида [1], уравнение балан-
са массы записывается как

$$\varphi_{\text{Si}} = D \frac{c(0,t) - c_{\infty}}{U t} + c(0,t) U_2 \quad (1)$$

где D - коэффициент диффузии,
 c - концентрация, U - скорость диффузионного роста силицида,
 U_2 - скорость движения границы катод-расплав.

Ко времени $t = \tau$ (переходное время) концентрация Si на
поверхности нижнего силицида Mo_2Si_3 достигает максимально возмож-
ного значения $c(0,\tau) = c_{\infty}$, его рост прекращается, и термодина-
мически останавливается образование высшего силицида MoSi_2

$$\varphi_{\text{Si}} = D \frac{c_1 - c_{\infty}}{U \tau} + c_1 U_2 \quad (2)$$

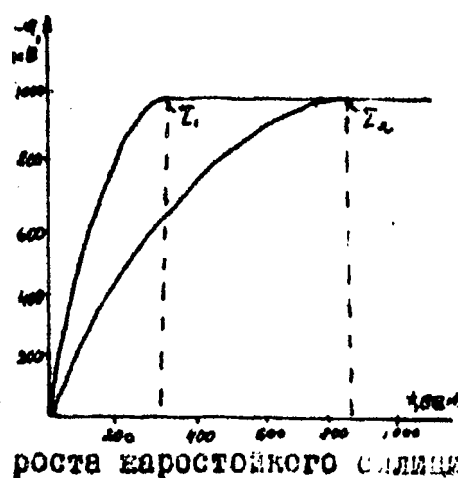
Переходя к молярной концентрации $N_{\text{Si}} = c_1 V$ и с учетом $\varphi V = U_2$
получим для силицида MoSi_2

$$D \cdot N = \frac{m}{n} U_2^2 \tau \quad (3)$$

где ΔN_s - область гомогенности данного силицида.

Беличину Σ определяли из данных хронопотенциометрии (рис.2) По величине Σ и скорости силицирования u_s по формуле (3) рассчитывали величину $D = N_s$.

Вид расплава	Плотность тока Σ , А/см ²	u_s , см/с	Σ , с	$D = N_s$
ОКСИДНЫЙ (для Mo_2Si_3)	0,05	$0,27 \cdot 10^{-6}$	5100	$0,36 \cdot 10^{-10}$
	0,1	$0,38 \cdot 10^{-6}$	2400	$1,3 \cdot 10^{-10}$
	0,2	$1,57 \cdot 10^{-6}$	720	$3,3 \cdot 10^{-10}$
ОКСИДНЫЙ, в присутствии свободного кремния (для $MoSi_2$)	0,05	$1,85 \cdot 10^{-6}$	840	$2,87 \cdot 10^{-10}$
	0,1	$1,68 \cdot 10^{-6}$	60	$1,7 \cdot 10^{-10}$
	0,2	$1,60 \cdot 10^{-6}$	40	$2,56 \cdot 10^{-10}$
ОКСИДНЫЙ, в отсутствии свободного кремния (для $MoSi_2$)	0,05	$0,9 \cdot 10^{-6}$	1000	$1,5 \cdot 10^{-9}$
	0,1	$1,7 \cdot 10^{-6}$	900	$2,6 \cdot 10^{-9}$
	0,2	$5,0 \cdot 10^{-6}$	300	$7,7 \cdot 10^{-9}$



Метод хронопотенциометрии дает возможность фиксировать нижнюю и верхние границы области гомогенности силицидов по потенциалу. Это позволяет определить наиболее интенсивный способ силицирования: регулируя плотность тока, на первом этапе максимально быстро достигнуть верхней границы области гомогенности показателя роста карбонистого силицида Mo_2Si_3 , а далее максимальное "растягивание" области роста карбонистого силицида $MoSi_2$.

Литература

1. Андреев Е.Я. Электрохимия, т. 5, 16, с.24

Андреев
НЗ

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ АНОДНОМ
ОКИСЛЕНИИ ТАНТАЛА В НИТРАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Юркинский В.П., Кононов А.И., Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г.

Ленинградский политехнический институт им.М.И.Калинина

При эксплуатации танталовых электролитических конденсаторов наблюдается в ряде случаев их деградация в результате кристаллизации аморфного оксида тантала. Поэтому представляет интерес изучение условий получения кристаллического оксида Ta_2O_5 .

В настоящей работе изучился процесс кристаллизации оксидов при анодном окислении тантала в нитратных расплавах. Электрохимическое окисление тантала проводили в гальвано- или потенциостатическом режимах в эквимолярной смеси нитратов натрия и калия в интервале 533-723 К. Танталовые образцы предварительно подвергались механической и электрохимической полировке в смеси плавиковой и серной кислот. Степень кристаллизации оксида определялась методом оптической микроскопии.

Установлено, что при анодном окислении тантала в нитратных расплавах в обоих режимах наблюдается частичная кристаллизация оксидных покрытий. Наиболее важными факторами, влияющими на процесс кристаллизации оксида, являются напряжение формовки, качество подготовки поверхности образца и температура эксперимента. Степень кристаллизации оксида увеличивается с ростом напряжения формовки и при напряжениях близких к пробному оксиду (40-60 В) составляет 2-10%. При этом размеры образующихся кристаллов составляют около 60-140 мкм. Эти данные получены в гальваностатическом режиме формовки оксида. Характерным является образование центров кристаллизации оксидов по различного рода дефектам на поверхности исследуемого образца, поэтому степень кристаллизации оксидного покрытия очень существенно зависит от качества подготовки поверхности образца. В потенциостатическом режиме анодного окисления тантала происходит образование более мелких кристаллов и степень кристаллизации оксида существенно возрастает с ростом температуры.

Установлено, что оксидные покрытия, полученные на тантале при его анодном окислении в нитратных расплавах, обладают высокой склонностью к полной кристаллизации оксида при его последующей выдержке под напряжением в растворе серной кислоты (38% мас.).

МЕТОДИКА ФИЗИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СОМЕСТНО ПРОТЕКАЮЩИХ ТЕПЛООБМЕНА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В РАСПЛАВАХ

А.И. Бегунов

Иркутский политехнический институт

При моделировании конвективного теплообмена элемента о расплаве погружением его в "холодные" модельные жидкости используется уравнение для совместного свободно-вынужденного движения теплоносителя:

$$Nu = k \cdot Re^m \cdot Gr^n \cdot Pr^l \quad (1), \quad \text{где}$$

$$Nu = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda} \quad (2); \quad Re = \frac{u_0 \cdot L}{\nu} \quad (3);$$

$$Gr = g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot \frac{L^3}{\nu^2} \quad (4), \quad Pr = \frac{\nu}{a} \quad (5).$$

Критериальное уравнение зависимости стационарной толщины гарниссажа (h_r) от теплового сопротивления стенки (R) можно получить таким образом.

Тепловое сопротивление теплопроводности

$$R_\lambda = \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i} \quad (6).$$

Суммарное тепловое сопротивление

$$R_\Sigma = \frac{1}{\alpha_1} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2} \quad (7).$$

Безразмерное тепловое сопротивление

$$\bar{R} = \frac{R_\lambda}{R_\Sigma} \quad (8)$$

и толщина гарниссажа

$$\bar{h}_r = \frac{h_r}{h_\Sigma} \quad (9), \quad \text{где } h_\Sigma - \text{сум-}$$

марная толщина стенки. Безразмерный температурный напор

$$\Theta = \frac{T_{cp1} - T_{cr1}}{T_{cp1}} \quad (10).$$

Тогда

$$\left(\frac{h_r}{h_\Sigma} \right) = b \cdot Nu^c \cdot \left(\frac{R_\lambda}{R_\Sigma} \right)^d \cdot \left(\frac{T_{cp1} - T_{cr1}}{T_{cp1}} \right)^e \quad (11).$$

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНК - ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Ю.Г.Сорокоус, Е.Г.Олесов

Днепропетровский химико-технологический институт

Цинк-циркониевые сплавы определяют практический интерес, как лигатуры для получения ряда литонных магниевых сплавов; при этом требуется соотношение циркония к цинку более 1:5. В настоящее время циркониевые лигатуры производят металлургическим способом.

В лабораторных условиях исследовали процесс электролитического осаждения цинк-циркониевых сплавов на жидком цинковом катоде. Электролит: смесь хлоридов калия и натрия (марки "ЛЧ") и 30% масс. фторцирконата калия. Процесс осуществляли в азотонуглеродных тиглях емкостью 600 см³, являвшихся одновременно анодами, что позволило исключать корректировки и смены электролита, а также анодных эффектов. Катодные тигли изготавливали из фтормонопита. Температура электролиза 800-840°C; катодную плотность тока изменяли от $0,2 \cdot 10^4$ до $0,4 \cdot 10^4$ А/м². Электролиз проводили без перемешивания с целью фиксации возникновения на поверхности катода твердой фазы. Предельное насыщение сплава цирконием соответствовало линии ликвидуса диаграммы состояния **Zn-Zr**. Выход по току с ростом содержания циркония в сплаве снижается с 85,5 до 78,9%; при этом эффективность сплавообразования (использование вводимого циркония) остается высокой: 68-71% от загруженного в электролит.

Рентгеноструктурные и кристаллооптические исследования показали, что распределение циркония по высоте продукта неоднородно. При оптимальном режиме (температура 820°C, катодная плотность тока $0,3 \cdot 10^4$ А/м²) катодные сплавы имеют (по данным химического и рентгеноструктурного анализа) по высоте следующий состав: верхний слой содержит ~28% масс. **Zr** (**ZrZn₂** + **ZrZn₁₄**); средний содержит ~18% масс. **Zr** (**ZrZn₂** + **ZrZn₁₄** + **Zn**) и нижний содержит ~3,5% масс. **Zr** (**ZrZn₁₄** + **Zn**). Периодически отделяя верхний слой, возможно получать электролитические цинк-циркониевые сплавы (25 - 28% масс. **Zr**). Предложено перемешивание катода, что позволит увеличить содержание циркония в объеме всего сплава до 30% масс.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ С ВЫСОКОРАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ.

М.С.Игдурин, С.А.Ерофеев, А.М.Левин, Л.А.Ушков, А.В.Черанков,
В.Ф.Соловьев.

МИТХТ им. М.В.Ломоносова.

Одним из самых существенных недостатков классического электролиза в растворах и расплавах является их низкая скорость, обусловленная протеканием электрохимических реакций на поверхности раздела фаз электрод-электролит. При повышенных плотностях тока на электродах наряду с основным процессом могут протекать побочные реакции, снижающие выход по току.

В данной работе сделана попытка оценить целесообразность применения электродов с высокоразвитой поверхностью /ВРП-электроды/ в электрохимических процессах. К ВРП-электродам можно отнести насыпные, псевдооживленные, суспензионные электроды, которые могут применяться для осуществления как анодных, так и катодных процессов.

Поскольку при электролизе расплавов скорости процессов значительно выше, чем при электролизе растворов, а создание ВРП-электродов в расплавах связано со значительными техническими трудностями, применение таких электродов в расплавах весьма ограничено. Наиболее интересные результаты получены при интенсификации электрохимического процесса получения титановых порошков из расплавов с применением псевдооживленного катода /1/.

Возможности использования ВРП-электродов в растворах значительно шире, однако и здесь имеются существенные ограничения. Например, в случае использования псевдооживленного катода при извлечении различных металлов возникают трудности в поддержании режима псевдооживления, так как в процессе электролиза масса частиц увеличивается неоднородно /существует градиент потенциала по высоте псевдооживленного слоя/. При нарушении режима псевдооживления частицы, попавшие в межэлектродное пространство, работают как биполярный электрод, снижая выход по току. Кроме того, при использовании псевдооживленных электродов необходима стадия подготовки исходных частиц. При использовании суспензионного электрода мелкодисперсные частицы металла, осаждаясь на диафрагме, увеличивают гидродинамическое и электрическое сопротивление

ячейки и работают как биполярный электрод.

Поэтому применение ВРП-катодов эффективно в случае извлечения редких и благородных металлов, когда стоимость продукта окупает затраты на создание и поддержание режима электролиза с ВРП-катадами и при извлечении металлов из разбавленных растворов и, особенно, экологически опасных промстоков /2/. Использование ВРП-катодов, по-видимому, оправдано и в том случае, когда легко изготовить исходный катодный материал. Так, в случае электрохимического извлечения сурьмы из сульфидно-щелочных растворов, материал псевдооживленного катода можно изготовить путём механического измельчения сурьмы. Применение такого электрода из частиц сурьмы диаметром 2-4 мм при электрохимическом выделении сурьмы из растворов ванн обеднения позволяет в 3-4 раза увеличить удельную производительность и в 5-9 раз снизить остаточную концентрацию сурьмы.

Наибольший эффект получен при использовании ВРП-анодов при переработке отходов и вторичного сырья, содержащего редкие и благородные металлы. Применение псевдооживленного анода при переработке вольфрам-ниобиевых сплавов /1-4 % масс. ниобия/ позволило увеличить производительность процесса по сравнению с традиционным электролизом в 2-4 раза и очистить вольфрам от ниобия до концентрации 0,01 % масс. ниобия.

Проведение электролиза при контролируемом анодном потенциале с использованием псевдооживленного анода при переработке отходов электронной промышленности, содержащих драгоценные, редкие и цветные металлы, позволило количественно разделить металлы в 2-3 стадии электролиза. Процесс характеризуется высокой производительностью и извлечением редких и благородных металлов в конечный продукт не ниже 95%.

Литература.

1. Сучков А.Б. и др. Проблемы интенсификации электролиза в металлургии., М., Металлургия, 1976.
2. Кипарисов С.С., Бескин А.Л., Кожиков С.Б. Трёхмерные электроды в процессах извлечения металлов из промышленных стоков. Выпуск 3, ЦНИИЧЕТМЕТ экономики и информации., М., 1987.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА $TiCl_4$ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В.И.Тараненко, В.А.Биденко, Л.И.Зарубицкая

Институт общей и неорганической химии АН УССР

Ограниченная растворимость $TiCl_4$ в хлоридных расплавах пред- определяет низкие скорости процесса как при восстановлении $TiCl_4$ до низших хлоридов на вспомогательном катоде с последующим их восстановлением до металла на основном катоде, так и в случае предварительного восстановления $TiCl_4$ до низших в дополнительном электролизере.

Методом вольтамперометрии изучено электровосстановление $TiCl_4$ в расплавах хлоридов щелочных металлов и оценены возможности ин- тенсификации этого процесса. Механизм процесса $Ti(IV) \rightarrow Ti(III) \rightarrow Ti(II) \rightarrow Ti(0)$ не зависит от катионного состава электролита и изме- няется при введении в расплав фтор-иона.

На погруженных и погруженных электродах из стеклоуглеро- да изучены кинетика электровосстановления $TiCl_4$. Оценены геометри- ческие размеры и скорости процесса на трехфазовой границе. Так, в расплаве $KCl-NaCl$ ($700^\circ C$) для реакции $Ti(IV) \rightarrow Ti(III)$: высота пле- нки расплава - до 0,1 см, толщина - $4 \cdot 10^{-3}$ см, предельная плот- ность тока до $0,2 \text{ A/cm}^2$. Для погруженного электрода - $0,02 \text{ A/cm}^2$.

Испытаны различные конструкции катодов: насыпной; из волок- нистого графита; цилиндр, перемещающийся в вертикальной плоскос- ти; килкий и т.д. В условиях создания развитой трехфазовой грани- цы скорость процесса электролиза $TiCl_4$ увеличивалась в 2-10 раз.

Исследовано влияние избыточного давления $TiCl_4$ в газовой фазе на растворимость $TiCl_4$ и скорость его восстановления в расплавах $LiCl-KCl-CsCl$, $NaCl-KCl$, $LiCl-NaCl-KCl$. Согласно данным химического анализа растворимость $TiCl_4$ прямо пропорциональна P_{TiCl_4} в ин- тервале 0,1-10 атм.; зависимость скорости восстановления $TiCl_4$ от P_{TiCl_4} близка к линейной в диапазоне 0,1-5 атм.

Проведены потенциостатические электролизы $TiCl_4$ при потенци- алах протекания реакций перезаряда, $Ti(IV) \rightarrow Ti(III)$, $Ti(III) \rightarrow Ti(II)$ и разряда $Ti(II) \rightarrow Ti(0)$ и выделения щелочного металла. Проанализи- рован состав солевой ванны в зависимости от условий электролиза.

При электролизе $TiCl_4$ в $KCl-NaCl$ определены условия полу- чения электролитов концентрированных по $Ti(III)$ и $Ti(II)+Ti(III)$. Достигнуто содержание $Ti(III)+Ti(II)$ в расплаве до 40 вес.% с усвоением $TiCl_4$ до 80 %.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НИОБИЕВЫХ АНОДОВ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ.

Батухтин В.П., Ивановский А.Е., Храмов А.П.,
Пархоменко В.П., Манченко И.В.

Институт электрохимии УрО АН СССР

Металлический ниобий нашел широкое применение в производстве объемно-пористых анодов окисно-полупроводниковых конденсаторов. Способ заключается в получении порошка, прессовании таблеток и спекании их при высокой температуре. Недостатки-сложность и трудоемкость получения порошка и наличие примесей в готовом аноде.

При электрохимическом рафинировании ниобия в расплаве на вибрирующем катоде получают прочные компактные осадки, хорошо сцепленные с подложкой /1/. Это позволило нам предложить такой способ получения объемно-пористых анодов для конденсаторов /2/.

В таблице приведены характеристики конденсаторов, полученных по предлагаемому способу при концентрации ниобия в электролите 3,5 мас.%, где: C -уд. емкость, мкф/г; $I_{ут}$ -уд. ток утечки, мка/мкф.г.

γ , А/см ²	700°C		750°C		800°C	
	$C_{мкф.}$	$I_{ут.}$	$C_{мкф.}$	$I_{ут.}$	$C_{мкф.}$	$I_{ут.}$
3	11,8	0,43	-	-	21,2	0,22
4	9,8	0,55	17,9	0,28	25,3	0,45
5	9,3	0,58	11,5	0,42	17,5	0,38
6	8,6	1,52	10,4	0,53	18,5	0,43

Опытные конденсаторы были подвергнуты длительным испытаниям. Сравнивая результаты с данными по выпускаемым конденсаторам, легко убедиться, что по стабильности емкости опытные конденсаторы не уступают конденсаторам, изготовленным по известному способу. Исследования показали, что одним из перспективных методов изготовления СПК является электрохимический способ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Храмов А.П., Ивановский А.Е., Батухтин В.П. - Электрохимия, 1985, т. 21, № 6, с. 802 - 804.
2. Ивановский А.Е., Батухтин В.П., Храмов А.П., Манченко И.В., Пархоменко В.П. - Изв. свзд. И 1057/885, 1 авг. 1983 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ

Каримов М.И., Борисоглебский Ю.В., Ветюков М.М.

Ленинградский политехнический институт имени М.И.Калинина

В настоящей работе были исследованы окисляемости тугоплавких соединений TiB_2 , TiC , TiN и композиций $TiN-TiC$, TiB_2-TiC кислородом воздуха. Определено смачивание этих тугоплавких материалов криолито-глиноземными расплавами и алюминием и растворимость их в криолито-глиноземном расплаве.

Исследование проводилось в интервале температур 1070...1380К. Установлено, что скорость процесса окисления исследованных тугоплавких материалов определяется диффузией кислорода через оксидный слой. На кинетику окисления боридов существенное влияние оказывают высокое давление паров B_2O_3 и его способность образовывать стеклофазы.

При окислении карбидов образуются оксиды металла и обогащенный углеродный слой. При окислении нитридов образуются оксид металла и NO . При окислении композиций $TiN-TiC$ и TiB_2-TiC образуются TiO_2 , B_2O_3 , CO_2 , NO .

Все исследованные тугоплавкие материалы хорошо смачиваются криолито-глиноземным расплавом. Краевые углы смачивания при этом составляют 75...40°. С увеличением содержания глинозема смачиваемость улучшается.

Краевой угол смачивания исследованных материалов алюминием составляет 100...135°. Для углеграфитовых материалов величины этих углов составляют 160°, т.е. применение тугоплавких материалов приведет к улучшению смачивания.

Исследование растворимости тугоплавких материалов в криолито-глиноземных расплавах проводили в изотермических условиях в герметичных бомбах путем выдержки и последующей закалки. Отобранные пробы расплава и алюминия анализировали на содержание титана. Все исследованные материалы достаточно стойки в криолито-глиноземном расплаве, растворимость их возрастает в ряду $TiB_2 - TiC - TiN$.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТОНКОСЛОЙНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ

А.А.Омельчук, О.Г.Зарубинский, В.Н.Горбач,
В.Т.Мелехин, В.Г.Будник

Институт общей и неорганической химии АН УССР, г.Киев

В настоящем сообщении изложены основы новых электрохимических процессов получения и рафинирования легкоплавких цветных металлов, в основу которых положены закономерности массопереноса через тонкие слои расплавленных электролитов.

Обнаружено, что при разделении солевой и металлической фаз специальными пористыми диэлектриками, через которые не просачивается расплавленный металл, однако свободно проникают расплавленные соли, устойчивый электролиз наблюдается при очень малых межэлектродных расстояниях, вплоть до $(1-0,5) \times 10^{-4}$ м. Плотность тока на электродах при этом может достигать порядка $(5-8) \times 10^4$ А/м² без короткого замыкания. Выход металлов по току в пределах ошибки определения соответствует теоретическому. Количество солевого расплава при таком электролизе не играет существенной роли и для обеспечения устойчивого массопереноса между электродами вполне достаточно электролита, содержащегося в порах диэлектрика. Данное обстоятельство обеспечивает значительное сокращение материалоемкости процессов рафинирования цветных металлов.

Установлено также, что при определенных условиях тонкослойного электролиза наблюдается элиминация массопереноса с анода на катод металлов, способных образовывать промежуточные продукты разряда-ионизации, в частности, висмута, кадмия. Обнаруженное явление использовано для разработки процессов рафинирования висмута, разделения сплавов серебро-свинец, индий-сурьма.

Отмечено, что по сравнению с обычным объемным электролизом рафинирование в тонких слоях расплавленных электролитов обеспечивает уменьшение массопереноса примесных металлов с анода на катод. Проанализировано влияние различных факторов (плотности тока, пористости диэлектрика, разделяющего электроды, электропроводности расплава-электролита) на массоперенос примесных металлов. Установлено, что увеличение электропроводности расплава-электролита ухудшает качество рафинирования. При повышении плотности тока массоперенос примесных металлов уменьшается и стре-

мится к некоторой величине, характерной для каждой примеси. Увеличение межэлектродного расстояния ухудшает показатели рафинирования. На примере рафинирования индия определена кратность очистки от ряда металлов-примесей при тонкослойном электролизе. Данная величина характеризует отношение концентраций примеси в исходном и отрафинированном металлах за одну операцию электролиза при заданных условиях и фиксированном количестве пропущенного электричества. Отмечено, что в случае рафинирования индия методом тонкослойного электролиза она уменьшается в ряду: никель, молибден, олово, свинец, кадмий, таллий.

Разработана модель тонкослойного электрохимического реактора и массопереноса через тонкие слои расплавленных электролитов. В основу модели положены анализ материального баланса потоков рафинируемого и примесных металлов между электродами. Принято, что массоперенос осуществляется как за счет диффузии, так и за счет миграции ионов в поле постоянного тока. Вклад конвекции в массоперенос через тонкие слои расплавленных электролитов практически отсутствует. Это обусловлено особенностями разделения жидких металлических фаз электродов. Получено уравнение, описывающее распределение металлов-примесей между электродами, при этом приняты во внимание реакции обмена на межфазных границах жидкий металл-солевой расплав.

$$\frac{C^k}{C^a} = \frac{\exp\left(\frac{zF}{RT} \delta \frac{i}{\kappa}\right)}{1 - A \left[1 - \exp\left(\frac{zF}{RT} \delta \frac{i}{\kappa}\right)\right]}$$

где C^k , C^a — концентрация примеси на катоде и на аноде соответственно; δ — величина, характеризующая толщину пористого диэлектрика, его пористость; i — плотность тока; κ — электропроводность расплава-электролита; A — постоянная, учитывающая константу обменных реакций.

Изученные процессы и установленные закономерности положены в основу ряда технологических процессов, которые в настоящее время освоены в промышленности. Разработан и внедрен в практику цветной металлургии процесс рафинирования индия методом тонкослойного электролиза.

Электролиз в тонких слоях расплавленных электролитов по сравнению с объемным обеспечивает снижение энерго- и материалоемкости, повышения кратности очистки за одну операцию.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КАРБИДА БОРА НА КОРРОЗИЮ АЛЮМИНИЯ В РАСПЛАВЕ $\text{CsCl} - \text{NaCl}$

Герасимова Л.А., Шардаков Н.Т., Озерная И.Н., Рац Ю.В., Сентемов С.А.

В настоящей работе исследовано влияние добавок малорастворимого и труднорастворимого соединения — карбида бора на электрохимическое поведение алюминия в расплавленной эвтектической смеси хлоридов цезия и натрия.

Алюминиевые образцы из фольги А999 толщиной 0,2 мм ($3 \times 20 \text{ мм}^2$) в течение 5 ч выдерживали в расплавленной эвтектической смеси хлоридов цезия и натрия, содержащей по массе 0,02; 0,1; 0,2 и 0,3 % B_4C , под атмосферой аргона при температурах 810, 855 и 900 К. Периодически (через 1 ч) снимали анодные поляризационные кривые в гальваностатическом режиме.

Указывается, что даже незначительные количества карбида бора, добавляемого в хлоридный расплав, влияют на характер анодных поляризационных кривых алюминия (рис.). Стационарный потенциал алюминия незначительно смещается в сторону положительных значений (на 20-25 мВ), меняется и наклон поляризационной кривой, указывая на изменение степени окисления ионов алюминия, которая приближается к трем. Некоторое изменение стационарных потенциалов и хода поля-

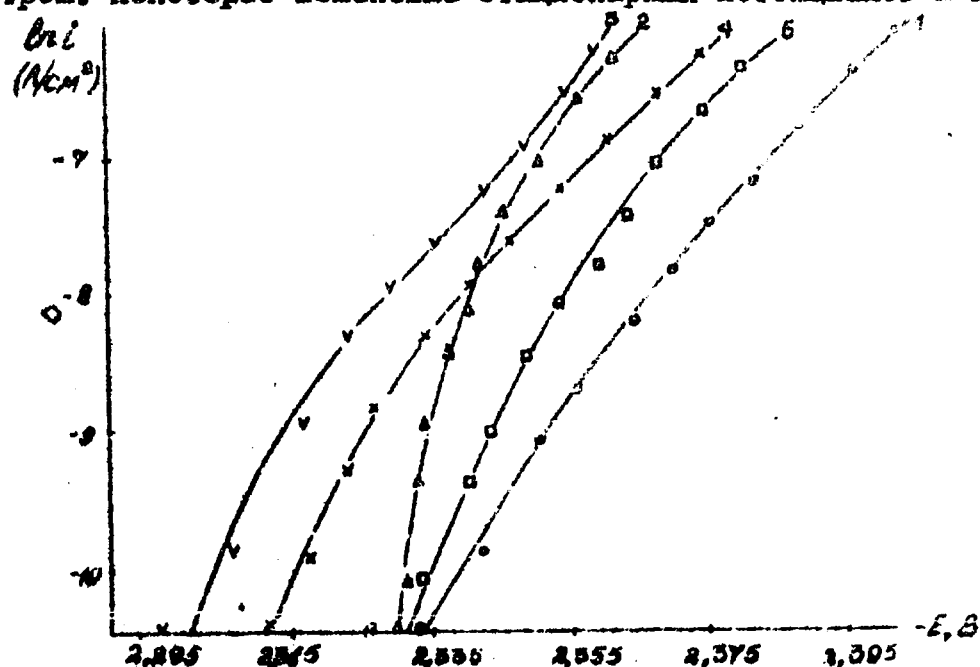


Рис. Анодные гальваностатические кривые на алюминии при 810 К в $\text{CsCl} - \text{NaCl}$ с добавлением: 1-0; 2-0,02; 3-0,1; 4-0,2; 5-0,3 % по массе B_4C

ризационных кривых связано с образованием на поверхности алюминия его боридов и карбидов. Произведенная оценка термодинамической вероятности образования подобных соединений показывает, что эти реакции возможны. Действительно, химический анализ полученных пленок на алюминии, произведенный методом Оже-электронной спектроскопии на Оже-микроскопе "Jamp 10-S" с диаметром зонда 5 и 100 мкм, дает присутствие в них и бора, и углерода. Фазовый состав пленок зависит в основном от температуры (табл.).

Таблица

Химический состав продуктов коррозии алюминия
в расплаве $\text{CsCl} - \text{NaCl} - \text{B}_4\text{C}$

Добавка B_4C , % по массе	Элемент	810 К	855 К	900 К
0,2	B	12,4	3,3	-
	C	-	8,5	33,8
	O	32,6	34,6	25,6
	Al	54,8	51,8	39,1
0,3	B	8,6	3,5	-
	C	-	3,1	-
	O	38,5	35,6	-
	Al	56,2	56,6	-

При 810 К в поверхностный слой алюминия внедряется бор, пленка продуктов коррозии состоит из борида алюминия, при 855 К в пленке обнаружены и бор, и углерод, а при 900 К — преимущественно углерод в виде карбида алюминия. Толщина пленок достигает 0,2 — 0,3 мкм.

Значения скорости коррозии, рассчитанные разложением анодных поляризационных кривых, при всех температурах уменьшаются при увеличении концентрации карбида бора в расплаве. Уменьшение скорости коррозии наблюдается и при повышении температуры, вероятно, как следствие более высоких защитных свойств карбида алюминия по сравнению с боридом алюминия. Величины скорости коррозии алюминия, определенные способами разложения поляризационных кривых и экстраполяции линейных участков поляризационной кривой.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Р.М.-Ф.Салихджанова, Г.И.Гинзбург	
Вопросы автоматизации отечественных приборов для электрохимического анализа и исследования	2
А.Л.Ноножилов	
Коэффициенты активности воды в расплавленных хлоридах щелочных металлов	3
А.П.Хайменов, Л.И.Горяева	
Моделирование структуры и термодинамических свойств бинарных смесей расплавленных хлоридов щелочных металлов	4
А.Б.Салюлев, Э.Г.Вовкотруб, В.Н.Стрекаловский	
О взаимодействии тетрахлорида титана с хлоридом натрия	6
А.Б.Салюлев, Э.Г.Вовкотруб, В.Н.Стрекаловский	
Взаимодействие тетрахлоридов циркония и гафния с хлоридом магния	8
О.В.Корюков, С.Ф.Катышев, В.Н.Десятник	
Теплофизические свойства фторидно-хлоридных электролитов	10
А.М.Потапов, В.А.Кочедыков, М.В.Смирнов	
Спектроэлектрохимическое изучение хлоридов никеля в среде расплавленных хлоридов рубидия и цезия	11
Б.Д.Васин, С.В.Маслов, С.П.Распопин, Р.А.Ковалевский	
Электронные спектры поглощения ниобия в эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия	13
А.А.Хохряков, А.М.Хохлова	
ИК-спектры излучения растворов оксидов 3d-металлов в расплавах галогенидов щелочных металлов	15
С.В.Александровский, А.Н.Наумчик, Э.Н.Рябов	
Физикохимические характеристики хлоридов циркония и титана	17

Д.В.Прутиков, П.И.Титаев, А.А.Андреев Диаграмма состояния $Na_2AlF_6 - NaAlSiO_4$ и тер- модинамические активности ее компонентов	19
В.В.Артемов, С.Ф.Катишев, В.Н.Десятник Объемные и поверхностные свойства фторидно-хло- ридных электролитов, содержащих цирконий и тафний	21
К.И.Трифонов, И.И.Постнов, В.Н.Десятник, Л.В.Берстенева Электропроводность расплавов взаимодействия циркония с хлоридом и кремнефторидом калия	22
А.В.Ковалевский, С.Л.Козловских, В.И.Шешалов, И.Ф.Ничков Плотность и электропроводность расплавленных смесей $CaCl_2 - CsCl$	23
С.Е.Дариенко, С.С.Зобнин, Ю.Ф.Червинский Термический анализ и вязкость хлоридно-фторидных расплавов, содержащих тантал	24
А.А.Клименков, В.В.Кокарев, Ю.Ф.Червинский Плотность, поверхностное натяжение и электропроводность расплавленных смесей хлоридов щелочных металлов с фтортапталатом калия	25
В.Д.Васин, С.В.Маслов, С.Н.Распопин, М.Г.Калинин К определению средней валентности ионов в хло- ридных расплавах	27
М.Е.Вахтинов, С.Н.Распопин, Ю.Ф.Червинский Вязкость расплавленных смесей хлоридов щелочных и щелочных металлов	29
В.С.Кудев, В.Х.Новичков, Н.Л.Орловская, Р.Д.Роскина, Н.Н.Степурова, Е.Р.Томашпольская Физико-химические исследования фазовых превращений в электролите для электрохимического получения K_2O	30
А.Г.Иоричевский, Е.В.Юсупов, Р.З.Ахизина Поверхностное легирование теллура оловом, кадмием или цинком с применением расплавленных электролитов	31

В.П.Сушенков, А.В.Волкович	
Поведение скандия в расплавах щелочных хлоридов	33
А.П.Литвинов, В.Д.Григорьев, А.В.Рыбаков	
О применении фторидов в электролизе расплавленных многокомпонентных систем для получения цинка	35
А.П.Литвинов, В.Д.Григорьев, А.В.Рыбаков	
Легирование литием сплавов на основе цинка и свинца электролизом расплавленных солей	36
А.Л.Бове, В.В.Смоленский, В.Е.Комаров	
Использование электродов из материала на основе карбида кремния в расплавленных полифторидах	37
В.И.Шаповал, Л.И.Зарубицкая, В.И.Тараненко, Ю.Э.Коробка	
Синтез интерметаллидов титана из солевых расплавов ...	39
С.Ф.Белов, Г.Д.Середина, М.С.Игумнов	
Исследование возможности получения сплавов олово- редкоземельный металл электролизом галогенидного расплава	40
С.Д.Гольдштейн, А.С.Казаков, Г.Б.Смирнов, К.М.Васков, В.Е.Барановкин, Б.Г.Ветров	
Электролитическое разделение палладия и гольфамида в хлоридных расплавах	41
Б.Ф.Ковалев, А.В.Волкович, Б.И.Журавлев	
Влияние технологических параметров на электрохи- мическое рафинирование отходов гольфамида в гало- генидных расплавах	43
С.Д.Цымбалов, В.Н.Деревягин, З.Т.Шаукенбаева	
Инженерные проблемы интенсификации электролитичес- ких процессов	45
В.В.Гузеев, Н.В.Зинин, М.Г.Минин, С.А.Образцов, Г.Я.Платица	
Получение покрытий карбида вольфрама электролизом расплавов	46

Э.С.Матыченко, Л.А.Столярова, А.А.Малышев Нанесение электролитических ниобиевых покрытий на ниобий-титановую подложку	47
Р.П.Гель, К.Ю.Дулькии, Г.А.Дроботенко О нанесении электролитических покрытий на катоды титане- тел вращения	48
А.М.Фадоренко, И.П.Наскоромный, Б.А.Соколов Т.А.Цыганкова, А.И.Крылов Химическая и электрохимическая обработка ниобия и его сплавов	49
В.И.Вайрачный, Л.В.Ляшок, В.И.Рогозов, Л.И.Скитов Исследование униполярности ИОС-системы на основе помощью структуры $Nb-Nb_2O_5$ - расплав	50
В.И.Вайрачный, Л.В.Ляшок, А.В.Васильченко О зависимости свойств анодной оксидной пленки на ниобии от способа ее формирования	51
Ю.Г.Дикунев, В.Тхей, И.И.Озерная, М.В.Венит Силицирование элементов подгруппы титана в расплавлен- ном хлориде кальция, насыщенном диоксидом кремния	52
Е.Г.Поляков Особенности электрохимических исследований раство- ров, содержащих галогениды редких элементов	53
И.Р.Елизарова, Е.Г.Поляков, Л.И.Носкова Электрохимическое поведение ниобия в расплаве $CaCl_2 - KCl - NaCl - NbCl_5$	54
Х.Б.Кушхов, В.В.Малышев, В.И.Лановал Исследо- зание электровосстановления молибдат-иона в расплаве вольфрамата натрия, содержащем катионы Al^{3+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}	55
А.Л.Глаголевская, С.А.Кузнецов, И.Г.Станерит Влияние кислотно-основных свойств расплава на меха- низм электровосстановления ниобия и хрома	57
Э.А.Алимова, В.Г.Кременецкий, Е.Г.Поляков, Л.И.По- ляков	

Взаимодействие ниобия с хлоридно-фторидными расплавами	58
Н.П.Некрасова, А.М.Потапов, Н.О.Есина, В.Е.Комаров Анодное поведение UO_2 в хлоридно-фторидных расплавах	60
О.С.Туляков, В.А.Никитин Электрохимическое поведение ионов Cu(II) в эвтекти- ческом расплаве $\text{LiCl} - \text{KCl}$	62
В.А.Никитин, О.С.Туляков Кинетика процесса окисления Cu(I) в расплаве $\text{KCl} - \text{LiCl}$	63
А.Г.Атанасянц, А.Н.Серегин, А.В.Данилов Электрохимическая экстракция европия из солянокислых растворов	65
А.Г.Атанасянц, Ю.А.Сенькин К вопросу об электрохимической экстракции европия из азотнокислых растворов	66
Л.Г.Стариковский, М.В.Певнишкая, Н.П.Коцупало Применение электромембранных методов для кон- центрирования разбавленных растворов хлорида лития	67
В.К.Варенцов, В.В.Прокофьев Высокопроизводительные электролизеры с трехмер- ными электродами для интенсификации процессов в разбавленных растворах	69
В.А.Брамин, И.Е.Стась, Т.С.Тищенко, Е.В.Полякова, И.А.Арисова О возможности интенсификации процессов электроэкст- ракции в ВЧ-поле	71
Н.П.Тялонов, П.Т.Стангрит Электрохимическое выделение тантала из органичес- ких растворов	73
В.А.Чернов, В.И.Купшперев, Т.Ф.Воронина, А.П.Павлинов Интенсификация электрохимических процессов pulsa- ционным перемешиванием электролита	74

В.Н.Бушкова

Применение электродов из углеродных волокнистых материалов для электролитического извлечения никеля 76

И.Я.Шевцова, А.Ю.Сафонов, А.В.Кашевский, Я.С.Черныш
Электрохимическое выщелачивание вольфрамитовых концентратов 77

В.С.Колематова, Э.А.Симкин, М.М.Жаркий, В.М.Голыков, Н.С.Миринцова
Влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на включение драгоценных металлов в катодную медь 78

А.Г.Морачевский, Е.В.Клебанов, О.О.Тварадзе
Выделение стронция на жидких висмуте, свинце и сплавах системы висмут-свинец 79

Х.Б.Кушхов, Д.Г.Супаташвили, И.А.Новоселова, В.И.Шаповал, Н.А.Гасвиани
Совместное электровосстановление молибдат-иона с катионами никеля и кобальта в хлоридных расплавах 80

Х.Б.Кушхов, Д.Г.Супаташвили, И.А.Новоселова, В.И.Шаповал, Н.А.Гасвиани
Совместное электровосстановление вольфрама и кобальта из оксигалогенидных расплавов 81

А.Н.Редькин, Б.А.Смирнов
Обратимое растворение-выделение металлов в расплавах солевой фазы систем $Zn-Hal_2-Sb$ 83

В.Н.Никитасов, Н.М.Бяргин, Л.Е.Ивановский
Влияние карбонатного равновесия в окисно-хлоридном расплаве на характер анодного процесса на углеродном электроде 84

О.Н.Мустяна, Г.Г.Бласенко, О.Г.Зарубинский, В.А.Лита
Электрохимическое исследование тиосолей сурьмы в хлоридных расплавах 86

Б.Д.Васин, В.А.Иванов, С.П.Распопин Растворение серебра в урансодержащих хлоридных расплавах	88
В.И.Шаповал, Н.Н.Ускова, В.И.Тараненко Анодные процессы на углеродистых материалах в кислородсодержащих хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах	89
Н.А.Салтыкова, В.Г.Маклецов, С.Н.Котковский Хронопотенциометрия при осаждении палладия из хлоридных расплавов	90
В.В.Ложкин, Б.И.Метальников, В.П.Кочергин Электрохимическое поведение титана, палладия и их сплава в расплавленном тетраборате натрия	92
Г.Н.Кипиани, Э.Д.Джухадзе, И.В.Харчиладзе Выделение лития на различных катодах	93
А.В.Лукинских, В.Н.Некрасов, Г.Д.Милова, Б.Б.Гудин, В.А.Лебедев Поляризационное сопротивление композита на основе C_2O_3 на границе с криолит-глиноземным расплавом ...	94
А.Б.Дубовцев, Н.М.Барбин, Ю.П.Зайгов, В.П.Батухтин, Л.Е.Ивановский Анодная поляризация керамического электрода в расплаве $CaCl_2 - CaO$	95
В.Ф.Макогон, Г.И.Дыбкова, А.М.Гудыменко Электрохимия металлоподобных материалов в расплав- ленных хлоридах	97
С.А.Кузнецов, С.Л.Мирошников, А.Б.Смирнов, А.Л.Этенко Электрохимическое поведение рения на фоне расплава $NaCl$ и влияние на него катионов щелочных металлов и анионов фтора	98
Е.П.Александров, Б.Д.Васин, А.Ю.Казанцев, С.П.Распопин, В.А.Ченезов Выход по току при электрокристаллизации урана из хлоридных расплавов	100

101	Взаимодействие стальной и сплавов ВТ с расширяющимися хлоридами, содержащими катионы металлов	И.Н.Озерная
102	И.Н.Озерная, В.И.Елкина, О.П.Пенягина, Н.Д.Шаманова	
103	Кинетика взаимодействия алюминия с расплавами, содержащими ионы меди	О.П.Пенягина, В.Д.Антонов
104	Поведение железа, хрома и сплавов на их основе в расплавленном водном растворе натрия	В.Тихай, Ю.Г.Дикун, А.А.Бакин, В.А.Вален
105	Влияние атмосферы воздуха на коррозию титана в расплаве хлорида калия	В.И.Метельников, В.И.Кочергин
106	Влияние легирования цирконием, молибденом и фтором на поведение сплава Р4/10 в расплавленных сложных оксидах	И.П.Полыкова, Т.В.Сторога, И.Т.Старостин
107	Коррозия циркония в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах	А.Е.Иванов, Д.В.Вамберский
108	Термодинамика систем уран-хром и уран-железо	А.А.Хохриков, А.М.Хохлова
109	Влияние состава комплексных гидридов (II) и (IV) в оксидных расплавах на стехиометрию катодного процесса	С.Л.Полышев, А.С.Казаров, С.В.Марица, Т.В.Смирнов, В.В.Варламов, В.Г.Вален, И.Н.Тимощев
110	Кинетическое моделирование роста осадка в вакууме	А.М.Путин
111	О роли амальгам в электрохимическом анализе	А.М.Путин

И.А.Архипов, Э.И.Валеев, Э.С.Мартемьянова Электроосаждение молибдена из эвтектической смеси хлоридов натрия, калия и цезия	114
С.В.Кузнецова, А.Л.Глаголевский, С.А.Кузнецов Исследование сплавобразования при электроосаждении гафния на различных подложках в расплавленных солях	115
В.В.Гузеев, В.И.Отыхов, Т.А.Акимова, А.Ю.Акимов Получение керамических покрытий на основе карбидов переходных металлов электролизом расплавленных солей	117
Ю.Я.Андреев, Н.В.Селенина Метод хронопотенциометрии применительно к диффу- зионному силицированию молибдена в расплаве солей	118
В.П.Юрский, А.И.Кононов, А.Г.Морачевский, Е.Г.Фирсова Изучение кристаллизации оксидных покрытий при анодном окислении тантала в нитратных расплавах	120
А.И.Бегунов Методика физического моделирования совместно про- текающих теплообмена и кристаллизации в расплавах	121
Ю.Г.Сорокоус, Ю.Г.Олесов Исследование процесса получения никель-циркониевого сплава электролизом	122
И.С.Игумнов, С.А.Ерофеев, А.М.Левин, Д.А.Утков, А.В.Черенков, В.Ф.Соловьев Интенсификация электрохимических процессов и исполь- зование электродов с высоко-развитой поверхностью	123
В.И.Тараненко, В.А.Биденко, Л.И.Зарубинская Интенсификация электролиза $TiCl_3$ в хлоридных расплавах	125
В.П.Батухтин, Л.Е.Ивановский, А.П.Храмов Электрохимический способ получения ниобиевых анодов электролитических конденсаторов	126

И.И.Каримов, Ю.В.Борисоглебский, М.М.Ветюков Исследование свойств тугоплавких материалов в условиях электролиза алюминия	127
А.А.Омельчук, О.Г.Зарубинский, В.П.Гороач, В.Т.Мелехин, В.Г.Будник Высокотемпературный тонкоослойный электролиз	128
Л.А.Герасимова, Н.Р.Шаудакон, И.Н.Озерная, Ю.В.Рен, С.А.Сентемов Влияние дозирования карбида бора на коррозию алюминия в расплаве <i>CaCl-NaCl</i>	130
Содержание	131