

10571
АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКИЙ ФИЛИАЛ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ
РАСПЛАВЛЕННЫХ
СОЛЕВЫХ
И ТВЕРДЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

СВЕРДЛОВСК, 1970

ЭЛЕКТРОХИМИЯ
РАСПЛАВЛЕННЫХ
СОЛЕВЫХ
И ТВЕРДЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ПРОЦЕССЫ
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
И ЭЛЕКТРОРАСТВОРЕНИЯ



СВЕРДЛОВСК



В сборнике публикуются результаты исследований, выполненных в Институте электрохимии Уральского филиала АН СССР, по электроосаждению металлов из расплавленных солей, сплавообразованию и коррозии материалов в этих средах, кинетике электродных процессов в расплавленных и твердых электролитах.

Большая часть статей посвящена изучению электродных процессов и структуры катодных осадков при электроосаждении из расплавов циркония, гафния, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама и двуокиси урана. Приводятся результаты исследований сплавообразования и коррозии металлов в хлоридных и карбонатных расплавах. Рассматриваются вопросы кинетики электродных процессов в расплавленных карбонатных и твердых электролитах.

Книга рассчитана на квалифицированных читателей — электрохимиков.

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Уральского филиала АН СССР

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. Н. Барабошкин, Н. А. Логинов, С. Ф. Пальгуйев, М. В. Смирнов,
Л. Д. Юшина.

Ответственный редактор выпуска А. Н. Барабошкин

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Труды Института электрохимии, вып. 15

РИСО УФАН СССР
Свердловск, К-49
ул. Первомайская, 91

Редактор изд-ва Г. Е. Никитюк

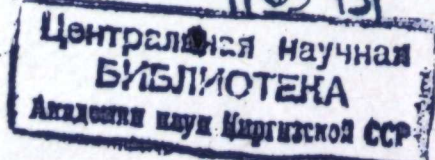
Техн. редактор Н. Р. Рабинович

Корректор М. И. Зубринская

РИСО УФАН СССР № 468—42(69) Подписано к печати 6/V 1970 г.
Печ. л. 9.0. Уч.-изд. л. 10,9.
Формат 70×108 1/16. Тираж 1500.

НС 15207
Цена 77 коп.
Зак. 20.

Типография изд-ва «Уральский рабочий», Свердловск, проспект Ленина, 49.



УДК 621.357.7

А. Н. БАРАБОШКИН

УСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТА РОСТА ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Выведены соотношения между величинами, характеризующими транспортные свойства расплава и осадка (удельным электросопротивлением, коэффициентом диффузии и концентрацией осаждающегося вещества), катодной плотностью тока, скачком потенциала на межфазовой границе и коэффициентом поляризуемости, при которых распределение тока остается равномерным при любой форме поверхности раздела фаз осадок — расплав. Рассмотрено влияние активационного перенапряжения на кинематику изменения формы поверхности осадка. Показано, что высокая поляризуемость электрода хотя и улучшает микрораспределение тока, но не может привести к полностью равномерному его распределению.

В одной из работ нами был высказан принцип, позволяющий определять устойчивость плоского фронта роста при электрокристаллизации по разности градиентов электрохимических потенциалов в электролите и осадке [1]. Далее показана справедливость этого принципа на примере решения задачи для распределения тока на катоде пологого синусоидального профиля [2]. Установлено, что критерий $\nabla \mu_p - \nabla \mu_0$ остается пригодным для определения устойчивости плоского фронта роста и при наличии активационного перенапряжения, если коэффициент поляризуемости является постоянной величиной. Однако он теряет силу для энергетически неоднородной и неравномерно поляризуемой поверхности. В данной работе выводится обобщенный критерий устойчивости фронта кристаллизации, который учитывает не только объемные параметры граничащих фаз, но и энергетику и кинетику поверхностных явлений. К последним факторам относятся причины, изменяющие термодинамическую активность поверхности (ее равновесный потенциал), а также причины, воздействующие на величину активационного перенапряжения. Как и ранее, объемные свойства осадка считаются изотропными.

Обычно вопрос об устойчивости фронта роста той или иной формы решается следующим образом. Задаются граничные условия в области, удаленной от поверхности раздела фаз, и затем изучается поле у этой поверхности. Об устойчивости фронта роста судят по искажению поля. Такой подход несомненно правилен, но требует сложных вычислений для каждой конкретной формы поверхности раздела. Здесь же предлагается изучать условия, которые обеспечивают неискаженность поля при прохождении тока через границу фаз, и по степени отклонения параметров от величин, обеспечивающих равномерность распределения тока, судить об устойчивости фронта кристаллизации.

1. Электроосаждение из индивидуальной расплавленной соли

Пусть границей фаз осадок — электролит является поверхность $z_s(x, y)$. Через границу в направлении, обратном оси z , идет ток, плотность которого во всех сечениях, перпендикулярных оси z и достаточно удаленных от граничной поверхности, одинакова и равна i .

Рассмотрим условие, при котором линии тока будут не искажены и вблизи границы фаз. В этом случае граница осадок — электролит будет перемещаться параллельно самой себе вдоль оси z с сохранением формы.

Для того чтобы электрическое поле во всех точках расплава было однородным, распределение потенциала в нем у поверхности осадка должно быть таким, как если бы все пространство было занято электролитом. Тогда у поверхности осадка потенциал

$$\varphi_s = \varphi^* + z_s(x, y) \rho_p i, \quad (1)$$

где φ_s — электрический потенциал в расплаве непосредственно у поверхности осадка; φ^* — постоянная, зависящая от выбора начала отсчета потенциала в фазе расплава; ρ_p — удельное сопротивление расплава.

Потенциал же точек в фазе осадка непосредственно у границы раздела фаз:

$$\psi_s = \psi^* + z_s(x, y) \rho_0 i, \quad (2)$$

где все величины имеют аналогичный смысл, что и в уравнении (1), но относятся к осадку.

Поскольку выбор постоянных φ^* и ψ^* произволен, условие (1) будет соблюдаться, если

$$\varphi_s - \psi_s = z_s(x, y) (\rho_p - \rho_0) i = 0, \quad (3)$$

т. е. при $\rho_p = \rho_0$.

В общем случае $\rho_p \neq \rho_0$ и $\varphi_s \neq \psi_s$.

Однако условие (1) выполнится, если на поверхности осадка (точнее, на межфазной границе) существует зависящий от координат скачок потенциала. Он может быть подразделен на две составляющие: скачок потенциала на границе электрод — расплав в отсутствие тока, $\Phi(x, y)$, и скачок потенциала, меняющийся с плотностью тока. Будем считать, что вторая составляющая пропорциональна плотности тока и равна

$$\beta i = \beta_0 i + \beta_s(x, y) \cdot i,$$

где β_0 — не зависящая, а $\beta_s(x, y)$ — зависящая от координат составляющая коэффициента активационной поляризуемости.

Тогда для выполнения условия (1) необходимо,¹ чтобы

$$\varphi_s - \psi_s = \Phi + \beta i \quad (4)$$

или

$$z_s(x, y) (\rho_p - \rho_0) i - \Phi(x, y) - \beta_s(x, y) i = \beta_0 i + \psi^* - \varphi^*. \quad (5)$$

Поскольку выбор φ^* и ψ^* произволен, можно положить правую часть уравнения (5) равной нулю:

$$z_s(x, y) (\rho_p - \rho_0) i - \Phi(x, y) - \beta_s(x, y) i = 0. \quad (6)$$

¹ Здесь и ниже в случае активационного перенапряжения подразумевается достаточно пологая поверхность $z_s(x, y)$, такая, что $\cos(n, z) \approx 1$ в любой точке.

Совершенно очевидно, для того чтобы равенство (6) выполнялось во всех точках поверхности, достаточно, чтобы

$$\Phi(x, y) = \Phi' \cdot z_s(x, y),$$

$$\beta_s(x, y) = \beta'_s \cdot z_s(x, y)$$

и

$$(\rho_p - \rho_0) i - \Phi' - \beta'_s i = 0.$$

Величины Φ' и β'_s можно представить как

$$\Phi' = \frac{d\Phi(x, y)}{dz_s},$$

$$\beta'_s = \frac{d\beta_s(x, y)}{dz_s} = \frac{d\beta(x, y)}{dz_s}.$$

Таким образом, получаем условие равномерного распределения тока:

$$\Theta \equiv (\rho_p - \rho_0) i - \frac{d\beta}{dz_s} i - \frac{d\Phi}{dz_s} = 0. \quad (7)$$

При $\Theta < 0$ поверхность при росте будет сглаживаться, при $\Theta > 0$ неровности будут увеличиваться.

2. Электролиз разбавленных растворов

В разбавленном растворе соли осаждаемого металла в соли-растворителе перенос вещества к электроду осуществляется главным образом путем диффузии через диффузионный слой. Рассмотрим условия, которые обеспечивают сохранение однородности концентрационного поля при неплоской поверхности электрода. Для удобства выберем начало координат ($z=0$) вблизи средней (по высоте) линии поверхности $z_s(x, y)$. Пусть при $z=0$ $C_s = C_s^0$. Тогда условие, обеспечивающее однородность поля,

$$C_s(x, y) = C_s^0 + \frac{i}{nFD} \cdot z_s(x, y). \quad (8)$$

Этому распределению концентрации отвечает распределение равновесного потенциала

$$\varphi_s = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[C_s^0 + \frac{i \cdot z_s(x, y)}{nFD} \right]. \quad (9)$$

Но на поверхности электрода (на внутренней обкладке двойного слоя)

$$\psi_s = \psi^* + \rho_0 i \cdot z_s(x, y). \quad (10)$$

Выберем $\psi^* = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_s^0$ и будем для простоты считать $\Phi = 0$, $\beta = 0$. Тогда условие равномерного распределения тока будет

$$\varphi_s = \psi_s$$

или

$$\frac{RT}{nF} \ln \left[1 + \frac{i z_s(x, y)}{nFD C_s^0} \right] = \rho_0 i z_s(x, y). \quad (11)$$

Учитывая, что $C_s^0 = C^0 (1 - i/i_{np})$, получим

$$\frac{RT}{nF} \ln \left[1 + \frac{i z_s(x, y)}{nFD C^0 (1 - i/i_{np})} \right] = \rho_0 i z_s(x, y). \quad (12)$$

Если второе слагаемое в скобках левой части уравнения меньше единицы², то, разложив логарифм в ряд и ограничившись первым его членом, получим в качестве условия равномерности распределения тока

$$\frac{RT}{n^2 F^2 DC^0 (1 - i/i_{np})} = Q_0. \quad (13)$$

Величина в левой части уравнения (13) имеет значение некоторого «эффективного удельного сопротивления» электролита, Q_0 , и может использоваться во всех приводимых в статье соотношениях вместо Q_p , когда уравнения применяются для исследования системы осадок — разбавленный раствор. Из уравнений (6) и (13) легко получить более общее выражение для условия равномерного распределения тока на слабо возмущенной плоской поверхности осадок — расплав.

Умножим почленно уравнение (6) на nF и учтем, что

$$\begin{aligned} nF Q_0 i &= \frac{\partial \psi}{\partial z} nF = \frac{\partial \tilde{\mu}_0}{\partial z}, \\ nF Q_p i &= \frac{\partial \varphi}{\partial z} nF = \frac{\partial \tilde{\mu}_p}{\partial z}, \\ nF Q_s i &= \frac{RT}{nF DC_s^0} = \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_0}{\partial z} \right)_s, \\ nF \Phi &= \Delta \tilde{\mu}_{p0}. \end{aligned}$$

Тогда условие равномерности распределения тока:

$$\Theta_{\mu} \equiv \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_p}{\partial z} \right)_s - \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_0}{\partial z} \right)_s - nF \frac{d\beta}{dz_s} i - \frac{\partial \Delta \tilde{\mu}_{p0}}{\partial z_s} = 0, \quad (14)$$

где $\tilde{\mu}_p$, $\tilde{\mu}_0$ — электрохимические потенциалы осаждаемого вещества в расплаве и осадке соответственно; $\Delta \tilde{\mu}_{p0}$ — скачок электрохимического потенциала на границе расплав — осадок; $\left(\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial z} \right)_s$ — средний градиент электрохимического потенциала у поверхности раздела фаз.

3. Коэффициент поляризуемости на энергетически однородной поверхности

Из уравнений (6) и (14) можно получить ряд важных соотношений. Некоторые из них были уже получены ранее [1—5]. Остановимся лишь на выводе таких, которые либо не рассматривались до этого, либо были получены приближенно.

Рассмотрим связь между параметрами системы с энергетически однородной поверхностью раздела фаз при условии равномерности распределения тока. На энергетически однородной поверхности $\Phi = \text{const}$.

² Для типичных условий электроосаждения покрытий из расплавов ($i = 0,1$ а/см², $C^0 = 5 \cdot 10^{-4}$ мол/см³ при $n = 2$, $D = 2 \cdot 10^{-5}$ см²/сек) $i/i_{np} = 0,2$, $|z_s|_{\text{макс}} = 10^{-3}$ см:

$$\frac{i |z_s|}{nF DC^0 (1 - i/i_{np})} = 0,06.$$

Поэтому из (10) сразу получаем

$$\frac{d\beta}{dz_s} = Q_p - Q_0. \quad (15)$$

В частности, для поверхности синусоидального профиля $z_s = A \cos \bar{x}$, где $\bar{x} = 2\pi x/L$

$$\beta(x) = (Q_p - Q_0) A \cos \bar{x},$$

откуда амплитудное значение коэффициента поляризуемости

$$\beta_1 = (Q_p - Q_0) A. \quad (16)$$

Для металлического осадка, когда $Q_p \gg Q_0$

$$\beta_1 = A/\sigma_p.$$

Эта величина совпадает с полученной нами ранее [5] более сложным и приближенным методом для пологой синусоидальной поверхности.

4. Стационарная форма поверхности с заданным распределением равновесного потенциала

Поскольку $\Phi(x, y)$ — это скачок потенциала при движении от металла к раствору, а под равновесным потенциалом, E , понимается величина, включающая скачок обратного направления, то

$$\frac{d\Phi}{dz_s} = - \frac{dE}{dz_s}, \quad (17)$$

и тогда при постоянстве коэффициента поляризуемости

$$(Q_p - Q_0) i + \frac{dE}{dz_s} = 0. \quad (18)$$

Из этого уравнения видно, что при $Q_p > Q_0$ оно может выполняться при катодном осаждении ($i > 0$), лишь если $dE/dz_s < 0$, т. е. когда равновесный потенциал на выступах более отрицателен, чем на впадинах. Такая зависимость может реализоваться в нескольких случаях: при большой кривизне профиля поверхности, при осаждении металла на подкладке из другого с образованием диффузионного сплава и, наконец, в неизотермической ячейке [4].

При анодном растворении чистого металла, как следует из уравнений (18) и (6), поверхность приобретает стационарную форму, определяемую уравнением:

$$z_s(x, y) = \frac{E(x, y)}{(Q_p - Q_0) |i_a|} + \text{const}. \quad (19)$$

Таким путем, по-видимому, можно изучить распределение равновесного потенциала вблизи границы зерен поликристаллического образца металла.

5. Совместное действие неравномерной поляризуемости и энергетической неоднородности в пассивирующих расплавах

Как показано в разделе 3, в электролитах, обладающих сглаживающими свойствами, $d\beta/dz_s > 0$. Поскольку это достигается за счет преимущественной адсорбции ингибирующей примеси на выступающих местах, то происходит и локальное изменение равновесного потенциала поверхности.

Очевидно, в данном случае $dE/dz_s > 0$, что, как следует из уравнений (6) и (17), снижает сглаживающие свойства ванны.

6. Наложение температурного поля

Влияние температурного поля на распределение тока в отсутствие пассивирования и активационной поляризации рассматривалось ранее [4].

Если же на катоде существует активационное перенапряжение, то в случае, когда поток тепла направлен от катода в расплав, т. е. $dT/dz < 0$,

$$\frac{d\beta}{dz_s} = \frac{d\beta}{dT} \frac{dT}{dz_s} > 0,$$

поскольку обычно $d\beta/dT < 0$.

С другой стороны,

$$\frac{dE}{dz_s} = \frac{dE}{dT} \cdot \frac{dT}{dz_s} > 0,$$

поскольку $dE/dS < 0$.

Тогда знак и величина

$$\theta = (\rho_p - \rho_o) i - \left(\frac{d\beta}{dT} i - \frac{dE}{dT} \right) \frac{dT}{dz_s} \quad (20)$$

будет зависеть от соотношения величин $(d\beta/dT)i$ и dE/dT .

Обычно для системы металл — расплавленная соль

$$|dE/dT| \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ в/град.}$$

Тогда для преобладания влияния коэффициента поляризуемости при $i = 0,1 \text{ а/см}^2$ необходимо, чтобы

$$|d\beta/dT| > 5 \cdot 10^{-3} \text{ ом} \cdot \text{см}^2/\text{град.}$$

7. Кинематика изменения формы поверхности. Роль активационного перенапряжения

Если $\theta \neq 0$, то распределение тока становится неравномерным и поверхность при электролизе меняет форму. При малых θ можно считать, что

$$\frac{di}{dz_s} = k\theta. \quad (21)$$

Для равномерно поляризуемой поверхности из (6) следует:

$$\frac{di}{dz_s} = k \left[(\rho_p - \rho_o) i_{cp} - \frac{d\Phi}{dz_s} \right]. \quad (22)$$

Но

$$\frac{d\Phi}{dz_s} = \beta_o \frac{di}{dz_s}. \quad (23)$$

Из (22) и (23) получаем:

$$\frac{di}{dz_s} = \frac{k(\rho_p - \rho_o) i_{cp}}{1 + \beta_o k}, \quad (24)$$

откуда следует, что изменение формы поверхности при наличии активационной поляризации будет происходить медленнее, чем без нее. Величина k определяется формой поверхности. Для пологого синусоидального профиля [1]

$$k = \frac{2\pi}{L(\rho_p + \rho_o)}.$$

При очень больших β_o , когда $\beta_o k > 1$,

$$\frac{di}{dz_s} \approx (\rho_p - \rho_o) i_{cp} / \beta_o \quad (25)$$

и, как видно, не зависит от формы поверхности.

Из уравнения (25) следует также, что, вопреки утверждениям некоторых авторов [6], равномерное распределение тока не может быть достигнуто за счет активационной поляризации при любой конечной величине коэффициента поляризуемости i , следовательно, любой величине активационного перенапряжения, если только коэффициент поляризуемости не зависит от высоты точек профиля поверхности электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Барабошкин. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 8, 85 (1966).
2. А. Н. Барабошкин, М. И. Брайнин. Там же, вып. 11, 13 (1968).
3. А. Н. Барабошкин. Там же, вып. 11, 25 (1968).
4. А. Н. Барабошкин, Н. А. Салтыкова. Там же, вып. 13, 30 (1969).
5. А. Н. Барабошкин. Там же, вып. 13, 34 (1969).
6. С. И. Кричмар. Электрохимия, 3, 1232 (1967).

УДК 536.77 : 541.134
541.135.3

В. Я. КУДЯКОВ, М. В. СМЕРНОВ, В. Е. КОМАРОВ,
Н. А. ЛОГИНОВ, Н. П. БОРОДИНА

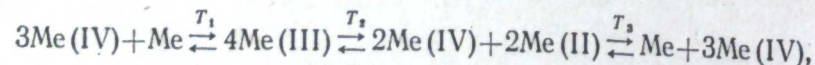
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Изложены результаты по измерениям коэффициентов диффузии, катодной поляризации и изучению равновесия между металлическим цирконием и его ионами различных степеней окисления в расплавленных хлоридах щелочных металлов, их смесях, а также в расплавах хлористого магния и стронция. Показано, что цирконий термодинамически обратим к двух- и четырехзарядным ионам, и их совместное присутствие в электролите оказывает существенное влияние на механизм катодного осаждения.

В практике высокотемпературного электролиза чаще всего используются не индивидуальные расплавленные соли, а их разбавленные растворы, поэтому важное значение приобретают исследования, в которых решаются вопросы, связанные с состоянием элементов в подобных средах и механизмом их катодного осаждения и анодного растворения. С этой точки зрения ценную информацию об электрохимическом поведении металлов можно получить, располагая данными о равновесных потенциалах и коэффициентах диффузии их ионов в расплавах хлоридов щелочных металлов. Эти вопросы относительно циркония и являются предметом данной статьи.

Для циркония, как и для других элементов IV группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева, характерно наличие нескольких степеней окисления в соединениях. В литературе имеются сведения о способах синтеза галогенидов двух- и трехвалентного циркония [1—10]. Субгалогениды проявляют свойства сильных восстановителей, разлагают воду с выделением водорода, легко окисляются на воздухе, гидролизуются и т. д.

Трихлориды, полученные взаимодействием тетрахлоридов с металлами выше некоторой определенной температуры, оказываются термически неустойчивыми и диспропорционируют на ди- и тетрахлорид. Дальнейшее увеличение температуры вызывает диспропорционирование дихлорида на металл и тетрахлорид, однако этот процесс начинает заметно протекать только при температуре выше 700° С. Таким образом, равновесие валентных переходов в широком температурном диапазоне можно представить следующими уравнениями:



где $T_1 < T_2 < T_3$.

Интересно выяснить условия существования соединений низших валентностей в среде расплавленных хлоридов. Это важно и с практической точки зрения, поскольку присутствие в реакционных смесях восстановленных форм

может оказывать существенное влияние на многие процессы. Четырехвалентные ионы циркония в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов образуют комплексы MeCl_6^{2-} [11—18]. Если бы изменение энергии Гиббса для реакций $\text{MeCl}_4(\text{распл}) + 2\text{Cl}^-(\text{распл}) \rightleftharpoons \text{MeCl}_6^{2-}(\text{распл})$ было значительно выше, чем в случае $\text{Me}_{(т)} + \text{MeCl}_4(\text{распл}) \rightleftharpoons 2\text{MeCl}_2(\text{распл})$, то в равновесии с металлической фазой в этих средах участвовал бы практически Zr(IV). Однако, как было показано в цикле работ нашей лаборатории, термодинамика подобных реакций такова, что в равновесии наряду с тетрахлоридом присутствуют соединения низших степеней окисления.

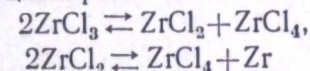
Ионному состоянию циркония в расплавах хлоридов щелочных металлов посвящен ряд публикаций советских [11—23] и зарубежных исследователей [24—27]. Однако выводы различных авторов в большинстве своем противоречивы. Так, Янг и Худсон считают, что в равновесии с металлом в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия присутствуют только четырехзарядные ионы, а изменение валентности с температурой объясняют неидеальностью поведения этой системы. Многочисленные экспериментальные данные [28—32] свидетельствуют о том, что в разбавленных растворах коэффициенты активности потенциалопределяющих ионов (в пределах ошибок измерений и точности расчетов) являются постоянными, а неясности в трактовке нецелочисленного значения валентности n вполне устраняются, если предположить, что металлический электрод термодинамически обратим к ионам нескольких степеней окисления, соотношение которых меняется от температуры, концентрации, соли-растворителя и положения элемента в таблице.

Впервые такая точка зрения была высказана в работах нашей лаборатории [11—14, 21, 22], а затем подтверждена другими исследователями [17—20, 27, 32].

Первичными экспериментальными данными явились измерения э.д.с. гальванических элементов с металлическим и хлорным электродами, где в качестве растворителей служили хлориды лития [33], натрия [34], калия [35], цезия [36], магния и стронция [37], а также различные по составу смеси хлоридов натрия и калия [13] и цезия и лития [38] в широких интервалах изменения температур и концентраций. Для исследованных нами расплавов рассчитаны эмпирические уравнения зависимости равновесных электродных потенциалов циркония от температуры, на основании которых построены изотермы электродных потенциалов. Наклоны касательных к изотермам во всех случаях дают нецелочисленные значения средней валентности,

Это свидетельствует о том, что металлический циркониевый электрод термодинамически обратим не к ионам какой-либо одной валентности, а к равновесной смеси ионов разной валентности, причем подавляющая доля их приходится на Zr(II). Кривизна же изотерм в широком диапазоне концентраций потенциалопределяющего компонента обусловлена изменением соотношения долей разнозарядных ионов циркония с увеличением его общего содержания в расплаве.

Маловероятно, чтобы в расплавленных смесях в широком температурном и концентрационном интервалах в соизмеримых количествах в равновесии с металлом принимали участие все виды ионов Zr(II), Zr(III) и Zr(IV). В этом случае необходимо было допустить, что константы равновесия реакций диспропорционирования



практически должны иметь близкие зависимости от температуры, чего не наблюдается в действительности. Поэтому более вероятно ожидать, что

указанные равновесия будут определяться в основном двумя видами ионов.

В лаборатории электрохимии расплавленных солей был разработан метод э.д.с., позволяющий рассчитать доли ионов, участвующих в равновесии, и величины кажущихся стандартных электродных потенциалов при концентрациях не выше 5—6 мол. % [39]. По измерениям э.д.с. были рассчитаны доли ионов двух-, трех- и четырехвалентного циркония, находящихся в равновесии с металлом, в расплавах хлорида лития, калия, цезия и других. Затем были проведены опыты по определению выхода по току при анодном растворении металла в тех же условиях, а из них были вычислены величины средней валентности циркония. Расчеты подтверждают, что в исследуемых расплавах, контактирующих с металлической фазой, на долю двух- и четырехвалентного циркония приходится подавляющая часть по сравнению с трехвалентным.

Величины кажущихся стандартных электродных потенциалов циркония относительно его двух- и четырехзарядных ионов, рассчитанные для различных концентраций ионов в области достаточно разбавленных по потенциалопределяющему компоненту растворов, хорошо совпадают. Это позволяет констатировать, что коэффициенты активности ионов Zr (IV) и Zr (II) остаются действительно (в пределах ошибок измерений и точности расчетов) постоянными.

Температурные зависимости этих величин описываются линейными уравнениями:

в расплаве хлорида лития

$$E_{Zr(II)/Zr}^{\circ} = -2,357 + 6,31 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

$$E_{Zr(IV)/Zr}^{\circ} = -2,400 + 6,00 \cdot 10^{-4} T \text{ в};$$

в расплавах смесей хлоридов лития и цезия

$$E_{Zr(II)/Zr}^{\circ} = -2,595 + 7,44 \cdot 10^{-4} T \text{ в}, \quad (3LiCl - CsCl)$$

$$E_{Zr(IV)/Zr}^{\circ} = -2,619 + 6,91 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

$$E_{Zr(II)/Zr}^{\circ} = -2,725 + 8,01 \cdot 10^{-4} T \text{ в}, \quad (LiCl - CsCl)$$

$$E_{Zr(IV)/Zr}^{\circ} = -2,744 + 7,45 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

$$E_{Zr(II)/Zr}^{\circ} = -2,807 + 8,18 \cdot 10^{-4} T \text{ в}, \quad (LiCl - 3CsCl)$$

$$E_{Zr(IV)/Zr}^{\circ} = -2,845 + 7,65 \cdot 10^{-4} T \text{ в};$$

в расплаве хлорида натрия

$$E_{Zr(II)/Zr}^{\circ} = -2,532 + 7,06 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

$$E_{Zr(IV)/Zr}^{\circ} = -2,579 + 6,72 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия

$$E_{Zr(II)/Zr}^{\circ} = -2,54 + 6,3 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

$$E_{Zr(IV)/Zr}^{\circ} = -2,66 + 6,8 \cdot 10^{-4} T \text{ в};$$

в расплаве хлорида калия

$$E_{Zr(II)/Zr}^{\circ} = -2,770 + 8,10 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

$$E_{Zr(IV)/Zr}^{\circ} = -2,820 + 7,70 \cdot 10^{-4} T \text{ в};$$

в расплаве цезия

$$E_{Zr(II)/Zr}^{\circ} = -2,834 + 8,20 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

$$E_{Zr(IV)/Zr}^{\circ} = -2,880 + 7,71 \cdot 10^{-4} T \text{ в};$$

в расплаве хлорида магния

$$E_{Zr(II)/Zr}^{\circ} = -2,354 + 6,92 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

$$E_{Zr(IV)/Zr}^{\circ} = -2,395 + 6,61 \cdot 10^{-4} T \text{ в};$$

в расплаве хлорида стронция

$$E_{Zr(II)/Zr}^{\circ} = -2,379 + 6,28 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

$$E_{Zr(IV)/Zr}^{\circ} = -2,477 + 6,46 \cdot 10^{-4} T \text{ в},$$

по отношению к хлорному электроду сравнения.

Важной электрохимической характеристикой состояния ионов циркония в хлоридных расплавах является окислительно-восстановительный потенциал системы Zr(IV)/Zr(II). Температурную зависимость величины этого потенциала для всех вышеперечисленных солевых систем определяли из известного равенства

$$E_{Zr(IV)/Zr(II)}^{\circ} = 2E_{Zr(IV)/Zr}^{\circ} - E_{Zr(II)/Zr}^{\circ}.$$

Располагая значениями кажущихся стандартных электродных потенциалов $E_{Zr(IV)/Zr}^{\circ}$ и $E_{Zr(II)/Zr}^{\circ}$, легко найти количественные выражения для константы равновесия реакции $Zr_{(r)} + Zr_{(IV)}(распл.) \rightleftharpoons 2Zr_{(II)}(распл.)$ в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов:

$$\lg K^* = \frac{4F}{2,303RT} (E_{Zr(IV)/Zr}^{\circ} - E_{Zr(II)/Zr}^{\circ}).$$

Согласно этим уравнениям, большая часть ионов циркония в электролите, находящихся в равновесии с металлом, двухвалентна, причем доля ее зависит от температуры и радиуса катиона соли-растворителя. Из всех исследованных систем тетрахлорид циркония наиболее легко восстанавливается в расплаве хлорида магния ($E_{Zr(IV)/Zr(II)}^{\circ} = -1,805 \text{ в}$ при 1000° K) и наиболее трудно в расплаве хлорида цезия ($E_{Zr(IV)/Zr(II)}^{\circ} = -2,207 \text{ в}$ при 1000° K). Все остальные солевые системы с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов лежат между ними.

Результаты исследований равновесия между цирконием и расплавами хлоридов щелочных металлов, содержащими его ионы, показывают, что переход от одного электролита-растворителя к другому сопровождается вполне определенным изменением электрохимических величин, характеризующих это равновесие. Особенно отчетливо эта зависимость проявляется, когда мы наблюдаем изменение с радиусом катиона соли-растворителя величины кажущихся электродных потенциалов циркония. Здесь уже в явном виде учитывается специфика взаимодействия с анионами хлора определенного сорта ионов потенциалопределяющего компонента. Оказывается, что отложенные относительно обратных значений радиусов катионов солей-растворителей (за радиус катиона смесей брали средневзвешенные значения радиусов катионов солей, их составляющих) величины кажущихся стандартных электродных потенциалов относительно хлорного электрода сравнения для одинаковых температур хорошо укладываются на прямые, для которых были получены следующие эмпирические уравнения:

$$E_{Zr(II)/Zr}^{\circ} = -3,32 + 10,3 \cdot 10^{-4} T + (0,77 - 3,3 \cdot 10^{-4} T) \cdot \frac{1}{r} \text{ в},$$

$$E_{Zr(IV)/Zr}^{\circ} = -3,36 + 9,6 \cdot 10^{-4} T + (0,75 - 2,8 \cdot 10^{-4} T) \cdot \frac{1}{r} \text{ в}.$$

Представленные зависимости, по-видимому, являются отражением изменения энергии связи между компонентами расплава, происходящего при замене катионов одного щелочного металла на другой. По мере увеличения радиуса

последних их взаимодействие с анионами хлора ослабляется, вследствие чего упрочняются связи $Zr^{n+} - Cl^-$. Подобная замена катионов во внешнем катионном окружении исследуемых ионов по-разному сказывается на энергиях связей их с анионами хлора ($Zr^{1+} - Cl^-$ и $Zr^{2+} - Cl^-$), что приводит к определенному смещению окислительно-восстановительного потенциала системы $Zr(IV)/Zr(II)$ и закономерному изменению долей валентных форм в расплаве.

В одном из последних сообщений [32] Свэруп и Фленгас, исследуя термодинамические и электрохимические свойства хлоридов циркония в расплавах хлоридов щелочных металлов, находящихся в равновесии с металлической фазой, приходят к выводу, что конечным продуктом восстановления $Zr(IV)$ является ион $Zr(II)$. Вместе с тем они отмечают термическую неустойчивость растворов трихлорида циркония, который диспропорционирует на ди- и тетра-хлорид. Поэтому согласно результатам и этих измерений подавляющая доля ионов, принимающая участие в равновесии с металлом, приходится на двухвалентный цирконий.

Величины кажущихся стандартных электродных потенциалов относительно двух- и четырехвалентных ионов циркония являются непосредственной мерой изменения энергии Гиббса при реакции образования из элементов ди- и тетра-хлорида в расплавах данного состава.

В пределах возможных ошибок измерений и расчетов энтальпии реакций $Zr_{(r)} + 2Cl_{2(r)} = ZrCl_{4(распл)}$ и $Zr_{(r)} + Cl_{2(r)} = ZrCl_{2(распл)}$ линейно возрастают при увеличении радиуса катиона щелочного металла. Для тетрахлорида эту зависимость можно представить выражением

$$\Delta H_{обр. ZrCl_4} = -309,6 + \frac{69,6}{r} \pm 3,3 \text{ ккал/моль [38,40]},$$

а для дихлорида

$$\Delta H_{обр. ZrCl_2} = -152,6 + \frac{34,5}{r} \pm 2,3 \text{ ккал/моль [38,40]}.$$

Смешение жидкого тетрахлорида циркония с расплавами хлоридов лития, магния и стронция практически не сопровождается тепловым эффектом, а в случае хлоридов натрия, калия, цезия и их смесей, наоборот, выделением больших количеств тепла. Это говорит о том, что расплавленные смеси $LiCl - ZrCl_4$, $MgCl_2 - ZrCl_4$ и $SrCl_2 - ZrCl_4$ близки к идеальным, в которых не происходит существенного изменения энергии связи $Zr^{1+} - Cl^-$ при переходе от гипотетического жидкого тетрахлорида к его растворам в расплавах этих хлоридов. В случае хлоридов натрия, калия, цезия и их смесей, напротив, происходит значительное упрочнение связей между анионами хлора и катионами четырехвалентного циркония по сравнению с катионами щелочных металлов. Это явление свидетельствует о специфическом взаимодействии Zr^{1+} со средой, и его можно уподобить образованию относительно прочных комплексных группировок анионного типа с возрастающим тепловым эффектом в ряду $LiCl - NaCl - KCl - CsCl$, что является следствием уменьшения энергии связи $Me - Cl$. Об этом же свидетельствуют и энтропии процессов смешения $ZrCl_4$ с расплавами хлоридов щелочных металлов, магния и стронция, характеризующие изменение ионной конфигурации компонентов расплавленной смеси [40].

Увеличение энергии связи ионов циркония с анионами хлора при замене катиона щелочного металла меньшего размера катионом с большим радиусом должно сказаться на подвижности последних, и поэтому можно ожидать вполне определенной корреляции между термодинамическими параметрами состояния ионов циркония в расплавах хлоридов щелочных металлов и энергиями активации для процесса их диффузии в этих средах, если при этом ведущую роль играет механизм перескока из одного анионного окружения в

другое. Вместе с тем изучение диффузионного перемещения в хлоридных расплавах представляет значительный интерес, поскольку это явление непосредственно связано с состоянием исследуемого иона в данной среде.

С этой целью нами были измерены [41] хронопотенциометрическим методом в широком интервале температур коэффициенты диффузии двухвалентного циркония в расплавленных хлоридах:

$$\begin{aligned} \text{натрия} \quad \lg D &= -2,35 - 1950/T \pm 0,05, \\ \text{калия} \quad \lg D &= -2,01 - 2510/T \pm 0,01, \end{aligned}$$

$$\text{их эквимольной смеси} \quad \lg D = -2,20 - \frac{2220}{T} \pm 0,02 \text{ [42]},$$

$$\begin{aligned} \text{рубидия} \quad \lg D &= -1,84 - 2800/T \pm 0,04, \\ \text{цезия} \quad \lg D &= -1,80 - 2920/T \pm 0,03. \end{aligned}$$

Анализ этих выражений показывает закономерное уменьшение скорости диффузии двухвалентного циркония с увеличением радиуса катиона соли-растворителя. Такое изменение коэффициента диффузии трудно объяснить, если считать, что ион циркония движется в исследованных расплавах лишь подобно твердым шарообразным частицам, перемещающимся в континуальной вязкой среде (в виде ли простых катионов Zr^{2+} или же комплексных анионов $ZrCl_4^{2-}$), т. е. по механизму Стокса — Эйнштейна. Нельзя не обратить внимание на симбатность в изменениях энергии активации диффузионного процесса и энтальпии образования дихлорида при переходе от одного растворителя к другому. Последние за вычетом постоянных величин стандартной теплоты образования из элементов ($\Delta H_{обр. ZrCl_2}$) и теплоты плавления $\Delta H_{пл. ZrCl_2}$ дихлорида характеризуют изменение энергии связи Zr^{2+} с окружающей средой при замене внешних катионных сфер в расплавах. Это позволяет считать, что диффузия двухвалентного циркония в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов идет в основном по механизму перескоков ионов $Zr(II)$ из анионного комплекса $ZrCl_4^{2-}$ на свободные места в окружающей катионной оболочке и затем «скатывания» их обратно в комплекс.

В свете этих представлений естественно ожидать, что скорость диффузии четырехвалентного циркония должна быть несколько ниже, чем двухвалентного для одних и тех же сред и температур, так как энергия связи $Zr^{1+} - Cl^-$ значительно выше энергии связи $Zr^{2+} - Cl^-$. Действительно, коэффициенты диффузии катиона $Zr(IV)$ [42] в эквимольной смеси $NaCl - KCl$ несколько ниже, а энергия активации его диффузионного перемещения несколько выше, чем для катиона $Zr(II)$.

Хронопотенциометрический способ измерения коэффициентов диффузии [41] дает возможность определить валентность иона диффундирующего из объема электролита к электроду. Найденные этим методом величины средней валентности ионов циркония для различных расплавов близки по величине к двум, и хорошо согласуются с данными потенциометрических исследований. Это еще раз свидетельствует о том, что в хлоридных расплавах в равновесии с металлической фазой преобладает двухвалентный цирконий.

Для выбора оптимального режима электролиза необходимо, наряду с другими параметрами, ясно представлять себе, что происходит на катоде и аноде при разных условиях ведения процесса. К выяснению этого вопроса мы подошли со стороны изучения поляризационных явлений.

Были исследованы поляризация молибденового катода в расплавах смеси хлоридов натрия и калия, содержащих $ZrCl_4$ в интервале плотностей тока $10^{-1} - 6 \text{ а/см}^2$ при различных температурах [21, 23, 43]. При малых плотностях тока металл на катоде не выделяется. При достижении определенных плотностей тока начинается поляризация катода, и потенциал его достигает величины окислительно-восстановительного для данных расплавов и темпера-

тур. Следовательно, в этой области потенциалов ток электролиза расходуется на перезаряд четырехвалентного циркония до двухвалентного, величина катодного потенциала определяется отношением мольно-долевых концентраций в приэлектродном слое электролита и меняется с плотностью тока по закону концентрационной поляризации.

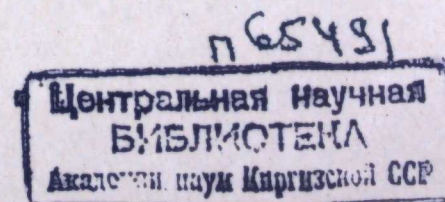
Когда потенциал катода достигал величины равновесного потенциала в расплавах данного состава и температуры, на поляризационных кривых наблюдалось резкое смещение в сторону быстрого возрастания тока, обусловленного разрядом ионов циркония до металла. Этот процесс протекает при потенциалах, близких к равновесным. Все это свидетельствует о том, что перезаряд исследуемых ионов и разряд их до металла представляют собой первичные электродные процессы.

При достижении предельного диффузионного тока осаждения циркония потенциал катода резко смещался в сторону отрицательных значений и при дальнейшем повышении плотности тока начинался процесс совместного выделения щелочного и исследуемого металла при потенциалах — (3,15 ÷ 3,2) в по отношению к хлорному электроду сравнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Newnham. J. Amer. Chem. Soc., 79, 5415 (1957).
2. O. Ruff, R. Wallenstein. Zs. anorg. allgem. Chem., 128, 96 (1923).
3. R. C. Yang. J. Amer. Chem. Soc., 53, 2148 (1931).
4. W. C. Schumb, C. K. Morehouse. J. Amer. Chem. Soc., 69, 2696 (1947).
5. J. H. De Boer, T. D. Fast. Zs. anorg. allgem. Chem., 187, 177 (1930).
6. J. H. De Boer. Zs. anorg. allgem. Chem., 239, 145 (1938).
7. E. M. Larsen, I. S. Leddy. J. Amer. Chem. Soc., 78, 23, 5983 (1956).
8. B. Swaroor, S. N. Flengas. Canad. J. Chem., 42, № 6, 1495 (1964).
9. B. Swaroor, S. N. Flengas. Canad. J. Chem., 43, № 7, 2115 (1965).
10. A. G. Turnbull, T. A. Watts. Australian J. Chem., 16, 947 (1963).
11. М. В. Смирнов, В. А. Чемезов. Докл. АН СССР, 120, № 1, 122 (1958).
12. В. Е. Комаров, М. В. Смирнов, А. Н. Барабошкин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 1, 17 (1960).
13. М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, А. Н. Барабошкин. Физическая химия расплавленных солей и шлаков. М., Metallurgizdat, 1962, стр. 353.
14. М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, А. Н. Барабошкин. Докл. АН СССР, 133, № 2, 409 (1960).
15. И. С. Морозов, Б. Г. Коршунов. Ж. неорг. хим., 1, 145 (1956).
16. И. С. Морозов, Д. Я. Топтыгин. Изв. АН СССР, ОХН, № 11, 1920 (1959).
17. И. Н. Шейко, В. Г. Фещенко. Укр. хим. ж., 27, № 4, 473 (1961).
18. И. Н. Шейко, Т. Н. Гречина, Б. Т. Барчук. Укр. хим. ж., 29, № 7, 722 (1963).
19. И. Н. Шейко. Ж. неорг. хим., 6, № 10, 2341 (1961).
20. Г. А. Меерсон, А. Б. Сучков, Ю. Г. Олесов, Т. Н. Ермакова. Изв. высш. учеб. завед., Цветная металлургия, № 6, 96 (1963).
21. М. В. Смирнов, А. Н. Барабошкин, Н. А. Салтыкова, В. Е. Комаров. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 63 (1961).
22. А. Н. Барабошкин, К. П. Лебедева. Там же, вып. 7, 59 (1965).
23. К. П. Лебедева, А. Н. Барабошкин. Там же, вып. 6, 93 (1965).
24. L. Yang, R. G. Hudson, Chien-Yen-Chien. Phys. Chem. proc. metall., Part 2, 8, № 4, 843 (1959).
25. L. Yang, R. G. Hudson. Trans. Metall. Soc. AIME, 215, 589 (1959).
26. D. Inman, Q. T. Hills, L. Young, O'M Bockris. Ann. New-York Acad. Sci., 79, Art 11, 803 (1960).
27. Tomiyoshi, Sakakura. J. Electrochem. Soc. Japan, 35, № 2, 75 (1967).
28. М. В. Смирнов, Ю. Н. Краснов, Ф. Ф. Хаземов, В. Е. Комаров. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 6, 29 (1965).
29. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев, В. Е. Комаров. Там же, вып. 9, 29 (1966).
30. С. А. Плетнев, В. Н. Розов. Ж. физ. хим., 9, 854 (1937).
31. S. N. Flengas, T. R. Ingraham. J. Electrochem. Soc., 106, 714 (1959); Canad. J. Chem., 39, 773 (1961).
32. B. Swaroor, S. N. Flengas. Canad. J. Chem., 44, № 2, 199 (1966).
33. М. В. Смирнов, В. Я. Кудяков. Изв. высш. учеб. завед., Цветная металлургия, № 5, 82 (1965).

34. М. В. Смирнов, Н. А. Логинов, Б. Г. Россохин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 10, 55 (1967).
35. В. Я. Кудяков, М. В. Смирнов. Там же, вып. 6, 19 (1965).
36. В. Я. Кудяков, М. В. Смирнов. Электрохимия, 1, № 2, 143 (1965).
37. М. В. Смирнов, В. Я. Кудяков. Изв. высш. учеб. завед., Цветная металлургия, № 2, 71 (1966).
38. Н. А. Логинов, М. В. Смирнов, Б. Г. Россохин. Ж. прикл. хим., № 10, 2241 (1969).
39. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 3, 3 (1962).
40. М. В. Смирнов, В. Я. Кудяков. Ж. неорг. хим., 10, № 5, 1211 (1965).
41. В. Е. Комаров, М. В. Смирнов, Н. П. Бородин, В. Н. Алексеев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 12, 3 (1969).
42. А. Н. Барабошкин, М. В. Смирнов, Н. А. Салтыкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 53 (1961).
43. М. В. Смирнов, А. Н. Барабошкин, В. Е. Комаров, Н. А. Салтыкова. Физическая химия расплавленных солей и шлаков. М., Metallurgizdat, 1962, стр. 257.



УДК 621.357.9

Л. Е. ИВАНОВСКИЙ, В. А. ЧАЩИХИН, И. Г. РОЗАНОВ, В. П. БАТУХТИН

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РАФИНИРОВАНИЯ ГАФНИЯ И ЦИРКОНИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Показана возможность насыщения электролитов галогенидных солей хлоридами гафния и циркония с помощью газового хлорного электрода до необходимой для рафинирования концентрации. Проведено катодное осаждение гафния из полученных электролитов. Высказаны некоторые общие соображения по выбору условий, обеспечивающих получение плотных осадков переходных металлов IV и V групп из галогенидных расплавов.

В одной из наших работ показано, что при рафинировании ванадия и титана необходимую для электролиза концентрацию их солей в электролите с успехом можно получить анодным растворением соответствующего металла при одновременном восстановлении на катоде газообразного хлора [1]. Такой способ приготовления электролита не только упрощает процесс рафинирования, но и позволяет избежать загрязнения расплава, а следовательно, и получаемого металла, продуктами гидролиза и окисления галогенидов, особенно низших валентностей, при приготовлении и работе с ними. В настоящем сообщении приводятся результаты изучения возможности применить указанный способ для рафинирования гафния и циркония.

Экспериментальная часть

Опыты проводили в электролизере, устройство которого видно из рис. 1. Чтобы исключить взаимодействие рафинируемых металлов и их галогенидов низшей валентности со стенками кварцевой пробирки, в нее помещали графитовый тигель, а уже затем в него стакан из циркония или гафния, который служил анодом. Основой электролита являлась заранее сплавленная эквимольная смесь хлоридов натрия и калия марки «х.ч.» Газообразный хлор получали электролизом хлористого свинца.

Катод, на котором осуществлялась ионизация газообразного хлора [2], изготовляли из графита марки АРВ, по своим характеристикам больше других марок подходящей для этих целей. Электрод представлял собой полый, закрытый с нижней стороны цилиндр, в который подавался хлор. Проходя через поры стенок, он достигал зоны электрохимической реакции, где восстанавливался до Cl^- . Чтобы развить поверхность электрода, рабочая часть его выполнялась иногда перфорированной. Катоде такого устройства позволяли нагружать их током выше $0,1 \text{ а/см}^2$ в расчете на геометрическую поверхность. Хотя мы и старались подбирать материал для изготовления электродов более равномерной пористости, но, как показывает опыт, на образцах малого размера одинаковой нагрузки всей поверхности достичь не удается.

Во избежание выделения на электроде металла требовалось периодически контролировать потенциал катода. После насыщения ванны до заданной концентрации вместо дополнительного катода помещали молибденовый стержень, на котором осаждали рафинируемый металл. Порядок проведения опытов подробно описан нами в работе [1].

Известно [3], что при анодном растворении в хлоридных электролитах гафний переходит в расплав в основном в виде четырехвалентных ионов. Тетрахлорид гафния, растворенный в расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}$, возгоняется при $700-800^\circ \text{C}$ относительно мало, что позволяет при некотором избытке хлора повысить катодную плотность тока в 1,5—2 раза. При рафинировании, например, V и Ti мы не могли это делать, так как немедленно образовывались летучие VCl_4 и TiCl_4 и концентрация в расплавах падала. Гафний поэтому является одним из наиболее подходящих металлов для осуществления предлагаемого процесса. Опыты по насыщению расплава тетрахлоридом гафния показали, что процесс идет без каких-либо затруднений. Получены электролиты, содержащие 6—7 вес. % Hf. Анодную плотность обычно поддерживали не выше $0,01-0,02 \text{ а/см}^2$, а катодную $0,1-0,2 \text{ а/см}^2$. Как и в предыдущих исследованиях, наблюдалось «прирабатывание» катода, т. е. спустя некоторое время его потенциал при той же плотности тока становился положительнее и можно было на 10—20% увеличивать плотность тока, не превышая допустимую величину потенциала.

При насыщении электролита цирконием режим электролиза поддерживался таким же, как и при изучении гафния. В этой серии опытов мы также не встретились с какими-либо затруднениями. Содержание циркония в расплаве обычно доводилось до 6—12 вес. %, что было вполне достаточно для последующего осаждения металла.

При насыщении расплава, благодаря некоторому избытку хлора на катоде, количество циркония в электролите было всегда значительно больше, чем должно было растворяться за счет пропущенного тока.

В табл. 1 приведены результаты некоторых опытов, из которых видно, что количество «избыточного» циркония в расплаве увеличивается с уменьшением анодной плотности тока и ростом температуры. Характерно, что для гафния, когда в расплаве присутствовали только ионы Hf^{4+} , анодный выход соответствовал количеству пропущенного электричества.

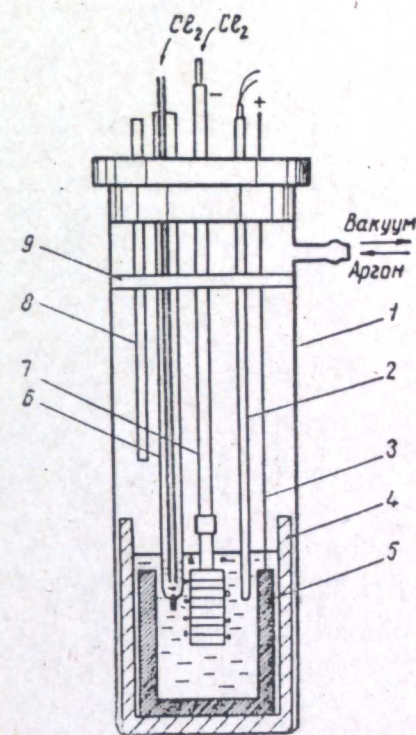


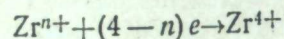
Рис. 1. Электролизер.

1 — кварцевая пробирка, 2 — термопара, 3 — молибденовый токоподвод, 4 — графитовый тигель, 5 — стакан из Zr или Hf, 6 — хлорный электрод сравнения, 7 — газовый электрод, 8 — выход избыточного хлора, 9 — тefлоновый экран.

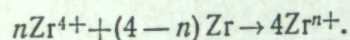
Таблица 1
Результаты анализов электролита на содержание Zr после насыщения

Анодная плотность тока, а/см^2	Температура электролиза, $^\circ\text{C}$	Содержание Zr в электролите, $\text{г/а}\cdot\text{ч}$
0,01	700	2,15
0,02	700	1,95
0,03	700	1,75
0,02	800	2,25

Учитывая, что растворимость газообразного хлора в расплавах хлоридов мала [4], а при анодном растворении образуются в основном ионы низшей валентности [3], можно считать, что процесс хлорирования циркония избыточным хлором идет в основном в результате окисления ионов циркония низшей валентности



и последующего их восстановления металлом



Результаты исследования показывают, что катодным восстановлением газообразного хлора можно с успехом пользоваться для приготовления электролита при рафинировании циркония и гафния.

Причем, в обоих случаях не следует опасаться избытка хлора, а для циркония, наоборот, избыток в 1,5—2 раза от необходимого количества даже желателен.

Катодное осаждение гафния

Из электролитов, приготовленных описанным выше способом, были получены катодные осадки гафния при различных плотностях тока и температуре. Осаждение начинали спустя 1,5—2 ч после окончания насыщения расплава гафнием. За это время расплав успевал прийти в равновесие с металлом. В табл. 2 и на рис. 2,3 приведены результаты изучения характера осаждения и выхода по току металла.

Таблица 2
Результаты катодного осаждения Hf при 700° С

Плотность тока, а/см ²		Выход по току в расчете на разряд Hf (IV), %	Примечание
катодная	анодная		
0,05	0,002	99,9	Металл садится в виде сплошного слоя
0,1	0,006	100,0	То же
0,5	0,010	98,9	Губчатый осадок кристаллов округлой формы
1,0	0,030	98,0	То же

Как видно, на катоде можно получить с довольно высоким выходом по току как сплошные сцепленные осадки, так и губчатые. Опыты при 800° дали аналогичные результаты по характеру осадков и выходу по току. Однако повышение температуры резко сказывается на микротвердости сплошных осадков. Так, при 700° С она равнялась 813 кг/мм², а при 800° С 356 кг/мм². Сопоставляя результаты опытов по получению сплошных катодных осадков переходных металлов IV и V групп [5—12], можно отметить следующие общие моменты. В галогенидных расплавах осадки получаются сплошными, если средняя валентность ионов соответствующего металла близка к равновесной, если расплав однородный по анионному составу и достаточно чистый по примесям. Повышение температуры приводит к образованию осадка с более выраженной кристаллической структурой, а иногда и к нарушению сплошности. Предельная плотность тока осаждения сплошных осадков в соответствующих галогенидных расплавах для всех этих металлов имеет близкие значения. Титан и ванадий при соблюдении условий, когда осаждаются сплошные осадки других металлов, позволяют получать в лучшем случае пленки толщиной в десятки микрон [13]. Отмеченные выше закономерности при

осаждении сплошных осадков можно объяснить, если предположить, что в галогенидных расплавах роль пассиватора, препятствующего разрастанию дендритов, выполняет перезаряд ионов осаждаемого металла. Интересно, что при электролизе не удается получить сплошные осадки, когда в расплаве присутствуют практически ионы только одной валентности, как например, при рафинировании ванадия, титана, меди, серебра.

Не получают они и при электролизе расплавов, содержащих в основном ионы высшей валентности осаждаемого металла.

Если в первом случае на катоде протекает только процесс разряда ионов до металла и нет причин, препятствующих росту дендритов, то во втором — несмотря на наличие перезаряда, который может препятствовать росту дендритов, тоже нельзя ожидать образования сплошных осадков, в первую очередь из-за необходимости вести процесс при высоких плотностях тока.

Другое дело, когда средняя валентность ионов осаждаемого металла близка в равновесной. В этих условиях можно вести осаждение при относительно небольших плотностях тока, что в сочетании с возможностью перезаряда ионов высших валентностей, доля которых обычно незначительно выше равновесных, создает благоприятные условия для осаждения сплошных осадков. Замечено, что при повышении температуры предельная плотность тока осаждения сплошных осадков уменьшается, это можно связать со снижением доли ионов высшей валентности осаждаемых металлов.

Сендерофф [12] на основании работ по получению сплошных осадков из чисто фторидных расплавов считает, что осаждению сплошных осадков способствует образование нерастворимых промежуточных фаз фторидов низших валентностей. Этот вывод делается им на основании хронопотенциограмм, на которых наблюдалось два участка, один из которых он связывает с процессом образования твердых солевых фаз. Вероятно, нельзя полностью отрицать возможность и такого механизма пассивации.

Однако исследования показывают, что при образовании труднорастворимых солевых фаз на катоде сплошные осадки не образуются [14]. По нашему мнению, и во фторидах скорее всего перезаряд играет основную роль в осаждении сплошных осадков.

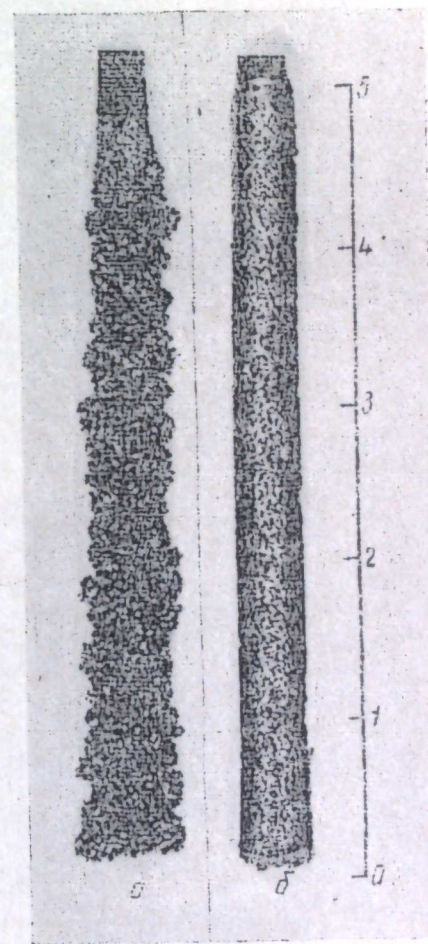


Рис. 2. Катодный осадок Hf из расплава KCl — NaCl.

a — C = 6,97 вес. % Hf, $i_k = 0,1$ а/см², $t = 800^\circ$ С; б — C = 5,35 вес. % Hf, $i_k = 0,05$ а/см², $t = 700^\circ$ С.

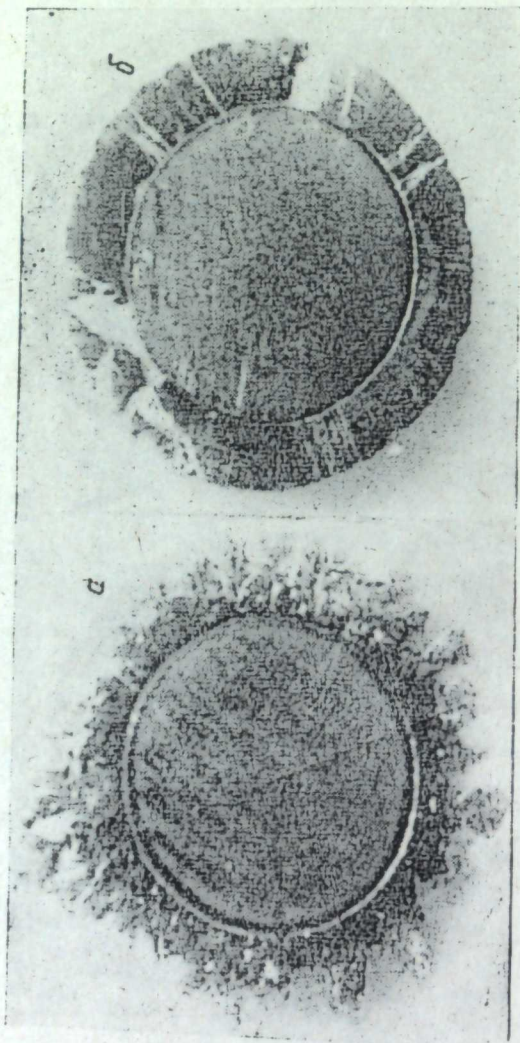


Рис. 3. Поперечный шлиф катодного осадка гафния на молибденовом токоподводе.
 а — $t = 800^\circ \text{C}$, $i_k = 0,1 \text{ а/см}^2$, $C = 6,97 \text{ вес. \% Нf}$; б — $t = 700^\circ \text{C}$, $i_k = 0,05 \text{ а/см}^2$,
 $C = 5,35 \text{ вес. \% Нf}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Ивановский, В. П. Батухтин. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР. Статья в наст. сборнике, стр. 24.
2. Л. Е. Ивановский, А. К. Степанов, М. Т. Красильников, О. С. Петенев. Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 4, 48 (1961).
3. В. Е. Комаров, М. В. Смирнов, А. Н. Барабошкин. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 3, 25 (1962).
4. Ю. М. Рябухин. Ж. неорг. хим., 11, 2415 (1966).
5. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 7, 69 (1965).
6. Л. Е. Ивановский, В. Н. Днев. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Л., «Химия», 1968, стр. 341.
7. Л. Е. Ивановский, В. И. Краев, И. С. Богацкий. Статья в наст. сборнике, стр. 30.
8. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников. Физическая химия расплавленных солей. М., «Металлургия», 1965, стр. 280.
9. G. W. Mellors, S. Senderoff. J. Electrochem. Soc., 113, 60 (1966).
10. G. W. Mellors, S. Senderoff. Там же, 112, 266 (1965).
11. S. Senderoff, G. W. Mellors, W. J. Reinhorf. Там же, 112, 840 (1965).
12. S. Senderoff. J. Inst. Met., 94, 97 (1966).
13. В. П. Елютин, Б. С. Лысов, Ю. Я. Андреев. Электрохимия, 3, 432 (1967).
14. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 10, 61 (1967).

УДК 541.135.3:546. 881—381

Л. Е. ИВАНОВСКИЙ, В. П. БАТУХТИН

РАФИНИРОВАНИЕ ВАНАДИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

На примере ванадия показана возможность использования процесса катодного восстановления хлора для приготовления электролита при рафинировании металлов электролизом расплавленных хлоридных ванн.

Несмотря на то, что процесс электролитического рафинирования в расплавах весьма перспективен, он до настоящего времени практически не используется в промышленном масштабе для получения металлов высокой чистоты. Одной из причин, тормозящих применение рафинирования, по нашему мнению, является сложность получения необходимых для приготовления электролита чистых безводных солей соответствующих металлов, в частности хлоридов низшей валентности.

В настоящей работе сделана попытка осуществить рафинирование таким образом, чтобы готовить электролит непосредственно в ванне, задавая концентрацию соответствующих ионов анодным растворением рафинируемого металла.

Ранее при исследовании ионизации хлора [1] нами было высказано предположение, что, совместив процесс катодного восстановления хлора с анодным растворением металла, можно в электролите создать необходимую концентрацию ионов соответствующего металла. Особый интерес представляет такой способ в случаях, когда при электролизе в расплаве должны присутствовать соли рафинируемых металлов низшей валентности. Приготовление их непосредственно в ванне должно не только упростить электролиз, но и благоприятно сказаться на чистоте получаемого металла, особенно по содержанию кислорода и азота, так как в этом

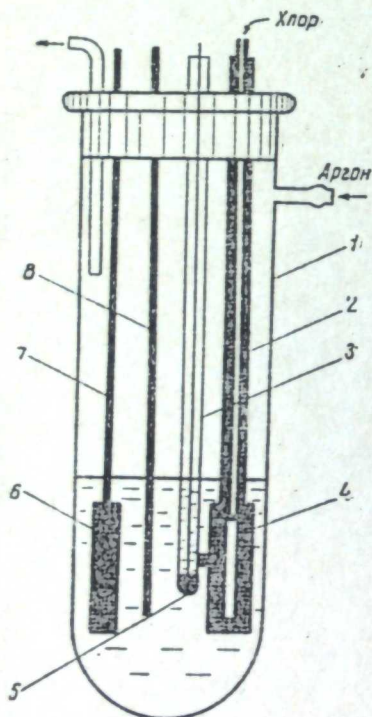


Рис. 1. Электролитическая ячейка.
1 — кварцевая пробирка, 2 — графитовый токоподвод, 3 — свинцовый электрод сравнения, 4 — дополнительный газовый катод, 5 — свинец, 6 — ванадиевый анод, 7 — молибденовый токоподвод, 8 — никромовый катод.

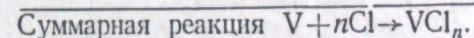
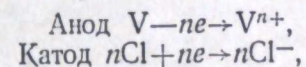
случае можно полностью исключить гидролиз и окисление солей при их хранении и загрузке.

В настоящей работе ставилась задача принципиально решить вопрос о возможности использования предлагаемого способа для электролиза расплавов, содержащих ионы получаемого металла низшей валентности как наиболее трудно осуществимого варианта. Для этой цели был выбран ванадий, рафинирование которого в хлоридных расплавах и протекающие при этом электродные процессы в достаточной степени изучены [2—5].

Опыты проводили в электролизере (рис. 1). Электролитом служила эвтектическая смесь хлоридов натрия и калия. Аноды представляли собой штабики алюмотермического ванадия, которые крепились на молибденовом токоподводе. Дополнительный газовый катод готовили из пористого графита. Он позволял вести ионизацию хлора при плотности тока более $0,1 \text{ а/см}^2$ в расчете на геометрическую его поверхность. Хлор для опытов получали электролизом расплавленного хлорида свинца. Это было удобнее, чем использовать хлор из баллона, так как можно было легко и точно регулировать количество подаваемого на катод газа.

Порядок проведения опытов был следующий. После расплавления электролита ячейку заполняли аргоном и опускали анод в расплав, а дополнительный газовый катод помещали над расплавом и начинали продувать через него хлор. Спустя 10—15 мин катод погружали в электролит и включали ток. Начальную силу тока брали такой, чтобы катодная его плотность не превышала $0,05 \text{ а/см}^2$. Как установлено предварительными опытами, потенциал катода при этом был положительнее на 0,5—0,6 в, чем потенциал выделения ванадия [6]. Затем ток постепенно увеличивали, одновременно измеряя потенциал катода относительно свинцового электрода сравнения. Предельной считалась такая сила тока, при которой потенциал катода принимал значение на 0,1—0,15 в положительнее потенциала выделения металла. Естественно, что и количество подаваемого хлора меняли при этом в соответствии с током электролиза.

В результате на электродах протекали следующие процессы:



После насыщения электролита хлоридом ванадия до необходимой концентрации в расплав погружали основной катод и на нем осаждался металл. Газовый электрод в это время или отключали и поднимали над расплавом, или он продолжал работать при меньшей силе тока, поднасыщая ванну.

Таблица 1

Результаты анодного растворения

Анодная плотность тока, а/см^2	Пропущено электричества, $\text{а}\cdot\text{ч}$	Перешло ванадия в расплав, г	Анодный выход по току, $\text{г/а}\cdot\text{ч}$	Средняя валентность ионов, перешедших в расплав
0,06	15,6	16,7	1,07	1,8
0,05	15,6	17,6	1,10	1,7
0,06	11,5	11,5	1,00	1,9

Таблица 2

Результаты катодного осаждения

Содержание ванадия в электролите, вес. %	Катодная плотность тока, а/см^2	Пропущено электричества, $\text{а}\cdot\text{ч}$	Вес осадка, г	Катодный выход по току, $\text{г/а}\cdot\text{ч}$
6,1	1,0	7,8	5,9	78
5,0	0,5	4,8	4,0	87
4,9	1,0	9,7	8,2	89

В табл. 1 представлены результаты трех опытов, проведенных с целью насыщения расплава хлоридом ванадия. При постановке этой серии опытов мы не встретились с какими-либо принципиальными затруднениями.

Считая, что 5—6 вес. % ванадия в расплаве вполне достаточно, чтобы вести катодное осаждение, мы обычно и ограничивались достижением этой концентрации, хотя в отдельных опытах без труда можно было получить и более высокую.

При работе с электродами малых размеров трудно добиться коэффициента использования хлора выше 0,95. Поэтому мы вынуждены были давать некоторый его избыток, в результате наблюдалось частичное окисление ионов ванадия и появлялись возгоны тетрахлорида. Количество ванадия в возгонах обычно не превышало 3% от общей массы анодно растворенного металла.

Согласно работе [6], в равновесии с ванадием в хлоридных расплавах находятся двухвалентные его ионы. В наших опытах при анодном растворении средняя валентность перешедших в расплав ионов несколько ниже равновесной. Такое несоответствие объясняется, по-видимому, тем, что не учтена коррозия ванадия в процессе анодного растворения.

В табл. 2 приведены результаты опытов по катодному осаждению ванадия из расплавов, полученных описанным выше путем. На рис. 2 представлена фотография катодного осадка ванадия, не отмытого от солей, полученного при электролизе расплава, содержащего около 6 вес. % ванадия. Во всех случаях осажденный на катоде металл представлял собой довольно крупные сrostки дендритов, которые легко отмывались от солей. Сцепляемость осадка с нихромовым катодным стержнем была хорошей, он прочно удерживался во время электролиза и при извлечении из ванны.

Рис. 2. Катодный осадок ванадия.

Результаты исследований показывают, что используя катодное восстановление хлора, можно осуществить рафинирование ванадия, исключив из цикла приготовления дополнительного катода для ионизации хлора: первый — когда катод помещается и работает в основной ванне, и второй — когда расплав готовят в отдельной ванне и по мере необходимости перекачивают в рафинировочные ванны.

Аналогичные исследования проведены с титаном. Результаты их также подтвердили осуществимость процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Ивановский, Г. К. Степанов, М. Т. Красильников, О. С. Петенев. Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 4, 48 (1961).
2. В. В. Волейник, А. М. Кунаев. Изв. АН Казахской ССР, серия техн. и хим. наук, вып. 1, 56 (1963).
3. В. В. Волейник, А. М. Кунаев. Вестн. АН Казахской ССР, № 7, 41 (1963).
4. D. D. Blue, D. H. Baker. International conference Reactful uses Atomic Energy (Geneva), vol. 4, 1958, p. 319.
5. R. S. Dean. Пат. США № 3029193, 10.04.1962.
6. В. В. Волейник, А. М. Кунаев. Вестн. АН Казахской ССР, № 2 (213), 28 (1962).

УДК 621.357.9

Л. Е. ИВАНОВСКИЙ, В. П. БАТУХТИН, Ф. Н. КОЗЛОВ, А. Ф. ПЛЕХАНОВ

ПОЛУЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ VCl_3 И VCl_2 В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Изучен способ получения ванадия электролизом его ди- и трихлорида, растворенных в расплаве хлоридов щелочных металлов. При электролизе через анод поступал газообразный водород, что предотвращало окисление хлоридов ванадия низших валентностей.

Одним из перспективных путей получения редких металлов высокой чистоты, таких как титан, ванадий, ниобий, тантал, цирконий, является электролиз расплавов, содержащих галогениды их низшей валентности.

До настоящего времени электролиз хлоридов низшей валентности не нашел промышленного применения по ряду причин. В основном это трудности организации электролиза таким образом, чтобы исключить процессы перезаряда и окисления на аноде ионов низшей валентности получаемого металла. В большинстве случаев идут либо по пути разделения электродных пространств пористыми диафрагмами и перегородками [1], либо применяют такую конструкцию электролизера и режим работы, которые позволяют уменьшить окисление ионов низшей валентности [2, 3]. В условиях электролиза расплавов трудно создать надежно работающие диафрагмы, а также достичь удовлетворительных показателей без разделения электродных пространств.

В настоящей работе сделана попытка провести электролиз хлоридов двух- и трехвалентного ванадия таким образом, чтобы исключить их окисление на аноде, не разделяя электродные пространства.

Опыты проводили в электролизере, устройство которого видно из рис. 1. Электролитом служила эквимольная смесь хлоридов калия и натрия. Три- и дихлорид ванадия получали разложением VCl_4 [4]. Анодом служила графитовая трубка, плотно

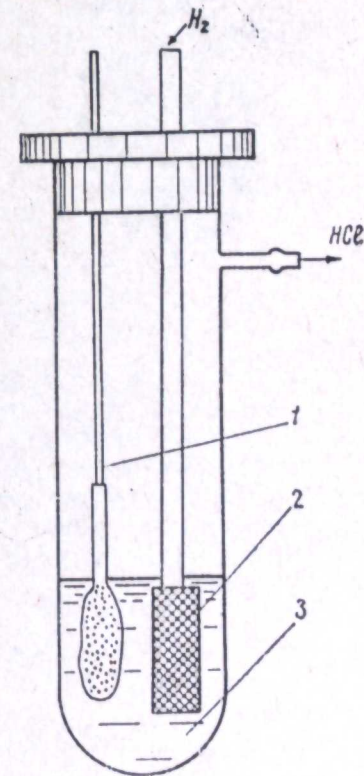


Рис. 1. Электролизер.
1 — катод, 2 — анод, 3 — электролит.

закрытая с одного конца, через которую подавали под небольшим избыточным давлением (0,1 атм) водород. Погруженная в расплав часть анода была пористая, водород, проходя через поры, попадал непосредственно в зону электрохимической реакции. В результате при электролизе на катоде выделяется металл, а на аноде — хлористый водород, который не является окислителем для ионов двух- и трехвалентного ванадия.

Порядок проведения опытов был следующий: загружался электролит и три- или дихлорид ванадия из расчета 6 вес. % по металлу. Электролизер вакуумировали, затем заполняли аргоном и нагревали до расплавления электролита. После этого катод и анод, помещенные до разогрева над расплавом, спустя 15—20 мин погружали в электролит. К аноду подавали водород и включали ток. Анодная плотность тока была 0,5—1,0 а/см², катодная 1,5 а/см². Результаты катодного осаждения из указанных выше расплавов приведены в таблице.

На рис. 2 представлена фотография катодного осадка ванадия, не отмытого от электролита. Во всех случаях металл был в виде мелких дендритов. Он прочно удерживался на катодном стержне во время электролиза и извлечения из ванны.



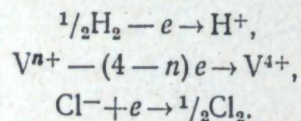
Рис. 2. Катодный осадок.

Катодное осаждение ванадия из его трихлорида при 700° С

Анодная плотность тока, а/см ²	Катодная плотность тока, а/см ²	Вес катодного осадка, г	Пропущено электричества, а·ч	Катодный выход по току из расчета на разряд V ³⁺
0,90	2,0	7,45	18,0	0,65
0,77	1,0	4,35	10,0	0,68
0,80	1,5	5,00	12,5	0,63

Опыты, в которых вместо трихлорида ванадия использовали его дихлорид, показали, что принципиального различия в протекании процесса не наблюдалось. Осажденный на катоде металл имел такую же структуру, как и полученный из трихлорида. Выход по току колебался в пределах 70—75%. Как и в первой серии опытов, окисления ванадия до VCl₄ на аноде при нормальном протекании процесса не наблюдалось.

В общем случае на аноде могут протекать следующие электрохимические процессы:



Несмотря на то что процесс ионизации водорода энергетически наиболее вероятен (он должен протекать при потенциале почти на 1 в отрицательнее выделения хлора), с точки зрения кинетики он затруднен более других. Чтобы электрохимическое окисление водорода шло с достаточно большой удельной скоростью, требуется не только достаточно развитая

общая поверхность анода, но и другие условия, связанные с доставкой водорода к фронту реакции и отводом продуктов ее [5]. Другие процессы определяются в основном диффузией ионов в электролите, а хлор выделяется практически без перенапряжения [6].

Поэтому при плотностях тока выше предельной для ионизации водорода избыток последнего может восстанавливать продукты анодного окисления.

Прямые опыты по измерению силы тока ячейки H₂, C/KCl, NaCl/Cl₂, C показали, что при использовании описанного выше электрода предельная плотность тока ионизации не превышала 0,05—0,1 а/см². Следовательно, при более высоких плотностях тока будут одновременно протекать процессы окисления ионов ванадия и восстановления их водородом с образованием хлористого водорода.

В расплаве, содержащем низшие хлориды ванадия, при подаче через анод соответствующего количества водорода потенциал анода даже при 1,5—2 а/см² не достигал значений, при которых начинал выделяться хлор. Обычно он был отрицательнее потенциала хлорного электрода сравнения на 0,4—0,6 в.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Гармат, Б. С. Гуляницкий, В. Ю. Крамнис, Я. М. Липкес, Г. В. Серяков, А. Б. Сучков, П. П. Холяков. *Металлургия титана*. М., «Металлургия», 1968, стр 554.
2. Н. L. Slatin. Пат. США № 3137641, заявл. 10.08.1949; РЖМ, 1965, 10Г 136.
3. Умэда Иосихиса. Яп. пат. № 9663, заявл. 30.10.1957; РЖХ, 1966, 20Л248П.
4. У. Ростокер. *Металлургия ванадия*. М., Изд.-во иностр. лит., 1959, стр. 27.
5. S. Srinivasan, H. D. Hurwitz, J. O'M. Bockris. *J. Chem. phys.*, 46 (8), 3108 (1967).
6. I. I. Murgulescu, S. Sternberg, [L.] Bejan. *Rev. roumaine chim.*, 2, № 4, 447 (1967).

УДК 541.138.3—143

Л. Е. ИВАНОВСКИЙ, В. И. КРАЕВ, И. С. БОГАЦКИЙ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИОБИЯ ИЗ БРОМИДНЫХ И ЙОДИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Рассмотрено осаждение ниобия из расплавов бромидов и йодидов щелочных металлов. При плотностях тока до $0,2 \text{ а/см}^2$ на катоде осаждаются сплошные осадки ниобия.

Обсуждены некоторые вопросы выбора условий осаждения сплошных катодных осадков тугоплавких металлов из галогенидных ванн.

В работах [1—3] показано, что при электролизе галогенидных расплавов можно получать сплошные катодные осадки ряда тугоплавких металлов, таких как Nb, Ta, W, Mo и др. Исследования электродных процессов [1, 2, 4, 5] позволили нам установить ряд общих требований к выбору электролита и режима электролиза, соблюдение которых позволяет получать сплошные осадки в галогенидных расплавах. В основном они заключаются в следующем: при электролизе необходимо поддерживать среднюю валентность ионов осаждаемого металла, близкой к равновесному значению, а электролит должен быть однороден по анионному составу.

Эти выводы сделаны на основании результатов изучения хлоридных и фторидных расплавов. Аналогичные исследования в бромидных и йодидных электролитах дали бы возможность проверить сделанные нами ранее выводы по выбору условий электролиза, обеспечивающих осаждение сплошных катодных осадков, и выяснить перспективность указанных расплавов для электролиза. В качестве объекта исследования был выбран ниобий.

Методика эксперимента

Рафинирование ниобия изучали в электролизере закрытого типа [6]. Чтобы поддерживать низкую анодную плотность тока и свести к минимуму загрязнение электролита за счет его взаимодействия с кварцем, расплав помещали в ниобиевый тигель, который служил одновременно анодом. Электролит (смеси бромидов или йодидов калия и натрия, содержащие 4—6 вес. % ниобия) готовили заранее, задавая ниобий в расплав анодным растворением металла в капсулированных ячейках. Чтобы предотвратить выделение щелочного металла, при использовании бромидных расплавов на катоде восстанавливали бром, при использовании йодидов — осаждали свинец. Собранную и проверенную на герметичность ячейку заполняли чистым аргоном и нагревали до расплавления электролита. После очистного электролиза, который проводили при катодной плотности тока $0,3—0,5 \text{ а/см}^2$, ячейку выдерживали в течение 2—4 ч без тока до установления равновесия между металлическим ниобием и его ионами, находящимися в расплаве.

Исследования показали, что на поверхности электролита во время электролиза, особенно при низких плотностях тока, образуется хорошо проводящая ток пленка. Во избежание короткого замыкания между анодом и катодом помещали керамический экран.

Рафинирование в бромидных расплавах

Вначале было изучено анодное растворение ниобия, так как эти данные были нам необходимы для правильного выбора режима электролиза. Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что при низких плотностях тока (порядка 10^{-2} а/см^2) в расплав переходят в основном ионы трехвалентного ниобия. С повышением плотности тока средняя валентность растет до 3,3.

Учитывая, что для получения сплошных осадков в расплаве средняя валентность ионов ниобия должна быть близка к равновесной, анодную плотность тока при рафинировании во всех опытах поддерживали не выше $0,01—0,02 \text{ а/см}^2$. Результаты опытов по рафинированию и получению компактных осадков из бромидного электролита при различных условиях приведены в табл. 2.

Таблица 1
Анодное растворение ниобия в бромидном электролите

Анодная плотность тока, а/см^2	Пропущено электричества, $\text{а} \cdot \text{ч}$	Анодный выход по току, $\text{г/а} \cdot \text{ч}$	Средняя валентность ионов Nb, перешедших в расплав*
0,01	1,03	1,15	3,0
0,1	3,16	1,10	3,2
0,5	2,80	1,04	3,3
1,0	3,42	1,04	3,3

* Результаты по валентности средние из 3—5 опытов.

Кроме того, были проведены исследования в смешанной бромидно-хлоридной ванне, для чего в электролизер после осаждения в чисто бромидном электролите добавляли эвтектическую смесь хлоридов калия и натрия и

Таблица 2

Рафинирование ниобия в расплаве KBr—NaBr

Катодная плотность тока, а/см^2	Сила тока электролиза, а	Пропущено электричества, $\text{а} \cdot \text{ч}$	Температура электролиза, $^{\circ}\text{C}$	Выход по току (в расчете на Nb^{3+})	Примечание
0,1	0,6	7,2	700	45	Осадок плотный, мелкокристаллический
0,2	1,2	9,6	700	78	То же
0,3	1,8	11,0	700	85	С поверхности осадок плотный. Появляются наросты
0,5	3,0	10,5	700	89	То же
0,7	4,2	10,5	700	17	Структура дендритная. Осадок плохо сцеплен с основой
1,0	6,0	9,0	700	—	То же
0,2	1,2	9,6	800	65	Без предварительной выдержки после повышения температуры до 800°C
0,2	1,2	9,6	800	60	С выдержкой после повышения температуры в течение 4 ч. В обоих случаях выражена кристаллическая структура

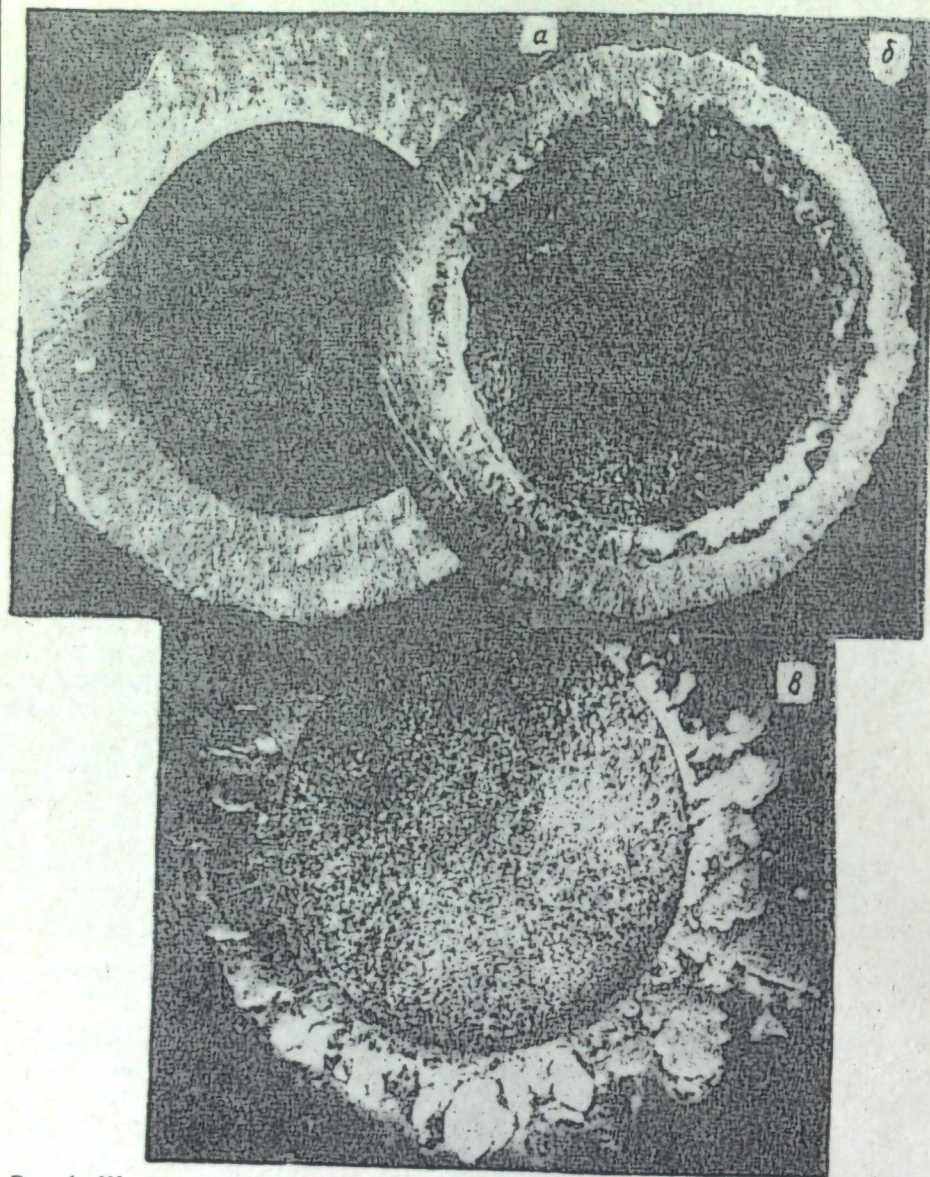


Рис. 1. Шлиф поперечного сечения катодного осадка при различной плотности тока.
 $\times 10$.
 $a - 0,2$, $b - 0,3$, $\theta - 0,5$ a/cm^2 .

после выдержки электролита в контакте с ниобием без тока проводили электролиз. Результаты двух таких опытов сведены в табл. 3.

Во всех опытах на стенках электролизера наблюдались возгоны; количество их было примерно таким же, как и в хлоридной ванне.

На рис. 1, a представлена фотография шлифа поперечного сечения катодного осадка, полученного при плотности тока $0,2$ a/cm^2 . Аналогичные осадки получают и при более низких плотностях тока. Они очень плотные, сплошные и хорошо сцеплены с основой, поверхность гладкая, разрастания дендритов не наблюдается. При повышении плотности тока ($0,3-0,5$ a/cm^2) катодные осадки с поверхности производят впечатление сплошных, но на шлифах наблюдается структура, показанная на рис. 1, b .

Прилегающий к катодному стержню слой представляет собой губчатый осадок, состоящий из округленных сростков кристаллов, пропитанных солями. Толщина этого слоя достигает $0,5-2$ мм. Поверхностная часть осадка разрастается в сплошной слой без каких-либо пор и включений солей. Это, вероятно, связано со снижением истинной плотности тока по мере разрастания осадка до величины, при которой возможно образование сплошного слоя. При более высоких плотностях тока наряду с губчатым осадком на некоторых участках ниобий осаждается корочками сплошного металла (рис. 1, θ). При повышении плотности тока до 1 a/cm^2 разрастается только губчатый осадок.

Таблица 3
 Рафинирование ниобия в бромидно-хлоридном электролите

Катодная плотность тока, a/cm^2	Сила тока электролиза, a	Пропущено электролита, $a \cdot ч$	Выход по току (в расчете на Nb^{3+})	Примечание
0,16	1	6	30	Добавлено около 25 вес. % $KCl + NaCl$, выдержка без тока 6 ч
0,2	2,2	7,8	42	Выдержка без тока 6 ч

Осадки, полученные при $800^\circ C$ и плотности тока $0,2$ a/cm^2 , по сравнению с аналогичными осадками при $700^\circ C$ (рис. 2) имеют более ярко выраженную кристаллическую структуру и тенденцию к разрастанию дендритов.

Катодный выход по току в значительной степени зависит от плотности тока. При очень низких плотностях снижение выхода по току, по-видимому, связано с утечкой тока через пленку, хорошо проводящую ток, а при высоких — с плохой сцепляемостью осадка. Характерно, что когда в электролит добавляли хлориды щелочных металлов, то не только снижался выход по току (см. табл. 3), но и не получались такие плотные осадки, как в чисто бромидных расплавах при тех же плотностях тока. Осадки из такой ванны представляли собой губку, плохо сцепленную с катодом и легко растираемую в порошок. По-видимому, в

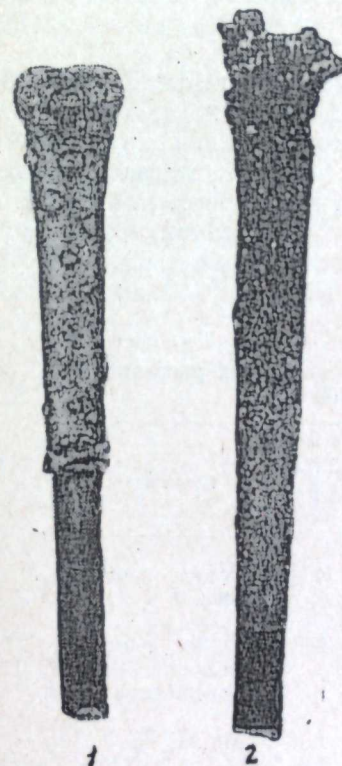


Рис. 2. Катодные осадки, полученные при температурах:
 $1 - 700^\circ$, $2 - 800^\circ C$.

бромидных расплавах Cl^- играет такую же роль в нарушении роста сплошных осадков, как и F^- в хлоридных расплавах [5].

Рассматривая влияние анионного состава на образование сплошных осадков, следует иметь в виду два случая. Когда в расплав добавляется анион, способный образовывать более прочные комплексы, как в нашем случае Cl^- , то даже относительно небольшие его концентрации резко влияют на характер осадка. Если, наоборот, например, к фторидному расплаву добавлять Cl^- , то его влияние должно быть значительно меньше. Низкий катодный выход по току в бромидно-хлоридной ванне можно объяснить, вероятнее всего, перезарядом ионов ниобия, так как в смешанной ванне в приэлектродных пространствах средняя валентность ионов ниобия может быть различной, это приводит к возникновению токов перезаряда, а следовательно, и к снижению выхода по току.

Рафинирование в йодидных расплавах

При рафинировании ниобия в йодидных расплавах общий характер катодного осаждения такой же, как и в бромидных расплавах: при плотностях тока $0,1-0,2 \text{ а/см}^2$ получаются сплошные осадки, а при более высоких — в виде губки. Существенным отличием электролиза в йодидных расплавах является низкий выход по току по сравнению с бромидными и хлоридными электролитами. Как видно из табл. 4, максимальный выход по току составил 39%.

Замечено, что застывший электролит, содержащий 4—5 вес.% Nb, довольно хорошо проводит ток. Можно полагать, что расплав обладает электронной проводимостью, что естественно сказывается на выходе по току. Кроме того, при высоких плотностях тока наряду с металлом осаждаются черные, хорошо проводящие ток кристаллы соли, близкой по составу к NbJ_2 (Nb—27,4; J—66,3,



Рис. 3. Катодный осадок, полученный из йодидного электролита.

$t = 700^\circ \text{C}$, $i_k = 1 \text{ а/см}^2$.

Таблица 4
Осаждение ниобия из йодидных расплавов при 700°C

Катодная плотность тока, а/см^2	Сила тока электролиза, а	Пропущенное электричество, $\text{а}\cdot\text{ч}$	Выход по току (в расчете на Nb^{5+})	Примечание
0,07	0,3	9,3	10	Осадок плотный, сплошной
0,12	0,5	10	27	То же
0,5	1,5	10	39	Осадок губчатый. Появляются кристаллы йодида ниобия
0,9	4,5	6,3	—	То же
1,1	6,0	10	25	»

щелочных металлов 0,14 вес.%). На дне ванны после электролиза накапливается некоторое количество этих кристаллов, опавших с катода. На рис. 3 хорошо видны сростки этих кристаллов в нижней части осадка.

В йодидном электролите керамический экран быстро обрастает слоем металла и не выполняет своего назначения, в результате происходит утечка тока через проводящую поверхностную пленку. Все это приводит к низкому выходу по току. Особенностью электролиза йодидов является относительно большое количество возгонов ниобия, благодаря чему в процессе электролиза концентрация его в электролите заметно снижается.

Таким образом в бромидных и йодидных расплавах можно получать сплошные катодные осадки ниобия. Для этого необходимо соблюдать те же условия, что и при осаждении сплошных осадков из хлоридных и фторидных расплавов.

Допустимая величина катодной плотности тока при получении качественных сплошных осадков, как и в других галогенидных расплавах, колеблется около $0,2 \text{ а/см}^2$. На первый взгляд, такая плотность тока слишком низка для получения плотных осадков в промышленном масштабе. Но если увеличить катод до размера осаждаемой «груши», то можно легко убедиться, что удельная производительность ванны при получении сплошных осадков практически будет такой же, как и при работе на осаждение дендритного осадка, хотя в последнем случае начальная плотность тока в 2—3 раза выше.

Йодидные расплавы, как видно из результатов опытов, не обладают какими-либо существенными преимуществами по сравнению с другими галогенидами при получении сплошных осадков. Учитывая высокую стоимость йодидов, вряд ли следует их рекомендовать для электролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 7, 69 (1965).
2. Л. Е. Ивановский, В. Н. Диев. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. М., «Химия», 1968, стр. 341.
3. S. Senderoff. J. Inst. Met., 94, 97 (1966).
4. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников. Физическая химия расплавленных солей. М., «Металлургия», 1965, стр. 280.
5. Л. Е. Ивановский, М. Т. Красильников. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 10, 61 (1967).
6. Л. Е. Ивановский, О. С. Петенев. Там же, вып. 8, 95 (1966).

УДК 541. 138—143

Л. Е. ИВАНОВСКИЙ, В. Н. ДИЕВ

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТАНТАЛА В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ LiCl—KCl

Изучено влияние температуры и плотности тока на анодное растворение тантала, а также его поляризация во времени в эвтектической смеси LiCl—KCl.

Установлено, что при растворении тантала при определенных условиях на аноде может выделяться хлор, а в расплаве накапливаться вторая жидкая фаза, близкая по составу к хлортанталату калия — KTaCl₆.

При изучении рафинирования тантала в расплаве LiCl—KCl замечено, что при температуре ниже 500°С на аноде наблюдается интенсивное газовыделение и на дне электролизера накапливается вторая жидкая фаза, имеющая более темную окраску. Это побудило нас детально исследовать поведение тантала при его анодном растворении и протекающие при этом процессы.

Анодное растворение тантала изучали в интервале температур 360—600°С и плотностей тока 0,05—1,00 а/см². Устройство ячейки, в которой проводили исследования, показано на рис. 1. Для наблюдения за процессом в печи имелось смотровое окно. При подготовке опытов основное внимание обращали на очистку электролита от следов воды и кислорода.

Процесс протекал следующим образом. При низких температурах (360—450°С) и высоких плотностях тока, кроме растворения анода, на нем наблюдалось интенсивное выделение газа. Через некоторое время на нижней части анода образовывались и опускались на дно капли более темного расплава, образуя вторую жидкую фазу. К началу появления капель электролит окрашивался в

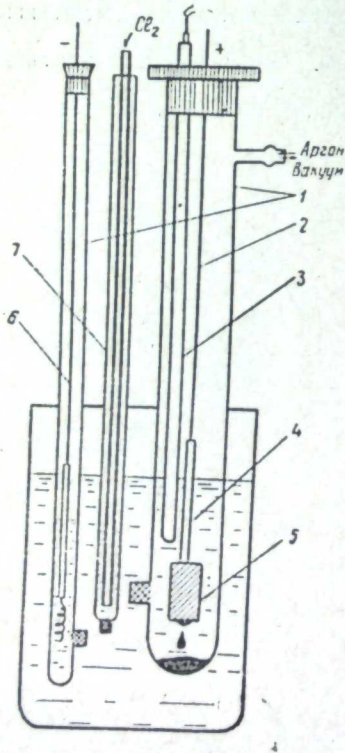


Рис. 1. Ячейка для измерений.

1 — пробирки из стекла «пирекс», 2 — токоподвод из молибдена, 3 — термopара, 4 — танталовый или графитовый токоподвод, 5 — анод из тантала, 6 — катод из молибдена, 7 — хлорный электрод сравнения.

желтоватый цвет и в дальнейшем не изменялся. Если во время процесса выключали ток, то через некоторое время электролит становился светло-зеленым.

Результаты по анодному растворению тантала при различных плотностях тока и температурах приведены в таблице. При низких плотностях тока или более высоких температурах газовыделение на аноде было менее интенсивным, но зато можно было наблюдать образование пузырьков газа в объеме электролита и на стенках ячейки. В холодной части электролизера всегда осаждалось некоторое количество возгонов белого цвета. Анализ показал, что это в основном TaCl₅.

Анодное растворение тантала

Температура электролиза, °С	Средняя валентность ионов тантала, переходящих в расплав при различных плотностях тока (а/см ²)			
	0,05	0,1	0,5	1,0
360	5	5,2	5,3	—
400	—	4,8	5,7	6
450	4,5	4,7	—	—
500	—	4,2	5,0	—
550	3,8	4,1	—	—
600	3,75	3,9	4,3	4,3

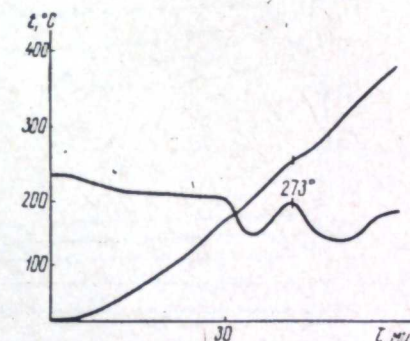


Рис. 2. Термограмма нагрева полученного соединения.

Исследование состава образующейся жидкой фазы показало содержание в ней (вес. %): 41—42% Ta; 48—50% Cl₂; 7,6—9,2% К и 0,11—0,36% Li. По составу эта соль близка к хлортанталату калия — KTaCl₆. Согласно термограмме (рис. 2), температура плавления ее равна 273°С. Как следует из работ [1,2], температура плавления чистого хлортанталата калия 410°С. Небольшая добавка хлорида лития, входящего в состав соединения, по-видимому, и снижает его температуру плавления.

Если провести электролиз ниже 500°С, а затем повышать температуру, то выше 515°С наблюдается разложение нижней солевой фазы, и в результате образования пузырьков TaCl₅ электролит интенсивно перемешивается, приобретая темный цвет. Аналогичное окрашивание электролита бывает в процессе растворения тантала при более высоких температурах. В среднем при прохождении 1 а·ч электричества выделялось 1,5 г соли, которая при застывании легко отделялась от электролита. Анализ электролита на тантал показал, что его содержание довольно резко повышается с температурой (рис. 3).

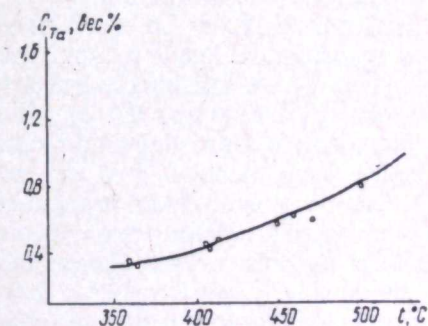


Рис. 3. Температурная зависимость растворимости тантала в расплаве LiCl—KCl.

Для более детального выделения ряда моментов при анодном растворении тантала нами была изучена поляризация анода во времени в зависимости от температуры и плотности тока. Опыты сводились к периодическому измерению потенциала анода в процессе растворения с помощью шлейфного осциллографа. Электрод сравнения был хлорный; замеры потенциала

проводили в момент выключения поляризующего тока. В остальном подготовка и проведение опытов ничем не отличались от предыдущих. При сопоставлении поляризационных кривых (рис. 4) с результатами по растворению тантала анодный процесс можно рассматривать следующим образом. При низкой температуре (360—400°С) растворение анода идет с образованием Ta^{5+} . Кажется бы, благодаря образованию прочного соединения пятивалентного тантала с KCl растворение должно сопровождаться значительной деполаризацией, т. е. идти при относительно высоких отрицательных



Рис. 4. Поляризация танталового анода во времени при следующих условиях:

$t, ^\circ C$	$j, a/cm^2$	$t, ^\circ C$	$j, a/cm^2$
1 — 550	0,05	5 — 360	0,05
2 — 550	0,10	6 — 360	0,10
3 — 450	0,05	7 — 360	0,50
4 — 450	0,10	8 — 450	0,50

потенциалах. В начале электролиза потенциал действительно достаточно отрицателен, но уже через 1—9 мин изменяется с $-1,0$ в почти до $-0,1$ в. Это указывает на то, что поверхность электрода быстро покрывается жидкой пленкой хлортанталата калия и в результате относительно плохой его электропроводности [1] и диффузионных затруднений потенциал электрода принимает значения, при которых начинает выделяться хлор. При 360°С и плотности тока $0,5 a/cm^2$ потенциал анода был на $0,14$ в положительнее хлорного, т. е. процесс протекает с определенным перенапряжением.

При более высоких температурах (450—550°С) и относительно низких плотностях тока (до $0,1 a/cm^2$) не наблюдалось резкого изменения потенциала во времени, и средняя валентность ионов тантала при анодном растворении была ниже 5. То, что потенциал электрода достигал постоянного значения значительно медленнее (через 9—10 мин), связано не только с большей растворимостью тантала в электролите, но и с повышением скорости диффузионных процессов в приэлектродном слое. Таким образом, повышение температуры в значительной степени снимает кинетические затруднения, возникающие при растворении. Интересно, что если при 450°С повысить плотность тока до $0,5 a/cm^2$, то потенциал электрода резко сдвинется в положительную сторону, и на нем начнет выделяться хлор. Это говорит о том, что диффузия не обеспечивает отвод продуктов реакции от анода и доставку соответствующих компонентов в приэлектродный слой. С повышением температуры, когда растворимость тантала в электролите растет, анодное растворение должно протекать без особых затруднений. И действительно, уже при 550°С и 600°С в расплав переходят в основном ионы тантала низшей валентности и выделение хлора не наблюдается.

В работе [3] было исследовано анодное растворение тантала и сняты поляризационные кривые. Исследования проводились в условиях, когда электролит еще не достиг насыщения по танталу и на аноде не выделилась

жидкая фаза. Поэтому значения валентности ионов тантала, переходящих в расплав, естественно, отвечают действительности только для указанных условий. Временная зависимость, снятая при 610°С и плотности тока $0,1 a/cm^2$, совпадает с нашими данными.

Результаты приведенных опытов показывают, что при растворении тантала в расплаве $LiCl-KCl$, особенно при низких температурах, очень важную роль будут играть анодные процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Палкин, Н. Д. Чиканов. Ж. неорг. хим., 7, 2388 (1962).
2. K. Huber, F. Iost, M. Studer, B. Roth. Helv. chem. acta, 41, 2411 (1958).
3. И. Ф. Ничков, С. П. Распопин, В. И. Голубев. Изв. высш. учеб. завед., Цветная металлургия, 4, 132 (1962).

УДК 621.357. 7

К. П. ТАРАСОВА, А. Н. БАРАБОШКИН, З. С. МАРТЕМЬЯНОВА

ПОЛУЧЕНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ
ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

II. ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОГО ИМПУЛЬСА ТОКА

Начальный катодный импульс тока $0,5-5 \text{ а/см}^2$ длительно-стью 1 сек в расплавах NaCl-KCl-CrCl_2 , содержащих 20 мол. % дихлорида хрома, при плотности тока последующего электролиза $0,05-0,1 \text{ а/см}^2$ и 800° вызывает заметное измельчение зерен в катодном осадке хрома и способствует полному покрытию никелевой подкладки, уменьшению пористости и шероховатости осадка.

В расплавах с концентрацией CrCl_2 2 мол. % наложение начального импульса не приводит к существенному изменению структуры покрытия, если плотность тока и продолжительность импульса таковы, что во время импульса идет первичный разряд ионов хрома до металла. При больших импульсах тока, когда идет процесс вторичного восстановления ионов хрома субионами щелочного металла, получают не сцепленные с катодом осадки.

Из хлоридных расплавов могут быть получены компактные осадки хрома [1]. Однако осадки эти крупнокристаллические, и сплошные беспористые слои металла образуются лишь при низких концентрациях дихлорида хрома в расплаве, ограничивающих рабочие плотности тока величинами 25 ма/см^2 . При больших концентрациях CrCl_2 и умеренных плотностях тока полного покрытия подкладки не происходит. Повышение же плотности тока до $250-500 \text{ ма/см}^2$ приводит к интенсивному образованию дендритов.

Осадки хрома имеют столбчатую структуру; все зерна растут от подкладки. В формировании такого катодного осадка должна быть очень велика роль начальной стадии осаждения. Настоящая работа посвящена проверке этого предположения.

Методика эксперимента

Подготовка расплава, устройство ячейки и проведение опытов были такими же, как в предыдущей работе [1]. Температура 800°C . Режим электролиза в начальной стадии изменяли подачей на электрод катодного импульса тока, превышающего в несколько раз нормальный ток электролиза. Продолжительность начального импульса обычно составляла 1 сек. Изменение катодного потенциала во время наложения импульса фиксировалось шлейфным осциллографом.

Результаты и обсуждение

Опыты показали, что начальный импульс тока в пределах $0,5-5,0 \text{ а/см}^2$ при последующем электролизе током $0,05-0,1 \text{ а/см}^2$ вызывает заметное

изменение структуры катодного осадка, полученного из расплава, содержащего 20 мол. % (35 вес. %) дихлорида хрома. С возрастанием плотности тока импульса крупность зерен в осадке уменьшается и соответственно растет число кристаллов на единицу поверхности осадка (рис. 1). Если средний диаметр зерна без наложения импульса 75 мк , то при импульсе 1 а/см^2 он равен 15 мк . Меньше становится и шероховатость осадка. При толщине его $45-55 \text{ мк}$ в отсутствии импульса коэффициент шероховатости (отношение шероховатости к толщине осадка) равен $0,35-0,4$, при наложении импульса 1 а/см^2 он уменьшается до $0,2-0,25$.

Из фотографий поперечных шлифов осадков следует (рис. 2), что увеличение числа зерен при применении начального «толчка» тока выше $0,5 \text{ а/см}^2$ приводит к качественному изменению структуры осадка. Он становится сплошным и беспористым. Дальнейшее увеличение тока импульса (выше 5 а/см^2) вызывает появление большого числа дендритов.

В расплавах, содержащих 2 мол. % (3,5 вес. %) CrCl_2 , импульс тока до $0,5 \text{ а/см}^2$ при токе электролиза $0,025 \text{ а/см}^2$ не приводит к существенному изменению структуры осадка.

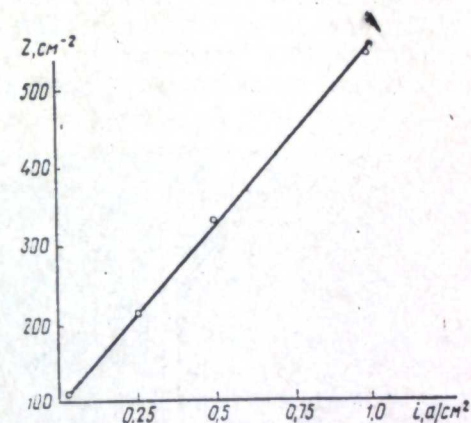


Рис. 1. Зависимость числа кристаллов в осадке хрома от плотности тока. $C = 20 \text{ мол. \% CrCl}_2$, $t = 800^\circ\text{C}$.

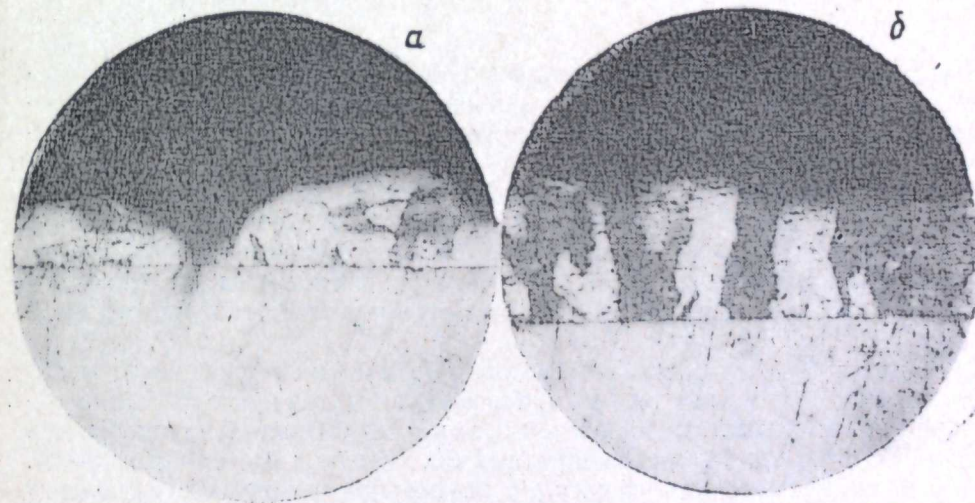


Рис. 2. Шлифы поперечного сечения осадков хрома. $C = 20 \text{ мол. \% CrCl}_2$, $i_k = 0,05 \text{ а/см}^2$, $t = 800^\circ\text{C}$.

а — без начального импульса тока, б — начальный импульс тока 1 а/см^2 , $\tau = 1 \text{ сек}$. $\times 200$.

При импульсах 1 а/см^2 происходит интенсивное образование дендритов, а при еще более высоких импульсах осадки перестают быть сцепленными с катодом. Однако, уменьшая продолжительность импульса до $0,25 \text{ сек}$, можно получить сцепленные осадки и при 2 а/см^2 .

Как показало сопоставление структуры осадков и характера кривых, потенциал — время (кривых включения), они могут служить критерием правильного выбора продолжительности и величины начального импульса. Наблюдалось три типа кривых $\eta-t$ (рис. 3). На кривой первого типа

(рис. 3, а) есть лишь одна волна — первичного выделения хрома. В таком режиме получают хорошо сцепленные с катодом осадки с небольшим числом дендритов. Кривая второго типа (рис. 3, б) имеет максимум — он отвечает интенсивному развитию поверхности осадка [2] за счет возникновения дендритов. Весьма важно, что эти дендриты образуются в самой начальной стадии осаждения и растут от самой подкладки. При отмывке такого осадка дендриты отламываются, и в осадке появляются поры «непокрытия». На кривой третьего типа (рис. 3, в) имеется две волны: первая

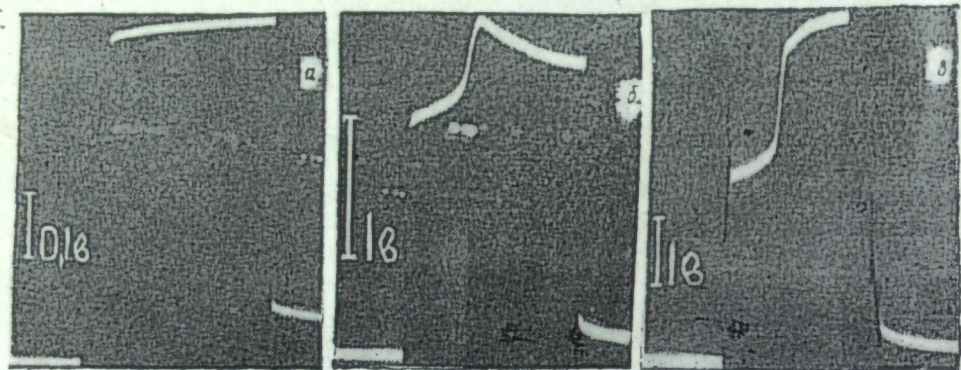


Рис. 3. Кривые потенциал — время в момент включения тока при осаждении хрома из расплава. $C = 20$ мол. % CrCl_2 , $i_k = 0,025$ a/cm^2 , $t_s = 800^\circ \text{C}$. Начальные импульсы тока: а — 0,5, б — 1,0, в — 2,0 a/cm^2 .

соответствует первичному выделению хрома, вторая — вторичному восстановлению его растворенным в расплаве щелочным металлом. При последнем процессе образуется не сцепленный или слабо сцепленный с катодом порошкообразный осадок [2].

Следует, однако, отметить, что при очень коротком импульсе (0,25 сек, 2 a/cm^2) был получен сцепленный с катодом осадок, хотя на кривой $\eta-t$ было две волны, причем отношение продолжительности второй волны к первой было примерно 2 : 1. Это, по-видимому, объясняется тем, что фронт вторичной реакции в данном случае был весьма близким к поверхности катода [2].

Результат первого раздела исследования, а именно увеличение числа возникающих кристаллов хрома при возрастании тока импульса, не является неожиданным, поскольку он следует из общих закономерностей зародышеобразования в гальваностатических условиях электролиза [3—5]. Менее ясна неизменность структуры осадка при небольших начальных импульсах тока (до 0,5 a/cm^2), наблюдающаяся при содержании в расплаве как 2, так и 20 мол. % дихлорида хрома. Такое явление было замечено нами ранее при зарождении кристаллов серебра на окисленной платиновой подложке и объяснялось перекрытием зон роста зародышей [5]. Однако в том случае число возникающих кристалликов на единицу площади было на три порядка больше. По-видимому, здесь это связано со сплавлением хрома с никелевой подкладкой в начальный момент электролиза. Кристаллы хрома (фазы) образуются на подкладке лишь тогда, когда в граничащем с расплавом слое подкладки возникает пересыщенный по хрому сплав. При малых токах и малой продолжительности импульса такое пересыщение либо не достигается, либо ликвидируется при последующем снижении плотности тока.

Подтверждением этого предположения может служить следующий расчет. Если принять коэффициент диффузии хрома в никель независимым от концентрации и равным 10^{-10} $\text{cm}^2/\text{сек}$, то концентрацию на поверхности подкладки можно подсчитать по уравнению нестационарной диффузии

$$C_{\text{Cr(Ni)}}^s = \frac{2i\sqrt{t}}{nF\sqrt{\pi D}}$$

откуда можно рассчитать время, необходимое для того чтобы концентрация атомов хрома на поверхности подкладки стала равной концентрации атомов хрома в чистом хроме ($C_{\text{Cr}} = 0,15$ мол/см³). Для $i = 0,5$ a/cm^2

$$t_{\text{нас}} = \left(\frac{2 \cdot 96500 \cdot 1 \cdot \pi \cdot 10^{-10} \cdot 0,15}{2 \cdot 0,5} \right)^2 \approx 0,3 \text{ сек.}$$

Это время соизмеримо с продолжительностью импульса.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Барабошкин, К. П. Тарасова, Т. Б. Ксенофонтова. Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов. М., «Наука», 1969, стр. 96.
2. А. Н. Барабошкин, М. В. Смирнов, Н. А. Салтыкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 41 (1961).
3. W. F. Schottky. Zs. phys. Chem., Neue Folge, 31, 40 (1962).
4. А. Н. Барабошкин, Л. Т. Косихин, Н. А. Салтыкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 5, 89 (1964).
5. А. Н. Барабошкин, Л. Т. Косихин, Н. А. Салтыкова. Там же, вып. 7, 47 (1965).

УДК 541.135—143

А. Н. БАРАБОШКИН, А. Ф. ШУНАЙЛОВ, В. А. МАРТЫНОВ

КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ХЛОРИДНО-МОЛИБДАТНОГО РАСПЛАВА

Измерена поляризация молибденового, никелевого, графитового и медного катодов в расплаве $\text{CaCl}_2\text{—CaMoO}_4\text{—CaO}$. Изучены продукты электролиза, которым отвечают различные участки катодных поляризационных кривых. Установлено, что при плотностях тока $0,01\text{—}1 \text{ а/см}^2$ при 800°C на катоде выделяется Mo_2O_3 , при температурах 850°C и выше — сплошной осадок металлического молибдена. При плотностях тока, которым соответствует вторая волна на $i\text{—}\varphi$ кривых, образуется мелкий дендритный осадок молибдена. Хронопотенциометрическим методом найдено, что реакция $\text{MoO}_4^{2-} + 6e = \text{Mo} + 4\text{O}^{2-}$ заметно необратима.

В предыдущей работе нами были изучены анодные процессы при растворении молибдена в хлоридно-молибдатном расплаве [1]. Здесь приводятся результаты исследований катодных процессов в этом расплаве. Исследования включали измерения поляризации катода в момент выключения тока и изучение кривых перенапряжения — время в гальваностатическом режиме включения тока.

Методика эксперимента не отличалась существенно от описанной ранее [1]. Катодом служили в большей части опытов цилиндрики из металлического молибдена диаметром 5 мм с площадью поверхности около 1 см^2 . Цилиндрики закреплялись на токоподводе из молибденовой проволоки, заплавленной в алуновую трубочку. Никелевые и медные катоды имели форму пластинок. Токоподводами к ним служила проволока из этих же материалов. Графитовый цилиндрический катод плотно насаживался на защищенную от контакта с расплавом молибденовую проволоку. Анодом служила молибденовая пластина площадью около 20 см^2 . Потенциал катода измерялся относительно неполяризуемого молибденового электрода и пересчитывался по данным предыдущей работы [1] на хлорный электрод. Сравнения, при этом делалась поправка на термо-э.д.с.

Кривые перенапряжения — время снимались каждый раз на новом молибденовом электроде одинаковой конфигурации. Перед каждым измерением электрод полировался анодно в расплаве $\text{CaCl}_2\text{—CaMoO}_4\text{—CaO}$. Опыты велись в атмосфере воздуха как правило при температуре 900°C .

Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2, из которых следует, что форма поляризационных кривых на молибденовом катоде не меняется значительно для всех изученных условий. На кривых есть две волны. Первая — при потенциалах, близких к потенциалу молибденового электрода сравнения, вторая (в зависимости от условий) — на $0,2\text{—}0,4 \text{ в}$ отрицатель-

нее. Поляризуемость на первом участке растет с понижением температуры, уменьшением концентрации молибдата и окиси кальция.

Потенциалы никелевого, графитового катода вначале положительнее равновесного потенциала молибдена в расплаве, а медного — близки к нему. Все кривые сливаются при $0,02 \text{ а/см}^2$. Анализ катодных продуктов показал, что при плотностях тока выше этой величины вплоть до «предельного тока» первой волны на катоде при $900\text{—}1000^\circ\text{C}$ осаждается сплошной

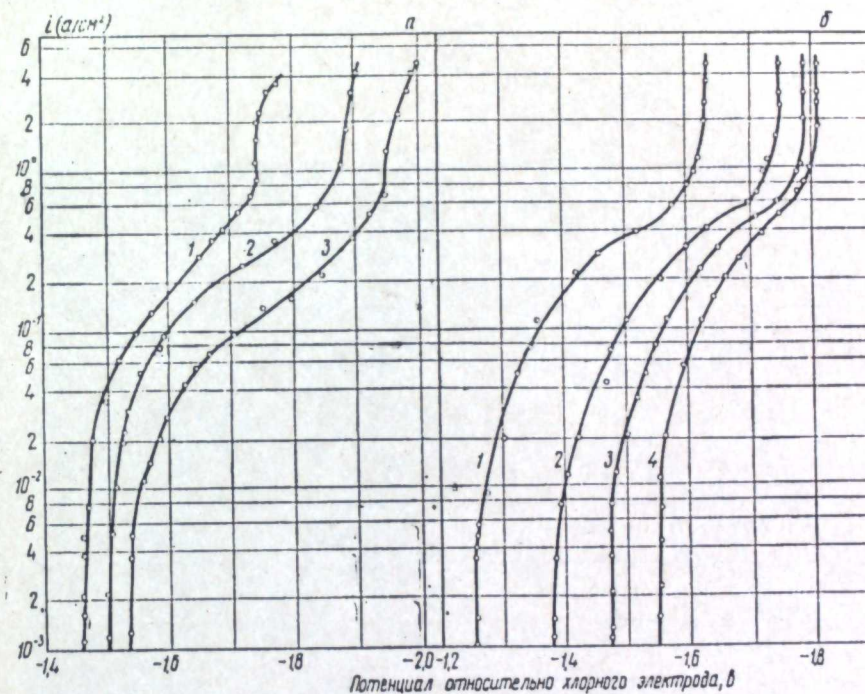
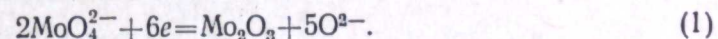


Рис. 1. Поляризация молибденового катода в хлоридно-молибдатном расплаве.
 $t = 900^\circ\text{C}$.

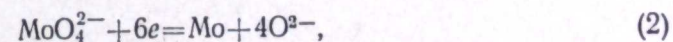
Состав расплава: а — 2 вес. % CaO , CaMoO_4 : 1 — 11,5, 2 — 2, 3 — 0,5 вес. %;
б — 11,5 вес. % CaMoO_4 , CaO : 1 — 0, 2 — 0,5, 3 — 2, 4 — 5 вес. %.

слой металлического молибдена, изучению структуры которого посвящена специальная работа [2]. При 800°C на катоде выделяются тонкие игольчатые кристаллы оксидов молибдена (рис. 3, а).

Поскольку в расплаве молибден находится в основном в форме ионов MoO_4^{2-} [1], то электродную реакцию можно написать следующим образом:



Сравнивая ее с реакцией выделения металла:



видим, что потенциал выделения оксида молибдена сильнее сдвигается в отрицательную сторону с увеличением концентрации свободных ионов кислорода в расплаве, чем потенциал выделения металла. Поэтому добавки окиси кальция в расплав должны благоприятствовать осаждению на катоде чистого металлического молибдена. Напротив, понижение температуры и увеличение концентрации молибдена в электролите вызывает преимущественное протекание реакции (1).

Вторая волна, как и при катодной поляризации хлоридно-вольфраматного расплава [3], связана не с выделением другой фазы, а с осаждением

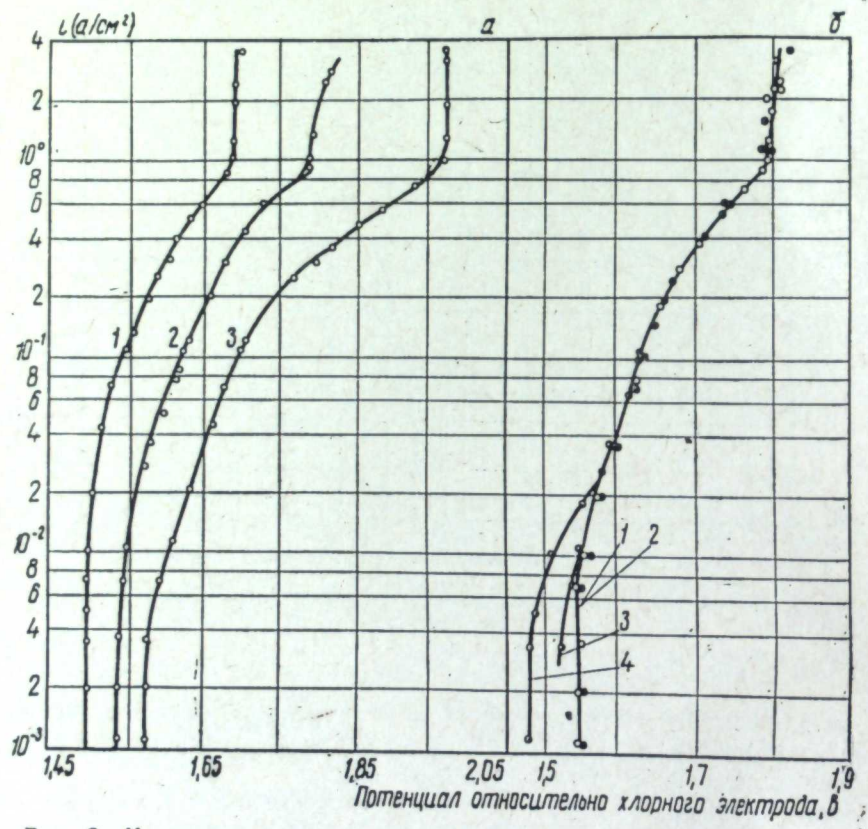


Рис. 2. Катодная поляризация в расплаве $\text{CaCl}_2 + 11,5 \text{ вес. \% CaMoO}_4 + 5 \text{ вес. \% CaO}$.
 а — катод из молибдена, t : 1 — 1000, 2 — 900, 3 — 800° С; б — электроды: 1 — молибденовый, 2 — медный, 3 — графитовый, 4 — никелевый, $t = 900^\circ \text{ С}$.

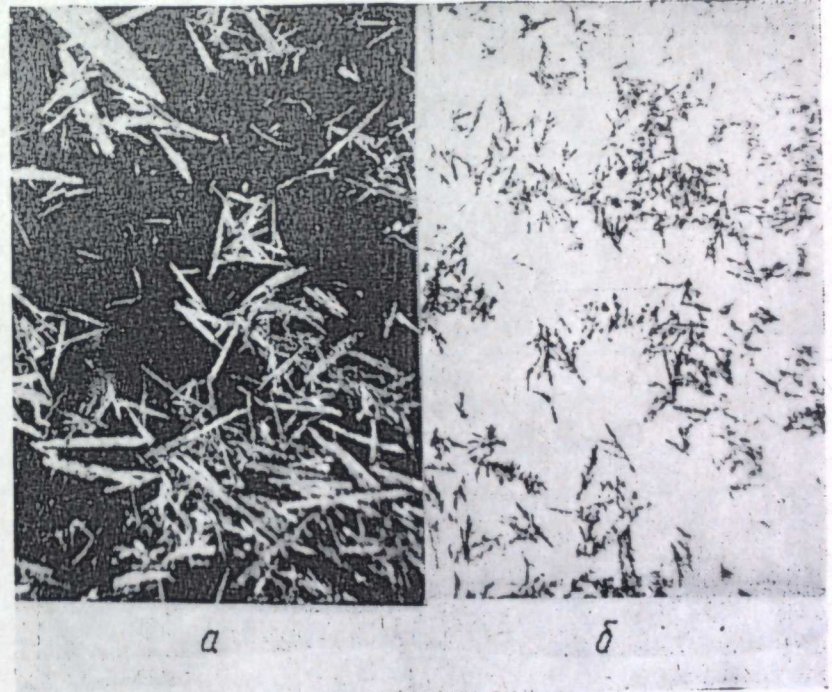


Рис. 3. Кристаллы окислов молибдена, осажденные из расплава $\text{CaCl}_2 + 11,5 \text{ вес. \% CaMoO}_4 + 5 \text{ вес. \% CaO}$. $\times 12,5$.
 а — $t = 800^\circ \text{ С}$, $i = 0,05 \text{ A/cm}^2$; б — $t = 900^\circ \text{ С}$, $i = 4 \text{ A/cm}^2$.

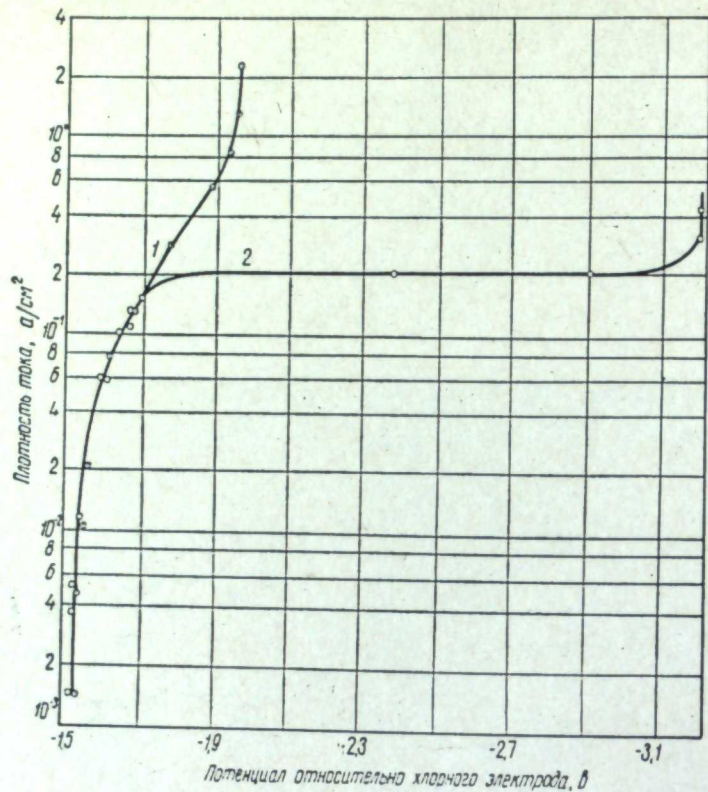


Рис. 4. Поляризационные кривые в расплаве $\text{CaCl}_2 + 1$ вес. % $\text{CaMoO}_4 + 2$ вес. % CaO . $t = 900^\circ\text{C}$
 1 — кривые сняты обычным методом, 2 — каждая точка снималась на свежем катоде.

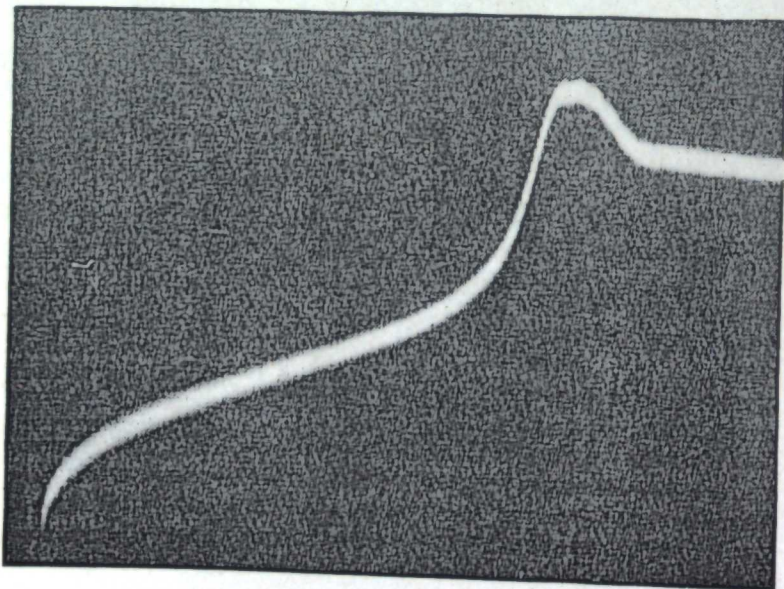


Рис. 5. Катодная кривая потенциал — время, снятая в расплаве $\text{CaCl}_2 + 1$ вес. % CaMoO_4 . $t = 900^\circ\text{C}$, $i = 0,2$ а/см².

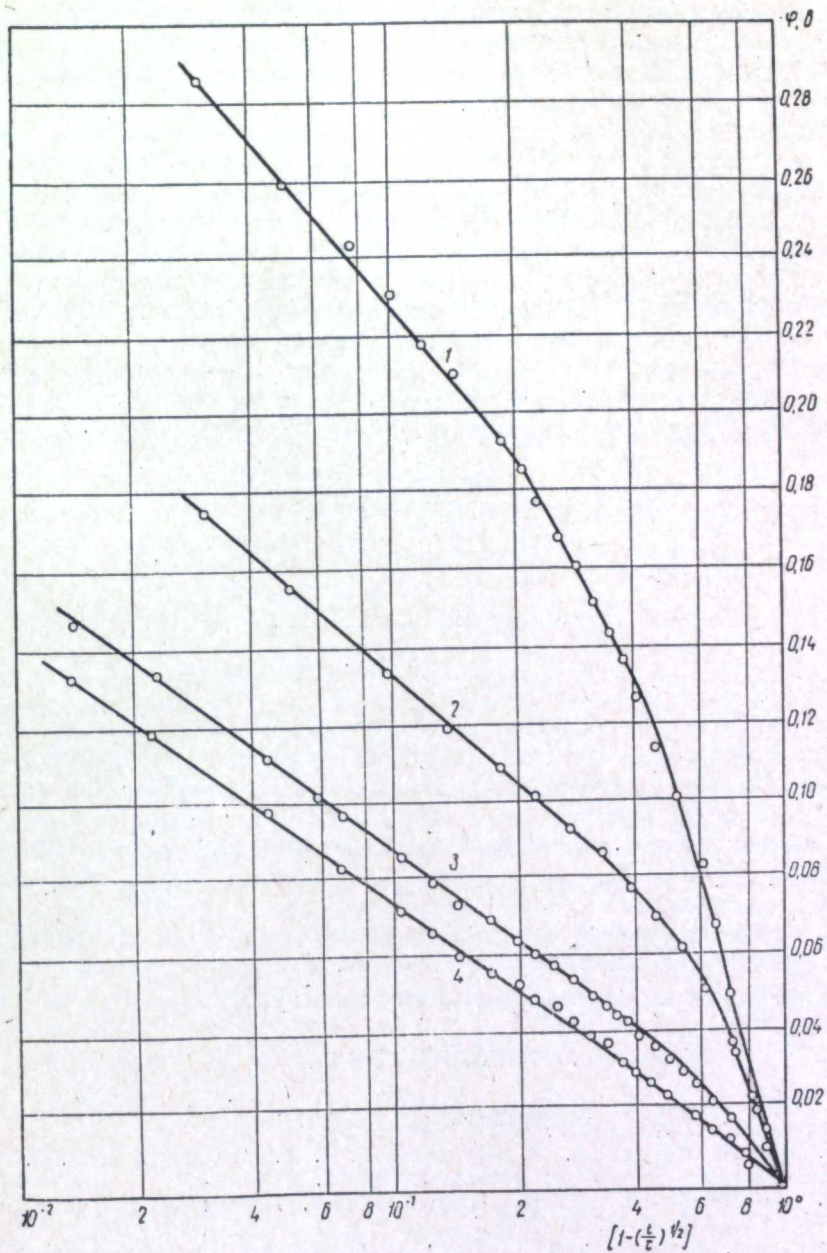


Рис. 6. Хронопотенциметрические кривые в координатах $\varphi - \lg [1 - (t/\tau)^{1/2}]$.
 1 — 11,5 вес. % $\text{CaMoO}_4 + 5$ вес. % CaO ; 2 — 1 вес. % CaMoO_4 ;
 3, 4 — 1 вес. % $\text{CaMoO}_4 + 5$ вес. % CaO , 4 — с поправкой на изменение концентрации ионов кислорода, выделяющихся при реакции (2).

очень мелких дендритов молибдена (рис. 3, б). Задержка потенциала обусловлена здесь быстрым увеличением поверхности катодного осадка. Это подтверждается «истинной» поляризационной кривой, каждая точка которой снималась на свежем катоде и, следовательно, развитие поверхности было незначительным (рис. 4). На этой кривой при $0,2 \text{ а/см}^2$ четко выражен участок, отвечающий предельному току разряда молибдат-ионов. Выше этой плотности тока потенциал достигает значений, соответствующих выделению металлического кальция.

Типичная кривая перенапряжение — время изображена на рис. 5. Форма ее (а именно начальный участок) отличается от обычной кривой $\eta-t$ для осаждения металла на собственной подкладке [4]. Как видно из рис. 6, зависимость перенапряжение — время не описывается уравнением Кольтагофа — Лингейна. Этого и можно было ожидать, учитывая, что при осаждении молибдена наряду с изменением концентрации молибдат-ионов изменяется также и концентрация потенциалопределяющих ионов кислорода в соответствии с реакцией (2).

Если предположить, что во время съемки кривой $\eta-t$ состав комплексных ионов не меняется, то можно рассчитать изменение потенциала электрода, связанное с возрастанием концентрации ионов кислорода по уравнениям [1]:

$$\Delta\eta = \frac{RT \cdot 2,3 \cdot 4}{F \cdot 6} \lg \frac{C_{O_2}^s}{C_{O_2}^0} \quad (3)$$

и

$$C_{O_2}^s = C_{O_2}^0 + \frac{2it^{1/2}}{\sqrt{\pi D} \cdot \frac{3}{2} F} \quad (4)$$

где $C_{O_2}^0$ и $C_{O_2}^s$ — концентрация ионов кислорода в объеме расплава и у поверхности катода, i — плотность тока, D — коэффициент диффузии ионов кислорода. По данным нашей работы [1], для 900°C $D = 3,43 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$. Плотность расплава принята равной $2,01 \text{ г/см}^3$ [5].

Как видно из рис. 6, исправленные на величину $\Delta\eta_{O_2}$ зависимости $\eta - \lg \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right]$ близки к линейным, однако наклон графика, равный $0,078 \text{ в}$, вдвое превышает теоретическое значение ($0,039 \text{ в}$) для шестиэлектронной реакции, что указывает, по-видимому, на значительную необратимость разряда прочных с ковалентными связями ионов MoO_4^{2-} .

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Шунайлов, А. Н. Барабошкин, В. А. Мартынов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 13, 40 (1969).
2. А. Н. Барабошкин, А. Ф. Шунайлов, В. А. Мартынов, З. С. Мартемьянова. Статья в наст. сборнике, стр. 51.
3. В. К. Перевозкин, А. Н. Барабошкин. Труды Ин-та электрохимии, УФАН СССР, вып. 11, 35 (1968).
4. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии. М., Изд-во иностр. лит., 1957.
5. Ю. В. Баймаков, М. М. Ветюков. Электролиз расплавленных солей. М., «Металлургия», 1966, стр. 67.

УДК 621.357.7

А. Н. БАРАБОШКИН, А. Ф. ШУНАЙЛОВ, В. А. МАРТЫНОВ,
З. С. МАРТЕМЬЯНОВА

ПОЛУЧЕНИЕ МОЛИБДЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ХЛОРИДНО-МОЛИБДАТНОГО РАСПЛАВА

Электролизом расплавленной смеси $\text{CaCl}_2-\text{CaMoO}_4-\text{CaO}$ получены молибденовые покрытия на никеле, железе, меди и графите. Изучено влияние на структуру покрытий концентраций молибдата и окиси кальция, температуры, плотности тока и материала подложки. Показано, что во всех случаях осадки имеют столбчатую структуру и обладают текстурой с осью $\langle 111 \rangle$. Найдены зависимости степени совершенства текстуры от условий электролиза. Высказаны соображения о механизме развития текстуры.

Известны способы получения сплошных катодных осадков молибдена электролизом хлоридных [1—5] и фторидных [6—8] расплавов. Однако все они требуют применения инертной атмосферы и дорогостоящих галогенидных соединений молибдена. Ранее нами было установлено, что вольфрамовые покрытия можно успешно получить без применения защитной атмосферы, используя электролиз хлоридно-вольфрамовых расплавов, в которых вольфрам связан в прочные кислородные комплексы [9—11]. Были также изучены анодные и катодные процессы при электролизе хлоридно-молибдатного расплава. Это исследование показало, что молибден, как и вольфрам, переходит при анодном растворении в расплав в шестивалентном состоянии в форме кислородных комплексов [12,13]. Исходя из подобия свойств металлических и шестивалентных молибдена и вольфрама естественно было предположить, что при подобных составах ванн и режимах электролиза можно получать и молибденовые покрытия.

Методика эксперимента

Электролиз проводили в алундовом тигле, помещенном в кварцевую пробирку, в атмосфере воздуха. Катодами служили в большей части опытов никелевые пластинки. Перед электролизом катоды отжигали в инертной атмосфере при температуре 950°C , электролитически полировали, промывали в спирте и сушили.

Электролит готовили непосредственно перед опытом растворением в расплавленном CaCl_2 соответствующих навесок CaMoO_4 и CaO , приготовленных из соединений марки «х. ч.». Расплав подвергали очистному электролизу при катодной плотности тока $0,2 \text{ а/см}^2$ в течение 5 ч. Анодом служили молибденовые пластины, расположенные по обе стороны катода. Среднюю толщину покрытия и катодный выход по току определяли по приресту электрода.

У полученных покрытий исследовали микроструктуру поверхности, шлифы поперечных сечений, микротвердость и ориентацию зерен в осадке. Поверхность и шлифы изучали на микроскопе МИМ-8, микротвердость определяли прибором ПМТ-3. Степень совершенства текстуры изучали рентгеновским дифрактометром УРС-50-ИМ в медном излучении с медным фильтром при напряжении на трубке 20 кВ и токе 4 ма. Счетчик дифракто-

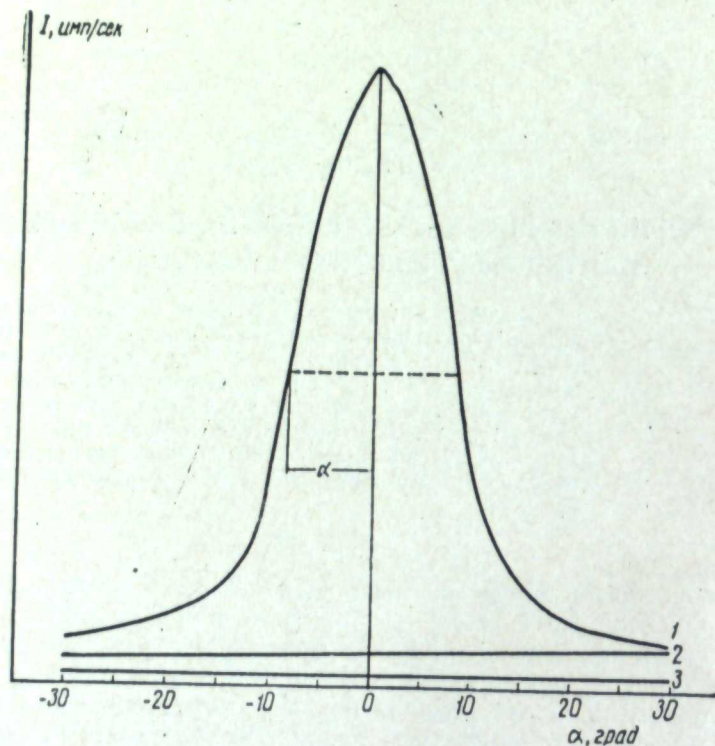


Рис. 1. К методике определения степени совершенства текстуры. Кривые изменения интенсивности отражения рентгеновских лучей: 1 — текстурированный образец, 2 — эталон, 3 — фон.

метра устанавливали под углом 2θ , где θ — угол Вульфа — Брега для плоскости (111), а образец устанавливали так, что его плоскость составляла с падающим рентгеновским лучом угол θ . Затем, не меняя положения счетчика, образец поворачивали в интервале углов от $(\theta - 27)^\circ$ до $(\theta + 27)^\circ$. Запись кривой распределения интенсивности отражения рентгеновских лучей производилась автоматически. Для исключения ошибок, связанных с режимом съемки, был снят эталон, который приготавливали из порошка Мо, спрессованного в таблетку и отожженного при температуре 1000°C в течение 5 ч для снятия напряжений. За степень совершенства текстуры принималась величина

$$S_T = \frac{H/h}{2\alpha}$$

где $H = I - I_\phi$ — высота пика в точке максимума за вычетом фона;
 $h = I_{\text{эт}} - I_\phi$ — высота кривой распределения при съемке эталона за вычетом фона;
 α — угол размытия текстуры, измеренный на половине высоты пика (рис. 1).

Результаты опытов

Было исследовано влияние на структуру катодных осадков изменения концентраций молибдата кальция и окиси кальция, температуры, катодной и анодной плотности тока, продолжительности электролиза.

В качестве стандартных условий опыта были выбраны следующие режимы электролиза: концентрация CaMoO_4 — 11,5 вес.%, отвечающая эвтектическому составу в системе CaCl_2 — CaMoO_4 [4]; концентрация окиси кальция — 5 вес.%, максимальная, позволяющая вести процесс без осложнений при высоких анодных плотностях тока [12]; катодная плотность тока $0,05 \text{ a/cm}^2$, температура 900° , на 50° превышающая минимальную, при которой начинает преимущественно выделяться Мо по сравнению с Mo_2O_3 [13]; продолжительность опыта — соответствующая прохождению через катод $0,1 \text{ a}\cdot\text{ч/cm}^2$ электричества. Материал катода — никель. Везде, где не оговорено, применялись эти условия опытов.

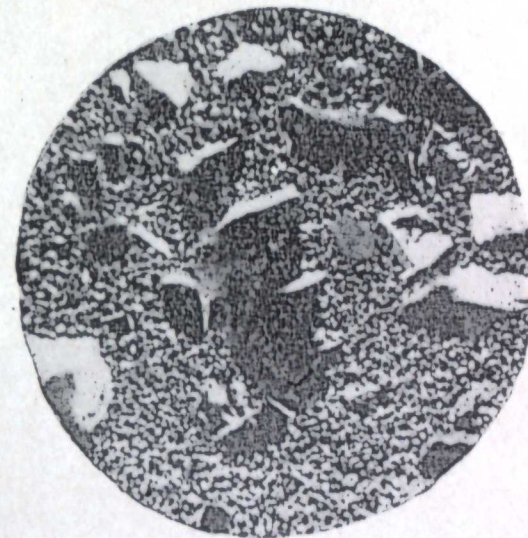


Рис. 2. Микроструктура поверхности молибденового покрытия при малых концентрациях окиси кальция.

Концентрация молибдата кальция. При концентрации CaMoO_4 в расплаве 0,5 вес.% на катоде почти сразу же начинают расти дендриты. В пределах 1—20 вес.% CaMoO_4 на катоде образовывались сплошные осадки молибдена, с повышением концентрации они становятся более крупнозернистыми.

Концентрация окиси кальция. С увеличением концентрации окиси кальция в расплаве в пределах 0—5 вес.% осадок становится более мелко- и равномернозернистым. Если для расплавов без добавок и с малыми концентрациями характерны осадки, в которых крупные зерна как бы включены в мелкозернистую основу (рис. 2), то при 5 вес.% CaO все зерна близки по размеру.

Плотность тока. Влияние катодной плотности тока на структуру покрытия изучалось в интервале $0,01$ — $0,5 \text{ a/cm}^2$. Размеры зерен с увеличением плотности тока уменьшаются, однако одновременно падает выход по току, рассчитанный на сплошной осадок:

Плотность тока, a/cm^2	Выход по току сплошного осадка, %
0,01	62,0
0,02	66,5
0,05	70,0
0,10	41,5
0,20	37,5
0,50	26,0

Это связано с увеличением количества дендритов при высоких плотностях тока. Обращает на себя внимание не очень высокий выход по току и

при $0,01-0,05 \text{ а/см}^2$, хотя в этих случаях дендритов на катоде при $q=0,1 \text{ а} \cdot \text{ч/см}^2$ не было.

Температура. Сплошные покрытия молибдена получены при $850-1000^\circ \text{ С}$. Чем выше температура, тем крупнее зерно в осадке (рис. 3).

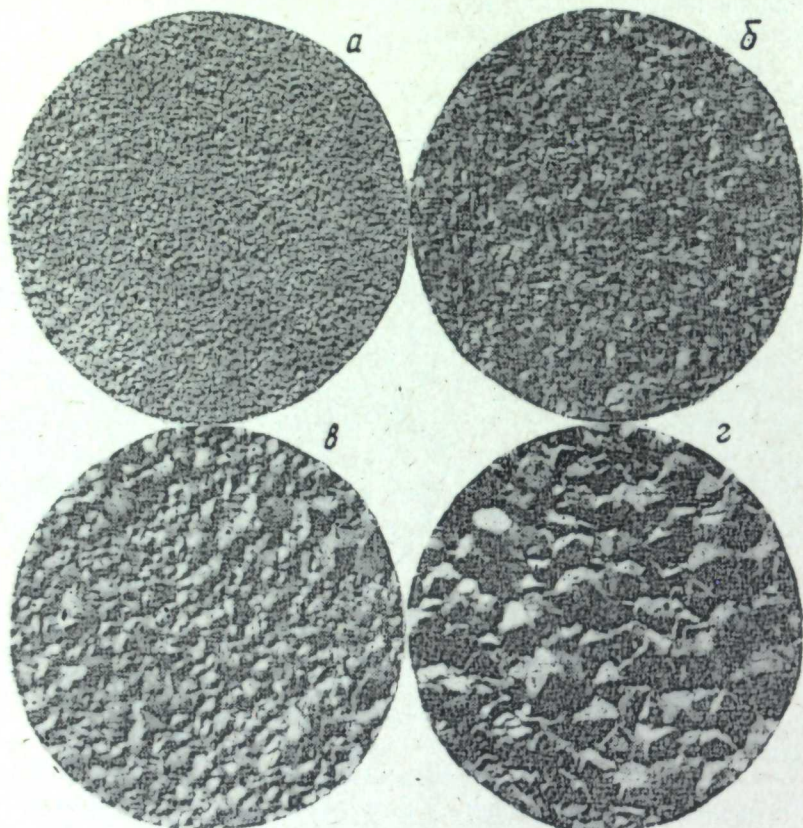


Рис. 3. Микроструктура молибденового покрытия, полученного при плотности тока $0,1 \text{ а/см}^2$. $\times 200$.
 t : а — 850 , б — 900 , в — 950 , г — 1000° С .

Однако при 850° можно получить лишь тонкие до $15-20 \text{ мк}$ слои молибдена.

Продолжительность электролиза. С удлинением времени электролиза увеличивается толщина покрытия (рис. 4), при этом, однако, зерна укрупняются и поверхность катодного осадка становится более грубой, что в конце концов приводит к перерастанию выступов в дендриты, которые в первую очередь возникают на кромках катода. Выход по току сплошного слоя при стандартных условиях электролиза до толщины осадка $100-120 \text{ мк}$ составляет $60-70\%$ от теоретического на шестиэлектронную реакцию, после чего он уменьшается.

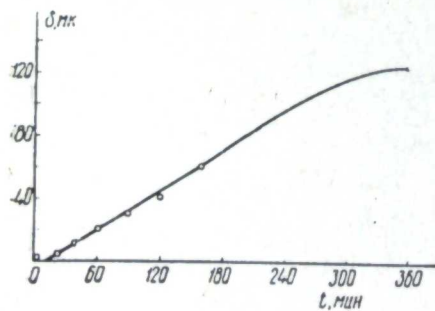


Рис. 4. Зависимость толщины покрытий от продолжительности электролиза.

Влияние подкладки. Покрытия наносились на никель, железо, медь, графит, молибден. Структура их показана на рис. 5. Во всех случаях получают осадки со столбчатыми кристаллами. Число зерен по мере удале-

ния от подкладки уменьшается. Наиболее мелкокристаллические и гладкие осадки получают на графите, самые крупнозернистые — на медной и молибденовой основе. На шлифе поперечного сечения осадка на никеле ясно виден промежуточный слой никель-молибденового сплава; очень тонкий подслой образуется и на графите.

Микротвердость осадков молибдена, замеренная по шлифам при нагрузке 100 г , колеблется для покрытий на никеле в пределах $190-230 \text{ кг/мм}^2$.

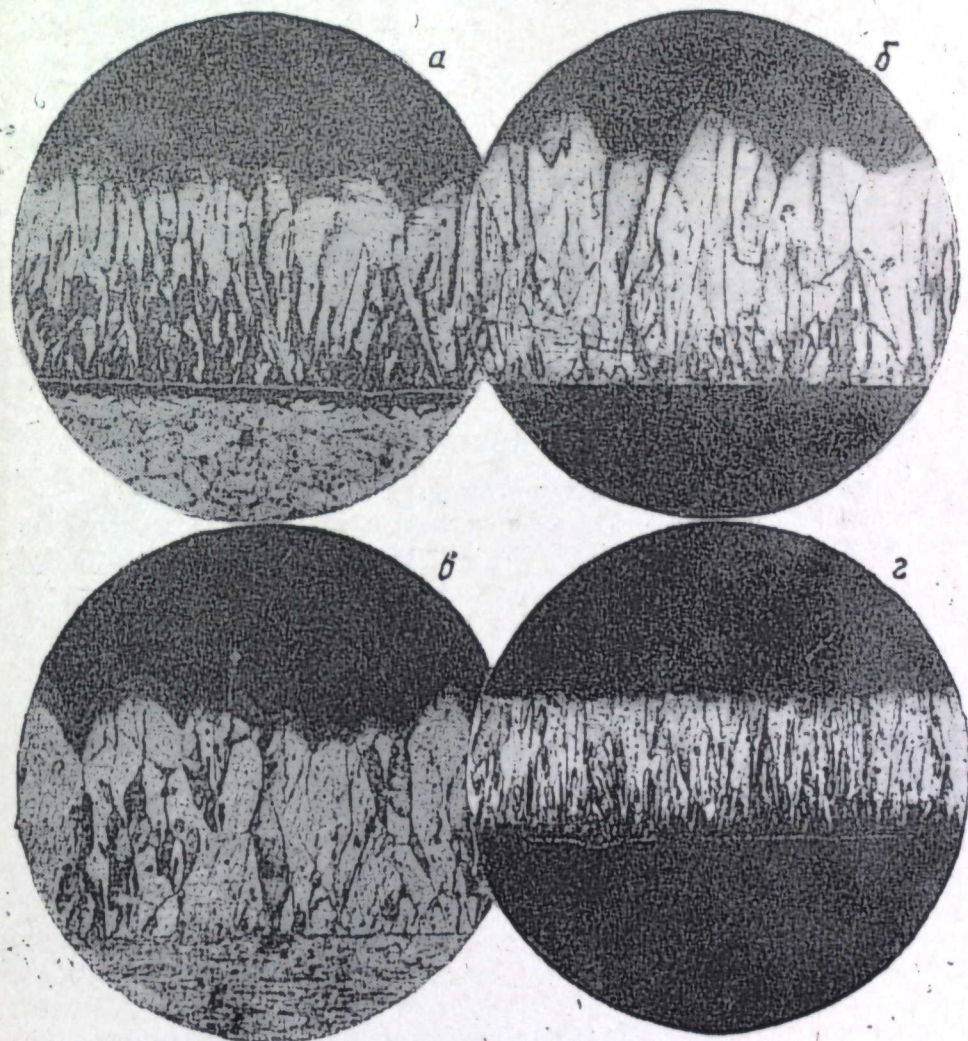


Рис. 5. Осадки молибдена на различных подложках:
 а — никель, б — медь, в — молибден, г — графит. $\times 200$.

Текстура осадков. Все изученные осадки обладают аксиальной текстурой с осью $\langle 111 \rangle$, перпендикулярной подкладке. Такая же ось текстуры наблюдалась и у осадков вольфрама [10, 15]. Степень совершенства текстуры (определение этой величины было дано выше) зависит от всех параметров электролиза. Как видно из рис. 6, текстура сначала быстро совершенствуется с утолщением катодного осадка, затем степень совершенства растет медленнее, достигая предельной величины при $90-120 \text{ мк}$. Судя по шлифам поперечных сечений, приблизительно таков же закон укрупнения зерен по мере удаления от подкладки. Зависимости совершенства текстуры при одинаковой толщине покрытия от концентрации молибдата кальция (рис. 7),

окси кальция (рис. 8), температуры (рис. 9) имеют экстремальный характер и подобны аналогичным зависимостям для осадков вольфрама [10, 11]. Концентрации окиси кальция, отвечающие максимуму совершенства тек-

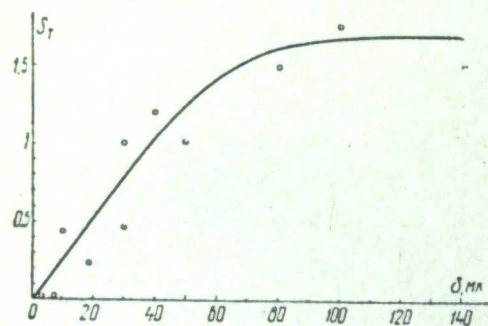


Рис. 6. Зависимость степени совершенства текстуры от толщины покрытия.

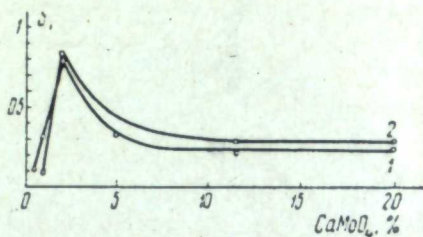


Рис. 7. Зависимость степени совершенства текстуры от содержания CaMoO_4 в электролите.
1 — $\delta = 30$ мк; 2 — $\delta = 50$ мк.

стуры, для молибдена и вольфрама довольно близки, а температуры различаются на 50° .

Обсуждение результатов

Получение сплошных катодных осадков металлов, как известно, требует условий, при которых подавляется либо замедляется рост выступов на их поверхности. При электролизе водных растворов это достигается

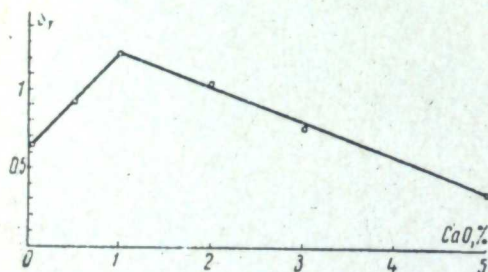


Рис. 8. Зависимость степени совершенства текстуры от содержания окиси кальция в электролите, $\delta = 30$ мк.

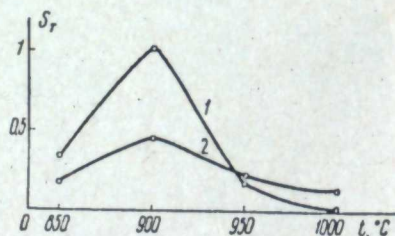


Рис. 9. Изменение степени совершенства текстуры в зависимости от температуры электролиза:
1 — $i_K = 0,05$ а/см²; $\delta \sim 35$ мк;
2 — $i_K = 0,1$ а/см²; $\delta \sim 30$ мк.

или путем катодного пассивирования или применением комплексных электролитов, в которых велико активационное перенапряжение. Количественная теория действия пассиваторов и активационной поляризации уже обсуждалась в наших работах [16—18].

Была также показана возможность получения выравнивающего эффекта во время катодного осаждения при наложении температурного поля [19] и сплавообразовании осаждаемого металла с веществом катода [18].

Пока еще трудно со всей определенностью раскрыть механизм роста сплошных катодных осадков металлов из расплавленных солей, получению которых за последние годы уделяется немало внимания.

В чисто галогенидных расплавах, вероятно, действует механизм пассивирования примесями, включающимися в осадок, о чем свидетельствует их напряженность (повышенная по сравнению с чистыми металлами микро-

твердость) [20, 21]. Однако нельзя, по-видимому, отвергать и другие механизмы выравнивания, особенно для металлов с переменной валентностью (равновесных со смесью ионов двух или более валентных форм).

В расплавах, где металлы находятся в форме прочных комплексных ионов, особенно в случае значительной доли ковалентной связи с лигандами, можно ожидать заметного активационного перенапряжения. На необратимость электродных процессов во фторидных расплавах указывают Сендероф и Меллорс [22]. Они же пишут о необратимости выделения молибдена из хлоридных расплавов [23]. Японские исследователи утверждают, что измеримое активационное перенапряжение существует при разряде ионов ниобия в расплавленных хлоридах [24].

Хронопотенциметрические исследования катодных процессов при осаждении молибдена из расплава $\text{CaCl}_2\text{—CaMoO}_4\text{—CaO}$ показали, что кривая $\eta\text{—}t$ имеет необычную форму. Даже после введения поправки на изменение потенциала, связанное с увеличением концентрации ионов кислорода, кривая указывает на повышенную поляризуемость. Это означает, что катодный процесс заметно необратим. Природа этой необратимости пока не совсем ясна, но вероятно, что она обусловлена высокой прочностью ионов MoO_4^{2-} . Затруднения в разряде кислородсодержащих анионов хорошо объясняют мелкокристалличность осадков при добавках окиси кальция [25] и замедление развития шероховатостей [17, 18], что приводит к возможности получения сплошных покрытий. Аналогичен, по-видимому, механизм роста покрытий вольфрама при электролизе расплавов, где они находятся в форме вольфрамат-ионов.

Высокая прочность кислородсодержащих анионов этих металлов обуславливает смещение межвалентного равновесия в системе металл — расплав в сторону стабилизации высших валентностей, а это позволяет вести электролиз в открытой ванне (в атмосфере воздуха), поскольку дальнейшее окисление расплава происходить не может, а растворимость элементарного кислорода в электролите, по-видимому, не велика. Определенные требования, однако, должны быть предъявлены к влажности воздуха [13].

Структура осадков. Для осадков молибдена, полученных в данной работе, так же как и для вольфрама [7, 8, 10, 11, 21], ниобия [7, 8], тантала [7, 8] и двуокиси урана [26], полученных электролизом расплавов, характерна столбчатая структура зерен с укрупнением одних зерен и прекращением роста других по мере утолщения осадка. Почти все зерна начинаются от подкладки или промежуточного подслоя сплава. Новые зерна появляются очень редко. Такая структура осадков наблюдается и при осаждении из газовой фазы [27, 28]. При росте осадков происходит эволюционный отбор, при котором выживают зерна, растущие с большими скоро-



Рис. 10. Шлиф продольного сечения осадка, обладающего двойниковой структурой.

стями. Обычно разница в скоростях роста зерен определяется анизотропией скоростей роста, поэтому осадки обладают хорошо выраженной аксиальной текстурой в направлении вдоль линий поля.

Как указывалось в одной из наших работ [10], при столбчатой структуре осадка значительно повышается роль начальной стадии роста и возможно управлять крупностью зерен осадка, изменяя лишь режим электролиза в начальный момент [29].

Механизм образования текстуры. Текстура по оси $\langle 111 \rangle$ вдоль направления линий поля характерна для осадков вольфрама и молибдена, полученных как электролизом расплавов [10, 11, 17], так и из газовой фазы [27, 30]. Направление $\langle 111 \rangle$ является также основным направлением роста дендритов этих металлов, выращенных электролизом из различных расплавов [31, 32]. Большая часть этих дендритов — двойниковые кристаллы. Мы попытались объяснить направление роста двойниковых дендритов вольфрама наличием входящих двугранных углов на их вершинке [31]. Естественно было предположить, что двойниковые структуры существуют уже в сплошном слое осадка и обеспечивают высокие скорости роста зерен, у которых линия пересечения двойниковых плоскостей перпендикулярна подкладке. Для проверки этого предположения нами сделан шлиф продольного сечения (рис. 10). Из рисунка видно, что многие зерна обладают двойниковой структурой, аналогичной структуре дендритов вольфрама и молибдена. Это свидетельствует в пользу двойникового механизма развития текстур роста в осадках молибдена и вольфрама.

Аналогичный механизм для объяснения текстуры $\langle 112 \rangle$ в осадках никеля, полученных электролизом водных растворов, был предложен Маурином и Фроментом [33, 34]. Направление $\langle 112 \rangle$ также является направлением роста двойниковых дендритов металлов с ГЦК-решеткой [35, 36].

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Senderoff, A. Brenner. *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 16 (1954). Пат. США № 2715093.
2. W. W. Gullet, X. Mc Cawley. Пат. США № 2933439, 19.04.1960.
3. F. X. Mc Cawley. Пат. США № 2987390.
4. B. E. Cumings, F. R. Cattoir, T. A. Sullivan. *U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, № 6850 (1966); *Chem. Abstr.*, **66**, 13110 (1967).
5. Г. В. Филимонова, М. И. Морхов. Труды Всесоюз. науч.-исслед. и констр. ин-та хим. машиностроения, вып. 51, 142 (1966).
6. G. W. Mellors, S. Senderoff. *Angl. pat. № 1007930*, 5. 11.1963. Бельг. пат. № 640801, 1.04.1964; Пат. ФРГ № 1226311.
7. G. W. Mellors, S. Senderoff. *Plating*, **51**, 972 (1964).
8. S. Senderoff. *J. Inst. Met.*, **94**, (7), 97 (1966).
9. В. К. Перевозкин, А. Н. Барабошкин. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 11, 35 (1968).
10. А. Н. Барабошкин, В. К. Перевозкин, З. С. Пономарева, А. Б. Философова. Там же, вып. 11, 45 (1968).
11. А. Н. Барабошкин, М. И. Таланова, Н. А. Салтыкова, З. С. Мартемьянова, Т. Б. Ксенофонтова. Статья в наст. сборнике, стр. 60.
12. А. Ф. Шунайлов, А. Н. Барабошкин, В. А. Мартынов. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 13, 40 (1969).
13. А. Н. Барабошкин, А. Ф. Шунайлов, В. А. Мартынов. Статья в наст. сборнике, стр. 44.
14. Б. И. Хлебников, А. П. Надольский. Труды Иркутского политехн. ин-та, вып. 27, 101 (1966).
15. А. Н. Барабошкин, В. К. Перевозкин, А. Б. Философова. *Электрохимия*, **2**, 966 (1966).
16. А. Н. Барабошкин. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 13, 34 (1969).
17. А. Н. Барабошкин. *Электрохимия*, **4**, 610 (1968).
18. А. Н. Барабошкин, М. И. Браинин. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 11, 13 (1968).
19. А. Н. Барабошкин, Н. А. Салтыкова. Там же, вып. 13, 30 (1969).

20. Л. Е. Ивановский, В. А. Чашихин, И. Г. Розанов, В. П. Батухтин. Статья в наст. сборнике, стр. 18.
21. А. Н. Барабошкин, Н. А. Салтыкова, М. И. Таланова, З. С. Мартемьянова. Статья в наст. сборнике, стр. 67.
22. S. Senderoff, G. W. Mellors. *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 66 (1966); **114**, 586 (1967).
23. S. Senderoff, G. W. Mellors. Там же, **114**, 556 (1967).
24. Y. Saehi, T. Suzuki. *J. Electrochem. Soc. Japan*, **35**, 41 (1967).
25. А. Н. Барабошкин, Л. Т. Косихин, Н. А. Салтыкова. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 7, 47 (1965).
26. А. Н. Барабошкин, В. В. Пузаков, К. П. Тарасова. Статья в наст. сборнике, стр. 81.
27. J. E. Spriniell, V. F. Shuler, F. H. Patterson. *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239**, 1763 (1967).
28. E. J. Mehalchick, M. B. MacInns. *Electrochem. Technology*, **6**, 66 (1968).
29. К. П. Тарасова, А. Н. Барабошкин, З. С. Мартемьянова. Статья в наст. сборнике, стр. 40.
30. Н. Н. Матюшенко, А. А. Розен, В. В. Сагалович. Структура и свойства металлических пленок. Киев, Изд.-во АН УССР, 1966, стр. 84.
31. А. Н. Барабошкин, А. Б. Философова, Н. А. Салтыкова, З. С. Мартемьянова. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 13, 49 (1969).
32. А. Б. Философова, А. Н. Барабошкин. Статья в наст. сборнике, стр. 69.
33. G. Maurin, M. Froment. *Compt. rend. Acad. Sci.*, **c263**, 981 (1966); *Metaux*, **41** (487), 102 (1966).
34. M. Froment, G. Maurin, J. Thevenin. *Compt. rend. Acad. Sci.*, **c264**, 1520 (1967).
35. J. W. Faust, H. F. John. *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 109 (1961).
36. Н. А. Салтыкова, А. Н. Барабошкин, А. Б. Философова. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 9, 83 (1966).

УДК 621.357.7.

А. Н. БАРАБОШКИН, М. И. ТАЛАНОВА, Н. А. САЛТЫКОВА,
З. С. МАРТЕМЬЯНОВА, Т. Б. КСЕНОФОНТОВА

ВЛИЯНИЕ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ И НЕКОТОРЫХ ПРИМЕСЕЙ НА СТРУКТУРУ ВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ХЛОРИДНО-ВОЛЬФРАМАТНОГО РАСПЛАВА

Изучено влияние добавок окиси кальция и примесей воды, карбонатов, тяжелых металлов на структуру вольфрамовых покрытий, полученных электролизом хлоридно-вольфраматного расплава. Показано, что при высоких концентрациях окиси кальция и повышенных плотностях тока на катоде, наряду с вольфрамом, выделяются кристаллы, близкие по составу к соединению Ca_2WO_6 . Установлено, что действие примеси воды в расплаве на структуру осадка вольфрама отличается от действия продуктов гидролиза хлористого кальция.

При изучении структуры вольфрамовых покрытий в зависимости от температуры, плотности тока и продолжительности электролиза [1] совсем без внимания был оставлен вопрос о роли изменения состава электролита, о влиянии примесей, которые могут попадать в расплав из атмосферы, и материалов электролизера.

Методика эксперимента в главных чертах не отличалась от описанной ранее, однако большое внимание было уделено очистке компонентов электролита, особенно от воды и продуктов гидролиза: хлористый кальций (марки «х. ч.») после переплавления обрабатывали сухим хлором, окись кальция прокаливали перед самым опытом при 1000°C , вольфрамовый ангидрид получали прокалкой паравольфрамата аммония при 1000°C в течение 6 ч. Электролит требуемого состава готовили непосредственно сплавлением определенных количеств этих компонентов в алуновом тигле. Все опыты проводили при 1000°C .

Текстуру осадков изучали на рентгеновском дифрактометре. Методика расчета степени совершенства текстуры была аналогична указанной в работе [2].

Результаты опытов

Изучалось влияние изменения концентрации вольфрамата кальция и окиси кальция, обработки расплава водяным паром, хлористым водородом, хлором, добавок хлоридов натрия, ионов серебра, никеля, меди, железа, атмосферы углекислого газа.

Концентрация вольфрамата кальция. Увеличение концентрации вольфрамата кальция в пределах 5—20 вес.% приводит к укрупнению зерен в катодном осадке и некоторому повышению толщины слоя сплошного осадка. Дальнейшее повышение содержания вольфрамата кальция до 25—30 вес.% (в расплавах, не содержащих окиси кальция) вызывает появление на катоде отложений довольно крупных кристаллов голубой соли (см. ниже).

Окись кальция. Добавка окиси кальция к расплаву измельчает зерна в катодном осадке. Из крупнокристаллического, зачастую разнотельного осадка он превращается в мелкокристаллический (рис. 1,2). Кроме того, окись кальция подавляет рост дендритов вольфрама [3]. Благодаря этому

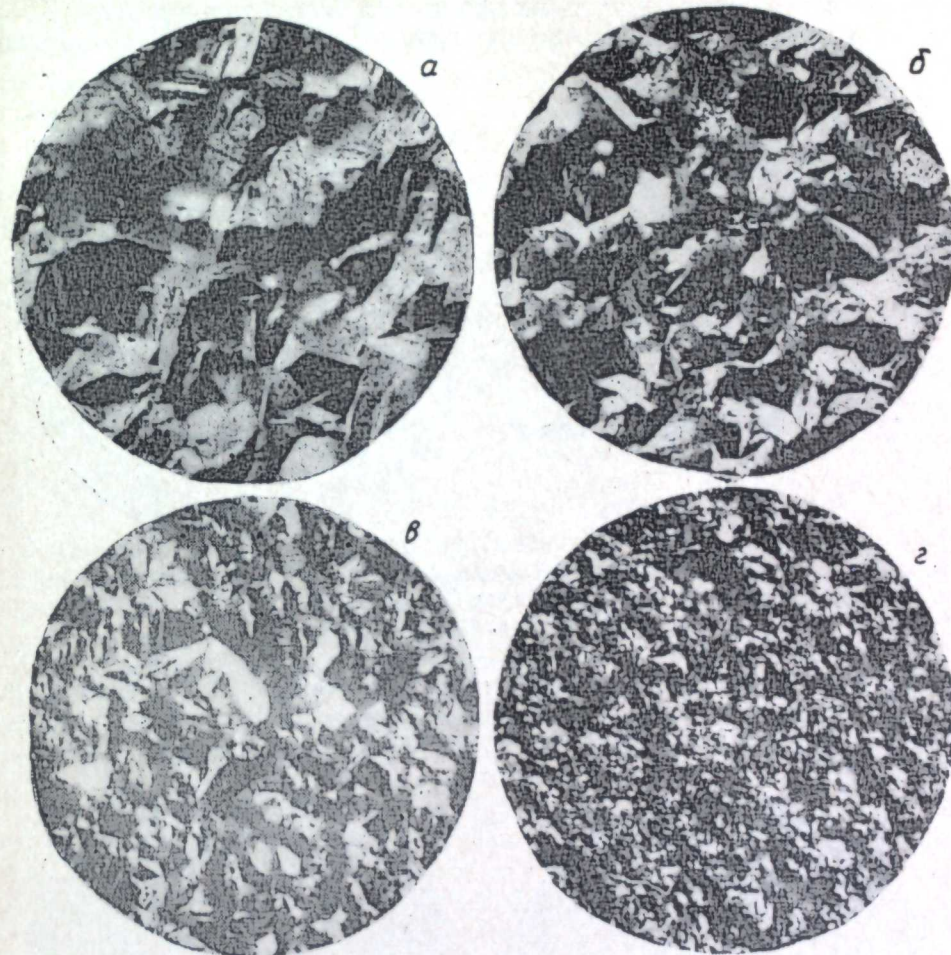


Рис. 1. Структура поверхности вольфрамовых осадков, полученных при различном содержании окиси кальция в электролите. $\times 200$.
а—0, б—1, в—2, г—3% CaO .

заметно возрастает выход по току и толщина сплошного осадка. При 20 вес% вольфрамата кальция в расплаве положительное влияние оказывают добавки окиси кальция вплоть до 3 вес. %. Электролизом такого расплава при катодной плотности тока $0,05 \text{ а/см}^2$ на никеле, меди, графите были получены беспористые, равномерные по толщине, хорошо сцепленные с подкладкой покрытия вольфрама толщиной 150—170 мк лишь с небольшим количеством дендритов на кромке катода.

Однако при дальнейшем увеличении концентрации окиси кальция в расплаве, как и при высоких концентрациях вольфрамата кальция, на катоде начинают выкристаллизовываться голубого (иногда темно-серого) цвета призматические или шестигранные полупрозрачные кристаллы размером до 1—2 мм. Замечено, что чем выше концентрация вольфрамата в расплаве, тем ниже (при одинаковой плотности тока) граничная концентрация окиси кальция, превышение которой вызывает осаждение на катоде

«голубой соли». Установлено, что ее образованию способствует высокая катодная плотность тока. Так, если в расплаве с 20 вес. % CaWO_4 и 3 вес. % CaO при $0,05 \text{ а/см}^2$ «голубая соль» не осаждается, то при $0,2\text{—}0,4 \text{ а/см}^2$ ее выпадение на катоде наблюдается всегда.

«Голубая соль» в виде крупных кристаллов включается в катодный осадок вольфрама. На рис. 3 показано ее включение в покрытие вольфрама.

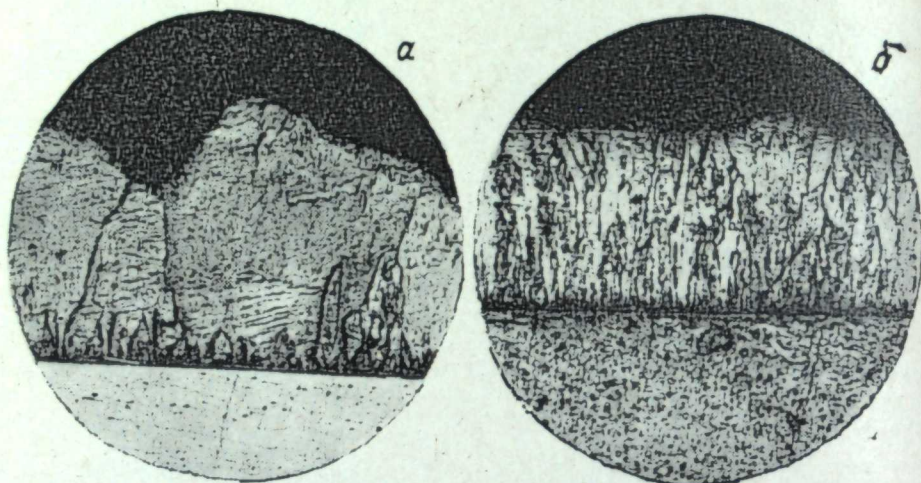


Рис. 2. Шлифы поперечного сечения вольфрамовых осадков, полученных из электролита, содержащего 20 вес. % $\text{CaWO}_4 \times 200$.
а — без окиси кальция, б — с окисью кальция.

Видно, что кристаллы соли выросли на слое металлического вольфрама, а затем были покрыты еще более толстым осадком металла. Поскольку вольфрам на соли осаждается электролитически, она должна быть при тем-

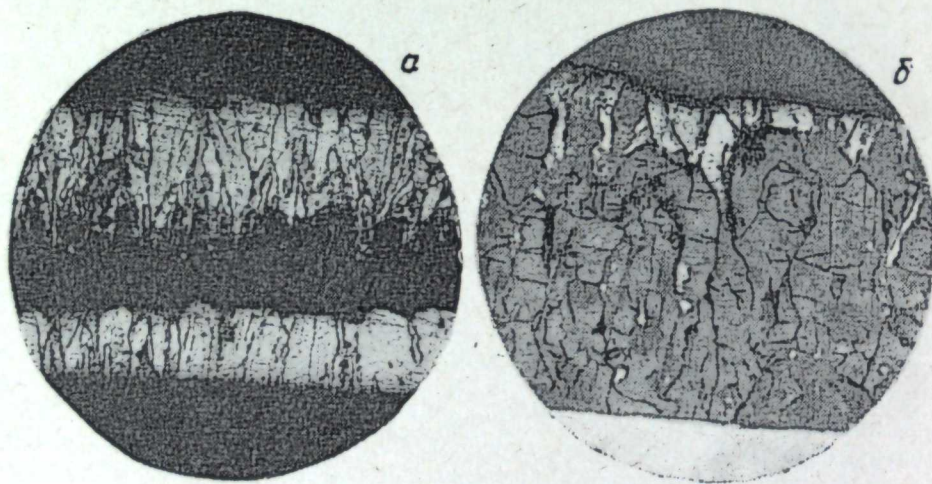
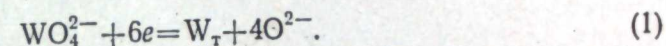


Рис. 3. Включение голубой соли в вольфрамовое покрытие. $\times 200$.
а — на медной, б — на никелевой подложке.

пературах опыта проводником электричества (проводимость соли при комнатной температуре очень мала). Осадок «голубой соли» образуется только во время электролиза на катоде, но не выпадает ни на аноде, ни в расплаве. Отсюда следует, что она является либо непосредственно продуктом восстановления и содержит вольфрам в восстановленной форме, либо выпадает

даст вследствие изменения концентрационных соотношений в прикатодном слое расплава.

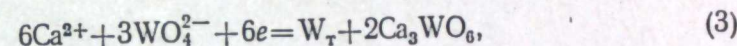
Химический анализ «голубой соли» дал отношение $\text{Ca}:\text{W}$ около 3:1. Рентгенограмма ее совпадает с рентгенограммой соединения Ca_3WO_6 , приведенной в статье Стюарда и Руксби [4]. Образование этого соединения на катоде можно объяснить следующим образом. Ранее было показано, что на катоде идет реакция [5]:



В прикатодном слое происходит обеднение по вольфраму и значительно более сильное обогащение расплава по иону кислорода. Вследствие этого в расплаве равновесие по реакции



смещается вправо и достигает произведения растворимости для соединения Ca_3WO_6 . Суммарный катодный процесс, таким образом, можно описать уравнением



из которого видно, что соединение Ca_3WO_6 — побочный продукт катодного выделения вольфрама и что его образованию способствует повышенная концентрация вольфрамат-ионов в расплаве. Интересно, что соединение Ca_3WO_6 является промежуточным продуктом восстановления твердого вольфрамата кальция газообразным водородом [6, 7].

Таким образом, можно утверждать, что «голубая соль» представляет собой кристаллы соединения Ca_3WO_6 . Это хорошо объясняет все экспериментальные данные, за исключением цвета и типа проводимости. Электролитическое осаждение вольфрама на соли возможно лишь при неионном характере проводимости, чего трудно ожидать от нормальной соли шестивалентного вольфрама. По-видимому, «голубая соль» представляет собой не вполне стехиометрическое соединение и обладает полупроводниковой проводимостью.

Проводимость эта, по-видимому, невелика по абсолютной величине даже при температуре опыта. Это следует из эффекта выравнивания фронта роста осадка вольфрама, выделяющегося на соли. Как видно из рис. 3, вольфрам осаждается даже на очень узких и глубоких впадинах на поверхности соли, что наблюдается, когда электропроводность осадка меньше эффективной электропроводности расплава [8,9].

Вода. Замечено, что в некоторых опытах поверхность осадка покрыта круглыми кратерами, иногда углубляющимися до подкладки (рис. 4), и на катоде образуются полые выросты («ракушки») яйцевидной или трубчатой формы (рис. 5). Внутренняя поверхность их обычно очень гладкая. Толщина стенок колеблется от десятка до $100\text{—}150 \text{ мк}$. Поверхность тонкостенных ракушек часто имеет дендритную пластинчатую структуру. Катодное покрытие при наличии «ракушек» всегда очень ровное и мелкозернистое.

Анализируя случаи появления ракушек, мы установили, что оно связано с добавками окиси кальция и повышенной влажностью воздуха над поверхностью расплава. Опыты показали, что можно вызвать образование ракушек, если в пробирке над расплавом создать атмосферу водяного пара. Однако длительная обработка расплава водяным паром, особенно путем барботажа, приводит к осаждению на катоде «голубой соли». «Голубая соль», а затем и ракушки исчезают и осадки становятся более крупнокристалли-

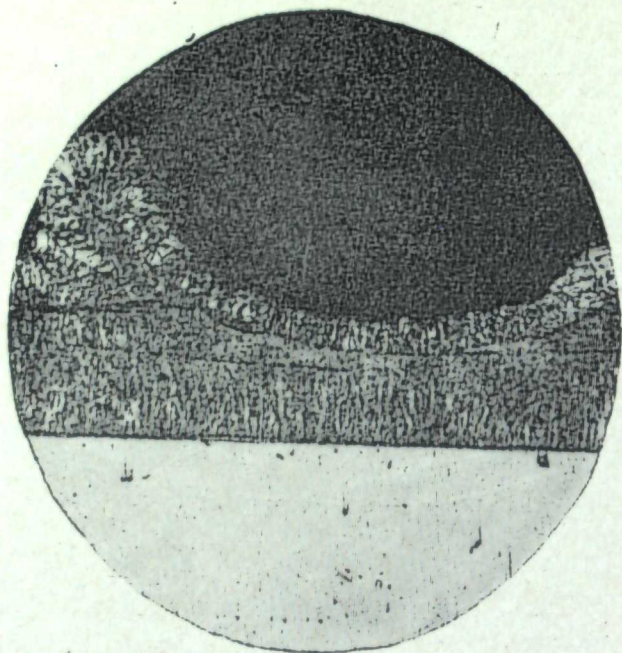


Рис. 4. Структура кратера, образовавшегося на поверхности вольфрамового осадка. $\times 200$.

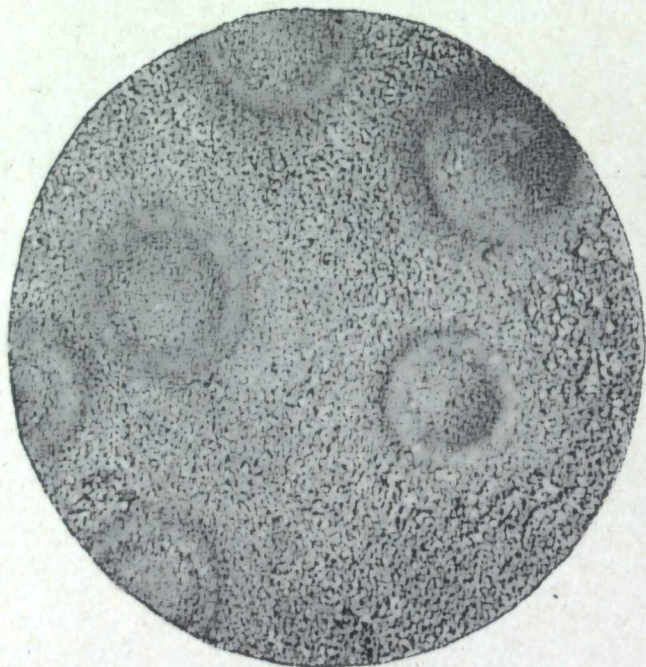
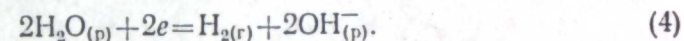


Рис. 5. Ракушечная поверхность вольфрамового осадка. $\times 70$.

ческими, если расплав обработать сухим хлором или хлористым водородом (но не аргонном). Опыты показали также, что ракушки не возникают, если к расплаву добавить переплавленную гидроокись калия или свежепрокаленную окись кальция. Это означает, что продукты гидролиза хлористого кальция не являются первопричиной образования ракушек.

Как форма и структура ракушек (рис. 4,5), так и связь их появления с влагой в расплаве позволяют предположить, что они образуются путем обрастания металлическим вольфрамом пузырька водорода, выделившегося на катоде при восстановлении растворенной в расплаве воды, форма существования которой отлична от продуктов гидролиза. Это было установлено также Грачевым и Гребеником [10], которые показали, что растворенная в расплавленном электролите $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ вода дает на катоде четкую полярографическую волну, тогда как ионы OH^- катодно не восстанавливаются. Согласно этим авторам, на катоде вода восстанавливается по реакции:



При длительной обработке расплава водяным паром идет гидролиз хлористого кальция и в расплаве накапливаются высокие концентрации кислород-иона, что вызывает последствия, описанные выше. Хлористый водород и хлор вновь переводят окись кальция в хлорид, возвращая расплав в первоначальное состояние.

Роль окиси кальция в образовании ракушек состоит, по-видимому, в следующем. С повышением ее концентрации в расплаве потенциал выделения вольфрама смещается в отрицательную сторону [5]. Он становится отрицательнее потенциала выделения водорода, а реакция (4) становится возможной. Когда концентрация воды в электролите невелика, водород выделяется в незначительных количествах; он успевает удаляться с поверхности осадка за счет растворимости в расплаве. При больших концентрациях воды образуются пузырьки газа.

Выделяющийся на катоде водород, по-видимому, играет роль ингибитора, пассивируя преимущественно выступающие части осадка, что вызывает отмеченную выше меньшую шероховатость и мелкозернистость осадков с ракушечными наростами. Косвенным подтверждением этого является несколько повышенная микротвердость вольфрама, образующего ракушки. Она колеблется в пределах $500-550 \text{ кг/мм}^2$, при микротвердости осадка $400-500 \text{ кг/мм}^2$.

Однако возможно, что измельчение зерен в осадках в присутствии влажной атмосферы связано лишь с увеличением содержания окиси кальция в расплаве и роль пассиватора выполняют микроскопические включения «голубой соли». Какая из этих точек зрения правильна, пока еще не ясно.

Атмосфера углекислого газа. Углекислый газ в атмосфере над ванной, так же как карбонат-ион в расплаве, может появиться вследствие использования в качестве компонента ванны окиси кальция с примесью карбоната кальция. Для создания атмосферы углекислого газа в пробирку помещали кусочек чистого графита (при этом в атмосфере была небольшая концентрация окиси углерода, поскольку пробирка была покрыта неплотной крышкой). В этих условиях получались осадки толщиной не более $15-20 \text{ мк}$, очень мелкокристаллические и хрупкие, плохо сцепленные с подкладкой, что вызывается, вероятно, включением углерода в осадок.

Добавки хлорида натрия в количестве $1-1,5 \text{ вес.}\%$ не оказывают существенного влияния на структуру осадка. При более высоких концентрациях ($5-7 \text{ вес.}\%$) осадок укрупняется и становится очень шероховатым.

Примеси солей меди, железа, никеля, серебра. Эти металлы в хлоридно-оксидном расплаве более положительны, чем вольфрам. При введении

0,01—0,1 вес. % их в расплав анодным растворением соответствующего металла они, выделяясь одновременно с вольфрамом в режиме предельного диффузионного тока, нарушают нормальный процесс осаждения вольфрама в виде плотного слоя. На катоде получают мелкодисперсные порошки вольфрама. Проработка расплава электролизом с вольфрамовым анодом в течение нескольких часов приводит к очистке расплава от этих примесей и на катоде снова образуются вольфрамовые покрытия.

Результаты данного исследования указывают на важность точной регулировки концентрации компонентов расплава $\text{CaCl}_2\text{—CaWO}_4\text{—CaO}$ при нанесении из него вольфрамовых покрытий, поскольку электролиз при

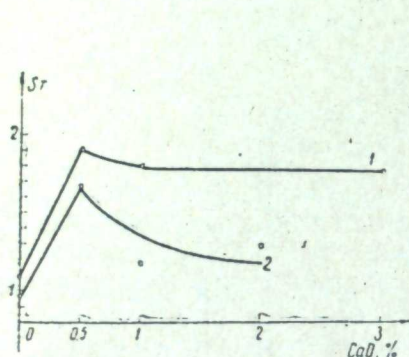


Рис. 6. Зависимость степени совершенства текстуры от содержания CaO в электролите.

1 — $I_k = 0,1 \text{ а/см}^2$, $\delta \sim 55 \text{ мк}$; 2 — $I_k = 0,05 \text{ а/см}^2$, $\delta \sim 60 \text{ мк}$.

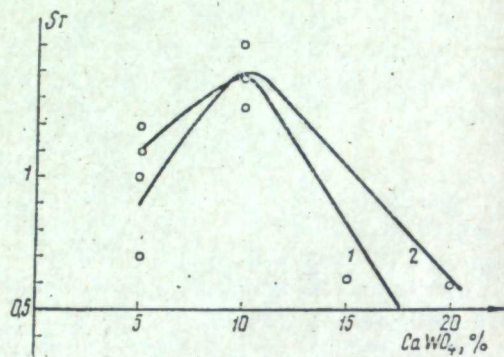


Рис. 7. Зависимость степени совершенства текстуры от содержания CaWO_4 в электролите.

предельно высокой концентрации окиси кальция в расплаве позволяет получить наиболее мелкокристаллические и толстые осадки вольфрама. По-видимому, такие же требования должны быть предъявлены к содержанию влаги в атмосфере над ванной. Примеси тяжелых цветных металлов следует считать вредными.

Текстура катодных осадков

На рис. 6,7 приведены графики изменения степени совершенства текстуры $\langle 111 \rangle$ от концентрации вольфрамата и окиси кальция. Обе зависимости имеют экстремальный характер. Максимум на этих кривых соответствует концентрации вольфрамата 10% и окиси кальция 0,5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Барабошкин, В. К. Перевозкин, З. С. Пономарева, А. Б. Философова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 11, 45 (1968).
2. А. Н. Барабошкин, А. Ф. Шунайлов, В. А. Мартынов, З. С. Мартемьянова. Статья в наст. сборнике, стр. 51.
3. А. Б. Философова, А. Н. Барабошкин. Статья в наст. сборнике, стр. 69.
4. E. G. Steward, H. P. Rooksby. Acta Crystallogr., 4, 503 (1951).
5. В. К. Перевозкин, А. Н. Барабошкин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 11, 35 (1968).
6. И. А. Васильева, С. Д. Никитина. Ж. физ. хим., 40, 480 (1966).
7. И. А. Васильева, С. Н. Мудрецова, С. Д. Никитина. Там же, 42, 49 (1968).
8. А. Н. Барабошкин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 8, 85 (1966).
9. А. Н. Барабошкин, М. И. Брайнин. Там же, вып. 11, 13 (1968).
10. К. Я. Грачев, В. З. Гребеник. Ж. прикл. хим., 39, 522 (1966).

УДК. 621.357.7

А. Н. БАРАБОШКИН, Н. А. САЛТЫКОВА, М. И. ТАЛАНОВА,
З. С. МАРТЕМЬЯНОВА

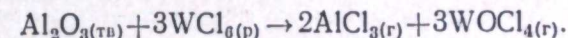
ПОЛУЧЕНИЕ СПЛОШНЫХ ОСАДКОВ ВОЛЬФРАМА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

В хлоридном расплаве $\text{CsCl—Cs}_2\text{WCl}_6$ ($C_w = 4 \div 10$ вес. %) при катодной плотности тока 0,03—0,05 а/см² при 750—800° получен сплошной хорошо сцепленный с подкладкой слой вольфрама.

Описан ряд способов получения гальванических покрытий вольфрама электролизом расплавов, основанных на использовании оксидных [1—5], хлоридно-оксидных [6,7] и чисто фторидных ванн [8,9]. Все эти способы, за исключением последнего, в котором применяются ядовитые дорогостоящие фтористые соединения, требуют высоких температур. Кроме того, из-за плохой растворимости всех этих электролитов в воде затруднена отмывка катодных осадков от захваченных солей. Попытки применить чисто хлоридные расплавы были до сих пор безуспешными [10] вследствие высокой летучести хлоридов вольфрама, в том числе и низших валентностей.

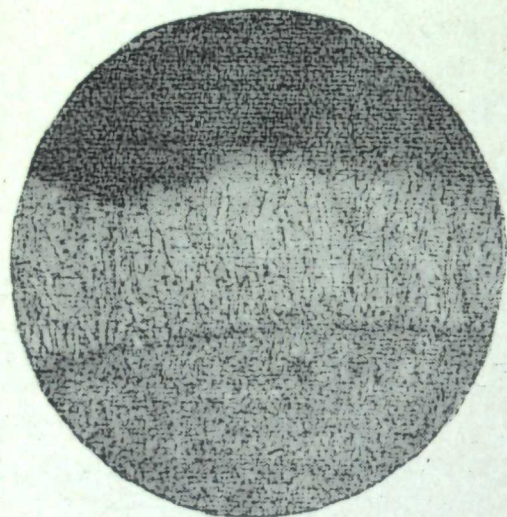
Нами испытаны различные галогенидные расплавы. Для задания вольфрама в расплав использовалось анодное растворение металлического вольфрама в электролизере с диафрагмой. Установлено, что в йодидных расплавах (LiJ—KJ , KJ , CsJ) вольфрам анодно не растворяется при любых плотностях тока и температурах в пределах 300—900° С. В бромидной ванне (NaBr—KBr), как и в хлоридных (LiCl—KCl , NaCl—KCl), происходит анодное растворение вольфрама, однако основная его доля возгоняется, хотя таким путем и удавалось довести концентрацию вольфрама в электролите до 8 вес. % (KCl—NaCl). Лишь в хлористом цезии, в котором из-за большого радиуса катиона соли-растворителя прочность комплексных ионов вольфрама увеличивается, вольфрам в четырехвалентном состоянии хорошо удерживается в расплаве.

Первые опыты по анодному растворению вольфрама, в которых в качестве катода использовался хлорный электрод, помещенный в диафрагму из пористой спеченной окиси алюминия, показали, что этот материал подвергается интенсивной коррозии, и из расплава возгоняется в заметном количестве оранжевый WOCl_4 вследствие реакции



Более стойким к действию вольфрамсодержащего расплава оказался кварц, хотя и в этом случае в катодном отделении в атмосфере хлора наблюдались возгоны оксихлорида вольфрама. Весьма характерно, что кварц разъедается лишь над поверхностью расплава в атмосфере паров гексахлорида вольфрама, тогда как в контакте с расплавом, содержащим низшие хлориды вольфрама, остается прозрачным.

Поэтому, чтобы избежать загрязнения расплава оксисоединениями вольфрама, мы в дальнейшем отказались от анодного растворения и вводили вольфрам в виде Cs_2WCl_6 , приготовленного синтезом из WCl_6 и CsJ [11], причем в большинстве опытов расплав помещали в тигель из стеклографита. Электролиз проводили в инертной атмосфере, анодом служила



Шлиф поперечного сечения осадка вольфрама.
×200.

$i = 0,05 \text{ а/см}^2$, $t = 750^\circ$, $C_W = 7 \text{ вес.}\%$.

пластина из металлического вольфрама, согнутая в форме цилиндра, катодом — вольфрамовая проволока диаметром 2 мм. Катодная плотность тока варьировалась в пределах $0,02—0,9 \text{ а/см}^2$, анодная — $0,001—0,05 \text{ а/см}^2$. В начале каждого опыта электролиз после расплавления подвергали очистке электролизом при катодной плотности тока $0,02—0,03 \text{ а/см}^2$ в течение 10—15 ч.

Установлено, что при концентрациях вольфрама в электролите 4—10 вес.%, катодных плотностях тока $0,03—0,05 \text{ а/см}^2$, температурах $750—800^\circ$ на катоде осаждается сплошной, хорошо сцепленный с подкладкой светло-серый слой металлического вольфрама. При количестве пропущенного электричества $0,18 \text{ а. ч/см}^2$ слой осадка имел толщину 100 мк, что составляло 87% от теоретической толщины в расчете на четырехэлектронную реакцию. Осадок состоит из столбчатых кристаллов, укрупняющихся с утолщением слоя (см. рисунок). Микротвердость осадка, определенная с помощью ПМТ-3 по шлифу при нагрузке 100 г, составляет 600 кг/мм^2 при микротвердости вольфрамовой подложки 627 кг/мм^2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Van Liempt. Zs. Electrochem., 31, 249 (1925).
2. Van Liempt. Zs. anorg. allgem. Chem., 193, 116 (1931).
3. Van Liempt. Rec. Trav. Chem., 50, 1050 (1931).
4. G. L. Davis. C. H. R. Gentry. Metallurgia, 53, 315 (1956).
5. F. X. Mc Cawley, C. B. Kenahan, D. Schlain. Rept. Investig. Bur. Mines, U. S. Dept. Interior, № 6454 (1964).
6. А. Н. Барабошкин, В. К. Перевозкин, А. Б. Философова. Электрохимия, 2, № 8, 966 (1966).
7. А. Н. Барабошкин, В. К. Перевозкин, З. С. Пономарева, А. Б. Философова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 11, 45 (1968).
8. G. W. Meilors, S. Senderoff. Plating, 51, 972 (1964).
9. S. Senderoff. J. Inst. Met., 94, 97 (1966).
10. J. F. Berkeley, A. Brenner, W. E. Reid. J. Electrochem. Soc., 114, 561 (1967).
11. У. Джолли. Синтезы неорганических соединений, т. 1, М., «Мир», 1966, стр. 154.

УДК 548.5

А. Б. ФИЛОСΟΦОВА, А. Н. БАРАБОШКИН

СТРУКТУРА ДЕНДРИТОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ИЗ ХЛОРИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

На основании структурных исследований обнаружено два типа дендритов вольфрама и молибдена с направлением роста $\langle 111 \rangle$: двойниковый и монокристаллический.

Изучено влияние состава электролита на огранку кристаллов.

Показано, что добавление в расплав CaO и BaO подавляет рост дендритов. Предполагается, что механизм подавления роста состоит в осаждении на поверхности дендритов малорастворимого в расплаве соединения Ca_3WO_6 (либо Ba_3WO_6).

В предыдущей работе были приведены данные о структуре дендритов вольфрама, полученных при электролизе поливольфраматного расплава [1]. Здесь описываются электроосажденные из хлоридно-оксидного расплава дендриты вольфрама и молибдена, которые как показано ниже, имеют ряд отличительных особенностей. Изучалось влияние на структуру дендритов природы осаждаемого металла, катионного состава ванны и добавок комплексобразователя (окиси кальция и окиси бария).

При осаждении вольфрама из расплавов $CaCl_2—CaWO_4$ и $BaCl_2—BaWO_4$ при $1000^\circ C$, молибдена из $CaCl_2—CaMoO_4$ при $900^\circ C$ установлено, что изменение концентрации молибдена (или вольфрама) и начальной плотности тока не меняет существенно формы дендритов, вызывая лишь их укрупнение или измельчение. Все исследованные дендриты растут в направлении $\langle 111 \rangle$. Ветви их образуют со стволом угол 70° и направлены также по $\langle 111 \rangle$. В зависимости от структуры они могут быть разбиты на два типа: двойниковые и монокристаллические.

Двойниковые дендриты. Внешний вид двойниковых дендритов показан на рис. 1. Ветви их лежат в шести плоскостях $\{110\}$. В огранке дендритов вольфрама, полученных из расплава $CaCl_2—CaWO_4$, преобладают плоскости $\{112\}$, у выращенных из бариевого расплава — $\{110\}$, так же как и у дендритов молибдена.

Как видно из рис. 2, двойниковая структура данных дендритов подобна структуре дендритов вольфрама, выращенных из поливольфраматного расплава [1]. Двойниковый «скелет» образован тремя плоскостями двойникования $\{112\}$, пересекающимися по оси дендрита. Двойниковые плоскости расположены также и в ветвях дендритов.

Вершинка двойникового дендрита имеет входящие двугранные углы (рис. 3.)

Монокристаллические дендриты (рис. 4). Встречаются как двумерные, так и трехмерные дендриты с ветвями, лежащими в трех плоскостях $\{110\}$, углы между которыми равны 120° . Ствол и ветви вольфрамовых дендритов,

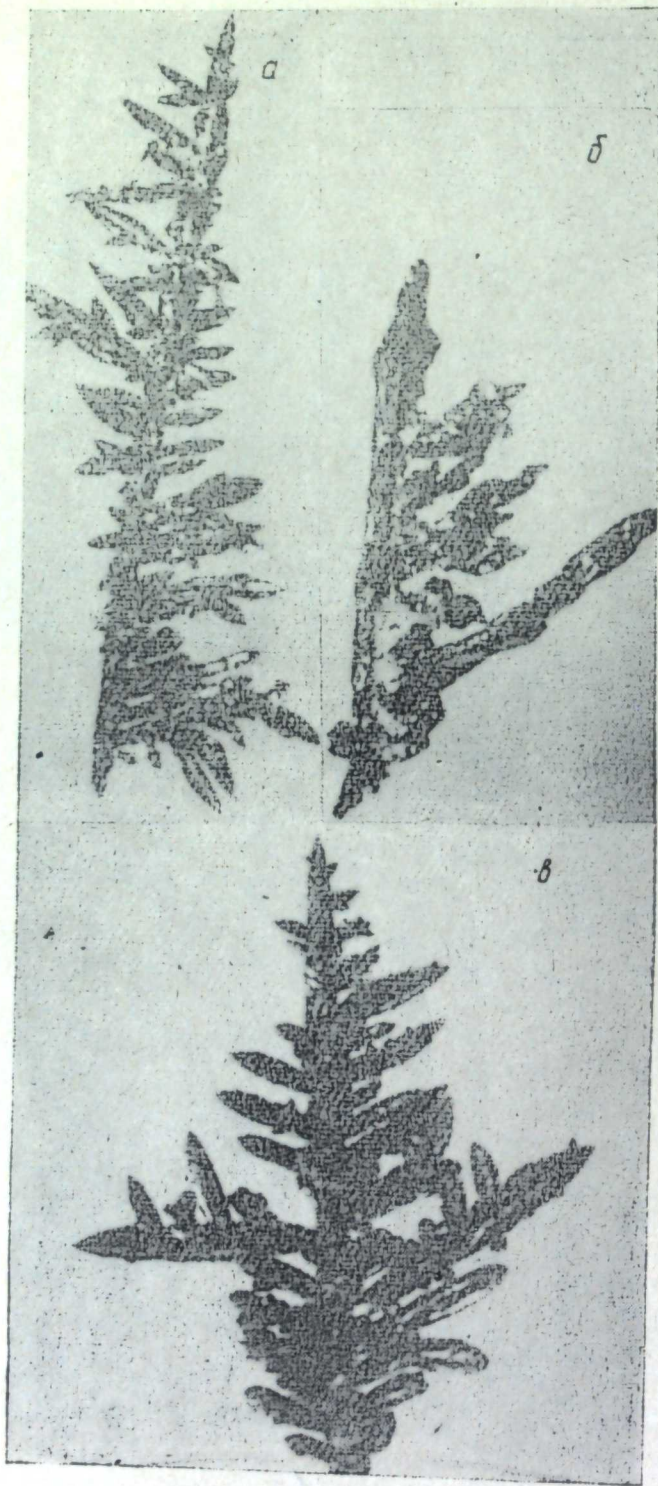


Рис. 1. Двойниковые дендриты:
 а — вольфрама из $\text{CaCl}_2 - \text{CaWO}_4$, $\times 16$; б — вольфрама из
 $\text{BaCl}_2 - \text{BaWO}_4$, $\times 51$; в — молибдена, $\times 70$.

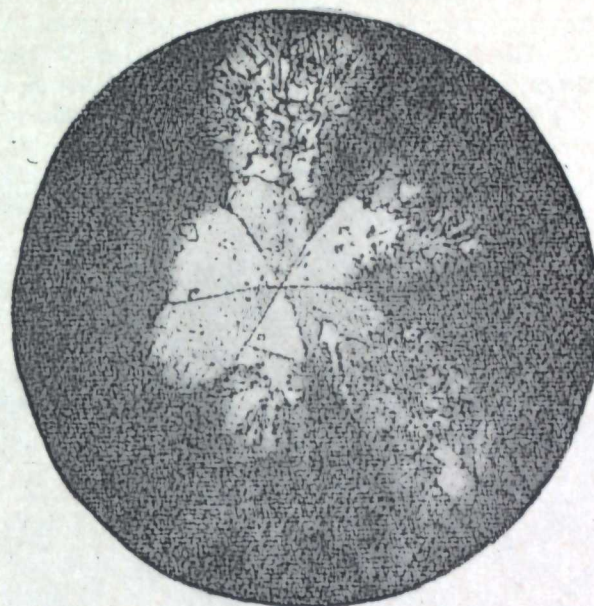


Рис. 2. Шлиф поперечного сечения дендрита вольфрама.
 $\times 300$.

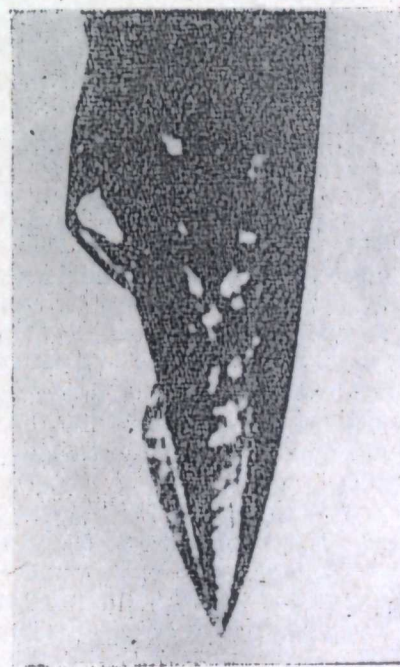


Рис. 3. Вершинка двойникового дендрита вольфрама.
 $\times 36$.

осажденных из кальциевого расплава, огранены плоскостями $\{112\}$ и в сечении близки к треугольнику; дендриты из бариевого расплава огранены преимущественно плоскостями $\{110\}$, зеркально гладкими, образующими шестигранные призмы. Ствол и ветви дендритов из бариевого расплава обычно тоньше, чем у дендритов из кальциевого расплава. У первых более выражена тенденция к образованию вторичных ветвей.

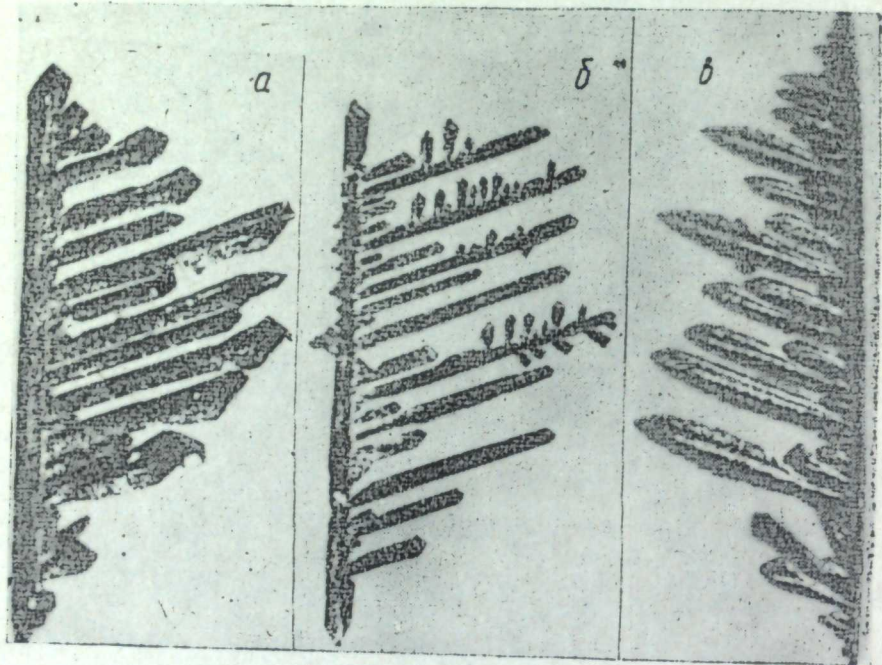


Рис. 4. Монокристаллические дендриты:
а — вольфрама из $\text{CaCl}_2\text{—CaWO}_4$, $\times 49$; б — вольфрама из $\text{BaCl}_2\text{—BaWO}_4$, $\times 42$; в — молибдена, $\times 49$.

Наряду с этими двумя типами бывают и смешанные дендриты, ствол которых монокристаллический, а ветви двойниковые (характерны для молибдена) или, наоборот, ствол двойниковый, а ветви монокристаллические (вольфрам). Последний тип смешанных дендритов свойствен поливольфрааматному расплаву [1].

Влияние добавок окиси кальция и окиси бария изучалось в пределах 0,5—3 вес. % для вольфраматных расплавов и 0,5—5 вес. % для молибдатных. Установлено, что добавки CaO по-разному влияют на дендриты вольфрама и молибдена.

Введение 2—3% окиси кальция в расплав $\text{CaCl}_2\text{—CaWO}_4$ или окиси бария в $\text{BaCl}_2\text{—BaWO}_4$ вызывает подавление роста дендритов. Ветви дендритов обрастают мелкими кристалликами и приобретают вид бесформенных сростков сферических частиц (рис. 5). Как рентгеновский, так и металлографический анализ (см. рис. 2) указывают на поликристалличность таких сростков.

Добавки окиси кальция в хлоридно-молибдатный расплав не ингибируют дендритного роста, они лишь приводят к заметному утолщению дендритов и преобладанию двойниковых (шестерниковых). Такое различие в поведении вольфрама и молибдена, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Как было показано [2], при высоких концентрациях CaO и больших плотностях тока в хлоридно-вольфраматном расплаве на катоде

осаждается плохо растворимое в расплаве соединение Ca_2WO_6 . Оно образуется, очевидно, и на местах с наиболее высокими локальными плотностями тока (вершинки ствола и ветвей), затрудняя рост, пассивируя поверхность дендрита, благодаря чему на ней возникают новые зародыши кристаллов. То же самое, вероятно, происходит и при добавках окиси бария. В молибдатных расплавах, где такого пассивирования нет, добавки окиси кальция уменьшают концентрационную поляризуемость катода и этим снижают тенденцию к дендритному росту [3].

Сравнивая результаты этого исследования с данными работы [1] и реферата доклада Бехтольдта, Оргбурна и Смита [4], можно заключить, что независимо от состава расплава и режима электролиза для молибдена и вольфрама основным направлением роста дендритов является $\langle 111 \rangle$ — направление плотноупакованного ряда ОЦК-решетки. Во всех изученных случаях двойниковые дендриты имеют один и тот же двойниковый скелет, образованный тремя пересекающимися по оси дендрита плоскостями двойникования $\{112\}$.

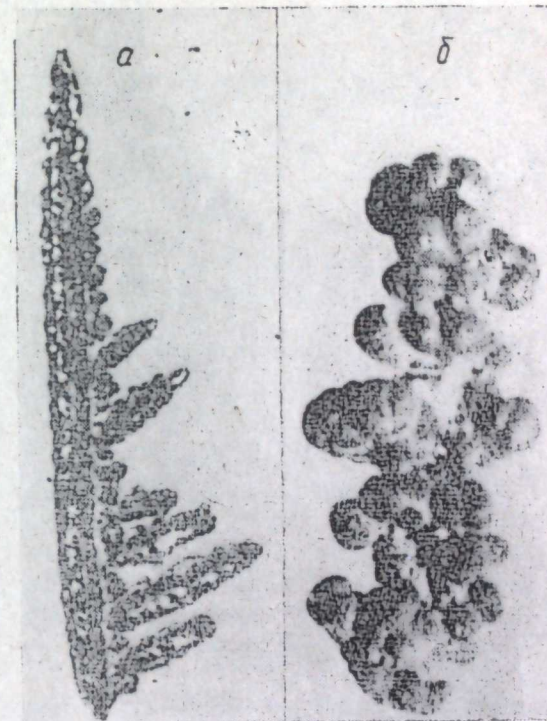


Рис. 5. Дендриты вольфрама из расплавов с добавками CaO .
а — $\times 16$; б — $\times 42$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Барабошкин, А. Б. Философова, Н. А. Салтыкова, З. С. Мартемьянова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 13, 49 (1968).
2. А. Н. Барабошкин, М. И. Таланова, Н. А. Салтыкова, З. С. Мартемьянова, Т. Б. Ксенофонтова. Статья в наст. сборнике, стр. 60.
3. А. Н. Барабошкин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 8, 85 (1966).
4. C. J. Bechtoldt, F. Ogburn, J. Smit. J. Electrochem. Soc., 113, 209C (1966).

УДК 541.135.3

А. Н. БАРАБОШКИН, К. А. КАЛИЕВ, Т. Б. КСЕНОФОНТОВА, К. П. ТАРАСОВА

**ВЛИЯНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА УРАНА
НА НАЧАЛЬНУЮ СТАДИЮ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ДВУОКСИ УРАНА ИЗ РАСПЛАВА
LiCl—KCl—UO₂Cl₂**

Изучено влияние тетрахлорида урана на начальную стадию электрокристаллизации двуокиси урана из расплава LiCl—KCl—UO₂Cl₂, содержащего 8 вес. % UOCl₂, при 400°С. Показано, что величина максимального перенапряжения не изменяется, а число образующихся кристаллов уменьшается при увеличении содержания тетрахлорида в расплаве.

Установлено, что стехиометрические осадки двуокиси урана получают при концентрации тетрахлорида не ниже 0,3 вес. %. Такая концентрация может быть достигнута длительной обработкой расплава сухим хлористым водородом. Стехиометрическому составу двуокиси отвечает каплевидная форма образующихся кристаллов.

Ранее было изучено зарождение кристаллов двуокиси урана на катоде в расплаве LiCl—KCl—UO₂Cl₂ с добавкой 1 мол. % тетрахлорида урана [1]. Это исследование продолжено с целью установить влияние изменения концентрации тетрахлорида урана, найти нижний ее предел, при котором еще получаются близкие к стехиометрии осадки двуокиси урана.

Методика эксперимента была в основном аналогична описанной в предыдущей работе [1]. Все опыты проводились с расплавом LiCl—KCl—UO₂Cl₂, содержащим 5 вес. % хлорида уранила, при температуре 400°С. Опыты с добавками UCl₄ проводились в атмосфере очищенного аргона, без добавок — в атмосфере хлористого водорода или воздуха. Кривые потенциал — время регистрировались с помощью осциллографа С1-19Б, причем потенциал катода замерялся относительно неполяризуемого платинового электрода, помещенного в тот же расплав.

Результаты и их обсуждение

Опыты показали, что при любых концентрациях тетрахлорида в расплаве на кривых потенциал — время при катодной поляризации платинового электрода наблюдается максимум перенапряжения, который соответствует моменту возникновения зародышей кристаллов двуокиси урана на катоде. Если ток выключается до максимума перенапряжения (рис. 1, а), потенциал быстро спадает до начального значения; если выключение производится после достижения максимума (рис. 1, б), на кривой спада четко проявляется волна, соответствующая по потенциалам двуокиси урана.

Явная связь максимального перенапряжения (оно отсчитывалось от установившегося потенциала катода с осажденной двуокисью после выключения поляризирующего тока) с концентрацией тетрахлорида (рис. 2) отсутствует

(по крайней мере, при нашей точности и воспроизводимости опытов ее установить не удалось), зависимость же его от плотности тока, рассчитанная методом наименьших квадратов по экспериментальным точкам для всех концентраций UCl₄, описывается уравнением

$$\eta_{\text{макс}} = 0,208 + 0,072 \lg i.$$

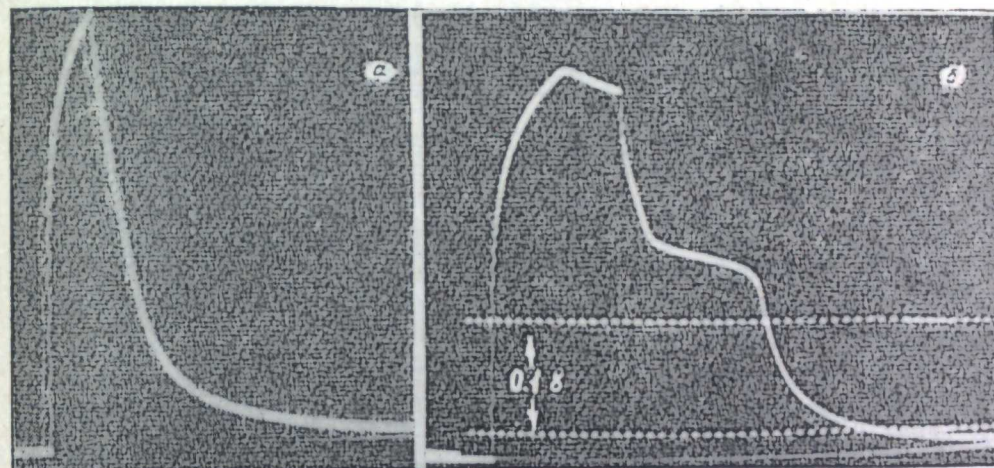


Рис. 1. Кривые изменения потенциала во времени при наложении на электрод поляризирующего тока $i = 148 \text{ ма/см}^2$. Начальный участок соответствует потенциалу Pt. Расстояние между метками 200 мсек.

а — ток выключен до момента достижения $\eta_{\text{макс}}$; б — после достижения $\eta_{\text{макс}}$.

Предлогарифмический коэффициент здесь приблизительно вдвое больше, чем для фазового перенапряжения при зарождении серебра на платиновом катоде в расплаве NaNO₃—KNO₃—AgNO₃ [2].

На рис. 3 приведена зависимость количества электричества, требующегося для зарядки катода до максимального перенапряжения ($q_{\text{макс}}$), от максимального перенапряжения. Прямой пропорциональности между количеством электричества и изменением концентрации адсорбированных на катоде молекул UO₂ нет. Возможно, это связано с протеканием на катоде постороннего процесса, потребляющего часть тока электролиза. Как видно из рис. 3, величина $q_{\text{макс}}$, необходимая для создания одинакового максимального перенапряжения, возрастает с увеличением концентрации тетрахлорида урана.

О связи остаточных токов с наличием тетрахлорида в расплаве свидетельствует уменьшение числа образующихся на катоде кристаллов по мере увеличения концентрации UCl₄. Анализ представленных на рис. 4 зависимостей показывает, что ток, потребный для зарождения од-

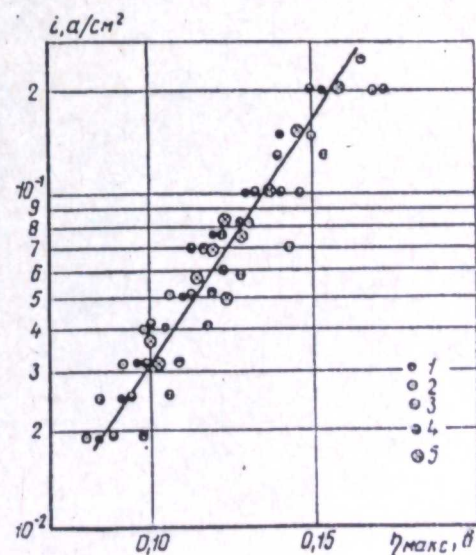


Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{макс}}$ от поляризирующего тока.

1—0, 2—3, 3—6, 4—11, 5—16 вес. % UCl₄.



Рис. 3. Зависимость количества электричества, необходимого для зарядки электрода до $q_{\text{макс}}$.
1 — 16, 2 — 3, 3 — 0 вес.% UCl_4 .

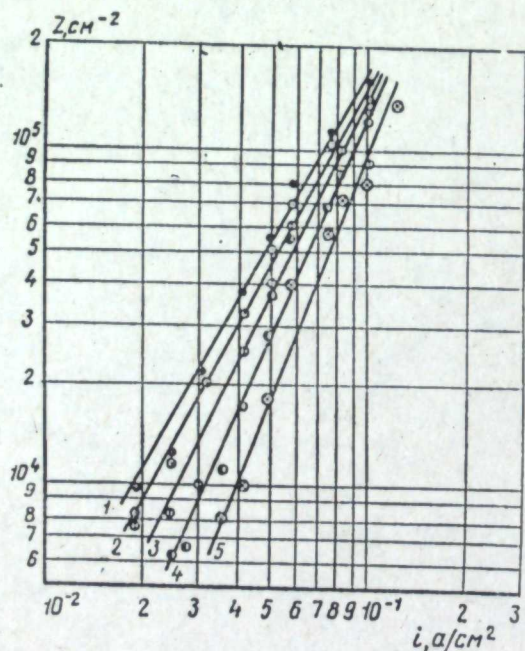
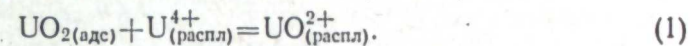


Рис. 4. Зависимость числа образующихся на катоде кристаллов от плотности тока.
1 — 0, 2 — 3, 3 — 6, 4 — 11, 5 — 16 вес.% UCl_4 .

ного и того же числа зародышей, увеличивается на 8—9 $\text{ма}/\text{см}^2$ при изменении концентрации тетраоксида урана на 1 мол.%. Химизм этого явления пока не совсем ясен. Возможно, оно обусловлено реакцией [3]



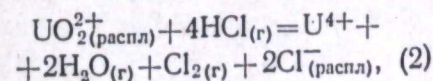
Изменение числа кристаллов Z с плотностью тока удовлетворительно описывается уравнением $Z = ki^n$. При малых добавках тетраоксида в расплав,

Состав и структура катодных осадков при различной концентрации тетраоксида урана в расплаве $\text{LiCl-KCl-UO}_2\text{Cl}_2$

Концентрация UCl_4 , вес. %	Параметр решетки, Å	Фазовый состав	Форма кристаллов	Примечание
—	5,437	$\text{UO}_{2,23}$	Дендриты	В атмосфере воздуха. В присутствии хлоруратов
0,1—0,3	5,459—5,470	$\text{U}_{2,05}$	Каплевидная, поверхность гладкая	В атмосфере хлористого водорода, обработка сухим хлористым водородом в течение 30 мин
3,2	5,472	$\text{UO}_{2,00}$	То же	В атмосфере инертного газа
6,2	5,471	$\text{UO}_{2,00}$	»	То же
11,6	5,471	$\text{UO}_{2,00}$	Каплевидная	»
16,8	5,470	$\text{UO}_{2,00}$	Каплевидная, поверхность матовая	»
0—3,2		U_3O_8	Мелкие кристаллы, выделяются в объеме расплава	Расплав подвергался вакуумной обработке в течение 0,5 ч

когда процесс не осложнен существенно остаточными токами, $n=1,7$, что близко к теоретической величине ($n=1,5$) для диффузионного контроля роста зародышей кристаллов [2, 4].

Изменение концентрации тетраоксида урана в расплаве в пределах 3—17 вес.% не меняет формы образующихся на катоде кристаллов (см. таблицу). При этом параметр решетки двуокиси близок к параметру стехиометрического соединения [5]. Форма кристаллов остается каплевидной (рис. 5) и без специальных добавок тетраоксида, если расплав обработать сухим хлористым водородом и электролиз вести в атмосфере этого газа. Однако осадок в этом случае содержит несколько повышенное количество кислорода. Анализ расплава на восстановленные формы урана показал, что при барботаже хлористого водорода в нем образуется 0,1—0,3 вес.% UCl_4 вследствие реакции



газообразные продукты которой были также обнаружены экспериментально. Для полного удаления тетраоксида из расплава над ним создавали

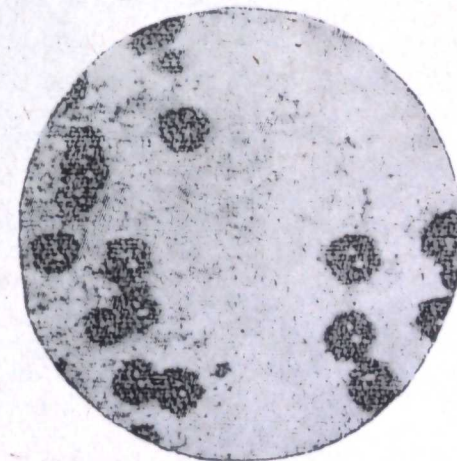


Рис. 5. Каплевидные кристаллы UO_2 на платиновом катоде, $d=0,5$ мм.

атмосферу воздуха. При этом происходило более глубокое окисление расплава и в электролите образовывались длинные прозрачные игольчатые кристаллы оранжево-желтого цвета (рис. 6). Кристаллы не растворяются в воде и легко могут быть отмыты от электролита. Химический анализ из разных опытов показал, что они содержат (вес. %):

	U	Li	K	Cl
	64,5	0,50	9,0	11,8
	67,9	0,46	6,2	5,3
	70,9	0,46	8,8	10,9
Среднее	67,8	0,47	8,0	9,3

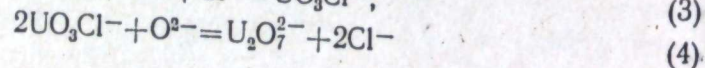
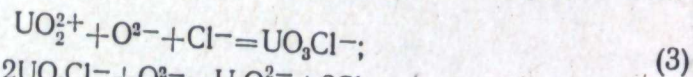
Отсюда следует, что атомное соотношение U:M:Cl (где M — щелочной металл) составляет 1:0,99:0,96, а формула соединения MUO_3Cl . Рентгенограмма этого вещества отличается от рентгенограмм уранатов [6, 7] и хлор-



Рис. 6. Иглы хлоруранатов, образовавшиеся в объеме расплава $LiCl-KCl-UO_2Cl_2$ (5 вес% UO_2Cl_2). $t = 400^\circ C$, атмосфера — воздух. $\times 87,5$.

уранатов ($M_2U_2O_7 \cdot MUO_3Cl$), получающихся при взаимодействии закиси-окиси урана с расплавленными хлоридами калия и натрия при $600-800^\circ C$ [8]. При пропускании через расплав хлористого водорода иглы легко растворяются и в расплаве снова появляется тетрахлорид урана.

Выпадение осадка хлоруранатов свидетельствует о существовании в расплаве кислородсодержащих ионов урана с отношением $O/U > 2$, вероятно в виде анионов UO_3Cl^- и уранат- и диуранат-ионов, соотношение между концентрацией которых зависит от избыточного количества кислорода в электролите:



В нашем случае из-за малой растворимости хлорураната калия идет лишь реакция (3). Твердая фаза хлорураната стабилизирует состав расплава по содержанию кислорода.

При электролизе равновесного с хлоруранатом расплава также наблюдается пик перенапряжения, но на катоде возникают пластинчатые, переходящие

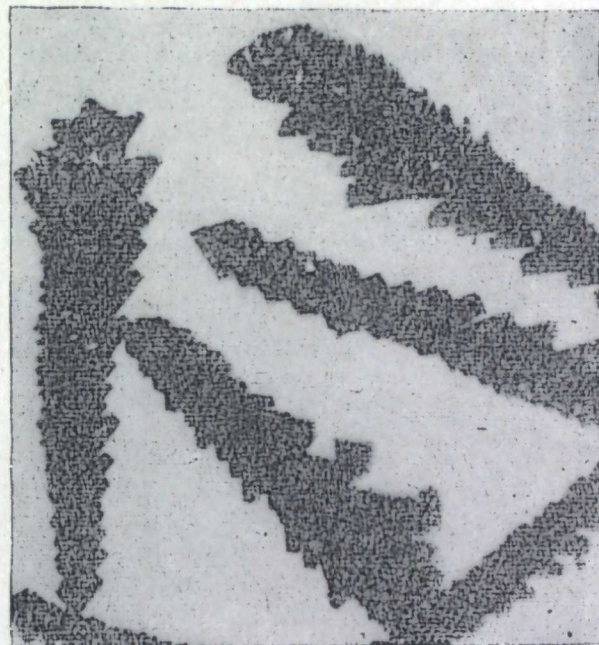
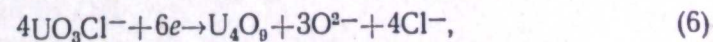


Рис. 7. Дендритообразные кристаллы UO_2 , образовавшиеся из хлоридного раствора на воздухе в присутствии твердой фазы хлоруранатов. $i = 148 \text{ ма/см}^2$, $t = 400^\circ C$, атмосфера — воздух, $\times 120$.

в дендритные кристаллы (рис. 7), которые анодно полностью не растворяются. Удалить их электролитически можно, лишь растворив слой платиновой подложки. Рентгеновский анализ осадка показал состав, близкий к фазе U_4O_9 (см. таблицу). Равновесный потенциал такого осадка (установившееся значение потенциала после выключения тока) составляет $-0,458 \text{ в}$ относительно хлорного электрода, тогда как каплевидный осадок, полученный после обработки этой же порции расплава сухим хлористым водородом, имел потенциал $-0,583 \text{ в}$.

Окончательное суждение о химизме электродного процесса при осаждении нестехиометрических осадков пока сделать трудно, однако исходя из изложенного выше можно полагать, что ответственным за этот процесс может быть не только термическое разложение уранилхлорида [9], но и разряд на катоде хлоруранат-ионов:



хотя разложение уранилхлорида в расплаве при вакуумной обработке идет интенсивно до U_3O_8 даже при $400^\circ C$ и в присутствии тетрахлорида урана (см. таблицу).

Таким образом, состав и структура катодного осадка определяются соотношением кислородных форм ионов урана в расплаве. Роль добавок тетра-

хлорида и обработки хлористым водородом состоит в основном в удалении избыточного кислорода из ванны.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Барабошкин, К. А. Калнев. Атомная энергия, 25, 193 (1968).
2. А. Н. Барабошкин, Л. Т. Косихин, Н. А. Салтыкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 5, 89 (1964).
3. М. В. Смирнов, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин, М. В. Перфильев. Докл. АН СССР, 130, № 3, 581 (1960).
4. W. F. Schottky. Zs. phys. Chem., Neue Folge, 31, 40 (1962).
5. Thermodynamic and Transport Properties of Uranium Dioxide and Related Phases. International Atomic Agency, Vienna, 1965.
6. Л. М. Ковба, Е. А. Ипполитова, Ю. П. Симанов, В. И. Спицын. Докл. АН СССР, 120, 1042 (1958).
7. К. М. Ефремова, Е. А. Ипполитова, Ю. П. Симанов, В. И. Спицын. Там же, 124, 1057 (1959).
8. Л. М. Видавский, Л. М. Ковба, Е. А. Ипполитова, В. И. Спицын. Исследования в области химии урана. М., Изд-во МГУ, 1961, стр. 59.
9. М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, А. П. Корюшин. Атомная энергия, 22, 30 (1967).

УДК 621.357.6

А. Н. БАРАБОШКИН, В. В. ПУЗАКОВ, К. П. ТАРАСОВА

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛОШНЫХ ОСАДКОВ ДВУОКСИ УРАНА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Сплошные плотные осадки двуокиси урана могут быть получены электролизом хлоридных расплавов щелочных металлов и хлорида уранила. Непременным условием того, чтобы осадки росли как сплошные, является близость их состава к стехиометрическому. Это может быть достигнуто введением в расплав тетрахлорида урана или проведением опыта в атмосфере сухого хлористого водорода. Другим важным фактором, определяющим структуру осадка, является температура электролиза. Понижение температуры с 800 до 600°С приводит к значительному уменьшению пористости осадков двуокиси.

В многочисленных работах по получению монокристаллической [1, 2] и поликристаллической двуокиси урана электролизом хлоридных расплавов [3—9] приводятся данные опытов, выполненных при вполне определенных условиях. Систематические наблюдения за влиянием параметров электролиза на структуру катодных осадков почти отсутствуют. До сих пор не совсем ясен механизм катодного осаждения нестехиометрической двуокиси урана [4, 5, 7] и причина резкого изменения структуры осадка при не очень больших отклонениях состава от стехиометрии ($O/U=2,0 \div 2,25$), хотя строение кристаллической решетки при таких отклонениях от стехиометрии меняется не существенно [10].

Методика эксперимента

Опыты по электролитическому осаждению двуокиси урана проводились в герметически закрываемой кварцевой пробирке. В качестве электролита использовалась эквимольная смесь хлоридов калия и натрия, содержащая хлорид уранила с добавкой тетрахлорида урана. Расплав, содержащий хлорид уранила, получали окислением тетрахлорида урана, растворенного в расплаве-растворителе, продуванием сухого воздуха через расплав. Катодом служила платиновая проволока или пластина, анодом — стержни спектрально чистого угля.

Фазовый состав осадков контролировался рентгенографическим [10] и полярографическим анализом [11].

Результаты опытов

Тетрахлорид урана. Опыты по выяснению влияния добавок UCl_4 проводили при концентрации уранилхлорида в расплаве 30,0 вес.% и температуре 800°С (в атмосфере инертного газа). Установлено, что наиболее сильное влия-

ние на структуру осадков оказывают небольшие добавки UCl_4 (табл. 1). Из рыхлых дендритных зерна осадка становятся хорошо сцепленными и между собой, и с катодом. В дальнейшем структура не меняется, лишь измельчаются зерна и поверхность становится более гладкой.

Таблица 1

Зависимость фазового состава и структуры осадка двуокиси урана от условий электролиза в расплаве $KCl-NaCl-UO_2Cl_2-UCl_4$

U^{4+} , вес. %	UO_2Cl_2 , вес. %	t , °C	i_K , ма/см ²	Выход по току, %	Параметры кристалли- ческой ре- шетки, Å*	Фазовый состав	Структура осадка
0	30	800	200	97,9	5,447	$UO_{2,21}$	Отдельные игольча- тые кристаллы
1	30	800	200	98,0	5,456	$UO_{2,1}$	Кристаллы октаэдри- ческой формы
3	20	800	200	98,0	5,467	$UO_{2,02}$	Сплошной
5	15	800	200	90,0	5,470	$UO_{2,00}$	Сплошной, сцеплен- ный
10	27	800	200	99,0	5,471	$UO_{2,00}$	Сплошной
15	30	800	5	99,0	5,468	$UO_{2,01}$	То же
15	35	800	20	96,0	5,467	$UO_{2,01}$	Сплошной, плотный
15	30	800	1000	97,5	5,469	$UO_{2,01}$	Сплошной
15	35	800	5000	98,0	5,468	$UO_{2,01}$	Двухслойный: внут- ренний слой — коричне- вый порошок, наруж- ный — плотный, сцеп- ленный
5	2,7	800	200	42,0	5,472	$UO_{2,00}$	Коричневый порошок
5	27	700	200	99,8	5,469	$UO_{2,01}$	Сплошной, мелко- кристаллический
5	27	900	200	99,0	5,464	$UO_{2,00}$	Рыхлый, крупнокри- сталлический

* Параметр кристаллической решетки определен с точностью $\pm 0,003$ Å.

Одновременно со структурой меняется и фазовый состав осадка от U_4O_9 до близкой к стехиометрии двуокиси (см. табл. 1). Минимальная концентрация UCl_4 , требуемая для стехиометричности осадка, составляет при $800^\circ C$ 4—5 вес. %.

Начальная плотность тока изучалась на расплавах, содержащих 30—35 вес. % UO_2Cl_2 и 15,0 вес. % UCl_4 . Установлено, что при изменении плотности тока от 5 до 2000 ма/см² структура осадка существенно не менялась, уменьшались лишь размеры зерен в нем. Однако при $i=5$ а/см² осадок становился двухслойным. Ближний к катоду слой состоял из мелких не сцепленных с катодом и между собой частиц коричневой UO_2 ; наружный слой по структуре подобен осадкам, полученным при низкой плотности тока.

Такая структура осадка объясняется тем, что на первом этапе электролиза плотность тока превышает предельную диффузионную и идет процесс вторичного восстановления ионов уранила ионами трехвалентного урана. Затем, поскольку процесс этот идет в непосредственной близости от катода, поверхность которого к тому же облегчает зародышеобразование частичек двуокиси, эффективная площадь катода возрастает, ток становится ниже предельного диффузионного и на катоде начинается первичный разряд уранил-ионов до двуокиси.

Атмосфера. Условия проведения опытов были те же, что и в предыдущем случае, но электролит не содержал добавки UCl_4 . Предварительно расплав очищали продувкой HCl в течение 1 ч. Результаты опытов показали (табл. 2), что в атмосфере сухого воздуха, инертного газа и хлора получают пори-

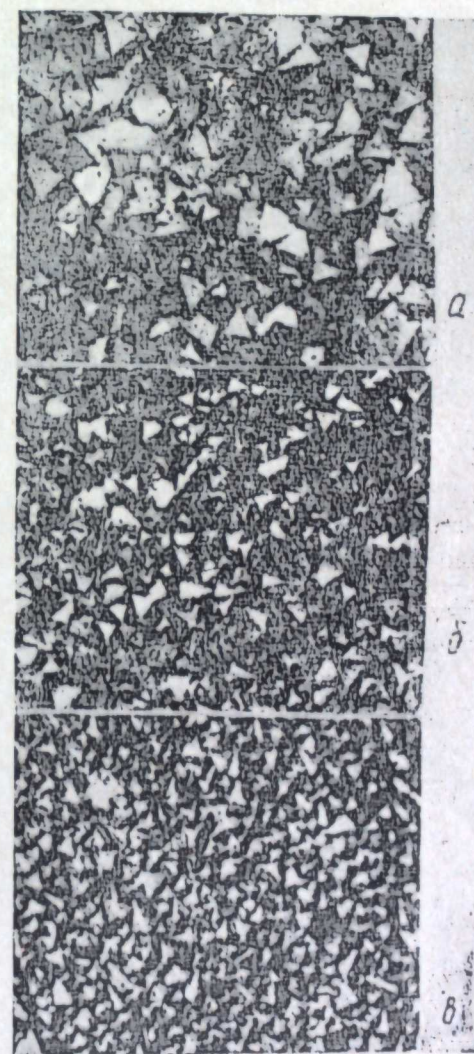


Рис. 1. Поверхность осадков двуокиси урана, полученных из расплава $KCl-NaCl-UO_2Cl_2$ при $C_{U^{4+}}=5,5$ вес. %, $t=800^\circ C$, $i=200$ ма/см². $\times 10$.
 $C_{UO_2Cl_2}$: а — 15, б — 7,5, в — 4,7 вес. %.

стые рыхлые осадки, содержащие большое количество солей. В атмосфере HCl они становятся сплошными, компактными, беспористыми, с плотностью, близкой к теоретической. Существенно меняется при этом и фазовый состав осадков.

Таблица 2
Влияние атмосферы на фазовый состав и структуру осадков двуокиси урана, полученных из расплава KCl—NaCl—UO₂Cl₂ ($q=0,5$ а.ч, $t=800^\circ\text{C}$, $C_{\text{UO}_2\text{Cl}_2}=20$ вес. %, $i_k=200$ ма/см²)

Атмосфера	Выход по току, %	Фазовый состав, O/U		Структура осадка
		I*	II	
Хлористый водород	89	2,000	2,006	Сплошной, плотный, хорошо сцепленный с основой
Хлор	91	2,025	2,018	Отдельные кристаллы октаэдрической формы
Инертный газ . . .	93	2,060	2,081	Отдельные кристаллы, осыпается при отмывке
Сухой воздух . . .	94	2,100	—	Отдельные кристаллы дендритной формы

* I — результаты рентгенографического, II — полиграфического анализа.

Концентрация хлорида уранила. Понижение концентрации хлорида уранила в расплаве при неизменной начальной плотности тока приводит к изменению размера зерен катодного осадка (рис. 1). При плотности тока $0,2$ а/см²

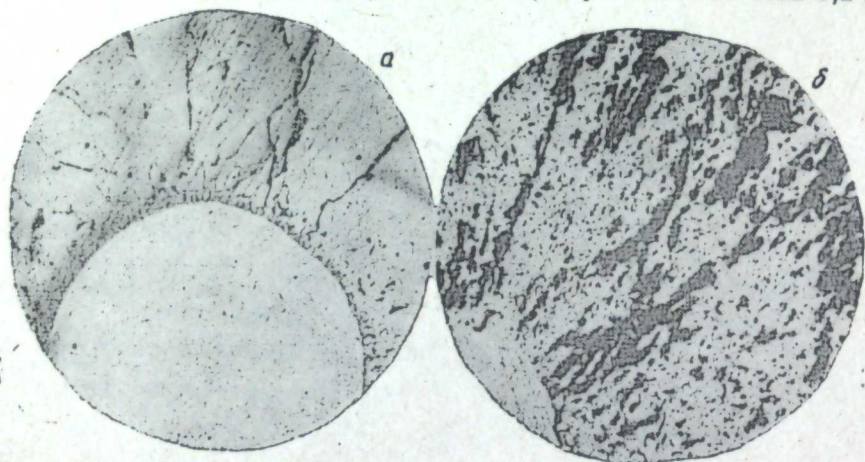


Рис. 2. Шлифы поперечного сечения осадков двуокиси урана, полученных из расплава BaCl₂—KCl—NaCl—UO₂Cl₂ при $C_{\text{UO}_2\text{Cl}_2}=18$ вес. %, $C_{\text{U}^{4+}}=6$ вес. %, $i_k=100$ ма/см². ×50. Температура: а — 600, б — 800° С.

нижний предел концентрации для получения сплошных катодных осадков составляет примерно 3—3,5 вес. % UO₂Cl₂. При концентрации ниже этой величины структура осадка сильно меняется. Она становится подобной структуре внутреннего слоя катодного осадка, полученного при концентрации уранила 35 вес. % и начальной плотности тока 5 а/см² (см. табл. 1). Выход по току при этом снижается и резко возрастает количество захваченного электролита.

Температура электролиза. Исследования осаждения двуокиси урана из NaCl—KCl—UO₂Cl₂ в зависимости от температуры электролиза показали, что с понижением температуры от 900 до 700°С осадки становятся более мелкокристаллическими и плотными. Улучшится ли структура осадков, если снизить температуру электролиза до 600°С? В опытах нами были использованы более низкоплавкие электролиты, а именно BaCl₂—KCl—NaCl и PbCl₂—KCl.

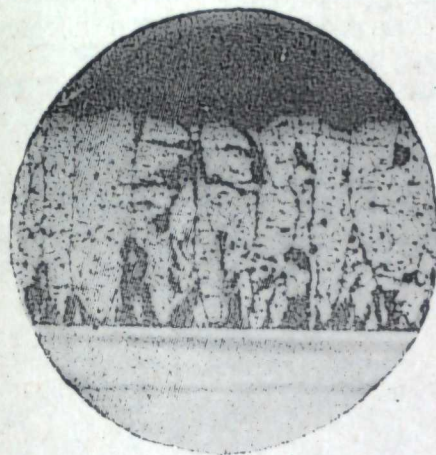


Рис. 3. Шлиф поперечного сечения осадка двуокиси урана, полученного из расплава KCl—PbCl₂—UO₂Cl₂ при $C_{\text{UO}_2\text{Cl}_2}=35$ вес. %, $C_{\text{U}^{4+}}=6$ вес. %, $t=600^\circ\text{C}$, $i_k=500$ ма/см². ×50.

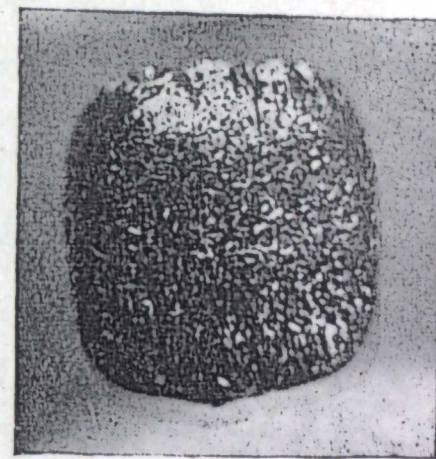


Рис. 4. Осадок двуокиси урана, полученный из расплава KCl—NaCl—UO₂Cl₂ при $C_{\text{UO}_2\text{Cl}_2}=28$ вес. %, $C_{\text{U}^{4+}}=5,5$ вес. %, $t=800^\circ\text{C}$; $i_k=500$ ма/см², $q=10$ а.ч. ×2,5.

При осаждении двуокиси урана из BaCl₂—KCl—NaCl—UO₂Cl₂ с понижением температуры электролиза от 800 до 600°С наблюдалось значительное уменьшение пористости осадков (рис. 2). При этом осадки оставались столбчатыми, хорошо сцепленными с подкладкой. Подобная структура осадков наблюдалась также при осаждении двуокиси урана из PbCl₂—KCl—UO₂Cl₂ при температуре 600°С (рис. 3). Таким образом, снижение температуры является важным фактором для получения плотных, беспористых осадков двуокиси урана из хлоридных расплавов.

Количество электричества. Опыты по длительному электролизу показали, что катодные осадки двуокиси урана и при значительных толщинах остаются хорошо сцепленными, причем поверхность их становится более гладкой и кое-где как бы сплавлена (рис. 4). В связи с этим осадок захватывает меньше расплава. Следует отметить, однако, некоторое снижение выхода по току с длительностью электролиза (табл. 3).

Обсуждение результатов

Состав осадка Как видно из табл. 1 и 2, стехиометрическая (в пределах точности наших определений) двуокись урана получается либо при добавлении

Таблица 3
Результаты опытов по длительному электролизу расплава KCl—NaCl—UO₂Cl₂—UCl₄ ($C_{\text{UO}_2\text{Cl}_2}=33,8$ вес. %, $t=800^\circ\text{C}$, $C_{\text{U}^{4+}}=5,5$ вес. %)

i , ма/см ²	q , а.ч	Вес осадка, г	Выход по току, %
200	1,5	6,13	82,0
200	3,0	11,04	73,5
500	5,0	18,05	72,0
500	10,0	28,90	60,0

к расплаву тетрахлорида урана, либо при длительной обработке его сухим хлористым водородом. Барботаж через расплав хлора не позволяет полностью освободиться от излишнего кислорода в осадке. Очевидно, это нельзя полностью объяснить лишь термическим разложением расплава [12], поскольку хлор должен подавлять этот процесс. Вероятно, нестехиометричность связана также с наличием в расплаве кислородсодержащих ионов урана с отношением O/U > 2, возможно, в форме уранатов или хлоруранатов [6, 13]. Добавки UCl₄ и продукта HCl удаляют их из электролита.

Связь структуры осадка с его составом. Приведенный экспериментальный материал свидетельствует о существенной связи структуры катодного осадка с его составом. Уже сравнительно небольшой избыток кислорода в двуокиси сверх стехиометрического приводит к нарушению сплошности осадка и развитию сильно вытянутых пластинчатых или дендритных изолированных форм

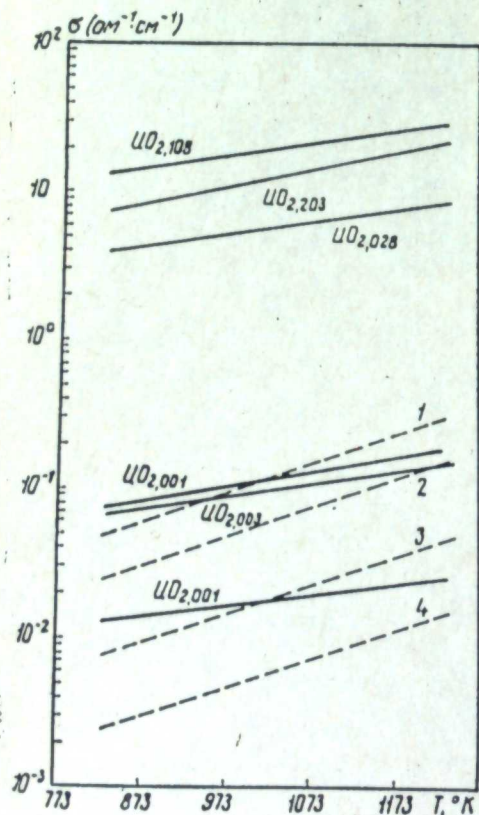


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности окислов урана состава UO_{2+x} и величины $\sigma_{эф}$. Сплошные кривые — электропроводность окислов, штриховые — $\sigma_{эф}$; Концентрации уранилхлорида в расплаве: 1 — 64,5; 2 — 21,5; 3 — 10,75; 4 — 2,15 вес. %.

на взяты из работ Аронсона [16] и Нагельса [17], значения коэффициентов диффузии — из работы Скибы, Смирнова и Хаземовой [18].

Как видно, соизмеримыми по порядку величины с $\sigma_{эф}$ для расплава являются лишь удельные электропроводности весьма близких к стехиометрии осадков, что, учитывая возможные неточности измерений и вычислений, позволяет предполагать соблюдение для них условия устойчивости фронта роста (1). Напротив, уже окисел с составом UO_{2,03}, имеющий электропроводность на два порядка большую, должен образовывать дендритные кристаллы.

кристаллов, хотя при этом кристаллическая решетка окислов урана почти не изменяется [10]. Этот факт наблюдался и ранее [1, 4, 5], однако объяснения он до сих пор не получил.

По нашему мнению, такая связь структуры с составом может быть объяснена с точки зрения теории устойчивости фронта роста осадка [14, 15]. Как следует из этой теории, рост дендритов должен подавляться, если

$$\sigma_{oc} < \sigma_{эф}, \quad (1)$$

где σ_{oc} — удельная электропроводность осадка, $\sigma_{эф}$ — эффективная электропроводность расплава. Для растворов соли осаждаемого вещества в соли-растворителе при $i < i_{пр}$

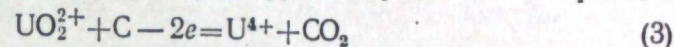
$$\sigma_{эф} \approx \frac{z^2 F^2 \cdot DC^0}{RT}, \quad (2)$$

где z , D и C^0 — заряд, коэффициент диффузии и объемная концентрация разряжающегося [иона, соответственно.

На рис. 5 приведено сопоставление величин σ_{oc} и $\sigma_{эф}$ для разных составов окислов урана, концентраций уранилхлорида в расплаве и температур. Данные по электропроводности двуокиси ура-

Сглаживание поверхности осадка при длительном электролизе. Из рис. 1 видно, что хотя рост дендритов и подавляется, но поверхность осадков остается шероховатой с четко выраженными гранями выходящих на поверхность зерен. Это означает, что превышение $\sigma_{эф}$ над σ_{oc} не настолько велико, чтобы подавить действие сил кристаллической решетки, стремящихся к огранке зерен кристаллов плоскостями с наименьшей межфазной энергией. Иная структура поверхности получилась в опытах по длительному электролизу. В этом случае осадки имели гладкую округлую (как бы оплавленную) форму межфазной границы (см. рис. 4). Второй особенностью длительного электролиза являлось значительное снижение выхода по току (см. табл. 3).

Нам кажется, что эта связь сглаживания фронта роста осадка с уменьшением выхода по току не случайна и объясняется следующим. При длительном электролизе с графитовым анодом происходит обеднение расплава по уранил-ионам и накопление в нем тетрахлорида урана. Предельный ток реакции

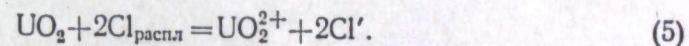


оказывается превзойденным и на аноде начинает выделяться хлор. Он растворяется в электролите и, переносясь к катоду, вызывает снижение выхода двуокиси урана по току. Как показано ниже, это приводит к дополнительному сглаживающему эффекту.

Для простоты расчета будем считать, что весь ток электролиза тратится на осаждение двуокиси урана в соответствии с реакцией



и на этот процесс накладывается растворение двуокиси урана диффундирующим к катоду элементарным хлором:



Для реакции (4) микрораспределение тока по высоте y профиля поверхности катода описывается уравнением [15]

$$\frac{di_k}{dy} = \frac{2\pi \cdot i_{ср}}{L} \cdot \frac{\sigma_{oc} - \sigma_{эф}}{\sigma_{oc} + \sigma_{эф}}, \quad (6)$$

где L — «длина волны» шероховатости профиля поверхности осадка, $i_{ср}$ — средняя плотность тока.

Если концентрация элементарного хлора у поверхности осадка близка к нулю для реакции (5), распределение потока хлора (j_{Cl}) будет подчиняться закономерности

$$\frac{dj_{Cl}}{dy} = \frac{2\pi}{L} j_{ср}, \quad (7)$$

где $j_{ср}$ — средний поток хлора к поверхности осадка.

Потоку хлора отвечает, согласно реакции (5), обратный поток уранил-ионов

$$j_{корр} = -j_{Cl}, \quad (8)$$

и соответствующий ему ток коррозии двуокиси

$$i_{корр} = -2Fj_{Cl}, \quad (9)$$

$$\frac{di_{корр}}{dy} = -\frac{4F\pi}{L} j_{корр}. \quad (10)$$

Выход по току, очевидно, равен

$$\eta = \frac{i_{ср} - i_{корр}}{i_{ср}}. \quad (11)$$

Откуда, учитывая (9), получаем

$$j_{\text{кор}} = \frac{(1-\eta) i_{\text{ср}}}{2F} \quad (12)$$

Подставляя значение $j_{\text{кор}}$ из (12) в (10), получим

$$\frac{di_{\text{кор}}}{dy} = -\frac{2\pi}{L} (1-\eta) i_{\text{ср}} \quad (13)$$

Результирующее распределение тока осаждения двуокиси на катоде находим, суммируя выражения (6) и (13)

$$\frac{di}{dy} = \frac{2\pi}{L} i_{\text{ср}} \left[\frac{\sigma_{\text{м}} - \sigma_{\text{эф}}}{\sigma_{\text{м}} + \sigma_{\text{эф}}} - (1-\eta) \right], \quad (14)$$

откуда условие сглаживания фронта роста ($di_{\Sigma}/dy=0$)

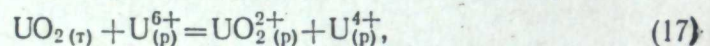
$$\eta < \frac{2\sigma_{\text{эф}}}{\sigma_{\text{м}} + \sigma_{\text{эф}}} \quad (15)$$

При выходе по току, равном 0,5, осадок будет гладким при

$$\sigma_{\text{эф}} > \frac{1}{3} \sigma_{\text{ос}}, \quad (16)$$

т. е. сглаживание будет идти при значительно большей электропроводности осадка, чем в отсутствие коррозии.

Заметим, что разобранный механизм сглаживания будет справедлив и при любом другом химизме коррозии двуокиси урана на катоде. Обязательное условие его осуществления — близость к нулю концентрации окислителя у поверхности осадка двуокиси. Поскольку усиление коррозии связано с увеличением концентрации тетраоксида в расплаве [6], более вероятна коррозия двуокиси за счет окисления двуокиси шестивалентными ионами урана:



которые вновь регенерируются из U^{4+} на аноде [19].

ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Robins. J. Nucl. Mater., **3**, 294 (1961).
2. F. A. Scott, L. K. Mudge. J. Nucl. Mater., **9**, 245 (1963).
3. I. E. Benedick, K. M. Harmon, I. Jansen, L. K. Mudge, F. A. Scott. New nuclear materials including nonmetallic fuels. Proc. Conf. Prague, I. Vienna, 1963.
4. R. S. Wilks. J. Nucl. Mater., **7**, 157 (1962).
5. I. R. Chalkley. J. Less-Common Metals, **3**, 98 (1961).
6. M. Schlechter. J. Nucl. Mater., **10**, 145 (1963).
7. R. G. Robins. J. Nucl. Mater., **2**, 189 (1960).
8. R. W. Stromatt. J. Electrochem. Soc., **110**, 181 C (1963).
9. M. Schlechter. J. Natur. Mater., **15**, 3 (1965).
10. R. A. Wolfe. Thermodynamic and Transport Properties of Francium Dioxide and Related Phases. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965.
11. J. C. Tondanaische, T. Kikindai. Bull. Soc. Chim France, **3**, 875 (1966).
12. М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, А. П. Корюшин. Атомная энергия, **22**, 30 (1967).
13. Л. М. Видавский, Л. М. Ковба, Е. А. Ипполитова, В. И. Спицын. Исследования в области химии урана. М., Изд-во МГУ, 1961, стр. 59.
14. А. Н. Барабошкин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 8, 85 (1966).
15. А. Н. Барабошкин, М. И. Брайнин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 11, 13 (1968).
16. S. Aronson, I. E. Rulli, V. E. Schaner. J. Chem. Phys., **35**, 1382 (1961).
17. P. Nagels, I. Devreisc, M. Danauer. J. Appl. Phys., **35**, 1173 (1964).
18. О. В. Скиба, М. В. Смирнов, Т. Ф. Хаземова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 4, 11 (1963).
19. R. D. Olander, J. L. Samahort. Amer. Inst. Chem. Eng. J., **12**, 4, 693 (1966).

УДК 536.77 : 541.134;
541.135.3

А. В. ПОКРОВСКИЙ, М. В. СМИРНОВ, Н. А. ЛОГИНОВ

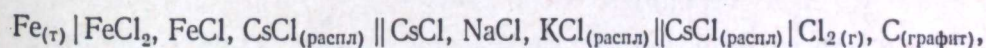
ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ Fe(I)/Fe, Fe(II)/Fe В РАСПЛАВЛЕННОМ ХЛОРИДЕ ЦЕЗИЯ

Измерены в зависимости от температуры и концентрации равновесные потенциалы железа в расплаве хлорида цезия. На основании экспериментальных данных получены уравнения температурной зависимости кажущихся стандартных потенциалов Fe(I)/Fe, Fe(II)/Fe в исследованном солевом расплаве.

Настоящая работа является продолжением исследования электрохимического поведения металлического железа в расплавленных хлоридах щелочных металлов и их смесях в зависимости от температуры, концентрации его ионов в электролите и радиуса катиона соли-растворителя. Ранее нами были проведены измерения равновесных потенциалов железа в расплавах NaCl, NaCl—KCl и KCl и показано, что в равновесии с металлом наряду с двухвалентными находятся и одновалентные ионы. Это позволило найти кажущиеся стандартные электродные потенциалы Fe(I)/Fe и Fe(II)/Fe в этих средах [1, 2]. Присутствие одновалентного железа имеет большое значение, так как оно ответственно за бестоковый перенос металла в расплаве и коррозию.

Поэтому представляло большой как теоретический, так и практический интерес выяснить, как меняется равновесный потенциал и доля одновалентного железа в ряду NaCl—KCl—CsCl. Нам известны результаты измерений равновесных потенциалов железа в расплавленной смеси CsCl—KCl [3]. Данные по взаимодействию металлического железа с его ионами в расплаве CsCl отсутствуют.

Разность потенциалов между железным и хлорным электродами измеряли в ячейке типа



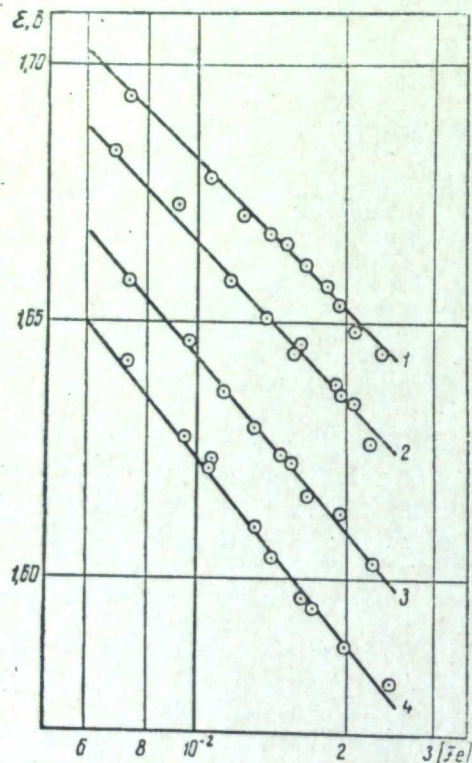
устройство которой не отличалось от ранее применяемых [4]; методика проведения эксперимента и ее особенности для опытов с железом подробно описаны в работе [1]. Электролит — хлористый цезий — готовили из соли квалификации «х. ч.». Electroды изготовляли из литого железа, содержащего 0,04% примесей.

Измерения проводились в расплавах, содержащих 0,7—2,4 мол.% железа. При этих концентрациях коэффициенты активности хлоридов достигают своей предельной величины f^* и практически перестают меняться при дальнейшем разбавлении.

Результаты измерений представлены графически на рисунке в виде изотерм э. д. с., описываемых эмпирическими уравнениями, найденными из экспериментальных данных способом наименьших квадратов:

$$\begin{aligned} E_{973^\circ\text{K}} &= 1,486 - 0,0980 \cdot \lg [\text{Fe}] \pm 0,002 \text{ в}; \\ E_{1033^\circ\text{K}} &= 1,457 - 0,1047 \cdot \lg [\text{Fe}] \pm 0,001 \text{ в}; \\ E_{1103^\circ\text{K}} &= 1,416 - 0,1130 \cdot \lg [\text{Fe}] \pm 0,001 \text{ в}; \\ E_{1173^\circ\text{K}} &= 1,379 - 0,1213 \cdot \lg [\text{Fe}] \pm 0,002 \text{ в}. \end{aligned}$$

Средняя валентность ионов железа, найденная из величины предлогарифмических коэффициентов, получается нецелочисленной. Это говорит о том, что приведенные уравнения не являются уравнениями Нернста, так как в равновесии с металлом находятся ионы как двух-, так и одновалентного железа. При изменении температуры от 973 до 1173°K средняя валентность меняется от 1,97 до 1,92.



Изотермы равновесных значений э. д. с. ячейки с железным и хлорным электродами в расплавленном хлориде цезия.

1 — 973; 2 — 1033; 3 — 1103; 4 — 1173°K.

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe(I)/Fe}}^* &= -1,407 + 4,16 \cdot 10^{-4} T \text{ в}, \\ E_{\text{Fe(II)/Fe}}^* &= -1,984 + 5,09 \cdot 10^{-4} T \text{ в}. \end{aligned}$$

Из соотношения $E_{\text{Fe(II)/Fe(I)}}^* = 2E_{\text{Fe(II)/Fe}}^* - E_{\text{Fe(I)/Fe}}^*$ была определена температурная зависимость формального окислительно-восстановительного потенциала Fe(II)/Fe(I) относительно хлорного электрода сравнения:

$$E_{\text{Fe(II)/Fe(I)}}^* = -2,561 + 6,02 \cdot 10^{-4} T \text{ в}.$$

Величины кажущихся стандартных электродных потенциалов $E_{\text{Fe(II)/Fe}}^*$ в расплавах NaCl и CsCl, KCl и CsCl при 1173°K по мере замены катионов натрия на катионы цезия смещаются в сторону более электроотрицательных значений на 0,173, а в случае калия на 0,057 в.

Зная температурные зависимости Fe(I)/Fe и Fe(II)/Fe, можно найти кажущиеся стандартные значения изменения парциальной энергии Гиббса при реакции образования разбавленных растворов хлоридов железа в расплаве хлорида цезия:

Доли ионов Fe(I) и величины кажущихся стандартных электродных потенциалов Fe(I)/Fe и Fe(II)/Fe в расплавленном хлориде цезия

T, °K	[Fe]	$-E_{\text{Fe}}^*$, в	$x_{\text{Fe(I)}}$	$-E_{\text{Fe(I)/Fe}}^*$, в	$-E_{\text{Fe(II)/Fe}}^*$, в
973	$2,331 \cdot 10^{-2}$	1,646	0,020	1,001	1,487
	$7,29 \cdot 10^{-2}$	1,695	0,035		
1033	$2,256 \cdot 10^{-2}$	1,629	0,031	0,980	1,459
	$6,92 \cdot 10^{-2}$	1,683	0,054		
1103	$2,278 \cdot 10^{-2}$	1,603	0,046	0,951	1,421
	$7,37 \cdot 10^{-2}$	1,658	0,080		
1173	$2,431 \cdot 10^{-2}$	1,577	0,060	0,918	1,386
	$7,29 \cdot 10^{-2}$	1,640	0,107		

$$\Delta \bar{G}_1^* = -32450 + (9,6 + 4,576 \lg [\text{Fe(I)}]) T \text{ кал/моль},$$

$$\Delta \bar{G}_2^* = -91500 + (23,5 + 4,576 \lg [\text{Fe(II)}]) T \text{ кал/моль}.$$

Из литературных данных по термодинамике FeCl₂ [7] легко рассчитать величину изменения парциальной энергии Гиббса при смешении жидкого дихлорида железа с расплавом CsCl:

$$\Delta \bar{G}_{\text{смеш}}^* = -22300 + (7,4 + 4,576 \lg [\text{Fe(II)}]) T \text{ кал/моль}.$$

Выражение для температурной зависимости кажущейся константы равновесия реакции $\text{FeCl}_2(\text{распл}) + \text{Fe}(\text{т}) \rightleftharpoons 2\text{FeCl}(\text{распл})$ в расплавленном хлористом цезии имеет вид:

$$\lg K^* = \frac{2 \cdot 10^4}{1,984 \cdot T} (E_{\text{Fe(II)/Fe}}^* - E_{\text{Fe(I)/Fe}}^*) = 0,937 - \frac{5820}{T}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Смирнов, А. В. Покровский, Н. А. Логинов. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 14, 47 (1970).
2. М. В. Смирнов, А. В. Покровский, Н. А. Логинов. Там же, вып. 14, стр. 55 (1970).
3. Н. Kühnl, G. Besenbruch. Zs. anorg. allgem. Chem., 345. Н. 5-6, 294 (1966).
4. М. В. Смирнов, Н. А. Логинов. Изв. СО АН СССР, № 4, 64 (1962).
5. М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 3, 3 (1962).
6. М. В. Смирнов, В. Я. Кудряков. Там же, вып. 12, 59 (1969).
7. К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., «Металлургия», 1965, стр. 100.

УДК 541.138—143: 546.3—19

В. Е. СОЛОМАТИН, Н. И. КОРНИЛОВ, Н. Г. ИЛЮЩЕНКО

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ

Изучено взаимодействие железа и никеля в расплавленной эквимольной смеси хлоридов калия и натрия в интервале температур 973—1173° К при различной концентрации хлористого железа в зависимости от межэлектродного расстояния в процессе диффузионного насыщения поверхности никелевых образцов железом.

Взаимодействие металлов в расплавленных солях, связанное с переносом электроотрицательного металла на электроположительный, описано в литературе сравнительно недавно. Тем не менее оно нашло отражение в виде статей и патентных заявок на получение поверхностных сплавов, обладающих специальными свойствами [1—8].

На основании проведенных исследований высказано предположение, что в основе сплавообразования лежит процесс взаимодействия ионов низшей валентности электроотрицательного металла с электроположительным [5—8]. Эта точка зрения была проверена на ряде металлов. Метод диффузионного насыщения металлов в расплавленных солях обладает во многих случаях преимуществами перед другими методами. Поэтому исследование процессов взаимодействия металлов в расплавленных солях имеет большое практическое значение и теоретический интерес.

Настоящая работа поставлена с целью изучения кинетики взаимодействия железа с никелем в расплавленных хлоридах калия и натрия.

Методика эксперимента

Для изучения взаимодействия металлов в расплавленных солях успешно применяется электрохимический метод [5,9,10]. Два металла, погруженные в расплавленную соль, содержащую ионы более электроотрицательного металла, могут быть представлены в виде ячейки типа:

$$\text{Me}_1 \left| \text{расплавленная соль, содержащая } \text{Me}_1^{m+} \text{ и } \text{Me}_1^{n+} \right| \text{Me}_2,$$

где Me_1 — более электроотрицательный металл, чем Me_2 ,
 Me_1^m и Me_1^{n+} — ионы разной валентности Me_1 .

Измеряя электродные потенциалы Me_1 и Me_2 относительно какого-нибудь электрода сравнения, мы можем связать изменение электродного потенциала во времени с изменением поверхностного состава Me_2 . Весовой, химический, металлографический и другие методы анализа помогают получить полную информацию о взаимодействии металлов в расплавленных солях. Метод из-

мерения э. д. с. позволяет получать данные об изменении состава поверхностного слоя непосредственно в процессе опыта.

Конструктивное оформление ячейки, использованной в опыте, схематически изображено на рис. 1. Капсула представляла собой кварцевый стаканчик диаметром 8—10 мм, в стенке которого имелось отверстие 0,5—1 мм. Образцы изготовляли под диаметр капсулы с небольшим зазором и крепили на молибденовой проволоке, экранированной от расплава и металла алундовыми или кварцевыми трубочками. Для исключения конвективных потоков пространство между образцами заполняли порошком окиси магния, предварительно прокаленного при 1000° С в течение 2 суток.

Размер частиц окиси магния составлял примерно 2—3 мк. Удельный вес, определенный пикнометрически, был близок к табличным данным — 3,32 г/см³. Пористость была примерно одинакова во всех опытах — 0,85.

Расстояние между электродами меняли от 0,1 до 0,6 см, опыты проводили при температурах 973, 1023, 1073, 1123 и 1173° К. В качестве электродов были использованы образцы из армо-железа и никеля марки НО (ГОСТ 849—56). Электроды перед опытом шлифовали, полировали, промывали спиртом и взвешивали на аналитических весах с точностью ±0,1 мг, после чего образцы крепили на токопроводах.

Электролитом служила эквимольная смесь хлоридов калия и натрия с добавкой хлористого железа, концентрацию которого меняли от 0,1 до 2,5 вес. % Fe. Для приготовления электролита использовали хлориды калия и натрия марки «х. ч.». Хлористое железо имело квалификацию «ч. д. а.». Удаление влаги из солей и их сплавление проводили под током сухого хлористого водорода, после чего электролит выдерживали с порошком железа при температурах эксперимента в течение нескольких часов. Затем опускали железный электрод сравнения, который выдерживали в электролите до установления постоянного значения потенциала относительно хлорного электрода сравнения. Опыты показали, что потенциал железного электрода устанавливался за 1—3 ч и практически не изменялся в наших условиях в течение 2 суток, что позволило в дальнейшем все измерения производить относительно железного электрода сравнения.

После выдержки электрода сравнения опускали кварцевую капсулу и через 5—10 мин проводили измерения электродвижущих сил: ϵ_0 — между электродом сравнения и железным электродом в кварцевой капсуле, ϵ — между железным электродом в капсуле и никелевым образцом. После опыта образцы отмывали от электролита и взвешивали. Электролит, где находился электрод сравнения, анализировали на содержание железа. Спектральный анализ поверхностных слоев железных электродов на содержание никеля дал отрицательный результат.

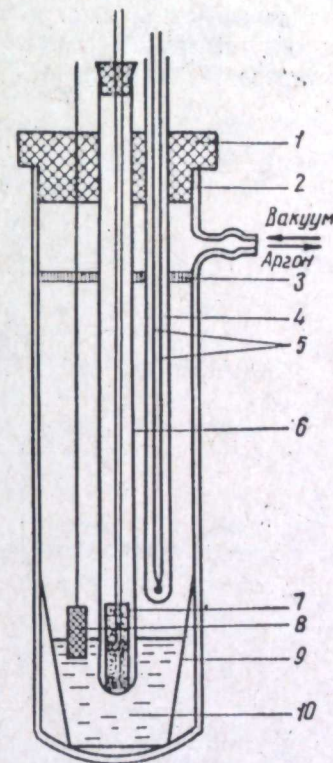


Рис. 1. Ячейка для измерения э. д. с.

1 — резиновая пробка, 2 — кварцевая пробирка, 3 — экран из фторопласта, 4 — алундовый чехол, 5 — термопара, 6 — кварцевый чехол с отверстием \varnothing 2 мм, 7 — капсула с образцами, 8 — железный электрод сравнения, 9 — алундовый тигель, 10 — электролит.

Потенциал железного электрода в капсуле, измеренный относительно железного электрода, в течение первых 2—3 ч сдвигался обычно в более электроотрицательную сторону, в последующем оставался постоянным. Э. д. с. между двумя железными электродами не превышала 5—10 мв во всех опытах.

Уменьшение э. д. с. ячейки во времени при постоянном потенциале железного электрода сравнения свидетельствует о сдвиге потенциала никелевого электрода в отрицательную сторону. Причем особо сильное изменение по-

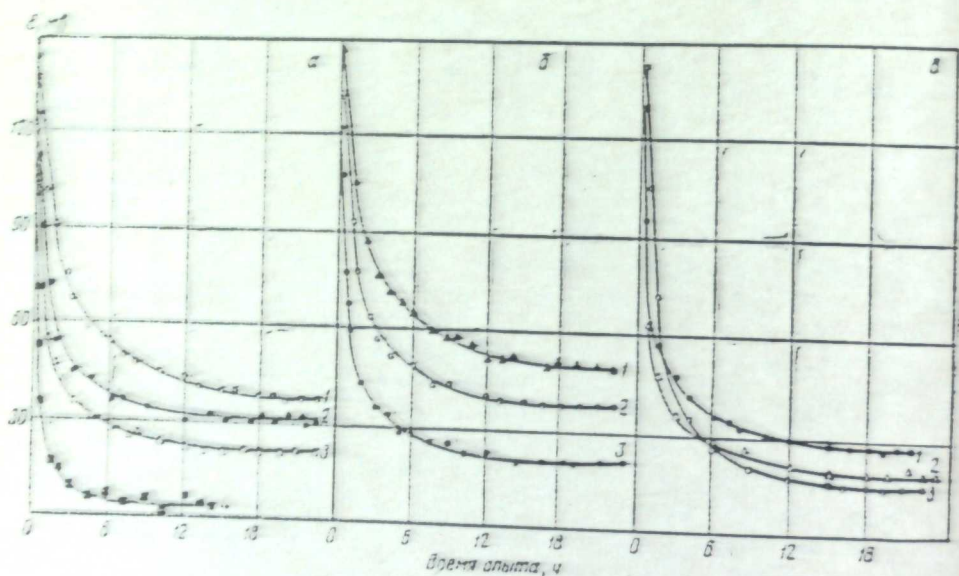


Рис. 2. Изменение электродного потенциала никелевого образца, измеренного относительно железного электрода в капсуле, во времени в зависимости от межэлектродного расстояния (а), концентрации (б) и температуры (в).
 а — $T = 1073^\circ \text{K}$, $C_{\text{Fe}} = 2,1$ вес.%; 1 — 0,6, 2 — 0,4, 3, 4 — 0,2 см (4 — без напылки MgO);
 б — $T = 1073^\circ \text{K}$, $l = 0,2$ см, C_{Fe} : 1 — 0,52, 2 — 0,86, 3 — 2,11 вес.%; в — $C_{\text{Fe}} = 2,16$ вес.%,
 $l = 0,2$ см, T : 1 — 1123, 2 — 1073, 3 — 1023° К.

тенциала наблюдалось в начале опыта, после чего скорость изменения потенциала уменьшалась и величина его довольно длительное время оставалась практически постоянной (± 2 мв).

Такое стационарное значение величины электродного потенциала никелевого образца в наших условиях опытов достигалось в исследуемом интервале температур обычно через 15—18 ч при общей продолжительности опыта 20—22 ч.

На рис. 2 представлены экспериментальные кривые изменения э. д. с. ячейки во времени при различных межэлектродных расстояниях, температурах и концентрациях соли железа в электролите, а также в случае, когда межэлектродное пространство не было заполнено оксидом магния (кривая 4). Характер этой кривой показывает, что потенциал никелевого образца быстро становится равным потенциалу железа.

Опытные значения привеса никелевых образцов в расчете на 1 см² сечения капсулы за 1 ч при разных температурах, концентрациях железа в элек-

тролите и межэлектродных расстояниях довольно хорошо укладываются на прямую, рассчитанную по методу наименьших квадратов

$$\frac{\Delta P}{s \cdot \tau} \cdot 10^{-4} = 2,36 + 1,28 \lg C - 1,96 \lg l - \frac{1780}{T} \pm 0,12, \quad (1)$$

где ΔP — привес никелевого образца, г; s — сечение капсулы, см²; τ — время опыта, ч; C — концентрация железа в электролите, вес. %; l — межэлектродное расстояние, см; T — температура опыта, °К.

Из уравнения (1) следует, что средний удельный привес никелевого образца увеличивается с повышением температуры и концентрации железа в электролите и с уменьшением межэлектродного расстояния.

Значения стационарных потенциалов никелевых электродов, измеренных относительно железного электрода в капсуле, в зависимости от условий опыта могут быть объединены эмпирическим выражением

$$E_{\text{ст}} = 68,70 - 24,07 \lg C + 26,0 \lg l - \frac{12270}{T} \pm 3,20 \text{ мв}. \quad (2)$$

С повышением температуры, увеличением межэлектродного расстояния и уменьшением концентрации железа в электролите стационарный потенциал никелевого электрода принимает более электроположительное значение.

Процесс переноса железа на никель в расплавленных солях по аналогии с работами [5, 9, 10] может быть объяснен взаимодействием ионов низшей валентности железа с никелем по схеме



Образующиеся двухвалентные ионы железа диффундируют через расплав к железному образцу и снова восстанавливаются по реакции



Равновесие этой реакции изучено М. В. Смирновым с сотрудниками [11].

Сдвиг потенциала железного электрода в электроположительную сторону может быть объяснен различием коэффициентов диффузии одно- и двухвалентных ионов железа.

По истечении определенного для данных условий времени, фиксируемого достижением стационарного потенциала, на поверхности никелевого электрода образуется сплав железа с никелем постоянного состава, что подтверждается последующей неизменностью потенциала никелевого электрода во времени.

Постоянство состава поверхностного сплава является результатом равенства двух диффузионных потоков: переноса железа через солевую фазу к никелевому электроду и отвода железа в глубь никеля. Анализ уравнений (1) и (2) показывает, что с повышением температуры увеличивается количество перенесенного железа, однако стационарный потенциал при этом сдвигается в более электроположительную сторону. Из этого можно сделать вывод о том, что в наших условиях влияние температуры на диффузионные процессы в электролите и в металле различно, причем скорость диффузии в металле с повышением температуры увеличивается более заметно, чем в расплавленной соли.

Таким образом, повышение температуры, уменьшение межэлектродного расстояния и увеличение концентрации железа в электролите увеличивает количество перенесенного железа на никель, однако повышение температуры в данном случае не дает возможности получать поверхностные сплавы с большим содержанием железа, хотя количество продиффундировавшего железа в никель при этом растет.

1. N. Cook. Пат. США № 3024175.6.03.1962.
2. Абэ Мицунобу. Яп. пат. кл. 12A212 № 1962. 11.02.1963.
3. Гилл, Шлеткем. Пат. США № 2732321. 24.01.1956.
4. J. V. Steinmann, R. V. Warnock, C. G. Root, A. R. Stetson. J. Electrochem. Soc., 114, № 10, 1018 (1967).
5. Н. И. Корнилов, Н. Г. Илющенко. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 8, 73 (1966).
6. Н. Г. Илющенко, А. И. Анфиногенов, Г. И. Беляева, А. Ф. Плотникова, Н. А. Побейпеч. Там же, вып. 11, 57 (1968).
7. А. И. Анфиногенов, Н. Г. Илющенко, Г. И. Беляев, С. Д. Финкельштейн. Там же, вып. 11, 67 (1968).
8. Г. И. Беляева, Н. Г. Илющенко. Металловедение и термообработка. № 4, 14 (1968).
9. Н. Г. Илющенко, Ю. В. Новокрещенов, А. И. Анфиногенов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 14, 97 (1970).
10. Н. И. Корнилов, Н. Г. Илющенко, В. Е. Соломатин, В. С. Бойденко. Статья в наст. сборнике, стр. 97.
11. М. В. Смирнов, А. В. Покровский, Н. А. Логинов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 14, 47 (1970).

УДК 541.134—143:546.3—19

Н. И. КОРНИЛОВ, Н. Г. ИЛЮЩЕНКО, В. Е. СОЛОМАТИН, В. С. БОЙДЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МАРГАНЦА И АЛЮМИНИЯ В РАСПЛАВЛЕННОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Измерены равновесные электродные потенциалы алюминий-марганцевых сплавов, отвечающих гетерогенной области ($\beta + \gamma$) — фаз диаграммы состояния Al—Mn относительно алюминиевого электрода сравнения при температуре 693—873° К. В качестве электролита использована эвтектическая смесь (3LiCl — 2KCl) + 10 вес. % AlF_3 .

Показано, что в ячейке Al | соль Al^{2+} | Mn происходит перенос алюминия на марганец. Измерение потенциала марганцевого электрода во времени позволяет качественно контролировать характер образующихся поверхностных сплавов.

Сплавы алюминия с марганцем находят применение в промышленности [1—5]. Особый интерес представляют сплавы с содержанием алюминия около 45 ат. % (28 вес. %), которые являются самым дешевым материалом для постоянных магнитов [3—5].

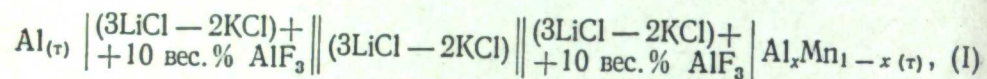
В литературе описаны различные методы получения поверхностных сплавов. Процесс диффузионного насыщения металлов в расплавленных солях без применения внешнего электрического тока [6—9] имеет выгодные отличия от существующих методов получения сплавов, таких как металлургический, металлокерамический, электролитический и др. Однако бестоковый метод позволяет получать без какой-либо дополнительной обработки только лишь гомогенные фазы соответствующих сплавов с перепадом концентрации легирующего компонента по толщине слоя. Изменение поверхностной концентрации легирующего компонента при этом контролируется величиной электродного потенциала насыщаемого металла во время опыта [6].

Известно, что электродные процессы в расплавленных солях протекают при потенциалах, близких к равновесным, в связи с чем знание их имеет большое практическое значение. Сведения, касающиеся определения термодинамических функций сплавообразования системы Mn—Al, содержатся в работе [10], а работ по изучению взаимодействия алюминия и марганца в расплавленных солях мы не нашли. Если учесть, что гетерогенная область β - и γ -фаз ограничена содержанием марганца 48—60 ат. % и не может быть получена непосредственно диффузионным насыщением, а повышение температуры насыщения ограничено температурой плавления алюминия, то становится ясным, что получение сплава Mn—Al, содержащего 55 ат. % Mn, встречает определенные трудности.

Цель настоящей работы — определение равновесных потенциалов Mn—Al-сплавов, отвечающих указанному составу в интервале температур 693—873° К, а также изучение кинетики переноса алюминия на марганец в эвтектической смеси хлоридов калия и лития с добавкой AlF_3 , находящейся в контакте с металлическим алюминием.

Методика эксперимента

Для определения термодинамических свойств неферромагнитных ($\beta+r$)-фаз использовали метод электродвижущих сил. Измерялись э. д. с. ячейки типа



в которой сведен к минимуму процесс переноса алюминия на сплав его с марганцем. В качестве электродов сравнения в ячейке (рис. 1) использовали алюминий чистотой 99,999%, полученный зонной плавкой в виде прутков

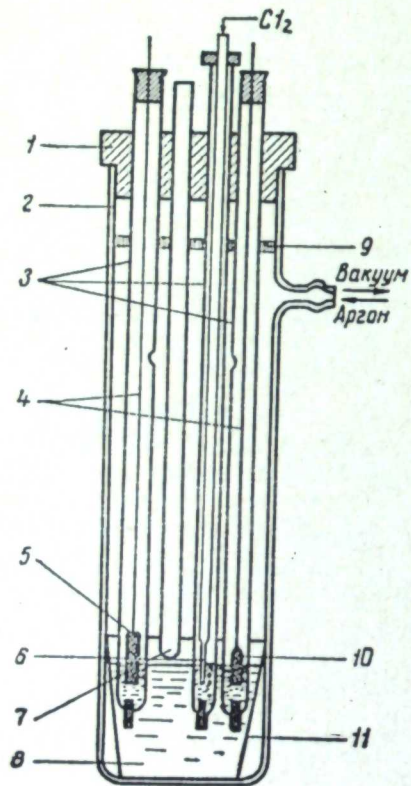


Рис. 1. Ячейка для измерения равновесных электродных потенциалов сплава Al-Mn.

1 — резиновая пробка, 2 — кварцевая пробирка, 3 — кварцевые чехлы, 4 — молибденовые токоподводы, 5 — алюминиевый электрод сравнения, 6 — хлорный электрод сравнения, 7 — термопара, 8 — электролит, 9 — фторопластовый экран, 10 — алюминий-марганцевый сплав, 11 — алунов тигель.

засыпали эвтектику ($3LiCl - 2KCl$), а чехлы для алюминия и сплава — смесью ($3LiCl - 2KCl$) + 10 вес. % AlF_3 . Собранную ячейку вакуумировали, несколько раз промывали очищенным аргоном, после чего помещали в электрическую печь сопротивления с массивным металлическим блоком, предварительно разогретым до необходимой температуры.

Образцы перед опытом шлифовали, полировали и промывали спиртом. Токоподводами к ним служила молибденовая проволока. После опыта образцы

5 × 40 мм, и хлорный электрод. Эвтектику ($3LiCl - 2KCl$) и ее смесь с AlF_3 готовили по методике, описанной в работе [11]. Для приготовления сплава алюминий — марганец применяли марганец электролитический 99,99% и алюминий 99,999%. Сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу при температуре 873°K в течение 120 ч, после чего был проведен металлографический и химический анализ приготовленных образцов.

Металлографический анализ был проведен на микроскопе МИМ-7, микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Опыты проводили при температуре (контролируемой Pt—PtRh термопарой с точностью $\pm 2^\circ$) ниже температуры плавления алюминия (693—873°K). Э. д. с. измеряли компенсационным методом с точностью ± 1 мВ на потенциометре ППТВ-1, в качестве нуль-инструмента служил зеркальный гальванометр типа М 195/3.

Ячейка (1) представляла собой герметически закрываемую пробкой из вакуумной резины кварцевую пробирку диаметром 50—60 мм, в которой крепились три чехла: один для хлорного электрода сравнения, а два других — для алюминия и алюминий-марганцевого сплава. Последние два чехла имели отверстия выше уровня электролита с целью создания внутри них инертной атмосферы. Нижние части чехлов забивали предварительно прокаленной асбестовой крошкой. В дне пробирки помещали алунов тигель. В тигель и чехол для хлорного электрода

быстро извлекали из ячейки и закаливали в воде, затем отмывали от солей и подвергали для контроля химическому и металлографическому анализу.

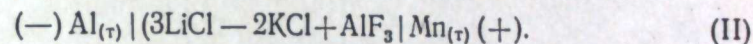
После опыта электролит, находящийся в чехлах с алюминием и сплавом, был подвергнут химическому анализу на содержание алюминия и марганца. Разность концентрации алюминия в обоих чехлах учитывали по формуле

$$\Delta e = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C^*}{C^0}, \quad (1)$$

где C^* и C^0 — концентрация алюминия в чехле со сплавом и алюминием соответственно.

Достижение равновесия фиксировалось постоянством э. д. с. ячейки во времени в течение 2—4 ч при любом ходе изменения температуры. Величину э. д. с. между алюминиевым электродом сравнения и его сплавом с марганцем время от времени контролировали относительно хлорного электрода сравнения с точностью ± 1 мВ.

Процесс переноса алюминия на марганец в расплавленных солях изучали в ячейке типа



В качестве электродов использовали алюминий 99,999% и марганец электролитический — 99,99%.

Электролитом служила расплавленная эвтектическая смесь хлоридов калия и лития с добавкой AlF_3 . Порядок и методика проведения опытов при изучении процесса переноса были аналогичны использованным при определении равновесных электродных потенциалов сплава Al—Mn.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Изменение э. д. с. ячейки (I) с температурой показано на рис. 2. Экспериментальные значения равновесных потенциалов сплавов марганец — алюминий, отвечающих гетерогенной области ($\beta+r$)-фаз диаграммы состояния Al—Mn [12], с учетом уравнения (1) хорошо укладываются на прямую, описываемую уравнением

$$E = 0,7056 - 7,973 \cdot 10^{-4} T + 0,0085 \text{ в}, \quad (2)$$

рассчитанным по методу наименьших квадратов.

На микрофотографии гомогенизированного сплава алюминий — марганец, содержащего 55 ат. % Al (рис. 3), отчетливо видны β - и r -фазы. Микротвердость β -фазы составила 814 кг/мм², r -фазы — 300—320 кг/мм². Контрольный металлографический анализ образцов после опыта показал полное совпадение структуры образцов после опыта с исходной структурой.

Парциальные термодинамические функции алюминия в сплавах исследуемой области приведены в таблице. Их определяли по следующим формулам:

$$\Delta \bar{G}_{Al} = -zF e, \quad (3)$$

где z — валентность ионов алюминия в электролите (в расчетах использовано

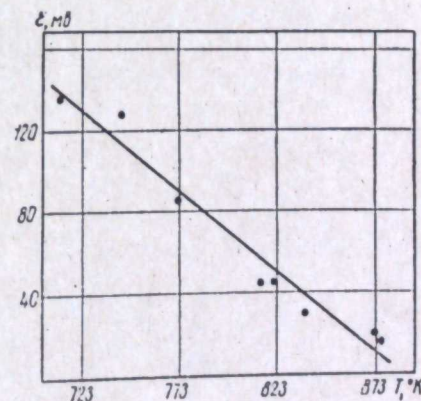


Рис. 2. Температурная зависимость равновесных электродных потенциалов сплавов Al—Mn, отвечающих области ($\beta+r$)-фаз.

ли значение $z=3$), ε — рассчитанное значение э. д. с. ячейки (I) с учетом формулы (1);

$$\Delta \bar{S}_{Al} = zF \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right); \quad (4)$$

$$\Delta \bar{H}_{Al} = \Delta \bar{G}_{Al} + T \cdot \Delta \bar{S}_{Al}. \quad (5)$$

На рис. 4 представлено изменение электродного потенциала марганцевого электрода в ячейке (II) во времени (кривая 1), а также приведено изменение потенциала алюминиевого электрода сравнения относительно хлорного электрода сравнения (кривая 2). Из рисунка видно, что потенциал алюминиевого



Парциальные термодинамические функции алюминия в сплавах, отвечающих гетерогенной области ($\beta+r$)-фаз

T, °K	$-\Delta \bar{G}_{Al}$, кал/г·ат	$-\Delta \bar{S}_{Al}$, кал/град·ат	$-\Delta \bar{H}_{Al}$, кал/г·ат
723	8,932	55,2	48,805
773	6,178	55,2	48,809
823	3,148	55,2	48,806
873	6,641	55,2	48,810

Рис. 3. Микрофотография сплава Al—Mn, содержащего 55 ат. % Al, отвечающего гетерогенной области ($\beta+r$)-фаз. Светлое — β -фаза, серое — r -фаза. Травлено: концентрированная HCl. $\times 200$.

электрода довольно быстро принимает постоянное значение. Поскольку электрод из марганца опускали в электролит после достижения равновесного значения алюминиевого электрода, то все изменения э. д. с. ячейки (II) приписывали изменению электродного потенциала марганцевого электрода. Последнее связывали с образованием поверхностного сплава марганец — алюминий. Действительно, весовой анализ показал привес образцов из марганца после опыта, а спектральный — подтвердил наличие сплава.

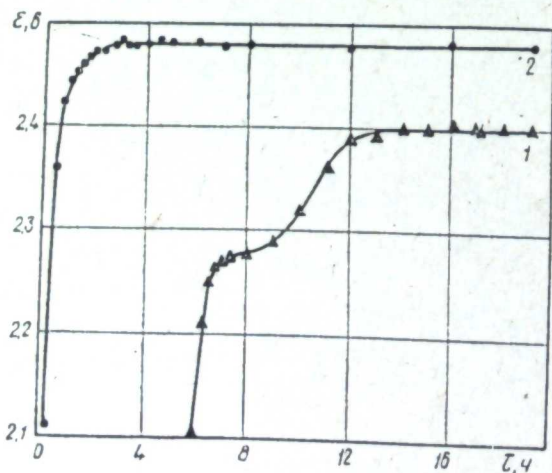


Рис. 4. Изменение во времени потенциала алюминиевого (1) и марганцевого (2) электродов, измеренного относительно хлорного электрода сравнения. Температура опыта 780°K. Электролит: эвтектическая смесь (3LiCl—2KCl)+10 вес. % AlF₃. Межэлектродное расстояние 10 мм.

На рис. 5 представлено изменение потенциала марганцевого электрода во времени при разной температуре. Пунктиром обозначена температурная зависимость равновесных потенциалов, отвечающих области ($\beta+r$)-фаз. Из рисунка следует, что при данных условиях (постоян-

ной концентрации и межэлектродном расстоянии) при температуре 873°K. (кривая 1) на поверхности марганцевого электрода образуется сплав, отвечающий области β -фазы, а при температурах 823° и 743°K — r -фазы. При этом образование r -фазы при температуре 743° наступает значительно раньше, чем при 823°. Момент образования r -фазы четко фиксируется изломом хода кривой. Потенциал, отвечающий переходу от β - к r -фазе, довольно точно совпадает с равновесными значениями электродных потенциалов сплавов, предельно насыщенных по β -фазе и не насыщенных по r -фазе.

Таким образом, измеряя электродный потенциал образцов в процессе диффузионного насыщения в расплавленных солях, можно фиксировать изменение поверхностного сплава электрода во времени при температуре опыта.

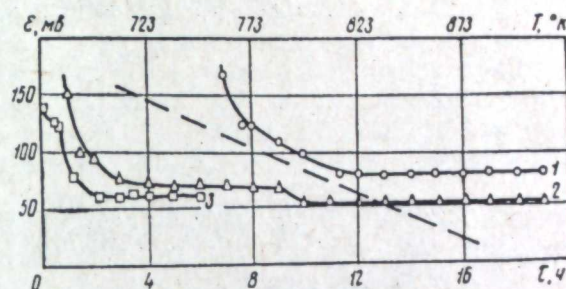


Рис. 5. Изменение во времени потенциала марганцевого электрода, измеренного относительно алюминиевого электрода сравнения в зависимости от температуры: 1 — 873, 2 — 823, 3 — 743°K. Пунктиром показана температурная зависимость равновесных потенциалов Al—Mn сплавов, отвечающих области ($\beta+r$)-фаз. Электролит: эвтектическая смесь (3LiCl—2KCl)+3 вес. % AlF₃. Межэлектродное расстояние 5 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harold J. Read, David Shores. *Electrochem. Technol.*, 4, 526 (1966).
2. L. W. Austin, M. G. Vucich, E. J. Smith. *Electrochem. Technol.*, 1, 267 (1963).
3. Н. И. Копо. *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 144 (1958).
4. Я. С. Шур, Г. С. Кандаурова, Л. М. Магат, Н. Н. Быханова. *ФММ*, 22, 39 (1966).
5. A. J. J. Koch, P. Hokbeling, M. G. V. d. Steeg, K. I. de Vos. *J. Appl. Phys.*, 31, 75S (1960).
6. Н. И. Корнилов, Н. Г. Илющенко. *Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР*, вып. 8, 73 (1966).
7. Н. Г. Илющенко, А. И. Анфиногенов, Г. И. Беляева, А. Ф. Плотникова, Н. А. Побейпеч. Там же, вып. 11, 57 (1968).
8. А. И. Анфиногенов, Н. Г. Илющенко, Г. И. Беляева, С. Д. Финкельштейн. Там же, вып. 11, 67 (1968).
9. Н. Г. Илющенко, Г. И. Беляева. *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 4, 14 (1968).
10. O. Kubaschewski, G. Heuner. *Trans. Faraday Soc.*, 56, 473 (1960).
11. Г. И. Беляева, Н. Г. Илющенко, А. И. Анфиногенов. *Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР*, вып. 10, 85 (1967).
12. W. Köster, E. Wachtel. *Zs. Metallkunde*, 51, 271 (1960).

УДК 620.193.43

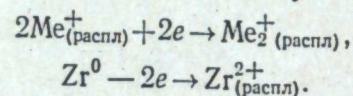
Н. А. КРАСИЛЬНИКОВА, М. В. СМИРНОВ, И. Н. ОЗЕРЯНАЯ,
Н. Д. ШАМАНОВА

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИРКОНИЯ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, НАСЫЩЕННЫХ ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

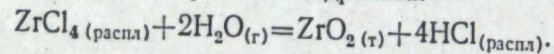
Изучена коррозия металлического циркония в расплавах хлоридов натрия, калия и цезия, насыщенных сухим хлористым водородом при температурах 800—950°С. Установлено, что введение в расплав хлористого водорода повышает скорость коррозии примерно в 20 раз по сравнению с чистыми хлоридами щелочных металлов в результате окисления ионами водорода. Элементарный водород не выделяется, а образуются гидриды циркония.

Измерены стационарные потенциалы циркония в расплавах NaCl, KCl, CsCl, насыщенных сухим хлористым водородом. Они на 0,1 в положительнее, чем в чистых хлоридах. Рассчитанные из величин стационарных потенциалов скорости коррозии циркония согласуются вполне удовлетворительно с определенными прямыми методами (по убыли веса образца и содержанию циркония в расплаве).

Ранее было показано [1], что металлический цирконий корродирует в чистых расплавленных хлоридах щелочных металлов по электрохимическому механизму. В роли окислителей могут выступать катионы щелочных металлов, которые при этом восстанавливаются до субионов:



Скорость коррозии значительно увеличивается, когда в галогенидных расплавах в качестве примесей присутствуют вода или продукты гидролиза солей [2, 3]. Представляло интерес выяснить, какое влияние на коррозию циркония в этих солевых средах оказывает растворенный хлористый водород. Он может образовываться в расплаве, содержащем тетрагидрид циркония, под воздействием влаги воздуха по реакции гидролиза:



В настоящем сообщении приводятся данные по изучению коррозии циркония в расплавах хлоридов натрия, калия и цезия, насыщенных хлористым водородом. Исследование проводили прямым определением скорости коррозии циркония по убыли веса образца и данным химического анализа, а также расчетом токов коррозии [4—6] из величин стационарных потенциалов [7].

Экспериментальная часть

Образцы циркония изготавливали из металла, полученного йодидным способом, в форме цилиндров диаметром 1,2 см и высотой 1,3 см. Поверхность их электрополировали, затем сушили и взвешивали с точностью до 10⁻⁴ г.

Металлические образцы крепили на молибденовой проволоке, изолированной от воздействия расплава и газообразного хлористого водорода алундовым чехлом.

Для опытов брали хлориды натрия и калия марки «х. ч.» и хлорид цезия марки «ос. ч.». Соли расплавляли и выдерживали некоторое время под вакуумом, чтобы удалить растворенные в них газы, затем ячейку заполняли тщательно очищенным аргоном. Образец из холодного пространства ячейки опускали в расплав, начинали подачу хлористого водорода со скоростью 10 мл/мин и измеряли потенциал относительно хлорного электрода сравнения.

Для того чтобы обеспечить условия линейной диффузии, когда концентрацией ионов циркония в объеме электролита можно было бы пренебречь, измерения проводили в расплавах, объем которых был больше 50 см³, а поверхность образца около 8 см².

Чехол для термопары, молибденовый стержень и капсулу электрода сравнения крепили в резиновой пробке, которая герметично закрывала кварцевую пробирку, что давало возможность снизить остаточное давление в ячейке до 0,1 мм рт. ст. По окончании опыта образец металла охлаждали в холодной зоне, предварительно заменив хлористый водород в газовом пространстве ячейки на аргон. После извлечения образец отмывали водой от соли, сушили до постоянного веса. Застывший плав и смывные воды анализировали на содержание циркония. Скорость коррозии и стационарный потенциал заметно зависели от условий эксперимента, и лишь при их строгом соблюдении (очистка соли, хлористого водорода, аргона) удалось получить воспроизводимые результаты.

Стационарные потенциалы металлического циркония в расплавах, содержащих растворенный хлористый водород

Количественной характеристикой процесса коррозии металлов в солевых расплавах, имеющего электрохимическую природу, является стационарный потенциал [6]. Введение хлористого водорода во всех расплавах смещает потенциал циркония в сторону положительных значений. Из величины стационарных потенциалов, полученных в опыте, исключали обратную им по знаку термо-э. д. с. между угольным и молибденовым токоподводами, соответственно к хлорному и циркониевому электродам, равную

$$E_{\tau} = -(0,0076 + 0,174 \cdot 10^{-4} T) \pm 0,001 \text{ в.}$$

Расчет токов коррозии производили по уравнению, связывающему стационарный потенциал металла с коррозионным током через коэффициент диффузии и кажущийся стандартный электродный потенциал [8]

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{Zr/Zr}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{M_{\text{ср}} \delta}{2Fd_{\text{ср}} D_{\text{Zr}^{2+}}} i_{\text{кор}},$$

где δ — толщина диффузионного слоя; $D_{\text{Zr}^{2+}}$ — коэффициент диффузии ионов циркония; $i_{\text{кор}}$ — ток коррозии. Коэффициент диффузии циркония определен ранее [9]:

$$D_{\text{Zr}^{2+}} = -2,20 - \frac{2220}{T}.$$

Стационарные потенциалы циркония измеряли в тех же условиях, что и коррозию металла, относительно хлорного электрода сравнения. Последний помещали в отдельной кварцевой пробирке с небольшим отверстием, закрытым плотной асбестовой диафрагмой, предотвращающей попадание растворенного в расплаве хлора в отделение, где находился исследуемый образец металла. На рис. 1 найденные величины стационарных потенциалов отложены относи-

тельно температуры. Экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямых, отвечающих температурной зависимости:

для NaCl+HCl

$$E_{ст} = -4,1167 + 17,51 \cdot 10^{-4} T \text{ в,}$$

для CsCl+HCl

$$E_{ст} = -3,58 + 12,5 \cdot 10^{-4} T \text{ в,}$$

В табл. 1 представлены значения стационарных потенциалов циркония в чистых хлоридах щелочных металлов [10] и наши данные по стационарным

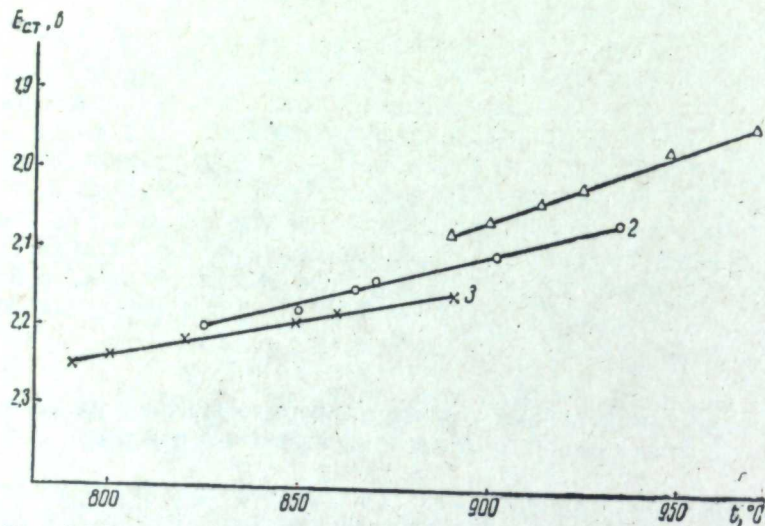


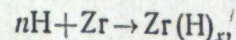
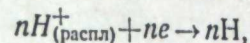
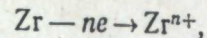
Рис. 1. Зависимость стационарного потенциала циркония от температуры в хлоридах, насыщенных хлористым водородом. 1 — NaCl+HCl; 2 — KCl+HCl; 3 — CsCl+HCl.

потенциалам в тех же расплавах, насыщенных хлористым водородом. Введение хлористого водорода в расплав смещает потенциал циркония в положительную сторону во всех расплавах. Это обусловлено тем, что окислительно-

Таблица 1
Зависимость стационарных потенциалов циркония в NaCl, KCl, CsCl от температуры

Температура, °C	-E _{ст} , в					
	NaCl	NaCl+HCl	KCl	KCl+HCl	CsCl	CsCl+HCl
800	—	—	2,339	2,236	2,368	2,239
850	2,221	2,159	2,292	2,173	2,321	2,194
900	2,175	2,063	2,144	2,111	2,271	2,148
950	2,140	1,975	—	—	—	—

восстановительный потенциал солевой среды возрастает в результате растворения хлористого водорода. В этом случае в качестве окислителя в расплаве действуют катионы водорода:



в результате чего в условиях высоких температур образуются гидриды циркония, а не элементарный водород [11].

Коррозия циркония в расплавах хлоридов натрия, калия и цезия, насыщенных хлористым водородом

Зависимость скорости коррозии циркония в расплавленных хлоридах натрия, калия, цезия, насыщенных хлористым водородом, от температуры

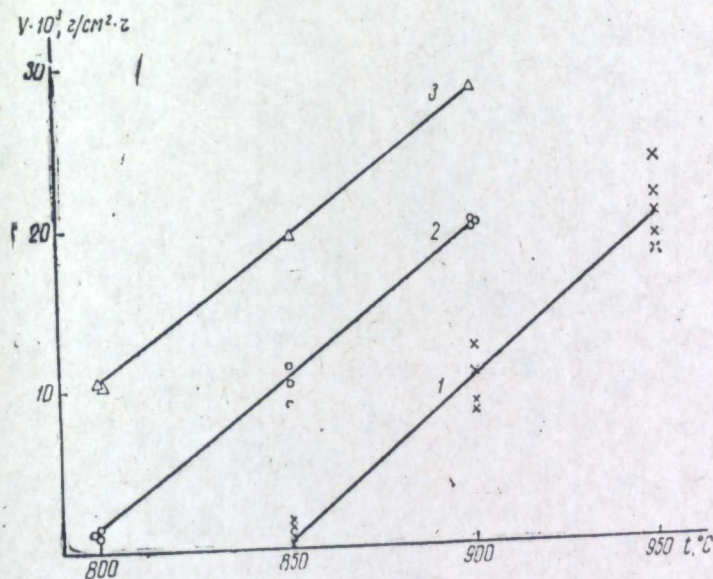


Рис. 2. Изменение скорости коррозии в расплавах хлористого натрия, калия и цезия, насыщенных хлористым водородом, от температуры.

1 — NaCl+HCl; 2 — KCl+HCl; 3 — CsCl+HCl.

представлена на рис. 2. Скорость коррозии определяли по убыли веса образца и на основании данных химического анализа плава и смывных вод, в которых отмывались образцы после опыта. Насыщение хлоридного расплава хлористым водородом приводит к заметному возрастанию скорости коррозии циркония. В табл. 2 представлены результаты коррозионных опытов в условиях тщательной очистки расплавов от каких-либо примесей [10] и насыщения хлористым водородом. В расплавах, насыщенных хлористым водородом, коррозия увеличивается почти в 20 раз. В отдельных опытах наблюдали разброс в экспериментальных величинах скорости коррозии, что обусловлено не только ошибками во взвешивании и аналитическом определении циркония в солевой фазе, но и тем, что действительная поверхность образца с учетом трещин менялась от опыта к опыту и даже со временем в одном и том же опыте. Однако эти расхождения не столь велики, чтобы перекрыть температурную зависимость

Таблица 2
Зависимость скорости коррозии циркония от температуры

Соль	t, °C	V _{кор} · 10 ³ , г/см ² · ч	
		под аргоном	в расплаве, насыщенном HCl
NaCl	850	0,37	1,37
	900	0,59	11,7
	950	0,98	22,0
KCl	800	0,38	3,0
	850	0,73	10,5
	900	1,22	21,2
CsCl	800	0,75	11,2
	850	1,13	18,2
	900	1,84	28,0

скорости коррозии (табл. 3). Как видно из таблицы, между скоростями коррозии, найденными различными методами, имеется вполне удовлетворительное совпадение.

Таблица 3

Зависимость скорости коррозии циркония в хлоридах щелочных металлов, насыщенных хлористым водородом, от температуры и продолжительности опыта

Соль	t°, С	τ, ч	V _{кор} · 10 ³ г/см ² ·ч			
			по убыли веса образца	по анализу плава	рассчитанная по E _{ст}	
NaCl+HCl	850	2	0,7	1,73*	0,83	1,89
		3,5	1,0		1,2	
		7	3,5		3,2	
		20	3,39		1,26	
		900	2		22	
	3,5	8	—	—		
950	4	24	11,7	8,31	—	
	4,5	4				
	5	7				
	6	5,3				
	950	3,6				28
KCl+HCl	800	5	17	36	3,5	
		6	24	25		
		7,5	19	38		
		4,5	3,2	3,8		10,3
		6,5	2,8	2,4		
850	3	8	6			
5	13	15	10,5			
900	4	12	—	—	27,6	
CsCl+HCl	800	6	30,4	—	—	14,2
		4	12	7,4	13	
		6	10,5	18,6		
		850	7	18,2		19,8
		900	6,5	28		36,0

* Цифры у парантеза — величина скорости, средняя для данной температуры.

Образец циркония, имеющий зеркальную поверхность перед опытом, после выдержки в расплаве, насыщенном хлористым водородом, был покрыт рыхлым осадком темно-серого цвета. При погружении такого образца в воду наблюдалось выделение газовых пузырьков, а осадок отваливался в виде хлопьев.

Из литературы [11] известно, что водород хорошо растворяется в β-фазе циркония, стабилизируя ее настолько, что β-фаза может быть переохлаждена до комнатной температуры без превращения. Крупные зерна гидроксида образовались в образце при 950°С и 3-часовой выдержке в KCl, насыщенном хлористым водородом, но не по всей поверхности, а местами, по направлению совпадая с β-фазой циркония и вырастая прямо из нее (рис. 3, а). Микротвердость этих зерен оказалась равной 570 кг/мм² при микротвердости основы 140 кг/мм². Увеличение времени выдержки в расплаве до 6 ч при той же температуре привело к тому, что зерна стали мельче и образовали широкий (~ 34 мк) непрерывный слой по всей поверхности образца (рис. 3, б).

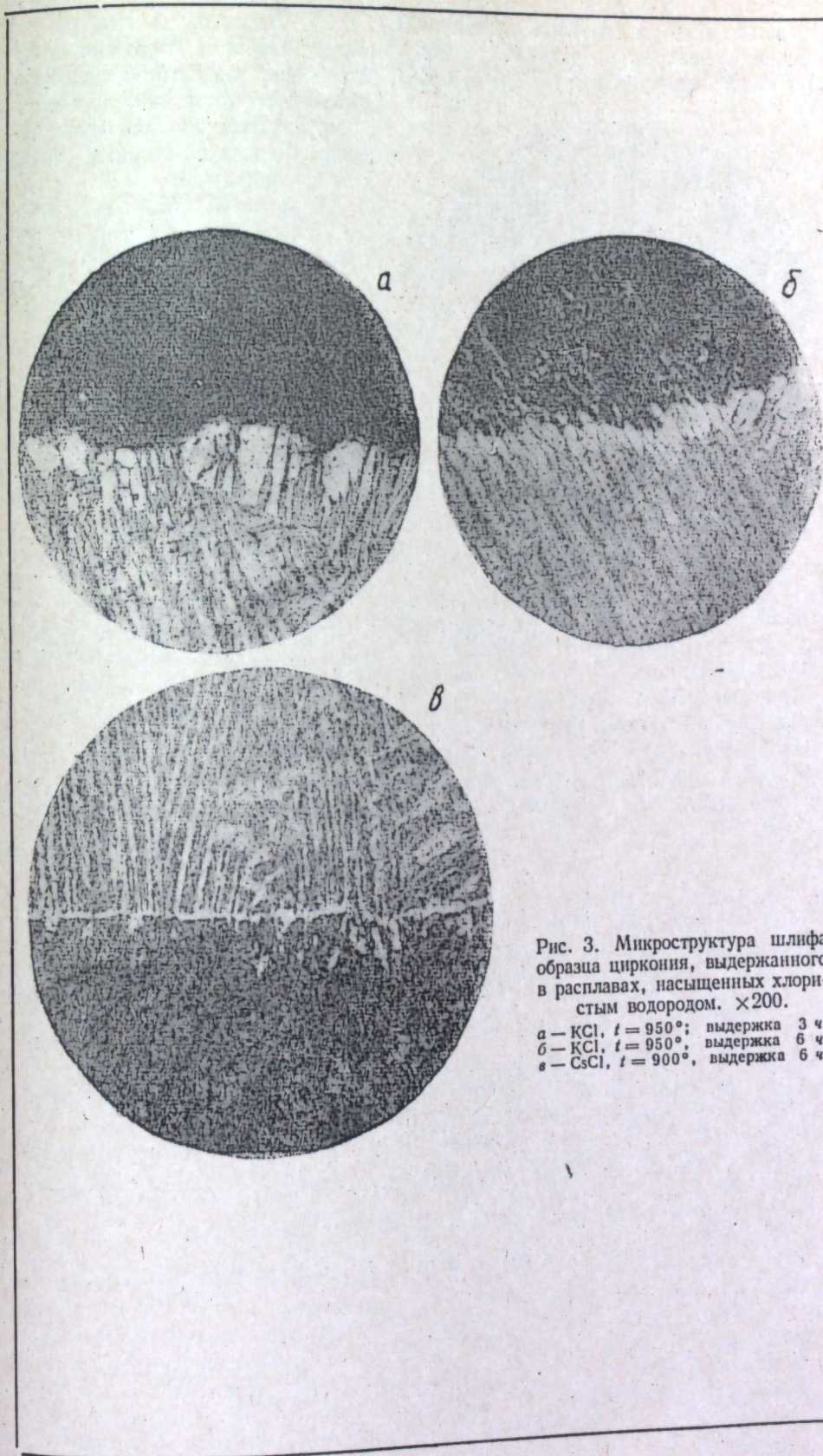


Рис. 3. Микроструктура шлифа образца циркония, выдержанного в расплавах, насыщенных хлористым водородом. ×200.

а — KCl, t = 950°, выдержка 3 ч;
 б — KCl, t = 950°, выдержка 6 ч;
 в — CsCl, t = 900°, выдержка 6 ч.

Микротвердость их оказалась равной 600 кг/мм². Здесь зерна гидрида сохраняют направление основной, β-фазы циркония. Образец циркония после 25-часовой выдержки при $t=950^{\circ}\text{C}$ в KCl, насыщенном хлористым водородом, рассыпался после опыта. Рентгеноструктурный анализ этого порошка показал наличие линий гидрида циркония.

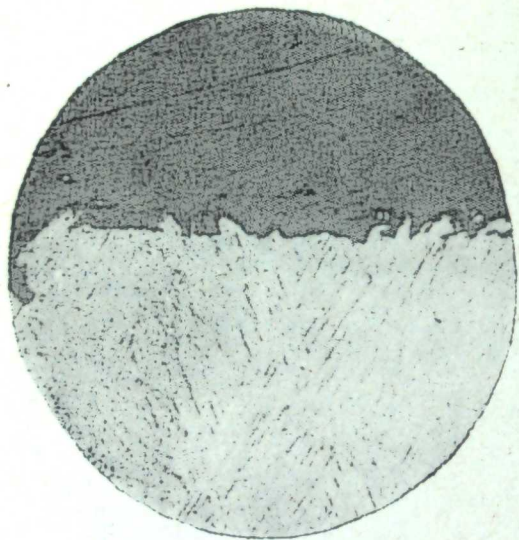


Рис. 4. Вид поверхности переплавленного циркония после выдержки в хлоридном расплаве, насыщенном хлористым водородом. $\times 200$.

Насыщение водородом металлической фазы уменьшается пропорционально содержанию в ней кислорода. Образцы йодидного циркония, переплавленные в вакуумной печи, содержат, очевидно, некоторое количество кислорода. На микрощлифах таких образцов (рис. 4) нет зерен гидрида, хотя видно сильное коррозионное разрушение металлической поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Володин, И. Н. Озеряная, М. В. Смирнов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 6, 87 (1965).
2. С. Edeleanu, R. Littlewood. *Electrochim. Acta*, 3, 195 (1960).
3. R. Littlewood, E. Argent. Там же, 4, 155 (1961).
4. М. В. Смирнов, В. П. Володин, И. Н. Озеряная. Докл. АН СССР, 155, 418 (1964).
5. О. А. Рыжик, М. В. Смирнов. Изв. высш. учеб. завед., Цветная металлургия, 6, 193 (1963).
6. М. В. Смирнов, О. А. Рыжик, Ю. П. Савочкин. Защита металлов, 1, 335 (1965).
7. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. И. Кабанов. Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952.
8. В. П. Володин, М. В. Смирнов, И. Н. Озеряная. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 7, 83 (1965).
9. А. Н. Барабошкин, М. В. Смирнов, Н. А. Салтыкова. Там же, вып. 2, 53 (1961).
10. В. П. Володин, М. В. Смирнов, И. Н. Озеряная. Защита металлов, 3, № 2 (1967).
11. Н. А. Галактионова. Водород в металлах. М., «Металлургия», 1967.

УДК 620.193.43

Т. И. МАНУХИНА, И. Н. ОЗЕРЯНАЯ, М. В. СМИРНОВ

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА КОРРОЗИЮ ТИТАНА В РАСПЛАВЛЕННЫХ КАРБОНАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучено влияние кислорода на взаимодействие титана с расплавленными карбонатами щелочных металлов. Установлено, что введение кислорода в газовую фазу над расплавом способствует смещению стационарного потенциала титана в область электроположительных значений.

Показано, что образующиеся на поверхности титана при взаимодействии его с расплавленными карбонатами щелочных металлов оксидные слои в значительной степени препятствуют дальнейшему протеканию коррозии металла в этом расплаве.

На основании поляризационных исследований найдено, что титан самопроизвольно пассивируется в расплавленных карбонатах.

На взаимодействие металлов с расплавленными карбонатами большое влияние оказывает состав газовой фазы над расплавом, в частности, присутствие кислорода [1—4]. Ранее было показано [5], что титан в расплавленных карбонатах щелочных металлов превращается в оксидный электрод, потенциал которого зависит от активности металлических ионов в оксидной фазе и концентрации ионов кислорода в расплаве

$$E = \text{const} - \frac{RT}{nE} \ln a_{\text{Me}_{\text{окс}}} \cdot a_{\text{O}^{2-}}^{\text{распл}} \quad (1)$$

Замена углекислого газа над расплавом на аргон создает благоприятные условия для термической диссоциации карбонатов



Активность ионов кислорода в расплаве увеличивается, и стационарный потенциал, согласно уравнению (1), смещается в сторону более электроотрицательных значений. Представляло интерес выяснить, как будет меняться стационарный потенциал титана с введением в газовую фазу над расплавом кислорода. В связи с этим было изучено взаимодействие титана, полученного термическим разложением его йодида, с расплавленной эвтектической смесью карбонатов лития, натрия и калия под атмосферой смеси углекислого газа и кислорода в отношении 9:1; 4:1; 7:3 и воздуха над расплавом при 600°C . Измерение стационарных потенциалов сводилось к определению э.д.с. между титаном и платиновым карбонатным электродом сравнения. Для исследования использовали образцы из чистого титана в виде цилиндров с поверхностью $4,5 \text{ см}^2$. Испытания проводили в алундовом тигле, помещенном в кварцевую пробирку. Газовое пространство ячейки предварительно вакуумировали и заполняли смесью углекислого газа и кислорода определенного состава. Газы предварительно сушили серной кислотой и ангидроном.

Результаты опытов и их обсуждение

В первый момент погружения титана в расплав потенциал его определяется металлической фазой и имеет наиболее отрицательное значение (рис. 1). Первоначальный потенциал зависит от чистоты титана. Так, переплавленный под вакуумом йодидный титан имеет более положительные значения начальных потенциалов, чем не переплавленный, возможно, за счет кислорода, попавшего при плавлении [6].

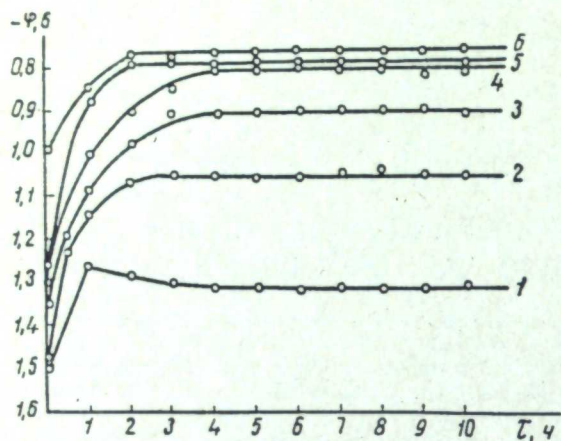
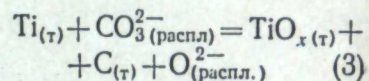


Рис. 1. Зависимость потенциала титана от времени в расплавленной эвтектической смеси карбонатов лития, натрия и калия. $t = 600^\circ\text{C}$.

Атмосфера над расплавом: 1 — аргон, 2 — углекислый газ, 3 — $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (9:1), 4 — $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (4:1), 5 — воздух, 6 — $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (7:3)

Значения первоначальных потенциалов титанового электрода ($-1,5$ в) дают основание полагать, что в первый момент взаимодействия титана с расплавленными карбонатами щелочных металлов происходит электрохимическое восстановление углерода, поскольку термодинамически рассчитанный потенциал выделения углерода в данных условиях более положителен [7].

По мере взаимодействия с расплавом по уравнению



на поверхности титана образуется рыхлая пленка из окислов титана, углерода и титанатов, не прерывающая контакта металлической поверхности с расплавом. Она примыкает к слою твердого раствора кислорода в α -титане [8], который и является потенциалопределяющим.

Активность титана значительно снижается из-за насыщения его поверхности кислородом, потенциал титана резко сдвигается в сторону положительных значений, и восстановление углерода из карбонатного аниона прекращается. Основным окислителем титана остается кислород, растворенный в карбонатном расплаве.

Из уравнения (1) следует, что смещение стационарного потенциала титана в сторону положительных значений при неизменной концентрации ионов кислорода в расплаве может происходить вследствие уменьшения активности металла в оксидной фазе. Введение кислорода в газовую фазу способствует увеличению концентрации окислителя в расплаве [9], что ведет к образованию этого стационарный потенциал титана смещается в сторону электроположительных значений тем в большей степени, чем больше кислорода присутствует в ячейке (см. рис. 1). В опытах с атмосферой воздуха над расплавом увеличение активности ионов кислорода за счет термической диссоциации карбонатов перекрывалось образованием на металле более насыщенных кислородом газодиффузионных слоев, в связи с чем происходило сильное отклонение стационарного потенциала титана в сторону электроположительных значений.

Время достижения стационарного состояния при одной и той же температуре уменьшается по мере увеличения концентрации окислителя в расплаве, и для 600°C оно меняется от 4 до 3 ч.

Введение кислорода в газовую фазу способствует увеличению количества

окислителя в расплаве, в связи с чем скорость коррозии титана, хотя и незначительно, возрастает:

Атмосфера над расплавом	Скорость коррозии, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$
CO_2	0,37
$\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (4:1)	0,45
$\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (7:3)	0,59
Воздух	0,80*

* Образцы из йодидного титана, не переплавленного в вакууме, во всех остальных случаях использовали переплавленный йодидный титан.

Чтобы выяснить, какое действие оказывают образующиеся на поверхности окисные слои на дальнейшую коррозию титана в расплавленных карбонатах щелочных металлов, были проведены специальные опыты.

Испытания проводились на образцах из чистого титана в эвтектическом расплаве карбонатов лития, натрия и калия при температуре 600°C . В газовую фазу над расплавом подавали углекислый газ, ячейку предварительно перед опытом не вакуумировали. При расчете скорости коррозии [10] учитывали привес образца и количество титана, присутствующее в плаве после испытаний. Результаты исследований приведены в табл. 1. При первом погружении титановые образцы выдерживались в расплаве в течение 20 ч, при повторном 100 ч.

По приведенным данным, продукты коррозии, образуемые на титане при первом погружении, в значительной мере тормозят скорость его взаимодействия с расплавом при повторном погружении (пленки с титана после выдержки его в расплаве не удалялись). Причем чем выше привес образца за 20 ч, тем меньше его прибыль при повторной выдержке.

Образование оксидных фаз в поверхностном слое титана тормозит в дальнейшем его коррозию, поэтому представляло большой интерес выяснить, можно ли таким путем запассивировать титан в карбонатном расплаве. В связи с этим была изучена анодная поляризация титана. Поляризационные кривые снимали в интервале значений поляризующего тока $10^{-6} - 10^{-1} \text{ а/см}^2$. Потенциалы титанового анода измеряли с помощью шлейфного осциллографа относительно платинового карбонатного электрода сравнения в момент выключения поляризующего тока.

На рис. 2 представлены результаты измерений анодной поляризации титана в зависимости от состава газовой фазы над расплавом. Согласно поляризационным кривым, с усилением окислительной атмосферы над расплавом стационарный потенциал титана смещается в область более электроположительных значений. Под атмосферой $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (7:3) или воздуха ниже $7 \cdot 10^{-5} \text{ а/см}^2$ потенциал анода практически не меняется от плотности поляризующего тока. На этом участке поляризующий ток меньше тока коррозии титанового электрода. Выше этих значений на аноде происходит электрохимическое окисление карбонатных анионов:

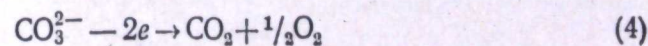


Таблица 1
Коррозия титана в расплавленной эвтектической смеси карбонатов лития, натрия и калия. Температура испытаний 600°C

Выдержка образца в расплаве 20 ч		Повторное погружение образца в расплав, выдержка 100 ч	
Привес образца, г	Скорость коррозии, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	Привес образца, г	Скорость коррозии, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$
+0,0116	1,48	-0,0018	0,030
+0,0104	1,46	+0,0020	0,077
+0,0054	0,80	+0,0047	0,100
+0,0012	0,70	+0,0061	0,146
+0,0096	1,20	-0,0015	0,019
+0,0124	1,42	+0,0023	0,056
+0,0076	0,80	+0,0035	0,135
+0,0076	1,00	+0,0051	0,125
+0,0122	1,15	+0,0026	0,093
+0,0115	1,16	+0,0045	0,155

и внедрение освобождающегося кислорода в α -титан с образованием твердого раствора переменного состава вплоть до низших окислов [11]. При плотности тока $7 \cdot 10^{-3}$ а/см² потенциал резко отклоняется в сторону положительных значений.

На поверхности металла образуется оксидная фаза, полностью пассивирующая поверхность, на которой в дальнейшем происходит разряд карбонатных анионов с выделением кислорода.

На рис. 3 приведены потенциостатические анодные поляризационные кривые, построенные по конечным значениям плотностей тока.

Область активного состояния отсутствует на титане, и он самопроизвольно пассивируется в карбонатном расплаве. Под атмосферой углекислого газа над расплавом стационарный потенциал титана ($-1,04$ в) отрицательнее потенциала пассивации ($-0,7$ в). Под атмосферой смесей газов стационарный потенциал титана ($-0,8$ в) находится внутри области пассивации, которая при этих условиях начинается с $-0,9$ в. При потен-

тических кривых, снятых под атмосферой углекислого газа и смеси $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ над расплавом, практически совпадает.

На основании поляризационных исследований можно прийти к заключению, что при контакте титана с карбонатным расплавом образуемые на его поверхности под наружной пленкой газодиффузионные слои недостаточно насыщены кислородом при содержании его в газовой фазе вплоть до 30%. Насыщение наружной поверхности твердого раствора кислорода в α -титане до определенной фазы происходит в условиях анодной поляризации. В дальнейшем токи пассивации не изменяются вплоть до выделения на оксидной поверхности металла анодных газов: $\text{CO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Schenke, G. H. J. Broers. Fifth International Power Source Symposium held at Brighton Sussex, 20—22 September, 1966.
2. M. D. Ingram, G. J. Janz. *Electrochim. Acta*, 10, N 8, 783 (1965).
3. G. J. Janz, A. Conte. Там же, 9, 1279 (1964).
4. Л. А. Цювкина, М. В. Смирнов, В. А. Олейникова. *Электрохимия*, 1, вып. 10, 1218 (1965).
5. О. П. Пенягина, Т. И. Манухина, И. Н. Озеряная, М. В. Смирнов. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 11, 87 (1968).
6. В. Н. Еременко. Титан и его сплавы. Киев, Изд-во АН Украинской ССР, 1960.
7. M. D. Ingram, V. Baron, G. J. Janz. *Electrochim. Acta*, 11, 1629 (1966).
8. И. Н. Озеряная, С. Д. Финкельштейн, Т. И. Манухина, О. П. Пенягина, М. В. Смирнов. *Защита металлов*, 3, № 5, 581 (1967).
9. M. Schenke, G. H. J. Broers, A. A. Keteloar. *J. Electrochem. Soc.*, 113, № 4, 404 (1966).
10. Т. И. Манухина, О. П. Пенягина, И. Н. Озеряная, Г. И. Беляева, М. В. Смирнов. *Защита металлов*, 4, № 5, 510 (1968).
11. Т. И. Манухина, И. Н. Озеряная, М. В. Смирнов, Н. Д. Шаманова. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 14, 91 (1970).

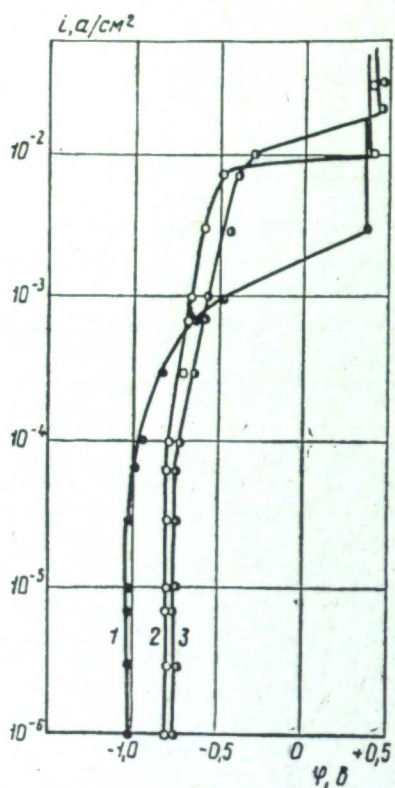


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые титана в расплавленной эвтектической смеси карбонатов Li, Na и K. $t = 600^\circ \text{C}$, время поляризации 5 мин. Атмосфера над расплавом: 1 — CO_2 , 2 — воздух, 3 — $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (7 : 3).

циале $-0,6$ в происходит переход титана в новое [пассивное состояние, отвечающее большему току пассивации, после чего] ход анодных потенциоста-

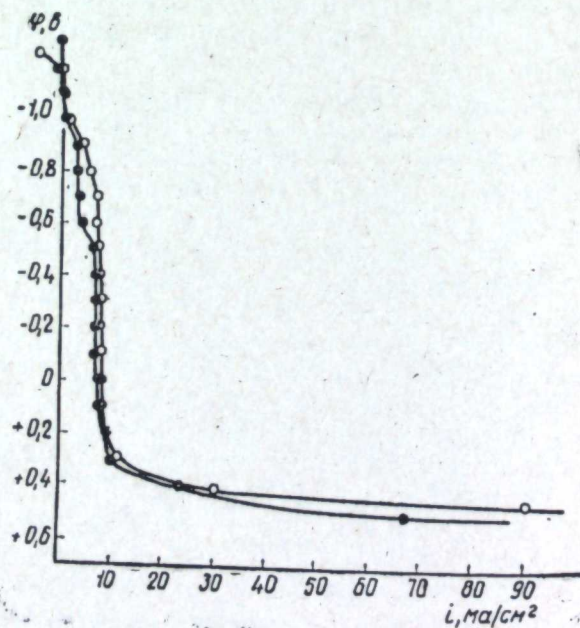


Рис. 3. Потенциостатические анодные поляризационные кривые титана в расплавленных карбонатах щелочных металлов. $t = 600^\circ \text{C}$.

Атмосфера над расплавом: 1 — углекислый газ, 2 — $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (7 : 3).

УДК 541.138.2—143

О. П. ПЕНЯГИНА, И. Н. ОЗЕРЯНАЯ, М. В. СМИРНОВ, Н. Д. ШАМАНОВА

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА КОРРОЗИЮ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ
В РАСПЛАВЛЕННЫХ КАРБОНАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

В работе исследована коррозия железа и никеля в расплавленной эвтектической смеси карбонатов лития, натрия и калия при 600°С в зависимости от изменения концентрации кислорода в CO₂ над расплавом. Показано, что присутствие кислорода в ячейке увеличивает скорость коррозии металлов и уменьшает время установления стационарных потенциалов, смещая их в сторону положительных значений. Влияние кислорода в газовой фазе над расплавом сильнее выражено для никеля.

Коррозия железа и никеля в расплавленных карбонатах щелочных металлов под атмосферой углекислого газа происходит в результате электрохимического растворения металлов под действием окислителей — карбонатных анионов и растворенного в расплаве кислорода [1]. Поверхность металлов покрывается при этом пленкой твердых продуктов коррозии, малорастворимых в расплавленных карбонатах. На железе это FeO и LiFeO₂, а на никеле NiO и твердый раствор Li₂O·NiO. Вследствие электронной проводимости, которой обладают низшие окислы переходных металлов, входящих в состав пленки, ионный обмен между твердой и жидкой фазами, не прекращается. Коррозия основного металла продолжается. Железо и никель, взаимодействуя с соевым расплавом, превращаются в окисные электроды, потенциал которых зависит от активности ионов металла в оксидной фазе и ионов кислорода в расплаве [2].

Из литературы известно, что изменение природы газовой фазы над карбонатсодержащими расплавами смещает равновесие термической диссоциации их [3—6]. Изменяется окислительно-восстановительный потенциал среды, что влияет на коррозионную стойкость металлов [1, 2].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния кислорода в газовой фазе над расплавом на коррозию железа и никеля в расплавленной эвтектической смеси карбонатов лития, натрия и калия при 600°С и продолжительности опытов 20 ч. Испытания проводили на образцах из электролитического отожженного под вакуумом никеля с поверхностью 4,3 см² и армко-железа с поверхностью 6,2 см². Методика эксперимента описана ранее [2]. Отличие состояло в том, что после вакуумирования ячейки газовое пространство ее заполняли смесью углекислого газа и кислорода, предварительно осушенных пятиокисью фосфора. Смесью нужного состава готовили в баллоне заранее. Давление смеси в ячейке поддерживали равным атмосферному¹.

¹ Содержание компонентов в газовой фазе над расплавом всюду дано в объемных процентах.

Коррозия армко-железа. Результаты исследования взаимодействия армко-железа с соевым расплавом в зависимости от присутствия кислорода в ячейке приведены в табл. 1.

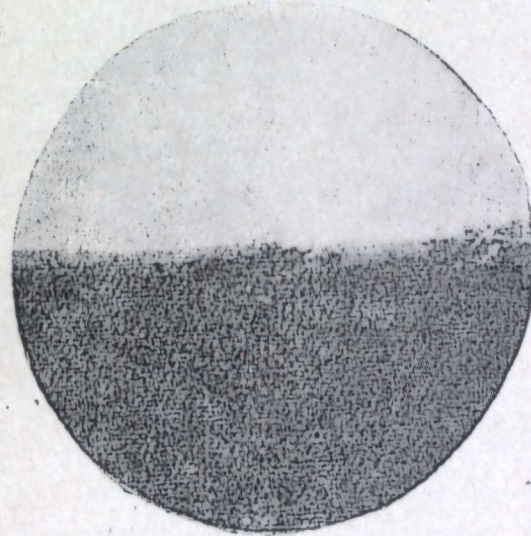
Таблица 1

Зависимость скорости коррозии и стационарного потенциала железа в расплавленной эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов от состава атмосферы над расплавом

Атмосфера над расплавом	Изменение веса образца, г	Содержание железа в расплаве, вес. %	Скорость коррозии, г/м ² ·ч	-E _{ст} , в	t _{ст} , ч
Чистый Ar	+0,0008	0,002	0,48	1,280	6
Чистый CO ₂	-0,0095	0,021	1,05	1,090—1,100	4—6
Технич. CO ₂	-0,0117	0,02	0,93*	1,060—1,070	2—3
(2 об. % O ₂)	+0,0044	0,08	13,3	1,070—1,080	
O ₂ +CO ₂ (1:4)	-0,0455	0,24	28,9	1,075—1,090	2
	-0,0595	0,15	9,75	1060	
O ₂ +CO ₂ (1:2)	-0,0790	0,074	6,38*	1,080—1,090	2
	-0,0521	0,100	6,45		
	-0,0525	0,12	8,05		
O ₂ +CO ₂ (1:1)	-0,0541	0,062	4,37*	1,120	3
	-0,0040	0,086	19,28	1,110	2

* Рассчитано по изменению веса образца.

Скорость коррозии нарастает при переходе от атмосферы чистого аргона к чистому CO₂ и смесям CO₂+O₂. Увеличивается содержание железа в расплаве. Значение стационарного потенциала резко изменяется при замене атмосферы аргона на чистый CO₂ и незначительно при введении кислорода в газовое пространство ячейки. Время установления его (t_{ст}) уменьшается. Увеличение содержания кислорода более 2% не изменяет существенно образом ни величины стационарного потенциала, ни скорости коррозии железа.



Поверхность образца железа после испытания в эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов при 600°С под атмосферой O₂+CO₂ (1:4). ×360.

Металлографический анализ показал, что на поверхности образцов имеется смешанный слой окислов с основой (см. рисунок). Толщина его изменяется от 3 до 17 мк.

Твердые продукты коррозии на литых образцах и плавах, в котором был выдержан порошок карбонильного железа с размером частиц порядка 0,1 мкм в течение 10 ч при 600°С, были подвергнуты рентгенографическому анализу.

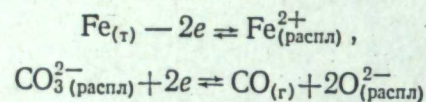
На поверхности образцов из железа обнаружен FeO, а в плаве — соединение Li₂O·Fe₂O₃ (соединение индицировано по данным работы [7]).

Как показано ранее [2], E_{ст}=const - $\frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me окс}} \cdot a_{\text{O}_2}^{\text{расп}}$. Замена CO₂ на аргон в газовом пространстве ячейки способствует усилению термической

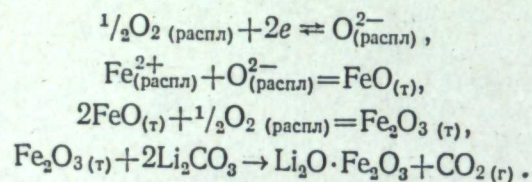
диссоциации карбонатного аниона и увеличению $a_{O^{2-}}$ в расплаве. Этим объясняется сильное смещение стационарного потенциала железа при переходе от атмосферы чистого аргона к чистому CO_2 . Добавки кислорода к CO_2 до 33% практически мало влияют на величину $a_{O^{2-}}$ [8]. Некоторое смещение

стационарного потенциала железа в сторону положительных значений при введении кислорода в газовое пространство ячейки может быть обусловлено увеличением его содержания в слое металла на границе с расплавом (уменьшение активности $a_{Me_{окс}}$). При содержании кислорода в смеси 50% стационарный потенциал достигает более отрицательных значений, так как усиливается термическая диссоциация самого расплава.

Изложенное подтверждает высказанный ранее [1] механизм коррозии армо-железа в условиях, когда в газовой фазе над расплавом присутствует кислород:



и



Таким образом, присутствие кислорода в газовой фазе над расплавом ускоряет все стадии процесса коррозии железа, о чем свидетельствует и более быстрое установление стационарного потенциала.

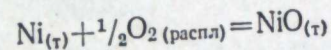
Коррозия никеля. Образцы никеля после опытов имели слегка матовую поверхность. Толщина оксидной пленки при металлографическом исследовании поперечного шлифа ($\times 500$) оказалась недостаточной для измерений (менее 2 мк). Рентгенографическое исследование показало, что на поверхности никелевых образцов присутствует NiO, а на порошке карбонильного никеля с размером частиц 0,1 мм, выдержанном в условиях опыта под атмосферой $CO_2 + \frac{1}{2}O_2$, твердый раствор NiO·Li₂O (индицировано по работе [1]).

Скорость коррозии при взаимодействии никеля с расплавленной эвтектической смесью карбонатов лития, натрия, калия в течение 20 ч при 600°C (табл. 2) заметно возрастает в присутствии кислорода в ячейке, что находится

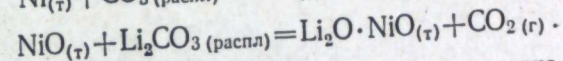
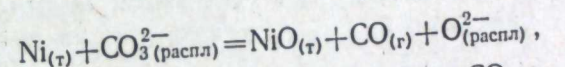
в согласии с данными Ю. К. Делимарского и К. М. Бойко [9], полученными при полярографическом исследовании скорости коррозии никеля в карбонатном расплаве лития и калия при 640°C под атмосферой воздуха. Уже 1—2% кислорода вызывают увеличение содержания никеля в расплаве в 10 раз по сравнению с чистым аргоном и углекислым газом. Увеличивается убыль в весе образца.

Стационарный потенциал значительно изменяется при переходе от аргона к чистому CO_2 и от чистого CO_2 к техническому, а затем практически не изменяется. Резко возрастает скорость установления стационарного потенциала.

Результаты подтверждают высказанный ранее [1] механизм коррозии никеля в карбонатных расплавах:



и



Присутствие кислорода в ячейке способствует усилению скорости коррозии никеля и смещению его стационарного потенциала в сторону положительных значений.

ЛИТЕРАТУРА

- И. Н. Озеряная, С. Д. Финкельштейн, Т. И. Манухина, О. П. Пенягина, М. В. Смирнов. Защита металлов, **3**, 581 (1967).
- О. П. Пенягина, Т. И. Манухина, И. Н. Озеряная, М. В. Смирнов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 11, 97 (1968).
- В. В. Кузьмович, С. С. Федорченко. Укр. хим. ж., **32**, 846 (1966).
- M. D. Ingram, G. J. Janz. Electrochim. Acta, **10**, 783 (1965).
- Л. А. Цювкина, М. В. Смирнов, В. А. Олейникова. Электрохимия, **1**, 1218 (1965).
- В. П. Кочергин, Н. И. Игнатьева. Ж. неорг. хим., **6**, 2126 (1961).
- И. Л. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.
- И. Н. Озеряная, Н. А. Красильникова, М. В. Смирнов, В. Н. Данилин. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 7, 91 (1965).
- Ю. К. Делимарский, К. М. Бойко. Ж. прикл. хим., **39**, 1737 (1966).

Таблица 2

Зависимость скорости коррозии и стационарного потенциала никеля в расплавленной эвтектической смеси карбонатов щелочных металлов от состава атмосферы над расплавом

Атмосфера над расплавом	Изменение веса образца, г	Содержание никеля в расплаве	Скорость коррозии, г/м ² ·ч	$-E_{ст}$, в	$t_{ст}$, ч
Чистый Ar	0,0000	0,22	0,06	1,180	7
Чистый CO ₂	-0,0003	0,3	0,091	0,890—0,930	12—15
Технич. CO ₂	-0,0017	2,7	0,16		
(~2 об. % O ₂)	-0,0027	2,6	0,22	0,800	5—6
O ₂ +CO ₂ (1:4)	-0,0028	10,2	0,33		
	-0,0036	9,2	0,60	0,780	3
O ₂ +CO ₂ (1:2)	-0,0053	8,6	0,65		
O ₂ +CO ₂ (1:1)	-0,0008	2,3	0,30	0,780	3
	-0,0037	1,1	0,49	0,780—0,790	3

УДК 541.135

А. Н. БАРАБОШКИН, О. Н. ВИНОГРАДОВ-ЖАБРОВ

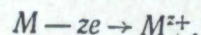
ХРОНОПЕНЦИОМЕТРИЯ С РЕВЕРСИРОВАНИЕМ ТОКА. ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ИЗ СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ

Предложен новый метод изучения электродных процессов, заключающийся в регистрации зависимости потенциала электрода от времени при реверсировании тока после достижения на электроде стационарного состояния. Метод позволяет определить число электронов, участвующих в реакции, коэффициент диффузии разряжающегося иона и толщину диффузионного слоя. Он особенно удобен для изучения реакций, продукты которых сильно агрессивны.

Хронопотенциометрия с реверсированием тока из нестационарного состояния в качестве метода изучения химизма электродных процессов была предложена Берзинсом и Делахеем [1]. Здесь излагается метод, основанный на измерении переходного времени и формы кривой $\eta-t$ при реверсировании тока, после того как на электроде было достигнуто стационарное состояние [2]. Этот метод позволяет определить число электронов, участвующих в электродной реакции, а также (когда термодинамика реакции изучена) установить, обратима ли электродная реакция и найти коэффициент диффузии разряжающихся ионов. Метод особенно удобен для измерения толщины диффузионного слоя.

Теоретическая часть

Сделаем вывод основного уравнения на примере анодно-катодной хронопотенциометрии при анодном растворении металла. Пусть на электроде идет реакция



При длительной анодной поляризации в перемешиваемом расплаве (или в условиях естественной конвекции) устанавливается стационарное состояние, при котором градиент концентрации иона M^{z+} в большей части диффузионного слоя будет равен

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{i_a}{zFD} \quad (1)$$

где C , z , D — концентрация, заряд и коэффициент диффузии иона M^{z+} , соответственно, x — координата по направлению, перпендикулярному к поверхности электрода (считаем, что электрод плоский или, по крайней мере, радиус кривизны его поверхности много больше толщины диффузионного слоя), i_a — анодная плотность тока (величины анодной и катодной плотности тока считаем положительными).

Если концентрацию у поверхности анода в стационарном состоянии обозначить $C_{ст}^s$, то распределение ее в диффузионном слое можно описать уравнением

$$C(x) = C_{ст}^s - \frac{i_a x}{zFD} \quad (2)$$

В момент времени $t=0$ переключаем ток на катодный, в результате чего у электрода возникает градиент концентрации

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{i_k}{zFD} \quad (3)$$

Выражения (2) и (3) будут начальным и граничным условиями уравнения линейной нестационарной диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

Решаем уравнения методом преобразования Лапласа [3, 4] (преобразуем переменную t). Тогда изображением уравнения (4) при начальном условии (2) будет

$$pU - C_{ст}^s + \frac{i_a x}{zFD} = D \frac{d^2 U}{dx^2} \quad (5)$$

а условие (3) преобразуется в

$$\left(\frac{dU}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{i_k}{zFDp} \quad (6)$$

Решая (5), получим

$$U(x) = Ae^{\sqrt{\frac{p}{D}}x} + Be^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x} + \frac{C_{ст}^s}{p} - \frac{i_a x}{zFDp} \quad (7)$$

Как легко показать, $B=0$ (поскольку согласно (2) концентрация изменяется с удалением от электрода по линейному закону, а не быстрее). Чтобы найти A , продифференцируем (7) по x :

$$\frac{dU}{dx} = -\sqrt{\frac{p}{D}} Ae^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x} - \frac{i_a}{zFDp} \quad (8)$$

При $x=0$, учитывая (6)

$$-\sqrt{\frac{p}{D}} A - \frac{i_a}{zFDp} = \frac{i_k}{zFDp} \quad (9)$$

откуда

$$A = -\frac{i_a + i_k}{zFD^{1/2} p^{3/2}} \quad (10)$$

и

$$U(x) = \frac{C_{ст}^s}{p} - \frac{i_a x}{zFDp} - \frac{i_a + i_k}{zFD^{1/2} p^{3/2}} \cdot e^{\frac{x}{\sqrt{D}} \sqrt{p}} \quad (11)$$

Перейдем к оригиналу:

$$C(x, t) = C_{ст}^s - \frac{i_a x}{zFD} - \frac{i_a + i_k}{zF \sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{1}{t} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dt \quad (12)$$

Как ясно из физической модели процесса, это уравнение справедливо лишь для $x < \delta$ и для таких t , при которых фронт возмущения диффузионного поля при катодном переключении будет оставаться в пределах этих значений x . Этот предел может быть найден из уравнения Эйнштейна—Смолуховского:

$$t < \frac{\delta^2}{2D}. \quad (13)$$

Вычислив интеграл в уравнении (12) и положив в найденной зависимости $x=0$, получим для концентрации у поверхности электрода

$$C(0, t) = C_{ст}^s - \frac{|2(i_a + i_k)|}{zF\sqrt{\pi D}} \sqrt{t}, \quad (14)$$

откуда переходное время для анодно-катодной хронопотенциометрии

$$\tau^{1/2} = \frac{zF\sqrt{\pi D}C_{ст}^s}{2(i_a + i_k)}. \quad (15)$$

Подставив значение τ в уравнение (13) и учитывая при этом (2) для случая, когда концентрация потенциалопределяющих ионов в объеме электролита равна нулю ($C(\delta)=0$), найдем, что условие (13) соблюдается, когда

$$\frac{i_k}{i_a} > 0,254. \quad (16)$$

Учитывая (15), получаем из (14)

$$C(0, t) = C_{ст}^s \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right]. \quad (17)$$

Если концентрация $C_{ст}^s$ невелика и коэффициент активности иона M^{2+} можно еще считать постоянным, электродная реакция обратима и током зарядки двойного слоя можно пренебречь, то, подставляя величину $C(0, t)$ из (17) в уравнение Нернста, получим обычное уравнение хронопотенциометрической кривой:

$$\eta_D = \frac{RT}{zF} \ln \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right]. \quad (18)$$

Анализ экспериментальной зависимости $\eta_D - t$ с целью нахождения величины z может быть произведен обычным методом, т. е. построением графика $\eta_D - \lg \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right]$. Однако возможно это сделать и более просто. Из уравнения (18) следует, что

$$\left(\frac{d\eta_D}{dt} \right)_{\min} = \frac{|2RT|}{zF\tau}, \quad (19)$$

причем точка минимума, как и при окислительно-восстановительной реакции, находится при $t=1/4\tau$. Таким образом, измерив минимальный наклон катодной кривой $\eta - t$ при анодно-катодной хронопотенциометрии и переходное время, можно найти z (рис. 1). Нетрудно показать, что уравнения (14) и (15) остаются справедливыми и при реверсивной хронопотенциометрии для окисли-

тельно-восстановительных реакций и что зависимость потенциала от времени будет полностью подобна обычной

$$\eta_D = \frac{RT}{nF} \ln \left[\left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (20)$$

где n — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции.

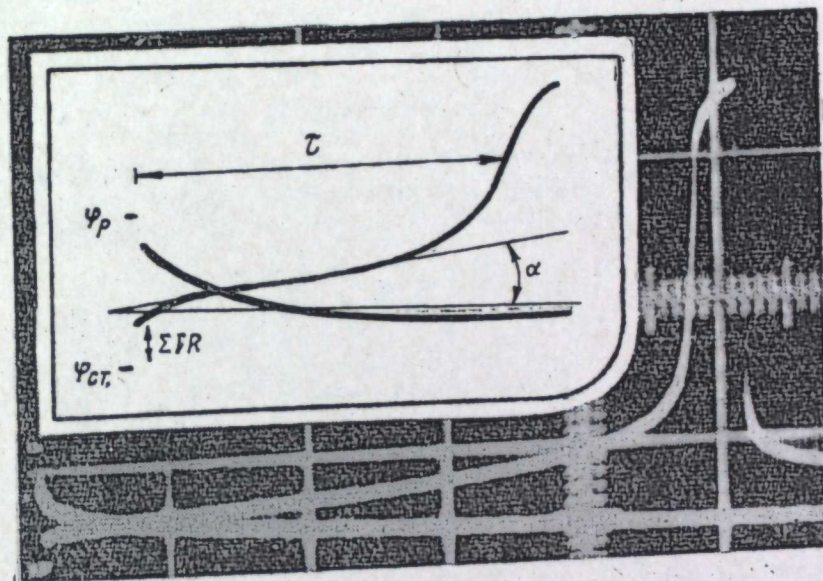


Рис. 1. Анодно-катодная хронопотенциограмма. Экспериментальная кривая Ag в расплаве KCl—NaCl. $t = 760^\circ \text{C}$, $i_a = i_k = 0,16 \text{ а/см}^2$. φ_p — равновесный потенциал; $\varphi_{ст}$ — стационарный потенциал; τ — переходное время.

Измерение толщины диффузионного слоя

Наиболее простые соотношения получаются при отсутствии продукта прямой реакции в объеме расплава. В этом случае (все выводы снова на примере растворения металла) в стационарном состоянии

$$C_{ст}^s = \frac{i_a \delta}{zFD}, \quad (21)$$

где δ — толщина диффузионного слоя. Подставляя значение $C_{ст}^s$ из (21) в (15), находим

$$\delta = \frac{2\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \frac{i_a + i_k}{i_a} \sqrt{\tau}. \quad (22)$$

Как видно, наряду с непосредственно определяемыми из данного опыта величинами, расчет толщины диффузионного слоя по уравнению (22) требует знания величины коэффициента диффузии. Однако, если учесть малый диапазон его значений и возможность приближенной оценки, а также то, что в уравнение входит $D^{1/2}$, ошибка расчета δ вряд ли будет велика.

Вследствие подобия уравнений реверсивной (при переключении из стационарного состояния) хронопотенциометрии уравнениям обычной хронопотенциометрии к первой также полностью применим принцип аддитивности функ-

ций $t^{1/2}$ (Ф) [5]. Руководствуясь этим принципом, [можно просто анализировать многоступенчатые кривые $\eta-t$ при переключении и выключении тока. Время в этом случае отсчитывается с момента переключения тока.

Экспериментальная часть

В качестве объекта для проверки методики была выбрана анодно-катодная хронопотенциометрия серебра в расплаве KCl—NaCl. Коэффициенты диффузии ионов серебра в этом расплаве ранее были измерены методом [обычной хронопотенциометрии] [6].

Проводилось сопоставление с экспериментом уравнений (15), (18), (19). Толщина диффузионного слоя вычислялась по уравнению (22).

Методика эксперимента

Все опыты проводились в инертной атмосфере в ячейке из кварцевого стекла. В качестве исследуемых электродов использовались отполированные до зеркального блеска пластинки серебра (чистотой 99,999%) пло-

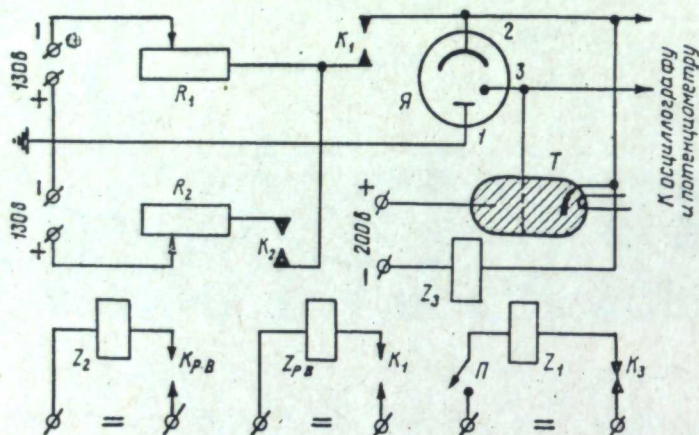


Рис. 2. Принципиальная схема установки реверсивной хронопотенциометрии.

П — кнопка запуска; Я — ячейка для измерения (1—3 — электроды; 1 — исследуемый, 2 — вспомогательный, 3 — электрод сравнения); Z₁, Z₂, Z₃ — катушки реле; K₁, K₂, K₃ — контакты реле; Z_{р.в.}, K_{р.в.} — катушка муфты и контакт реле времени; Т — тиристор; R₁, R₂ — резисторы.

щадью 0,5 см². Они закреплялись на токоподводах из серебряной проволоки диаметром 0,5 мм. Вспомогательными электродами служили серебряные пластинки, электродом сравнения — хлорный или серебряный электрод, отделенные от основного объема электролита асбестовой диафрагмой. Конструкция ячейки позволяла добавлять в расплав (без разгерметизации газового пространства) хлористое серебро для снятия катодных кривых методом обычной хронопотенциометрии.

Хлористый натрий и калий (марки «х. ч», трижды перекристаллизованные из бидистиллята) загружались в ячейку в эквимольном соотношении и после тщательного обезгаживания под вакуумом при медленном повышении температуры до температуры плавления (в течение суток) сплавлялись.

Измерительная схема показана на рис. 2. Она позволяла поляризовать электрод заданным током в течение определенного времени, затем подавать на электрод импульс тока противоположной полярности, величина которого не зависит от величины первого импульса. В схеме предусмотрено выключение поляризующего тока с помощью тиристора ТГ1-0,02/0,5, когда потен-

циал электрода достигает определенного значения. Это сводило к минимуму количество выделяющегося на катоде щелочного металла.

Кривые изменения потенциала исследуемого электрода фотографировались с экрана импульсного осциллографа ОГ-1-10. Осциллограф запускали в момент включения как первого импульса тока, так и второго.

Результаты и обсуждение

Прежде всего было определено время, необходимое для достижения стационарного состояния при анодной поляризации. Для этого измерялась величина переходного времени катодного процесса после анодной поляризации электрода импульсами различной продолжительности. Анодная плотность тока в этой серии опытов составляла 0,1 а/см², а отношение катодного тока к анодному 2:1. Переходное время замерялось по кривой $\eta-t$ от момента переключения тока до точки перегиба кривой [5]. Эта серия опытов, как и в дальнейшем, снималась на одном и том же электроде в указанной в таблицах последовательности.

Продолжительность анодного импульса, сек	Переходное время, сек
1	0,123
2	0,211
8	0,395
16	0,404
32	0,400
8*	0,400

* Повторный опыт.

Как видно, при анодном импульсе 1 сек отношение $\tau/t=1/8$, что совпадает с теоретическим значением для переключения из нестационарного состояния в перемешиваемом электролите [1]. Переходное время становится независимым от продолжительности анодной поляризации при $t_{пр} \geq 8$ сек. Эта величина хорошо согласуется с рассчитанной ранее [2]. Во всех последующих опытах продолжительность анодной поляризации была взята 15 сек, что гарантировало стационарное распределение концентрации ионов серебра в диффузионном слое.

Данные двух серий опытов (при поляризации одного и того же электрода), в которых изменялась катодная плотность тока при сохранении постоянной анодной, показывают справедливость уравнения (15).

Таблица 1
Зависимость $(i_a+i_k) \sqrt{\tau}$ от катодной плотности тока

$i_k, \text{ а/см}^2$	$\tau, \text{ сек}$	$(i_a+i_k) \sqrt{\tau}$	$i_k, \text{ а/см}^2$	$\tau, \text{ сек}$	$(i_a+i_k) \sqrt{\tau}$
$i_a=0,2 \text{ а/см}^2$			$i_a=0,16 \text{ а/см}^2$		
0,04	1,37	0,094	0,16	0,710	0,276
0,08	0,534	0,090	0,32	0,322	0,273
0,16	0,204	0,090	0,64	0,108	0,271
0,32	0,0595	0,090	1,28	0,0345	0,268
0,68	0,017	0,091	2,56	0,0095	0,265
1,28	0,00496	0,093	0,32*	0,330	0,275
2,56	0,00116	0,091			
0,04*	1,36	0,093			

* Повторный опыт.

Данные табл. 1 свидетельствуют, во-первых, о неизменности толщины диффузионного слоя, поскольку постоянство $(i_a + i_k) \sqrt{t/\tau}$ при данном i_a означает постоянство $C_{ст}^s$, что может быть только, если δ не меняется, и, во-вторых, о неизменности поверхности электрода при повторных его поляризациях.

Специальный опыт показал, что после 45 поляризаций одного и того же электрода при 660° , $i_a = 0,08 \text{ а/см}^2$ и $i_k = 0,16 \text{ а/см}^2$ переходное время возросло с 0,434 до 0,449 сек, что отвечает изменению площади лишь на 1,5%. Такая сохранность поверхности электрода связана, по-видимому, как с отключением катодного тока при потенциалах электрода, приближающихся к потенциалам выделения щелочного металла, так и с тем, что продолжительность анодного импульса много больше катодного. Это является достоинством данного метода.

Наконец, из постоянства величины $(i_a + i_k) \sqrt{t/\tau}$ при изменении плотности тока в 64 раза следует

закончение о том, что зарядка двойного слоя не оказывает в наших условиях существенного влияния на хронопотенциометрические измерения [7].

Анализ формы кривой потенциал-время (рис. 3) показывает, что она отвечает теоретической, описываемой уравнением (18). Вычисленные из наклона графиков $\eta - \lg[1 - (t/\tau)^{1/2}]$, а также по уравнению (19) значения z приведены в табл. 2.

При всех температурах $z < 1$. Такие же величины z получаются при анализе обычных катодных хронопотенциометрических кривых, когда серебро осаждается на серебряной подложке. В чем причина этого, пока не ясно.

На рис. 4 приведены коэффициенты диффузии ионов серебра, рассчитанные по уравнению (15). Вели-

чины $C_{ст}^s$ находили по значениям стационарных потенциалов серебряного электрода при анодной поляризации. Поправка на падение напряжения в расплаве (IR) делалась по скачку потенциала в момент переключения тока (см. рис. 1). Определенные данным методом коэффициенты диффузии удовлетворительно согласуются с измеренными методом обычной хронопотенциометрии.



Рис. 3. Обработка экспериментальных кривых по уравнению (18). $C_{Ag} = 10^{-4} \text{ мол/см}^3$.

1 — катодная кривая, $i_k = 0,2 \text{ а/см}^2$, $t = 860^\circ \text{ С}$; 2—4 — анодно-катодные кривые, $i_a = 0,08$, $i_k = 0,16 \text{ а/см}^2$, t : 2 — 860, 3 — 760, 4 — 660° С.

Таблица 2
Экспериментальные значения величины заряда иона серебра *

$t, ^\circ\text{С}$	$z_{(18)}$	$z_{(19)}$
Анодно-катодные кривые, $i_a = 0,08 \text{ а/см}^2$, $i_k = 0,16 \text{ а/см}^2$		
660	$0,92 \pm 0,02$	$1,0 \pm 0,1$
760	$0,88 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,1$
860	$0,94 \pm 0,02$	$1,0 \pm 0,1$
Катодная кривая, $i_k = 0,2 \text{ а/см}^2$		
860	$0,88 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,1$

* $z_{(18)}$ и $z_{(19)}$ — величины заряда, вычисленные соответственно по уравнениям (18) и (19).

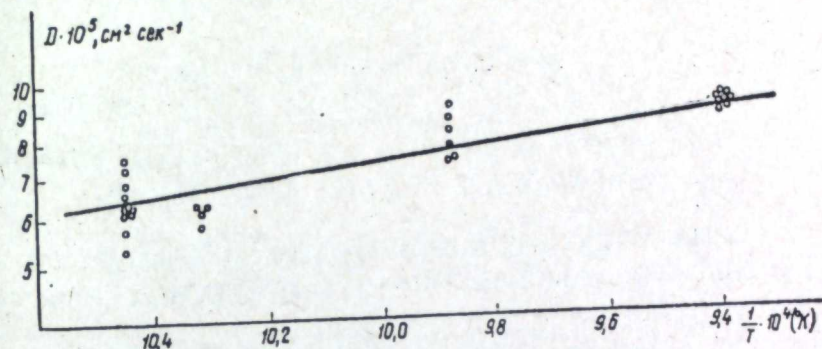


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента диффузии ионов серебра в расплаве KCl—NaCl, полученная хронопотенциометрически: прямая — обычным методом [6], точки — методом анодно-катодной хронопотенциометрии.

Значения толщины диффузионного слоя, вычисленные по уравнению (22), для температур 660, 760 и 860° С составляют: $1,73 \cdot 10^{-2}$, $1,78 \cdot 10^{-2}$, $1,94 \cdot 10^{-2} \text{ см}$, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Berzins, P. Delahay. J. Amer. Chem. Soc., 75, 4205 (1953).
2. А. Н. Барабошкин, М. В. Смирнов. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 1 (1960).
3. Г. Деч. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. М., «Наука», 1965.
4. В. А. Диткин, А. П. Прудников. Справочник по операционному исчислению. М., «Высшая школа», 1965.
5. А. Н. Барабошкин, О. Н. Виноградов-Жабров. Статья в наст. сборнике, стр. 126.
6. А. Н. Барабошкин, М. В. Смирнов, Н. А. Салтыкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 53 (1961).
7. M. L. Olmstead, R. S. Nicholson. J. Phys. Chem., 72, 1650 (1968).

УДК 541.135.6—143

А. Н. БАРАБОШКИН, О. Н. ВИНОГРАДОВ-ЖАБРОВ

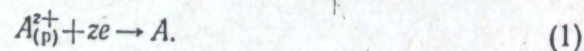
**ФОРМА ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ КРИВОЙ
ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО-ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЯХ**

Показано, что при хронопотенциометрии величина $t^{1/2}$ (φ) для обратимых реакций является аддитивной и форма кривой сложного процесса может быть найдена суммированием ординат графиков $t^{1/2}$ (φ) составляющих реакций. Это позволяет анализировать любую из волн последовательных процессов по обычным уравнениям, если $t^{1/2}$ заменить в них на разность $t^{1/2} - \tau_{\Sigma}^{1/2}$, где τ_{Σ} — сумма переходного времени всех предыдущих процессов. Величину переходного времени предлагается находить по точке перегиба кривой $\varphi - t$.

Хронопотенциометрический гальваностатический метод получил широкое применение для изучения химизма электродных реакций и измерения коэффициентов диффузии ионов в расплавленных солях. Это обусловлено как простотой аппаратного его оформления, так и легкостью интерпретации результатов. Теория хронопотенциометрии развивается интенсивно. Берзинсом и Делахеем выведены уравнения для последовательных и двухстадийных реакций [1]. Трехстадийные реакции рассмотрены Тестом и Рейнмутом [2]. Простой метод анализа хронопотенциометрии предложен Мурреем и Рейлеем [3]. В настоящей работе он применен для вывода формы кривой потенциал — время для сложных последовательно-параллельных обратимых реакций. К таким процессам можно отнести, например, одновременно протекающие окислительно-восстановительные реакции, мало отличающиеся по стандартным потенциалам, или процессы вторичного восстановления ионов металла субионами щелочных или щелочноземельных металлов [4].

Форма кривой $\varphi - t$ суммарного процесса

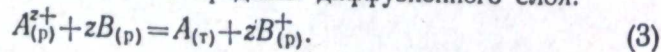
Рассмотрим процесс вторичного восстановления. Пусть на катоде идет осаждение металла по реакции



На этот процесс при достаточно отрицательных потенциалах накладывается восстановление катионов щелочного металла до раствора их в расплаве (субионы):



Как показано ранее [4], при этом реакция (1) почти полностью прекращается и идет вторичное восстановление в пределах диффузионного слоя:



Однако если электродные процессы (1) и (2) не заторможены, то потенциал электрода будет изменяться по тому же закону, как если бы реакция (3) не шла [5].

Запишем для реакций (1) и (2) уравнение «отвечающих функций» [3]:

$$zFD_A^{1/2} (C_A^0 - C_A^s) - FD_B^{1/2} (C_B^0 - C_B^s) = \frac{2it^{1/2}}{\pi^{1/2}}, \quad (4)$$

здесь C^0, C^s — концентрация в объеме электролита и у поверхности электрода, D — коэффициент диффузии, индексы A и B относятся к величинам для соответствующих веществ, i — плотность тока, t — время электролиза.

Обычно в начале электролиза концентрация субионов щелочного металла мала, т. е. $C_B^0 = 0$, тогда

$$\frac{zFD_A^{1/2} \pi^{1/2}}{2i} (C_A^0 - C_A^s) + \frac{FD_B^{1/2} \pi^{1/2}}{2i} C_B^s = t^{1/2}. \quad (5)$$

Если электродные реакции обратимы, то концентрации веществ у поверхности катода можно выразить через его потенциал:

$$C_A^s = \exp\left[\frac{zF}{RT}(\varphi - \varphi_A^0)\right]. \quad (6)$$

$$C_B^s = \exp\left[-\frac{F}{RT}(\varphi - \varphi_B^0)\right], \quad (7)$$

где φ_A^0 и φ_B^0 — кажущиеся стандартные потенциалы реакций (1) и (2). Считаем активность ионов $B_{(p)}^{+}$ равной единице.

Заметим, что величина

$$\frac{zFD_A^{1/2} \pi^{1/2}}{2i} C_A^0 = \tau_A^{1/2} \quad (8)$$

постоянная, не зависящая от времени.

Подставляя (6), (7), (8) в уравнение (5), получим

$$\tau_A^{1/2} - \frac{zFD_A^{1/2} \pi^{1/2}}{2i} \exp\left[\frac{zF}{RT}(\varphi - \varphi_A^0)\right] + \frac{FD_B^{1/2} \pi^{1/2}}{2i} \exp\left[-\frac{F}{RT}(\varphi - \varphi_B^0)\right] = t^{1/2}. \quad (9)$$

Обозначим

$$t_A^{1/2}(\varphi) \equiv \tau_A^{1/2} - \frac{zFD_A^{1/2} \pi^{1/2}}{2i} \exp\left[\frac{zF}{RT}(\varphi - \varphi_A^0)\right], \quad (10)$$

$$t_B^{1/2}(\varphi) \equiv \frac{FD_B^{1/2} \pi^{1/2}}{2i} \exp\left[-\frac{F}{RT}(\varphi - \varphi_B^0)\right]. \quad (11)$$

Тогда

$$t_A^{1/2}(\varphi) + t_B^{1/2}(\varphi) = t^{1/2}(\varphi). \quad (12)$$

Как видно из уравнений (5) — (12),

при $C_B^s = 0$ $t_A(\varphi) = t(\varphi)$,

а при $C_A^s = C_A^0$ $t_B(\varphi) = t(\varphi)$,

т. е. функции $t_A(\varphi)$ и $t_B(\varphi)$ являются кривыми время — потенциал для отдельных электродных процессов. Они легко вычисляются из известных зависимостей [6].

Из уравнения (12) видно, что величины $t_i^{1/2}(\varphi)$ являются аддитивными

и зависимость время — потенциал для сложных процессов может быть получена суммированием кривых $t^{1/2}(\varphi)$ составляющих процессов.

Можно показать, что принцип аддитивности величин $t^{1/2}(\varphi)$ справедлив для любого вида электродных процессов. Из этого следует простой способ анализа многоступенчатых хронопотенциметрических кривых с достаточно удаленными по потенциалам волнами. Поскольку при достаточно отрицательных потенциалах $t_A(\varphi) \rightarrow \tau_A$, то из (12)

$$t_B^{1/2}(\varphi) = t^{1/2}(\varphi) - \tau_A^{1/2}(\varphi), \quad (13)$$

т. е. мы получаем обычную форму кривой для любого последующего процесса (как если бы он был единственным электродным процессом), вычитая из ординаты каждой точки экспериментальной кривой $t^{1/2}(\varphi)$ корень квадратный из суммарного переходного времени всех предыдущих процессов ($\tau_{\Sigma}^{1/2}$).

Из подобия решения дифференциальных уравнений диффузии для обычного гальваностатического процесса и для процесса переключения из стационарного состояния [7], следует, что уравнение (13) применимо полностью и для анализа кривых $\varphi - t$ при выключении или реверсировании тока, если перед этим на электроде при его поляризации установилось стационарное состояние диффузии. Можно также показать, что уравнение (13) пригодно для анализа последовательных волн стадийного восстановления одного вещества [1].

Переходное время при наложении электродных реакций

В этом, как и в предыдущем, разделе принимается, что активационное перенапряжение отсутствует и съемка зависимостей проводится в таких условиях, когда расходом тока на зарядку двойного слоя можно пренебречь [6, 8, 9].

Проанализируем форму кривой $\varphi - t$, определяемую уравнениями (10), (11) и (12).

Дифференцируя уравнение (12), найдем

$$\frac{dt^{1/2}}{d\varphi} = -\frac{z^2 F^2 \sqrt{\pi D_A}}{2iRT} \exp\left[\frac{zF}{RT}(\varphi - \varphi_A^0)\right] - \frac{F^2 \sqrt{\pi D_B}}{2iRT} \exp\left[\frac{-F}{RT}(\varphi - \varphi_B^0)\right] \quad (14)$$

$$\frac{d^2 t^{1/2}}{d\varphi^2} = -\frac{z^3 F^2 \sqrt{\pi D_A}}{2iR^2 T^2} \exp\left[\frac{zF}{RT}(\varphi - \varphi_A^0)\right] + \frac{F^3 \sqrt{\pi D_B}}{2iR^2 T^2} \exp\left[\frac{-F}{RT}(\varphi - \varphi_B^0)\right]. \quad (15)$$

Из (15) потенциал, соответствующий точке перегиба кривой $t^{1/2} - \varphi$

$$\varphi_{\tau.n} = \frac{1}{z+1} (z\varphi_A^0 + \varphi_B^0) + \frac{RT}{2(z+1)F} \ln\left(\frac{D_B}{D_A}\right) - \frac{3RT}{(z+1)F} \ln z. \quad (16)$$

Определим теперь потенциал, отвечающий переходному времени первого процесса. Для этого положим в уравнении (12)

$$t = \tau_A. \quad (17)$$

Учитывая (10) и (11), получаем

$$\varphi_{\tau_A} = \frac{1}{(z+1)} (z\varphi_A^0 + \varphi_B^0) + \frac{RT}{2(z+1)F} \ln\frac{D_B}{D_A} - \frac{RT}{(z+1)F} \ln z. \quad (18)$$

Сравнивая (16) и (18), видим, что

$$\varphi_{\tau_A} - \varphi_{\tau.n} = \frac{2RT}{(z+1)F} \ln z, \quad (19)$$

т. е. при условиях, когда справедливы сделанные в начале раздела допущения, потенциал точки перегиба кривой $t^{1/2} - \varphi$ близок к потенциалу, отвечающему переходному времени первого процесса (а при $z=1$ совпадает с ним), отсюда следует и близость величин τ_A и времени, соответствующего точке перегиба кривой $\varphi - t^{1/2}$. Поэтому для точных измерений желательно иметь хронопотенциметрическую кривую в этих координатах.

Однако экспериментально получить развертку движения луча электронного осциллографа или пленки шлейфного осциллографа, точно пропорциональную корню квадратному от времени, сложно [9], перестройка обычной кривой $\varphi - t$ также связана с дополнительной ошибкой. Попытаемся поэтому связать величину переходного времени с моментом, отвечающим точке перегиба кривой $\varphi - t$, легко определяемой даже визуально.

Поскольку (рассматривая $t = (t^{1/2})^2$)

$$\frac{d^2 t}{d\varphi^2} = 2t^{1/2} \frac{d^2 t^{1/2}}{d\varphi^2} + 2\left(\frac{dt^{1/2}}{d\varphi}\right)^2, \quad (20)$$

а в точке перегиба кривой $\varphi - t^{1/2}$ первое слагаемое в правой части равно нулю, получаем

$$\left(\frac{d^2 t}{d\varphi^2}\right)_{\varphi=\varphi_{1/2}} = 2\left(\frac{dt^{1/2}}{d\varphi}\right)^2 = \frac{1}{2t} \left(\frac{dt}{d\varphi}\right)^2 > 0. \quad (21)$$

Таким образом, точке перегиба кривой $t^{1/2} - \varphi$ отвечает вогнутый участок кривой $t - \varphi$. Как ясно из рисунка, потенциал точки перегиба кривой $t - \varphi$ несколько положительнее потенциала точки перегиба кривой $t^{1/2} - \varphi$, т. е.

$$\varphi_1 > \varphi_{1/2}. \quad (22)$$

Поскольку также $\varphi_{\tau} > \varphi_{1/2}$ (19), то можно приближенно считать

$$\varphi_1 \approx \varphi_{\tau} \quad (23)$$

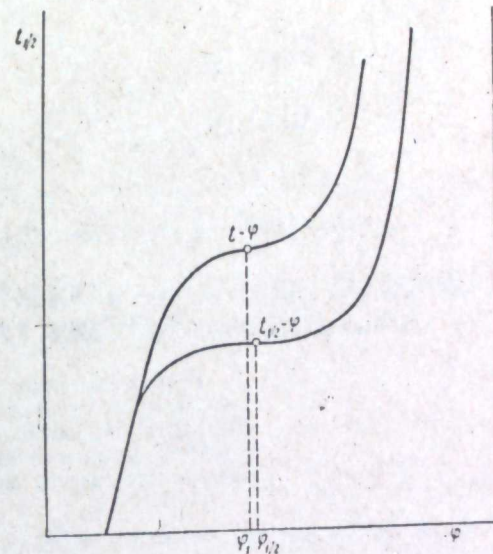
и

$$\tau \approx t_{\varphi=\varphi_1}, \quad (24)$$

т. е. можно без большой погрешности принимать за переходное время точку перегиба кривой потенциал — время.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Berzins, P. Delahay, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4205 (1953).
2. A. C. Testa, W. H. Reinmuth, Anal. Chem., 33, 1320 (1961).
3. R. W. Murray, C. N. Reilley, J. Electroanal. Chem., 3, 182 (1962).
4. А. Н. Барабошкин, М. В. Смирнов, Н. А. Салтыкова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 2, 41 (1961).
5. К. Феттер. Электрохимическая кинетика. М., «Химия», 1967.
6. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии. М., Изд-во иностр. лит., 1957.
7. А. Н. Барабошкин, О. Н. Виноградов-Жабров. Статья в наст. сборнике, стр. 118.
8. R. S. Rodgers, L. Meites, J. Electroanal. Chem., 16, 1 (1968).
9. W. T. de Vries. Там же, 17, 31 (1968).
10. H. Hurwitz, L. Gierst. Там же, 2, 128 (1961).



Форма хронопотенциметрической кривой в различных координатах.

УДК 541.138:541

М. В. СМЕРНОВ, Л. А. ЦИОВКИНА, В. А. ОЛЕЙНИКОВА

ИМПЕДАНС ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ КАРБОНАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Измерен импеданс платинового электрода в индивидуальных расплавленных карбонатах лития (750°C), натрия и калия (950°C) в зависимости от потенциала. Значительный гистерезис кривых емкость — потенциал в карбонате лития, по-видимому, связан с образованием поверхностного соединения типа $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Pt}_x\text{O}_y$.

Ранее мы выяснили, что при измерении полного сопротивления платинового электрода в смеси расплавленных карбонатов лития, натрия и калия наблюдается значительный гистерезис кривых зависимости емкости от потенциала при изменении направления поляризации [1]. Нами было высказано предположение, что этот гистерезис связан с какими-то поверхностными кислородными соединениями платины с электролитом. Для того, чтобы выяснить влияние составляющих тройной эвтектики на емкость двойного слоя, была поставлена настоящая работа.

Методика эксперимента

Мы измеряли полное сопротивление электрода переменному току на мосте Р-568. Измерения проводили на частоте 10 кГц, так как предварительные опыты показали, что при частотах выше 5 кГц емкостная и активная составляющие меняются очень незначительно.

Микроэлектроды, на которых проводили измерения, были изготовлены из платиновой проволоки $\varnothing 0,1$ мм. Их погружали в расплав на глубину нескольких миллиметров. К сожалению, в этом случае точно установить поверхность электрода было трудно из-за наползания электролита, и поэтому мы приводим в работе не удельную емкость, а измеряемую величину. Ячейка была такая же, как и в работе [1].

Исследования проводили в индивидуальных карбонатах лития, натрия, калия марки «х. ч.». Соли плавил под атмосферой очищенного углекислого газа, чтобы предотвратить разложение карбонатов. Электродом сравнения служила погруженная в расплав платиновая трубка, через которую непрерывно пропускали смесь углекислого газа и кислорода в мольном отношении 2:1. Стационарный потенциал платины в карбонатных расплавах достигал $(0,8 \div 0,9)$ в относительно электрода сравнения. Измерения проводили при температуре 950°C , а в карбонате лития при 750°C .

Изменение активной составляющей с изменением потенциала при высоких температурах было незначительным во всех случаях, поэтому мы не рассматриваем ее в этой работе.

Емкость двойного слоя на платине в карбонате лития. При измерении

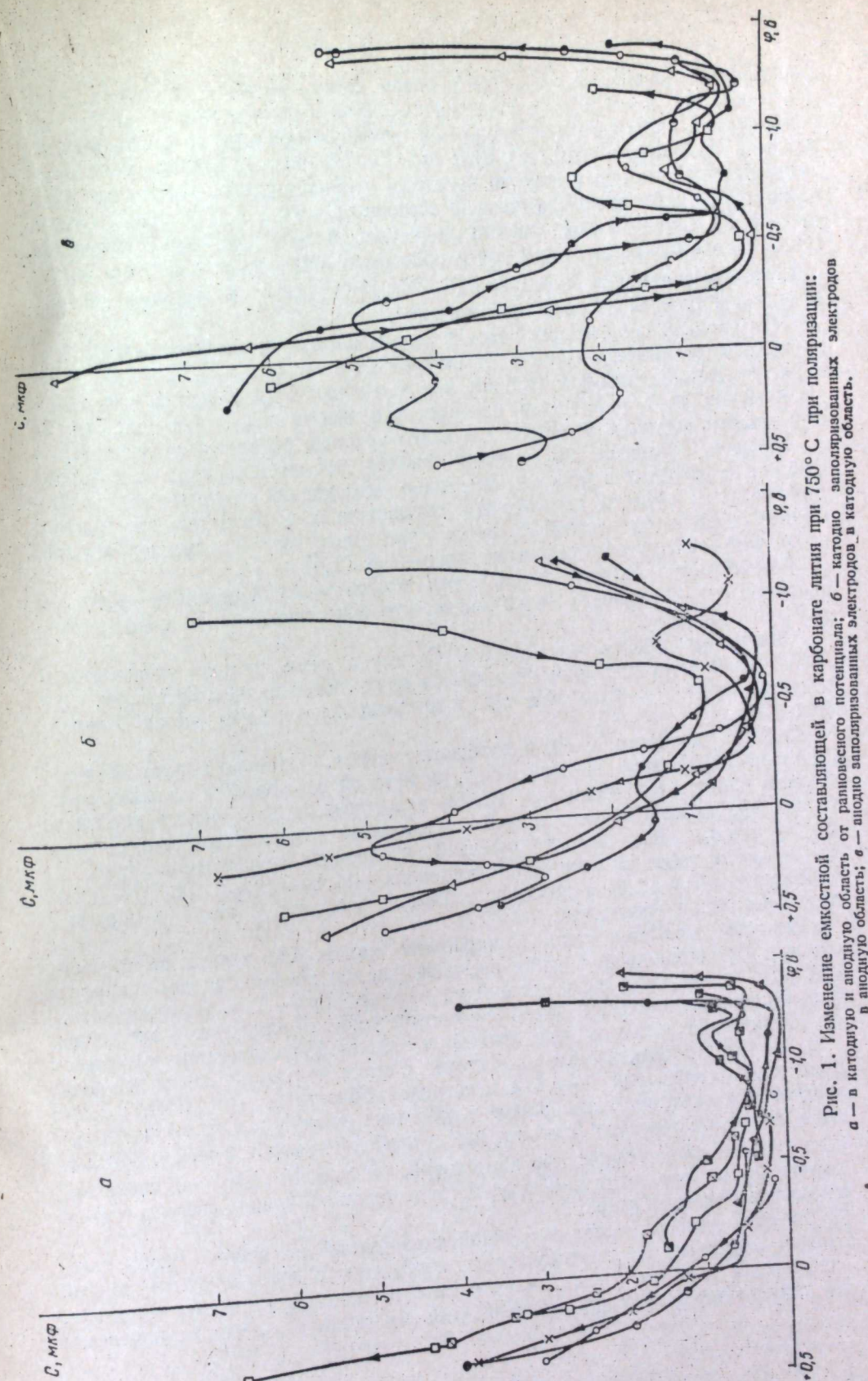


Рис. 1. Изменение емкостной составляющей в карбонате лития при 750°C при поляризации: а — в катодную область от равновесного потенциала; б — катодно заполаризованных электродов; в — анодную область; о — анодно заполаризованных электродов, х — катодную область.

емкостной составляющей в карбонате лития было замечено, что так же, как и в работе [1], имеет значение последовательность поляризации. Поэтому мы поляризовали электроды в анодную или катодную область от стационарного значения потенциала $-(0,7 \div 0,8)$ в при 750°C (рис. 1, а)¹. В области потенциалов $-(0,5 \div 1,2)$ в емкость электрода меняется слабо, а затем при изменении потенциала в положительную сторону от $-0,5$ в и в отрицательную от $-1,2$ в ветви кривой емкости поднимаются довольно круто. Интересно, что в чистом карбонате лития почти полностью отсутствует максимум вблизи равновесного потенциала электрода $\text{Pt}, 2\text{CO}_2 + \text{O}_2 | \text{CO}_3^{2-}$, в отличие от расплавленной тройной карбонатной эвтектики.

При анодной поляризации катодно заполяризованных электродов (рис. 1, б) на кривых зависимости емкости от потенциала в области $-(0,5 \div 0,6)$ в появляется резкий минимум (так же как и в тройной карбонатной эвтектике). Дальнейший рост потенциала приводит к плавному повышению емкости, но в некоторых случаях появляется максимум вблизи равновесного потенциала.

Наконец, катодная поляризация анодно заполяризованных электродов (рис. 1, в) приводит к резкому изменению вида кривых по сравнению с предыдущими: в области равновесного потенциала и в отрицательную сторону от него появляется максимум, затем спад, некоторое повышение емкости, небольшой максимум и повышение при $-(1,3 \div 1,4)$ в.

Расположение экстремальных точек относительно потенциала довольно хаотично, но совершенно четко видно, что емкостные кривые имеют значительный гистерезис.

Повышение температуры до 950°C делает очень четким минимум при $-(0,5 \div 0,6)$ в. Максимум вблизи равновесного потенциала отсутствует. При обратном ходе как катодных, так и анодных кривых наблюдается большой гистерезис.

Емкость двойного слоя в карбонате натрия. Карбонат натрия является одним из компонентов тройной смеси, в которой наблюдается сложная зависимость емкости от потенциала. Весьма характерно, что в чистом карбонате натрия эти явления исчезают, появляется лучшая воспроизводимость от опыта к опыту. На кривых катодной и анодной поляризации (рис. 2) видны два подъема емкости при потенциалах $-(1,4 \div 1,5)$ в и при $0,1 - 0,2$ в. В области $-(0,6 \div 1,0)$ в довольно размытый минимум. Прямой и обратный ход практически совпадают.

Емкость двойного слоя в карбонате калия. На кривых зависимости емкости от потенциала в этом расплаве (рис. 3) появляются два минимума при $-0,7$ и $-1,2$ в и разделяющий их максимум при -1 в. В случае карбоната калия безразлично, в какой последовательности поляризовать электроды. Ход изменений емкости при прямой и обратной поляризации совпадает, т. е. гистерезис практически отсутствует. Резкие подъемы емкости наблюдаются при потенциалах $-1,4$ в в катодной области и $-(0,3 \div 0,1)$ в при анодной поляризации. Более резкое возрастание емкости в анодной части при менее положительных потенциалах, чем в карбонате натрия и лития, обусловлено большей поляризуемостью катионов K^+ и анионов CO_3^{2-} по сравнению с поляризуемостью лития и натрия. Восходящие ветви кривых связаны с начинающимся разрядом ионов.

Емкость двойного слоя в тройной карбонатной эвтектике. Чтобы сопоставить измерения в индивидуальных карбонатах с измерениями в тройной карбонатной эвтектике, мы измерили емкость платины в тройной эвтектике. Из результатов измерений при 950°C (рис. 4) видно, что характер изменений

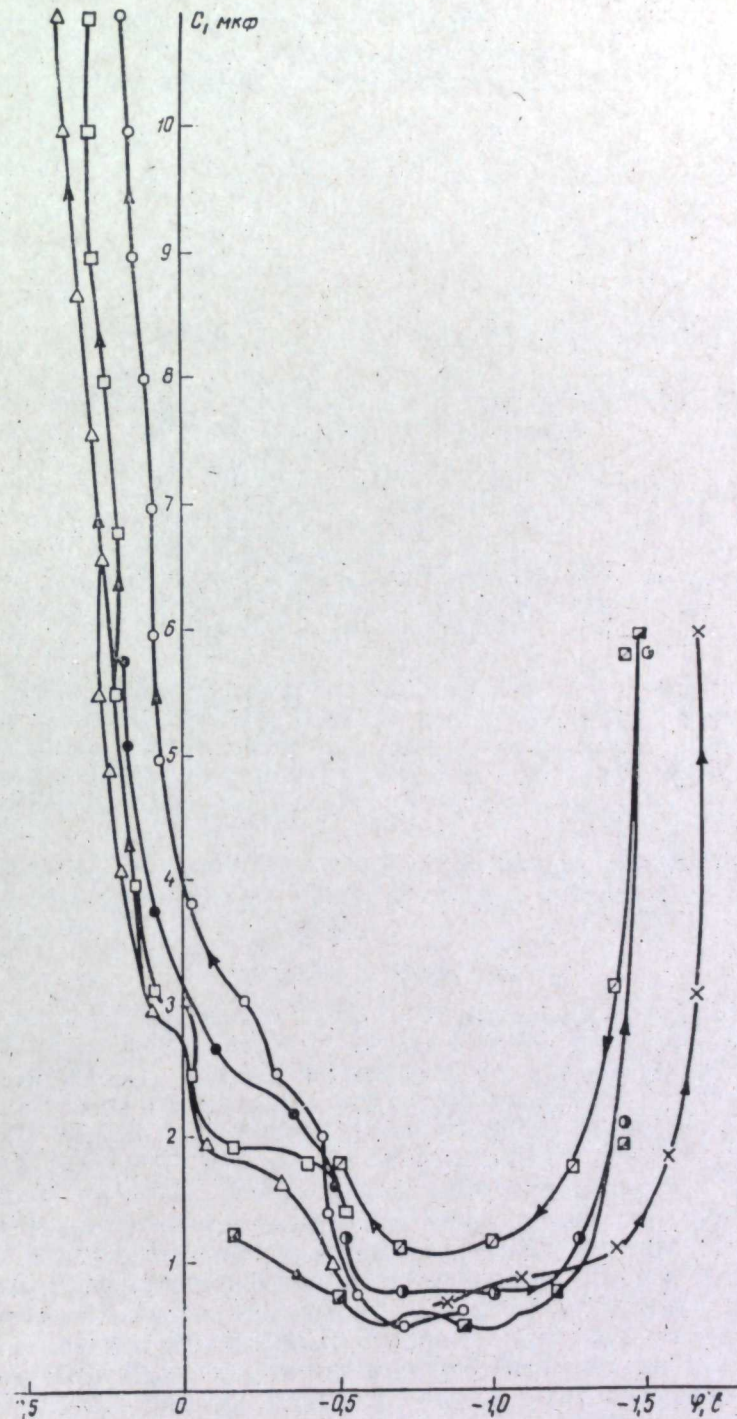


Рис. 2. Изменение емкостной составляющей в карбонате натрия при 950°C (направление поляризации указано стрелками).

¹ На рис. 1—3 представлены результаты нескольких опытов, проведенных в одних и тех же условиях.

остается тем же, что [и при 650° , однако минимум емкости около $0,5$ в и максимум вблизи нуля становятся более четко выраженными. Прямой и обратный ход кривых дает очень большой гистерезис, появляются новые всплески на кривых зависимости емкости от потенциала и так же, как в случае карбоната лития, очень плохая воспроизводимость значений емкости.

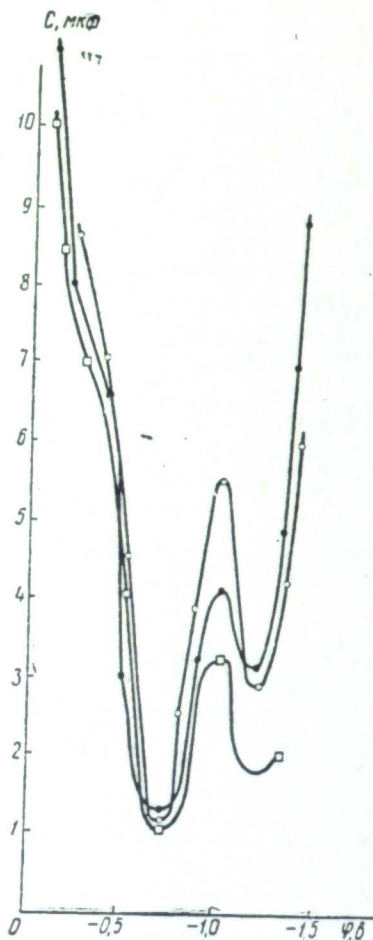


Рис. 3. Изменение емкостной составляющей в карбонате калия при 950°C (прямой и обратный ход кривых совпадает).

Из изложенного выше следует, что наибольшие изменения в ходе кривых зависимости емкости от потенциала наблюдаются в присутствии карбоната лития. Поверхность платины покрывается пленкой окисного соединения типа $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Pt}_x\text{O}_y$. Поскольку образование и разложение таких соединений происходит не мгновенно, то, очевидно, этим и объясняется значительный гистерезис кривых $C-\phi$ при изменении направления поляризации. В карбонатах калия и натрия, не образующих подобные соединения, значения емкости устанавливаются сразу, а поверхность платины остается блестящей со слабыми следами травления.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Смирнов, Л. А. Циовкина, В. А. Олейникова. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 11, 81 (1968).

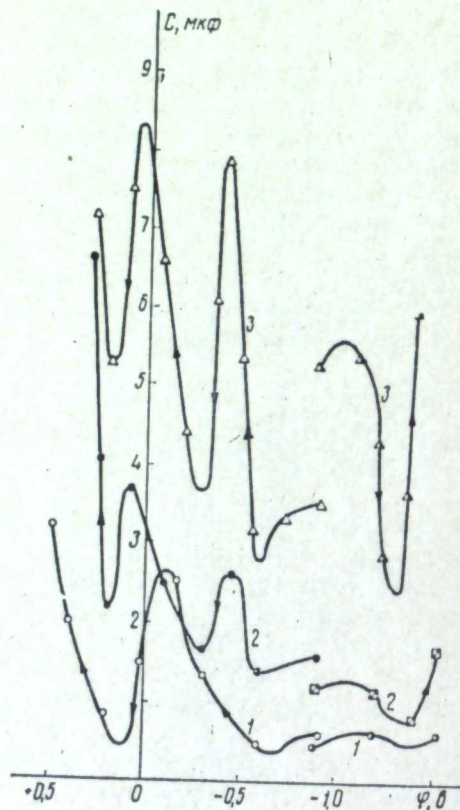


Рис. 4. Изменение емкостной составляющей в тройной карбонатной эвтектике при разных температурах (направление поляризации указано стрелками).
1 — 640° , 2 — 760° , 3 — 950°C .

УДК 541.135

М. В. СМЕРНОВ, Л. А. ЦИОВКИНА, В. А. ОЛЕЙНИКОВА

КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Изучены при разных температурах в широких пределах плотностей тока поляризация платинового катода в карбонатах щелочных металлов и их смесях и продукты реакций. Найдено, что катодный процесс зависит от композиции солевого расплава. При отсутствии в карбонатном электролите ионов лития оказывает специфическое влияние на поведение платинового катода как при низких, так и высоких плотностях тока.

В последнее время появилось несколько статей, посвященных электролизу карбонатов щелочных металлов [1—4]. В этих работах исследовалась зависимость между составом солевого электролита и катодными продуктами. По мнению авторов [1,3], первичное осаждение углерода происходит из расплава, содержащего ионы лития, если же их нет, то идет выделение щелочного металла.

Настоящая работа поставлена с целью подробного изучения катодного процесса — продуктов, механизма, термодинамики — в индивидуальных карбонатах щелочных металлов и их смесях.

Методика эксперимента

Методика измерения катодной поляризации была такой же, как и в работе [5]. опыты проводили в герметических ячейках, через расплав во время опыта продували CO_2 , анодом и одновременно контейнером для расплава служил платиновый тигель, катодом — платиновая пластинка на платиновом токоподводе. В каждом опыте снимали две поляризационные кривые на двух разных электродах. Воспроизводимость в опытах была удовлетворительной.

Потенциал электрода записывали шлейфным осциллографом в момент включения поляризующего тока, который пропускали через электрод в течение 6 сек. Для подробного изучения катодных продуктов нами были поставлены опыты по многочасовому электролизу карбонатных расплавов. Газы, выделяющиеся на катоде, анализировали на содержание CO , CO_2 и O_2 с помощью газоанализатора ГХП-3М. Углекислый газ поглощали 33%-ным раствором КОН, кислород — щелочным раствором пирогаллола, CO определяли количественно по оставшемуся объему, качественно — по реакции с пятиокисью йода.

Катодные процессы в расплавленном карбонате лития

Катодная поляризация в карбонате лития была измерена при температурах 750 и 900°C . Результаты приведены графически на рис. 1. По оси ординат отложена в логарифмическом масштабе плотность тока в расчете на ис-

ходную геометрическую поверхность электрода, а по оси абсцисс — потенциалы. При плотностях тока ниже $5 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$ наблюдаемое на опыте смещение потенциала в сторону более отрицательных значений, по-видимому, связано с ионизацией кислорода, сорбированного на поверхности катода, по реакции $\text{O}_{(\text{сорб})} + 2e \rightarrow \text{O}_{(\text{распл})}^{2-}$. Его концентрация невелика, поэтому даже при малых

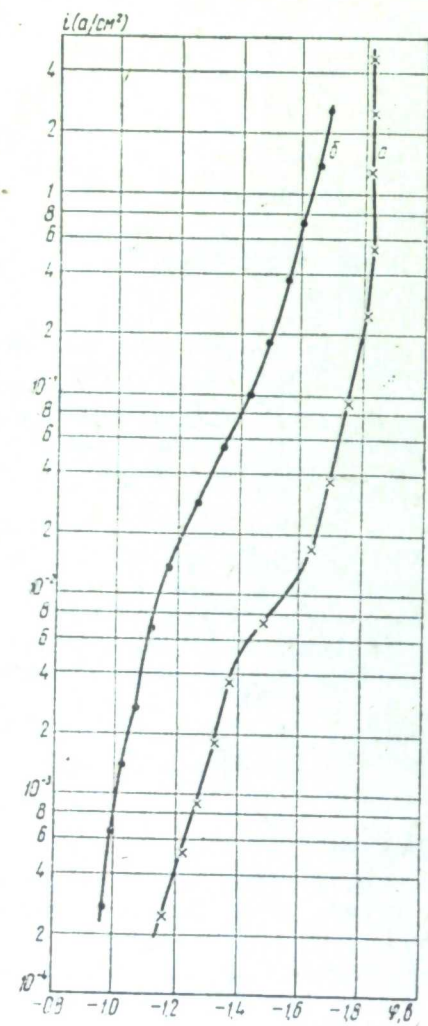


Рис. 1. Поляризация платинового катода в Li_2CO_3
а — 750, б — 900° С.

Потенциал катода должен смещаться в сторону более отрицательных значений по мере снижения концентрации Li_2O . Поэтому углерод начинает выделяться на катоде при более положительных потенциалах. Так, например, при концентрации 0,01 моля Li_2O расчет дает потенциал осаждения углерода $-1,46 \text{ в}$.

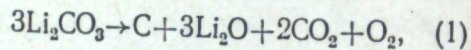
Можно было бы предположить, что на катоде первично выделяется щелочной металл



который взаимодействует с углекислым газом, составляющим атмосферу над расплавом в наших условиях. Однако расчет показывает, что напряжение

скоростей растворения поверхность электрода очень быстро им обедняется. Меньший сдвиг потенциала на начальном участке при 900° С свидетельствует, вероятно, о том, что в реакцию вступают атомы кислорода, находящиеся не только на поверхности, но и в объеме платины. Большой разброс экспериментальных точек в области низких плотностей тока говорит, очевидно, о разном количестве кислорода, сорбированного металлом.

При дальнейшем увеличении поляризующего тока ($D_k > 5 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$) потенциал катода продолжает смещаться в сторону более электроотрицательных значений и достигает своей предельной величины, равной $-1,82 \text{ в}$ при 750° С, когда $D_k > 5 \cdot 10^{-2} \text{ а/см}^2$. Это довольно хорошо совпадает с величиной потенциала выделения углерода по реакции



рассчитанной термодинамически ($\varphi = -1,84 \text{ в}$).

Доказательством правильности подобного предположения служит анализ катодных продуктов. После поляризации в карбонате лития при 750° С платиновый электрод был покрыт довольно толстым слоем углерода. При 900° С слой углерода на катоде был значительно тоньше, а катодные газы содержали около 40 об. % CO и 60 об. % CO_2 .

В результате реакции (1) возле катода образуется не расплав чистой окиси лития, а ее раствор в карбонате. Поэтому углерод начинает выделяться на катоде при более положительных потенциалах. Так, например, при концентрации 0,01 моля Li_2O расчет дает потенциал осаждения углерода $-1,46 \text{ в}$.

Можно было бы предположить, что на катоде первично выделяется щелочной металл



который взаимодействует с углекислым газом, составляющим атмосферу над расплавом в наших условиях. Однако расчет показывает, что напряжение

разложения карбоната лития составляет величину около 4 в, что значительно превышает наблюдаемый на опыте потенциал выделения углерода.

Катодные процессы в расплавах карбонатов натрия и калия

На рис. 2 и 3 приведены поляризационные кривые, построенные на основании экспериментальных данных для Na_2CO_3 (900° С) и K_2CO_3 (950° С). На

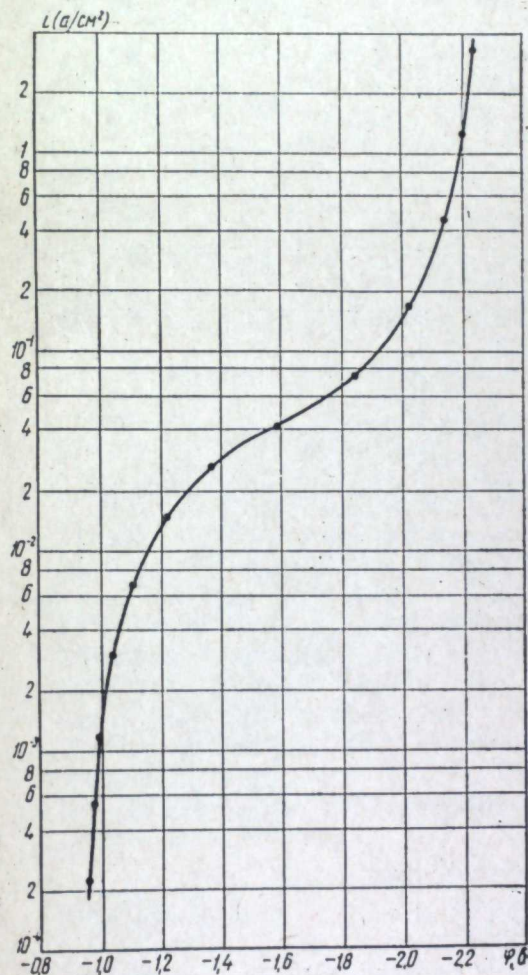


Рис. 2. Катодная поляризация платинового электрода в Na_2CO_3 при $t = 900^\circ \text{ С}$.

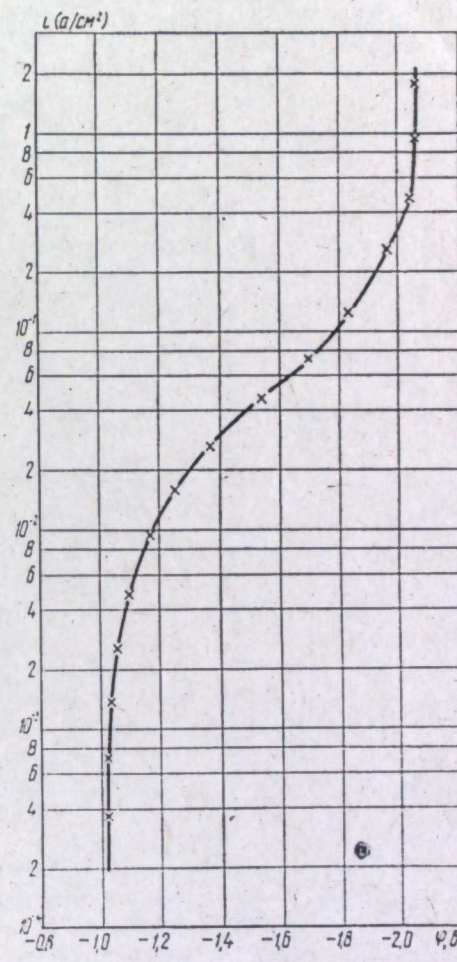
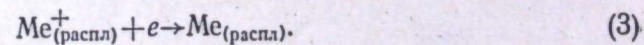
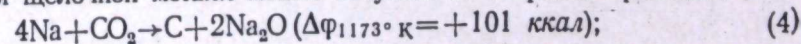


Рис. 3. Поляризация платинового катода в K_2CO_3 при $t = 950^\circ \text{ С}$.

каждой из этих кривых имеется одна волна при потенциале $-2,23 \text{ в}$ для Na_2CO_3 и $-2,1 \text{ в}$ для K_2CO_3 . Эти величины очень близки к рассчитанным термодинамически потенциалам выделения металлического натрия ($-2,25 \text{ в}$) и металлического калия ($-2,09 \text{ в}$). Анализ продуктов электролиза показывает, что на катоде в осадке имеется углерод, а в катодных газах присутствует до 70% CO . Все это позволяет предположить, что на платиновом катоде разряжаются катионы натрия или калия:



Выделяющийся щелочной металл может вступать во вторичные реакции:



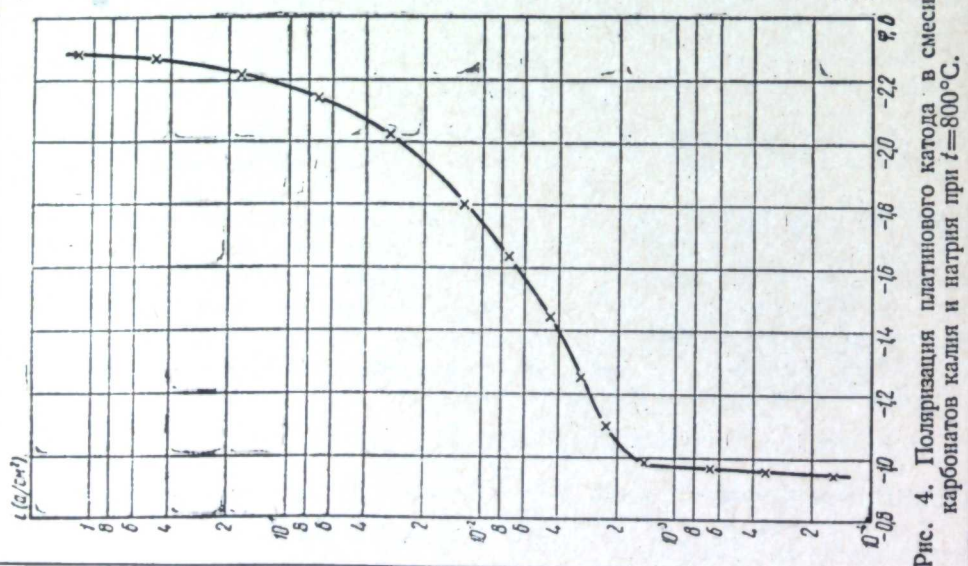


Рис. 4. Поляризация платинового катода в смеси карбонатов калия и натрия при $t=800^\circ\text{C}$.

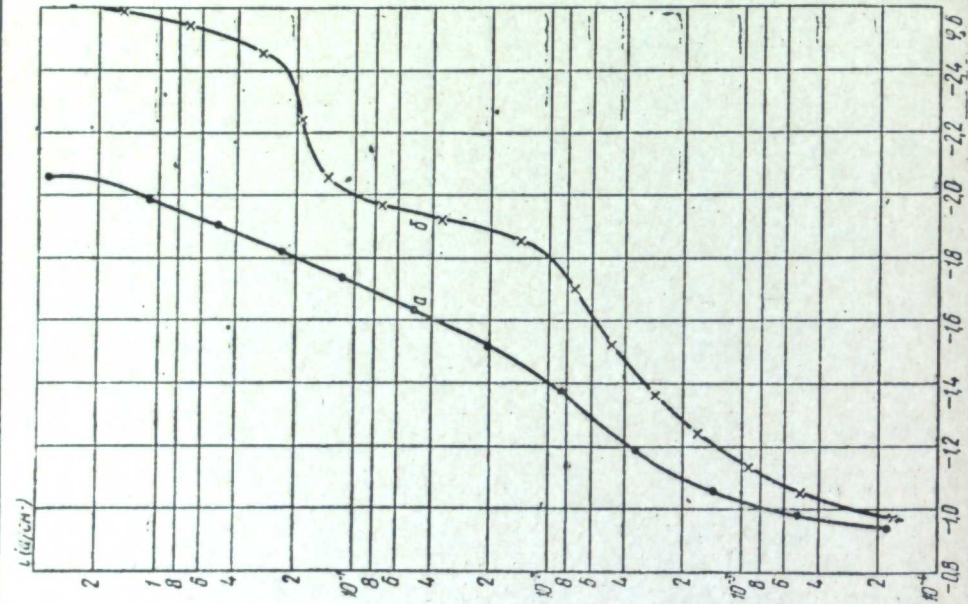
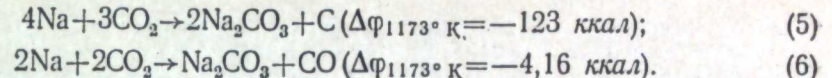


Рис. 5. Катодная поляризация платинового электрода в тройной карбонатной эвтектике. а — 900, б — 640°С.

В результате вторичной реакции (5) на катоде осаждается углерод, а CO появляется в катодном газе в результате равновесия $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$.
 Введение в смесь карбоната лития приводит к исчезновению волны выделения щелочного металла и большому возрастанию поляризации при низких плотностях тока. Поэтому можно предположить, что углерод выделяется на катоде в результате первичной реакции, как и в случае электролиза Li_2CO_3 . Характерно, что с повышением температуры возрастает предельный ток выделения углерода. При 900°C плотности тока 2 A/cm^2 , очевидно, еще недостаточно для сдвига потенциала электрода до потенциала выделения щелочного металла. Катодным осадком здесь также является уголь, а катодные газы содержат до 70% CO , который образуется в результате реакции $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$.

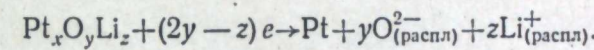
ЛИТЕРАТУРА

1. M. D. Ingram, B. Baron, G. I. Janz. *Electrochim. Acta*, 11, N° 11, 1629 (1966).
2. H. E. Bartlett, K. E. Johnson. *J. Electrochem. Soc.*, 114, N 5, 457 (1967).
3. H. E. Bartlett, K. E. Johnson. *Canad. J. Chem.*, 44, N 18, 2119 (1966).
4. Ю. К. Делимарский, В. Ф. Грищенко, А. В. Городынский. *Укр. хим. ж.*, 31, № 1, 32 (1965).



Из уравнений (4) — (6) термодинамически наиболее благоприятной является реакция (5), а CO в катодных газах появляется за счет равновесия $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$.

При низких плотностях тока ($D_{\text{K}} < 5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$) катодная поляризация в расплавленных Na_2CO_3 и K_2CO_3 меньше, чем в Li_2CO_3 . Возможно, что это связано с меньшим содержанием кислорода, удерживаемого на поверхности платины. Ранее было показано [6], что присутствие в расплаве окиси лития способствует образованию на платине пленок оксидной природы, которые не возникают в расплавах Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Другими словами, в расплавах, содержащих окись лития, на катоде идет реакция



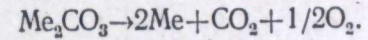
Чтобы выявить специфическую роль, которую играют ионы лития в поведении платинового катода при электролизе карбонатных расплавов, нами была изучена его поляризация в двойной и тройной эвтектической смесях.

Катодные процессы в смесях карбонатов щелочных металлов

На рис. 4 и 5 приведены катодные поляризационные кривые, снятые на платиновых электродах в двойной смеси карбонатов натрия и калия (1:1) и в тройной эвтектике $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3=4:3:3$.

При плотностях тока ниже $2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ платиновый катод в расплаве $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ поляризуется меньше, чем в тройной эвтектике. Следовательно, ионы лития оказывают свое специфическое влияние на поведение платинового электрода не только в расплаве Li_2CO_3 , но и в его смесях с карбонатами натрия и калия. Подобный эффект отмечался нами при изучении емкости двойного слоя на платине в этих расплавах [7, 8].

В двойной смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ волна выделения щелочного металла (около $-2,3 \text{ в}$) наблюдается при потенциале, близком его значению для выделения натрия из Na_2CO_3 . Анализ катодных продуктов показывает, что в газах присутствует 70—80% CO , 20—30% CO_2 , а катодным осадком является уголь. Принимая во внимание анодные газы, можно написать общую реакцию электролиза:



5. М. В. Смирнов, Л. А. Циовкина, В. А. Олейникова. Труды Ин-та электрохимии УФАИ СССР, вып. 6, 69 (1965).
6. М. В. Смирнов, Л. А. Циовкина, В. А. Олейникова. Там же, вып. 13, 23 (1969).
7. М. В. Смирнов, Л. А. Циовкина, В. А. Олейникова. Там же, вып. 11, 81 (1968).
8. М. В. Смирнов, Л. А. Циовкина, В. А. Олейникова. Статья в наст. сборнике, стр. 130.

УДК 541.135. 6—165

М. В. ПЕРФИЛЬЕВ, С. Ф. ПАЛГУЕВ

ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ЭЛЕКТРОДОВ РАЗНОЙ ПОРИСТОСТИ

Способом импедансных измерений и измерений на постоянном токе исследованы диффузионная и электрохимическая поляризация электродов при изменении их пористости путем анодной обработки разной плотностью тока. Показано, что с увеличением пористости электродов диффузионная составляющая поляризации уменьшается, а электрохимическая возрастает.

Электродный процесс на кислородном платиновом электроде в контакте с твердым электролитом определяется главным образом двумя стадиями: диффузионной и электрохимической [1]. Диффузионные затруднения связаны с переносом кислорода между газовой фазой и зоной реакции, а электрохимические — непосредственно с актом разряда — ионизации кислорода на границе электрода с электролитом.

Полное сопротивление электродной реакции (q), определяемое как отношение поляризации электрода η при ее малых значениях к току поляризации i

$$q = \frac{\eta}{i},$$

будет состоять из суммы сопротивлений электрохимической (R_s) и диффузионной (R_d) стадий.

Скорость электрохимической стадии реакции, относящаяся к единице поверхности плотного контакта электрода с электролитом, не должна зависеть от конструкции электрода, в том числе [от его пористости, т. е. сопротивление R_s , отнесенное к единице поверхности электрода, должно быть постоянным. Соответственно R_s для всего электрода будет обратно пропорционально площади контакта электрода с электролитом, следовательно, тем меньше, чем больше эта площадь. Сопротивление диффузионной стадии, наоборот, для данного электролита должно главным образом зависеть от пористости электрода и уменьшаться с ее увеличением. Чем выше пористость электрода, т. е. чем сильнее развита у него трехфазная граница электрод — электролит — газовая фаза, тем меньше его R_d .

На электродах разной пористости доля каждой стадии в общем сопротивлении электродного процесса должна быть разной, а именно: с увеличением пористости электродов доля R_d должна уменьшаться, а доля R_s — возрастать. Для экспериментальной проверки этого положения было бы желательно проводить измерения на одном образце электролита, меняя каким-либо способом пористость электрода. Одним из таких способов является анодная обработка током [2]. При увеличении плотности тока обработки пористость электрода возрастает. В настоящей работе использован этот способ и в зависимости от степени обработки электродов определены их характеристики.

Сопротивление электрохимической стадии реакции R_2 определяли с использованием импедансного моста. Сопротивление диффузионной стадии вычисляли как разность $q - R_2$. Величину R_2 пересчитывали на единицу поверхности контакта электрода с электролитом. При этом для необработанного (плотного) электрода полагали, что поверхность контакта равна геометрической поверхности электрода, а для обработанного расчет производили при предположении, что поверхность контакта электрода с электролитом при обработке электрода изменяется пропорционально изменению его емкости. Последнюю измеряли как импульсным методом, так и с использованием импедансного моста.

Измерения проводили на образцах цилиндрической формы с центральным рабочим электродом, представляющим собой платиновую проволоку диаметром 0,1 мм, выпрессованную в электролит по оси цилиндра. Температура опытов 744°С. Методика измерений и обработка результатов использованы те же, что в работе [1].

Результаты измерений для электролита состава $0,15\text{CaO} \cdot 0,85\text{CeO}_2$ приведены в таблице. Увеличение пористости электродов, вызываемое обработкой их током, приводило к уменьшению сопротивления диффузионной стадии R_d и тем больше, чем больше был ток обработки.

Характеристики электродов при разной степени обработки их током

Ток обработки, a/cm^2	ρ , ом	R_2 , ом	R_d , ом	C , мкф	R_2 , ом·см ²	$\frac{R_d}{\rho} \cdot 100$	$\frac{R_2}{\rho} \cdot 100$
Электролит с нулевой открытой пористостью. Поверхность электрода 1,4 м.м ²							
0	6000	23	5977	0,70	0,32	99,6	0,4
3	720	40	680	0,26	0,21	94,5	5,5
10	640	80	560	0,15	0,24	87,5	12,5
30	560	250	310	0,06	0,3	55,5	44,5
Электролит с открытой пористостью 0,8%. Поверхность электрода 1,5 м.м ²							
0	4000	25	3975	0,73	0,37	99,4	0,6
3	830	40	790	0,69	0,57	95,2	4,8
10	220	35	190	0,60	0,42	85	15

Удельное сопротивление электрохимической стадии реакции (R_2 , ом·см²) для двух электролитов оказалось близким по величине и осталось после обработки электродов токами разной плотности постоянным (с учетом ошибок измерений). Независимость этой величины от пористости электрода может служить указанием на то, что принятое выше допущение о пропорциональности емкости электрода истинной границе контакта электрода с электролитом примерно верно.

Полученные нами значения емкости, возможно, отличаются от истинных значений емкости двойного электрического слоя за счет влияния фарадеевского импеданса. Однако нам кажется, что это не существенно с точки зрения тех вопросов, которые нас интересовали в настоящем исследовании.

В общем сопротивлении электродного процесса доля каждой стадии изменилась: электрохимической — увеличилась для плотного электролита с 0,4 до 45%, а диффузионной — соответственно уменьшилась. Некоторое различие в результатах обработки электродов током для электролитов с пористостью, равной нулю и 0,8%, объясняется значительным изменением поверхности контакта плотного электролита с электродом. По изменению емкости электрода видно, что после обработки током 10 a/cm^2 поверхность контакта уменьшилась в 4,7 раза, в то время как для второго электролита лишь на 18%.

Возможно, что это связано с особенностями структуры контакта электрод — электролит во втором случае.

Уменьшение поверхности контакта электрод — электролит для плотного электролита приводит к тому, что полное сопротивление электродной реакции (q), уменьшающееся при небольших плотностях тока обработки, при дальнейшем повышении плотности тока может возрастать. Как видно из приведенных в таблице данных, это связано с тем, что для плотного электрода q в основном определяется величиной R_d и при увеличении пористости электрода в результате обработки уменьшение второго ведет к уменьшению первого. Некоторым увеличением R_2 электрода вследствие его малой доли в q в этом случае можно пренебречь. Однако для электрода, в котором величины R_d и R_2 сравнимы, увеличение R_2 может превышать уменьшение R_d и это приведет к возрастанию q . В работе [2] указывалось, что в некоторых случаях обработка током плотностью более 1 a/cm^2 приводила к увеличению q . Для пористого электролита эти плотности значительно выше.

Полученные в работе данные о составляющих импеданса границы электрод — электролит, а также о полном сопротивлении электродного процесса q позволяют оценить площадь контакта электрода с электролитом и вычислить скорости диффузионной и электрохимической стадий, т. е. основные характеристики электродов твердых электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Перфильев, С. Ф. Пальгуев, С. В. Карпачев. Электрохимия, 1, 90 (1965).
2. М. В. Перфильев, С. Ф. Пальгуев. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, вып. 6, 115 (1965).

СОДЕРЖАНИЕ

А. Н. Барабошкин. Устойчивость фронта роста при электрокристаллизации . . .	3
В. Я. Кудяков, М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, Н. А. Логинов, Н. П. Бородина. Электрохимическое поведение циркония в расплавленных хлоридных электролитах	10
Л. Е. Ивановский, В. А. Чащихин, И. Г. Розанов, В. П. Батухтин. Некоторые вопросы рафинирования гафния и циркония в хлоридных расплавах	18
Л. Е. Ивановский, В. П. Батухтин. Рафинирование ванадия в хлоридных расплавах	24
Л. Е. Ивановский, В. П. Батухтин, Ф. Н. Козлов, А. Ф. Плеханов. Получение ванадия электролизом VCl_3 и VCl_2 в расплаве хлоридов натрия и калия	27
Л. Е. Ивановский, В. И. Краев, И. С. Богацкий. Электрохимическое осаждение ниобия из бромидных и йодидных расплавов	30
Л. Е. Ивановский, В. Н. Диев. Анодное растворение тантала в расплавленной эвтектической смеси $LiCl-KCl$	36
К. П. Тарасова, А. Н. Барабошкин, З. С. Мартемьянова. Получение хромовых покрытий электролизом хлоридных расплавов. II. Влияние начального импульса тока	40
А. Н. Барабошкин, А. Ф. Шунайлов, В. А. Мартынов. Катодные процессы при электролизе хлоридно-молибдатного расплава	44
А. Н. Барабошкин, А. Ф. Шунайлов, В. А. Мартынов, З. С. Мартемьянова. Получение молибденовых покрытий электролизом хлоридно-молибдатного расплава	51
А. Н. Барабошкин, М. И. Таланова, Н. А. Салтыкова, З. С. Мартемьянова, Т. Б. Ксенофонтова. Влияние окиси кальция и некоторых примесей на структуру вольфрамовых покрытий, осажденных из хлоридно-вольфраматного расплава	60
А. Н. Барабошкин, Н. А. Салтыкова, М. И. Таланова, З. С. Мартемьянова. Получение сплошных осадков вольфрама электролизом хлоридных расплавов	67
А. Б. Философова, А. Н. Барабошкин. Структура дендритов молибдена и вольфрама, электроосажденных из хлоридно-оксидных расплавов	69
А. Н. Барабошкин, К. А. Калиев, Т. Б. Ксенофонтова, К. П. Тарасова. Влияние тетрахлорида урана на начальную стадию электрокристаллизации двуокиси урана из расплава $LiCl-KCl-UO_2Cl_2$	74
А. Н. Барабошкин, В. В. Пузаков, К. П. Тарасова. Получение сплошных осадков двуокиси урана электролизом хлоридных расплавов	81
А. В. Покровский, М. В. Смирнов, Н. А. Логинов. Электродные потенциалы $Fe(I)/Fe$, $Fe(II)/Fe$ в расплавленном хлориде цезия	89
В. Е. Соломатин, Н. И. Корнилов, Н. Г. Илющенко. Взаимодействие железа и никеля в расплавленной эквимольной смеси хлоридов калия и натрия	92
Н. И. Корнилов, Н. Г. Илющенко, В. Е. Соломатин, В. С. Бойденко. Исследование поведения марганца и алюминия в расплавленной смеси хлоридов лития и калия в присутствии фтористого алюминия	97
Н. А. Красильникова, М. В. Смирнов, И. Н. Озеряная, Н. Д. Шаманова. Коррозия металлического циркония в расплавах хлоридов щелочных металлов, насыщенным хлористым водородом	102
Т. И. Манухина, И. Н. Озеряная, М. В. Смирнов. Влияние кислорода на коррозию титана в расплавленных карбонатах щелочных металлов	109
О. П. Пенягина, И. Н. Озеряная, М. В. Смирнов, Н. Д. Шаманова. Влияние кислорода на коррозию железа и никеля в расплавленных карбонатах щелочных металлов	114
А. Н. Барабошкин, О. Н. Виноградов-Жабров. Хронопотенциометрия с реверсированием тока. Переключение из стационарного состояния	118
А. Н. Барабошкин, О. Н. Виноградов-Жабров. Форма хронопотенциометрической кривой при последовательно-параллельных обратимых реакциях	126
М. В. Смирнов, Л. А. Циовкина, В. А. Олейникова. Импеданс платинового электрода в индивидуальных расплавленных карбонатах щелочных металлов	130
М. В. Смирнов, Л. А. Циовкина, В. А. Олейникова. Катодные процессы на платиновом электроде в карбонатных расплавах	135
М. В. Перфильев, С. Ф. Пальгуйев. Поляризация в твердых электролитах электродов разной пористости	141